

УДК 548.3

## КАИРСКАЯ МОЗАИКА И ТОПОЛОГИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

А.М. Банару, Г.А. Банару

(кафедра физической химии; e-mail: banaru@mail.ru)

**Одна из пятнадцати правильных сеток Лавеса, Каирская мозаика, является прародительницей обширного класса слоев, образованных молекулами воды при помощи водородных связей в кристаллогидратах. В работе проведено сравнение топологии идеальной и гофрированной Каирской мозаик, рассчитаны их критические координационные числа.**

**Ключевые слова:** Каирская мозаика, водородная связь, группа симметрии.

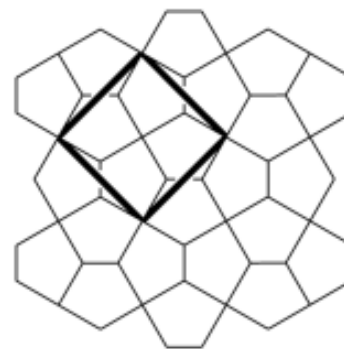
Кристаллогидраты органических соединений, в которых органическая молекула гидрофильна и сравнительно мала, а число молекул воды в формульной единице сравнительно велико, нередко имеют слоистое строение [1]. Слои водородно-связанных друг с другом молекул воды чередуются с “органическими” слоями, гидрофильные группы органической компоненты стабилизируют водный слой своими водородными связями. Так устроены, например, гексагидраты пинакола и пиперазина (в Кембриджском банке данных, CSD [2], их структурам соответствуют рефкоды PINOLH и PIPERH). Примечательной особенностью слоистых гидратов является то, что стабилизируют водный слой в первую очередь протоноакцепторы органической молекулы, насыщая все протонодонорные водородные связи молекул воды. Этот важный факт был использован в работе [3] для вывода наиболее вероятных водных сеток на основе введенной величины протоноизбыточности (*protic excess*), которой было названо число водных протонов, не участвующих в связях  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}_2$  (избыточные протоны), в расчете на одну молекулу воды кристаллогидрата. Протоноизбыточность  $p$  выражается через средний размер цикла  $\bar{m}$  планарной сетки:

$$p = 1 - \frac{2}{\bar{m} - 2}.$$

Протоноизбыточность кристаллогидрата состава  $X \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при целочисленности количества протонов в независимой части элементарной ячейки кратна  $1/n$ . Благодаря этому слоистые гексагидраты чаще всего отвечают соотношению  $p = 1/3$ , что соответствует  $\bar{m} = 5$ . Существует бесконечно много вариантов практической реализации этих значений, но простейшим является, безусловно, изоэдрическая сетка, составленная из одинаковых пятиугольников (рисунок). В западной литературе [4] она получила тривиальное название Каирской мозаики (*Cairo tiling*).

Идеализированная Каирская мозаика описывается, в терминологии П.М. Зоркого [5] группой симметрии слоя  $P4/mbm$ . Оси четвертого порядка проходят через тетракоординированные узлы сетки, а ее трикоординированные узлы лежат в вертикальных плоскостях зеркального отражения, которые проходят вдоль диагональных направлений элементарной ячейки. С учетом того, что плоскость мозаики сама является зеркальной, узлы сетки занимают орбиты (системы эквивалентных позиций)  $4/m$  и  $mm2$ .

Вместе с тем водные слои, встречающиеся в кристаллогидратах, не являются плоскими: они гофрированы так, чтобы оказаться составленными из фрагментов полиэдрических полостей, характерных для клатратных гидратов. Как известно, правильный пятиугольник является самым стерически выгодным правильным циклом из молекул воды (его внутренний угол равен  $108^\circ$ ), однако правильными додекаэдрами невозможно непрерывно уложить трехмерное пространство [6], и точно так же невозможно уложить плоскость правильными пятиугольниками. Эту проблему природа решает с помощью гофрировки Каирской мозаики, в которой циклы оказываются правильными, а поверхность составлена из фрагментов правильного додекаэдра. Такая сетка, разумеется, изоморфна (в математическом смысле) идеализированной Каирской мозаике и тоже является планарным



[7] графом, на который распространяются все следствия теоремы Эйлера о соотношении числа вершин, ребер и граней в элементарной ячейке [8, 3].

Симметрия у такой сетки существенно ниже. Поворотные оси высшего порядка заменяются инверсионными, исчезают плоскости скользящего отражения в координатных направлениях и горизонтальная зеркальная плоскость, но остаются их линии пересечения, оси  $2_1$ , а также вертикальные зеркальные плоскости. Эта сетка описывается группой симметрии  $P\bar{A}2_1m$  с занятыми позициями  $4$  и  $m$ .

Рассмотрим, как меняется критическое координационное число (ККЧ) при переходе от плоской Каирской мозаики к гофрированной. Напомним, что ККЧ – это наименьшее число симметрически уникальных контактов молекула–молекула, достаточное для воспроизводства данной структуры [9]. Оно не может превышать числа  $(5+Z')$ , где  $Z'$  – количество занятых орбит, и чаще всего, с учетом распределения органических кристаллов по пространственным группам [10], равно трем или четырем.

При занятых частных позициях значение ККЧ может падать до единицы. Так происходит в случае идеализированной Каирской мозаики. Действительно, у группы  $P4/mbm$  три генератора (порождающих элемента): ось  $4$ ,  $m$  горизонтальная и  $b$  (остальные элементы порождены); узлы заполняют не одну, а две орбиты, при этом тетракоординированные узлы ( $4/m$ )

расположены на двух генераторах группы, а трикоординированные ( $mm2$ ) – на одном. Итого  $3+1-2-1=1$ .

Аналогичный расчет для гофрированной сетки показывает, что в ней  $ККЧ=2$ . Это означает, что для “замораживания” такого водного слоя достаточно формирования зародыша из трех молекул воды, содержащего два уникальных контакта. Затем сетка воспроизводится путем заселения всех симметрически (а значит, и энергетически) эквивалентных позиций (разумеется, если симметрия потенциального поля молекул воды соответствует их кристаллографической симметрии; впрочем, в противном случае наблюдаемая кристаллографическая симметрия отсутствует).

Таким образом, Каирская мозаика является прародительницей целого семейства планарных сеток  $(H_2O)_\infty$  с  $\bar{m} = 5$ . Это семейство бесконечно, но в условиях стерической нагрузки на водный цикл набор сеток, практически реализуемых в кристаллогидратах, все же ограничен. В частности, совершенно очевидно, что треугольник, построенный на связях  $H_2O...OH_2$ , сильно напряжен, поэтому в сетках будут реализовываться, главным образом, четырех-, пяти- и шестичленные циклы. Далее можно учесть, что четные циклы предпочитают локализовываться в кристаллах вокруг центров инверсии, что значительно сужает круг вероятных сеток и т.д. Вывод сеток, имеющих наивысшую вероятность реализации в кристаллогидратах, будет задачей наших следующих работ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Infantes L., Motherwell S.* // Cryst. Eng. Comm. 2002. **4**. P. 454.
2. *Allen F.H.* // Acta Cryst. 2002. **B58**. P. 380.
3. *Banaru A., Slovokhotov Yu.L.* // Cryst. Eng. Comm. 2010. **12**. P. 1054.
4. *Grunbaum B., Shepard G.C.* Tilings and patterns. N.Y., 1987.
5. *Зоркий П.М., Зоркая О.Н.* // Журн. структ. химии. 1998. **39**. С. 126.
6. *Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю.* Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск, 1991.
7. *Харари Ф.* Теория графов. М., 2006.
8. *Делоне Б.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1959. **23**. С. 365.
9. *Банару А.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. С. 100.
10. *Зоркий П.М., Олейников П.Н.* // ЖФХ. 2000. **74**. С. 1944.

Поступила в редакцию 01.04.2010

## CAIRO TILING AND THE TOPOLOGY OF LAYERED HYDRATES

**A.M. Banaru, G.A. Banaru**

*(Division of Physical Chemistry)*

**Cairo tiling proves to be the prototype of numerous water nets made of hydrogen bonds in crystalline hydrates. This work performs topological comparison of idealized and corrugated Cairo tilings, their critical coordination numbers being calculated.**

**Key words:** *Cairo tiling, hydrogen bond, symmetry group.*

**Сведения об авторах:** *Банару Александр Михайлович* – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@mail.ru); *Банару Галина Анатольевна* – доцент Смоленского государственного университета, канд. физ.-матем. наук.