9. Медно-фосфорный многогранник *(13 баллов)*

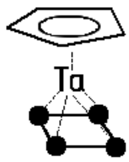
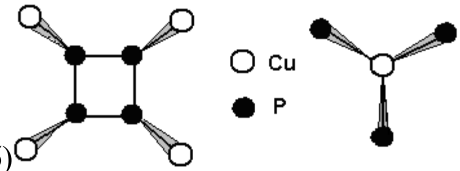
а)  б) 

Рис. 1. а) Структура $(C_5H_5)Ta(P_4)$. б) Структурные фрагменты медно-фосфорного каркаса **X**: окружение атомов фосфора и меди.

Проведение реакции между $(C_5H_5)Ta(P_4)$ (рис.1а) и хлоридом меди CuCl позволяет получить соединение $\{(C_5H_5)Ta(P_4)\}_{\mathbf{n}}\{CuCl\}_{\mathbf{m}}$, в основе которого содержится медно-фосфорный каркас **X** состава $P_{4\mathbf{n}}Cu_{\mathbf{m}}$. Каркас **X** составлен из одинаковых фрагментов (рис. 1б) и представляет собой высокосимметричный многогранник, состоящий из двух типов многоугольников: четырехугольников P_4 и медно-фосфорных многоугольников **Y**.

1. *Определите соотношение между атомами фосфора и меди в каркасе* ***X*** *и многоугольнике* ***Y***. ***(2 балла)***

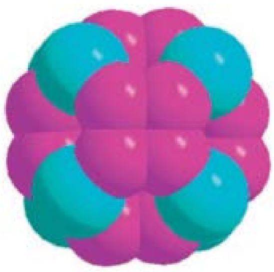
Используя теорему Эйлера для выпуклых многогранников, установите сколько вершин содержит ***Y***. ***(3 балла)***

2. *Сколько атомов меди и фосфора содержит медно-фосфорный каркас* ***X***? *Сколько в нем вершин? Ответ подтвердите расчетом.* ***(1,5 балла)***

3. *Симметрией каких Платоновых тел обладает многогранник* ***X***? *Как расположены атомы меди и фосфора относительно вершин этих многогранников?* ***(3 балла)***

4. *Оцените размер медно-фосфорного каркаса* ***X*** *как расстояние между центрами максимально удаленных атомов меди, если радиус атома меди составляет 0,124 нм, радиус атома фосфора 0,109 нм; угол P-Cu-P считать примерно равным 110°.* ***(3,5 балла)***

Ответ:



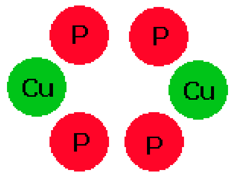
1. Из строения структурных фрагментов, приведенных в условии, следует ограничение на соотношение количества атомов фосфора и меди в каркасе: на каждые 4 атома P приходится 4/3 атома Cu, то есть, P:Cu = 4**n**:**m** = 3:1 ($m = \frac{4n}{3}$).

В структуре медно-фосфорного каркаса, кроме четырехугольников P_4, «доставшихся в наследство» от одного из реагентов, также должны быть многоугольники, в вершинах которых расположен не только фосфор, но и медь. Поскольку все атомы меди лежат в вершинах одинаковых правильных пирамид, то все такие многоугольники должны быть одного типа. Поскольку каждый атом меди может быть связан только с атомом фосфора, а атом фосфора может иметь только одну связь с атомом меди, то атомов фосфора в таком многоугольнике в 2 раза больше, чем меди: $P_{2z}Cu_z$.

Запишем теорему Эйлера для многогранника **X**: В – Р + Г = 2, где общее число вершин равно $В = \frac{1}{3}\left(4Г_4 + 3zГ_{3z}\right) = 4n + m = \frac{16}{3}n$ (суммарное число атомов в каркасе **X**), а общее число рёбер составляет $Р = 0{,}5\left(4Г_4 + 3zГ_{3z}\right) = \frac{3}{2}В = 8n$. Выразим **Г$_{3z}$** через **n** из **B**: $Г_{3z} = \frac{4n}{z}$. Тогда общее число граней $Г = Г_4 + Г_{3z} = n + \frac{4n}{z}$ и теорему Эйлера можно записать как $\frac{16n}{3} - 8n + n + \frac{4n}{z} = 2$.

Преобразуя, получаем $n(12-5z) = 6z$. Поскольку **n** и **z** – натуральные числа, то $12 - 5z > 0$ и **z** < 2,4.

Если **z** = 1, то **n** = 6/7, $n \notin N$. Если **z** = 2, то **n** = 6, $n \in N$.



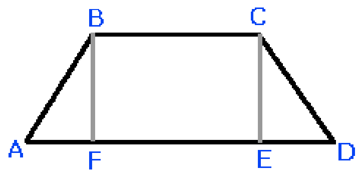
Следовательно, медно-фосфорный каркас **X** состоит из **6** четырехугольников P_4 и шестиугольников P_4Cu_2.

2. Общее число атомов фосфора тогда составляет 6*4 = **24** = 3**m**. Число атомов меди равно **m** = 24/3 = **8**. Всего в многограннике **X** 24 + 8 = **32** вершины.

В каждом шестиугольнике участвуют 2 атома меди, каждый из которых принадлежит 3 шестиугольникам, следовательно, количество шестиугольников 8*3/2 = **12**.

3. Куб (в его вершинах лежат атомы меди) и октаэдр (его вершины лежат в центрах квадратов P_4).

4. Оценим размеры кластера как диагональ куба, образованного атомами меди. Расстояние между атомами меди (ребро куба) равно расстоянию между атомами меди в шестиугольнике P_4Cu_2.



Считая шестиугольник P_4Cu_2 плоским, рассмотрим его половину, ограниченную по линии Cu-Cu. Можно видеть, что данная фигура представляет собой трапецию **ABCD**, и искомое расстояние равно длине стороны **AD**.

Опустим из вершин **B** и **C** перпендикуляры на **AD**, тогда: $AB + CD = r_{Cu} + r_P$, $BC = FE = 2r_P$, $AF = ED$, $\angle BAF = \angle CDE = 110^\circ/2 = 55^\circ$ и $AF = ED = \left(\left(r_P + r_{Cu}\right)\cos\left(55^\circ\right)\right)$.

Найдем $AD = AF + FE + ED = 2AF + 2r_P = 2\left(\left(r_P + r_{Cu}\right)\cos\left(55^\circ\right) + r_P\right)$ и

$AD = 2\left((0{,}124 + 0{,}109)\cos\left(55^\circ\right) + 0{,}109\right) = 0{,}489$ нм.

Диагональ куба тогда равна $D = AD\sqrt{3} = 0{,}489 \cdot \sqrt{3} = 0{,}846$ нм.