

COORDINATION
NUMBERS OF ATOMSV. A. BLATOV,
V. N. SEREZHKIN

The problem of determining whether there is a chemical bond between pairs of atoms in a crystal is discussed. The advantages and limitations of traditional ways of the resolution of the problem are considered. A new approach based on representing atoms in a crystal structure as Voronoi–Dirichlet polyhedra, is presented.

В статье обсуждается проблема установления наличия связи между данной парой атомов в кристалле. Рассмотрены достоинства и недостатки традиционных способов ее решения. Дана характеристика нового направления в кристаллохимии, связанного с представлением атомов в кристаллической структуре в виде полиэдров Вороного–Дирихле.

© Блатов В.А., Сerezкин В.Н., 1999

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА
АТОМОВ

В. А. БЛАТОВ, В. Н. СЕРЕЖКИН

Самарский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Химию обычно рассматривают как науку о веществах и их превращениях. Важнейшими характеристиками любых веществ, которые в конечном итоге определяют их физико-химические свойства, в том числе и способность к тем или иным превращениям, являются химический состав и строение. В триаде состав–строение–свойства исключительно важную роль играет строение (или структура) вещества, поскольку даже при идентичном химическом составе вещества вследствие изомерии (молекулы) или полиморфизма (кристаллы) могут иметь различное строение. Так, например, вещество, состоящее из одних атомов углерода, может существовать в виде трехмерной (каркасной) структуры алмаза, двумерной (слоистой) структуры графита, одномерной (цепочечной) структуры карбина и нульмерной (островной или молекулярной) структуры фуллере-на. В связи с этим мы разделяем представления, в соответствии с которыми “не будет большим преувеличением всю химию наших дней назвать структурной” [1].

Наиболее информативным экспериментальным методом изучения строения химических соединений в настоящее время является рентгеноструктурный анализ, при помощи которого с высокой точностью определяют взаимное расположение атомов в кристаллических веществах. Наличие химических связей выясняют анализируя расстояния между атомами. Считается, что прочным связям должны отвечать достаточно короткие межатомные расстояния. Именно на этом критерии основывается одно из фундаментальных понятий химии, вынесенное в заголовок статьи.

При анализе структуры любого химического соединения принято использовать традиционную классификацию межатомных взаимодействий, различая сильные связи (ковалентные, ионные, металлические) и слабые (водородные и межмолекулярные, или ван-дер-ваальсовы). Не останавливаясь на вопросе о природе и свойствах химических связей, который сам по себе представляет обширную область химии (см., в частности, [2]), отметим, что на практике деление межатомных взаимодействий на сильные и слабые опирается на определенные модели, в рамках которых используется тот или иной способ выделения отдельных атомов в структуре.

В тех случаях, когда в состав соединения входят атомы только с фиксированной валентностью

(например, С, Н, N, О, галогены в структуре органических соединений), идентификация сильных связей и последующее описание структуры вещества (в виде молекулярного графа), как правило, не вызывают затруднений. Однако для соединений, содержащих атомы, способные проявлять переменную валентность, в первую очередь неорганических и координационных, ответ на вопрос, связана ли данная пара атомов между собой, далеко не всегда является риторическим. Например, для соединения CsReCl_4 , содержащего комплексные группировки $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, априори не только нельзя сделать вывод о валентности атомов рения и хлора, но и однозначно ответить на вопрос о наличии или отсутствии связей $\text{Re}-\text{Re}$.

НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, СВЯЗАННЫЕ С КООРДИНАЦИЕЙ АТОМОВ

Необходимость введения термина “координация атома” в химическую науку возникла в конце XIX века в процессе формирования новой области — химии комплексных (координационных) соединений. Впервые химики столкнулись с тем, что число связей, образуемых атомом-комплексобразователем, может отличаться и даже превышать его формальную валентность. Так появилось введенное А. Вернером в 1893 году понятие “координационного числа” (КЧ), определяемого на этом этапе развития химии как число атомов или групп атомов (лигандов), непосредственно присоединенных к центральному атому комплекса и образующих его координационную сферу.

Зная межатомные расстояния, рассчитать КЧ не представляет труда, так как лиганды всегда расположены к атому-комплексобразователю гораздо ближе, чем остальные атомы. Например, в кристал-

лической структуре упомянутого выше тетрахлорорената цезия межатомные расстояния $\text{Re}-\text{Cl}$ и $\text{Re}-\text{Re}$ в комплексной частице $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ изменяются в узком диапазоне 2,35–2,55 Å, в то время как ближайший к атому рения атом хлора, входящий в состав соседнего комплекса, удален от него на 3,64 Å.

Подчеркнем, что область применения приведенного определения КЧ ограничена соединениями, в структуре которых выделение комплексных группировок не вызывает трудностей. Вместе с тем существует огромное число веществ, не являющихся комплексными, в которых КЧ атомов также превышает их формальную валентность. Примером может служить структура практически любого ионного соединения. Так, в кристаллической структуре хлорида натрия каждый ион окружен шестью ионами другого сорта, хотя формальная валентность атомов Na и Cl равна единице. Неудивительно, что наиболее широкое применение понятие координационного числа нашло в кристаллохимии — области химии, занимающейся изучением строения и свойств химических соединений в кристаллическом состоянии. Согласно современному определению, координационное число — это число ближайших к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в кристалле. Таким образом, межатомное расстояние является единственным критерием, используемым при расчете КЧ. Следует отметить, что во многих случаях этот критерий оказывается вполне работоспособным. На рис. 1 приведены примеры структур веществ с различными типами химической связи, в которых определение КЧ не вызывает трудностей.

Однако для того, чтобы в полной мере описать особенности окружения атома, недостаточно изучить их с количественной точки зрения, ответив на

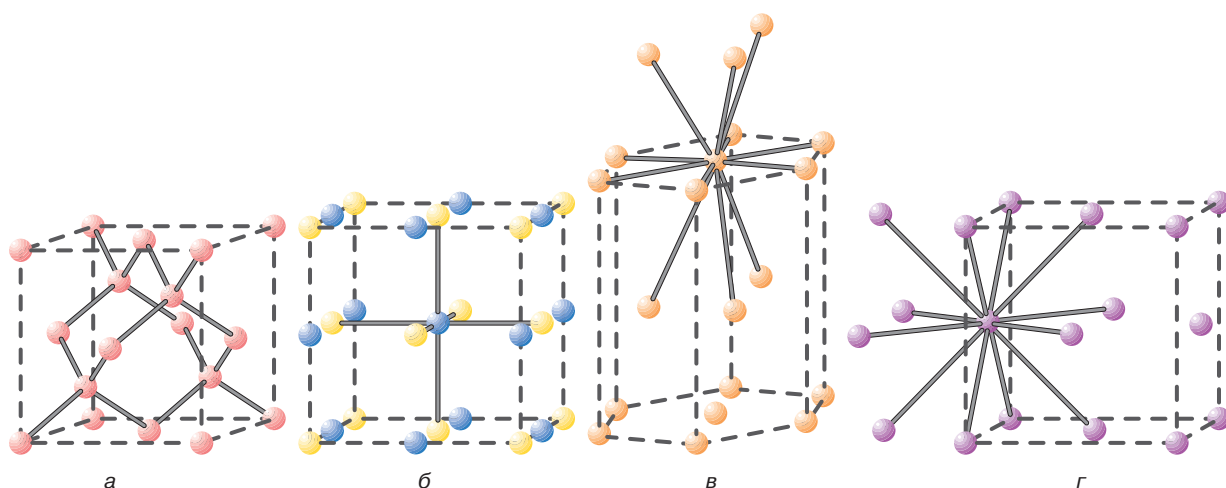


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур алмаза (а), хлорида натрия (б), магния (в), ксенона (г). Межатомные контакты, определяющие КЧ, выделены жирными линиями. Пунктиром показаны границы элементарных ячеек. Разным цветом отмечены атомы разных элементов

вопрос “сколько”, нужно также ответить на вопрос “как”. Поэтому в кристаллохимии наряду с количественным параметром (КЧ) для характеристики окружения атомов широко используется понятие координационного полиэдра. Координационным полиэдром некоторого атома А называется выпуклый многогранник, вершинами которого являются атомы Х, определяющие значение КЧ атома А. Некоторые характерные типы координационных полиэдров представлены на рис. 2.

Координационные числа и полиэдры атомов — это важнейшие характеристики конкретной структуры, во многом определяющие ее индивидуальность. Для выяснения сходства структур двух разных веществ нужно установить взаимно однозначное соответствие между координационными числами и полиэдрами атомов, входящих в их состав. Например, строение химически совершенно несхожих простых веществ — кристаллических меди и ксенона — оказывается однотипным, так как каждый атом в их структуре характеризуется одним и тем же значением КЧ = 12 и одинаковым координационным полиэдром — кубооктаэдром (см. рис. 2). Таким образом можно проводить классификацию, относя схожие по строению кристаллические структуры к одному структурному типу. По-видимому, задача классификации — одна из основных задач кристаллохимии на современном этапе. В настоящее время выделено уже более тысячи структурных типов, однако они охватывают лишь несколько процентов известных кристаллических структур. Лишь разложив весь или по крайней мере большую часть экспериментального материала по полочкам, можно

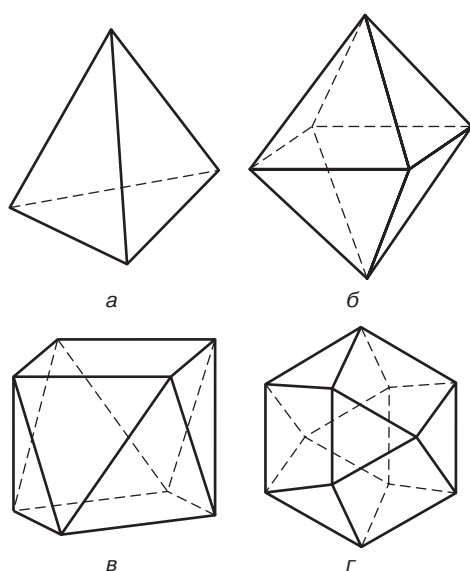


Рис. 2. Характерные типы координационных полиэдров: тетраэдр (а), октаэдр (б), тетрагональная антипризма (в), кубооктаэдр (г)

рассчитывать на успешный поиск законов, управляющих строением вещества.

ПРОБЛЕМЫ В ОПРЕДЕЛЕНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ АТОМОВ

Описанная выше достаточно простая схема исследования окружения атомов и описания кристаллической структуры успешно применяется на протяжении многих десятилетий, начиная с первых структурных определений, выполненных У. Брэггом в 1913 году. Вместе с тем развитие экспериментальных методов определения строения кристаллов и исследование веществ со все более сложной структурой заставляют пересмотреть многие фундаментальные положения кристаллохимии. Не являются исключением и рассмотренные выше понятия.

Прежде всего отметим, что критерий минимальности межатомного расстояния при определении КЧ не является абсолютным и может быть применен однозначно далеко не во всех случаях. Во-первых, связи центрального атома с атомами координационной сферы могут иметь различную прочность и даже различную природу. Например, в структуре графита атом углерода образует внутри слоя три прочные ковалентные связи, длина которых одинакова (1,42 Å), в то время как атомы соседних слоев связаны между собой более слабыми взаимодействиями и расстояния между ними существенно больше (> 3 Å). Следует ли учитывать эти взаимодействия при расчете КЧ атомов углерода? Во-вторых, если в окружение входят атомы различной химической природы, то расстояния между ними и центральным атомом будут различаться, даже если прочность образуемых ими связей одинакова. Как узнать, все ли они входят в координационную сферу? В-третьих, даже если атомы окружения односортны и взаимодействуют, в которых они участвуют, схожи по типу, атомы могут находиться на разных расстояниях от центрального атома вследствие неравномерности влияния на них поля, создаваемого другими атомами. Школьник ответит на вопрос, какое КЧ у атома серы в структуре гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. А вот чему равно КЧ атома кальция в этой структуре, знает не каждый кристаллохимик-профессионал. Действительно, с атомом серы проблем нет — его на одинаковых расстояниях (1,47 Å) окружают четыре атома кислорода, формируя сульфат-ион. Координационная сфера атома кальция включает уже восемь атомов, причем расстояния Ca—O изменяются в диапазоне 2,37–2,55 Å. Все ли они отвечают прочным химическим связям?

ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ

Решению этих проблем посвящены многочисленные исследования, которые предпринимались с 1913 года практически на всем протяжении рентгеноструктурного этапа в развитии кристаллохимии.

Кратко рассмотрим уже разработанные и широко применяемые методы для определения наличия межатомных связей в кристаллах, координационных чисел и форм координационных полиэдров.

Использование систем кристаллохимических радиусов. Обычно при описании кристаллической структуры форма атома считается сферической и размер атома отражается радиусом этой сферы. Так как атомы одного и того же химического элемента в разных структурах могут образовывать связи различной природы и прочности, то и размер атомов, строго говоря, не есть величина постоянная. В зависимости от предполагаемого типа межатомного взаимодействия используются различные системы кристаллохимических радиусов, среди которых наиболее употребительными являются:

а) система атомных радиусов Слэтера, содержащая усредненные значения радиусов атомов в кристаллах;

б) система ионных радиусов Шеннона, включающая радиусы ионов в структуре неорганических соединений;

в) системы межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) радиусов, характеризующие размеры атомов в направлении ван-дер-ваальсовых контактов между молекулами.

Считается, что между атомами А и В есть связь, если расстояние между ними совпадает (или примерно совпадает) с суммой их радиусов. Природа связи определяется используемой системой радиусов (радиусы Слэтера для неметаллов отвечают их ковалентным радиусам, а для металлов — металлическим), хотя обычно ее нетрудно установить исходя из общих соображений. Можно привести немало примеров успешного использования систем кристаллохимических радиусов для определения КЧ. Так, значение атомного радиуса серы по Слэтеру (1,00 Å) позволяет предсказать, что длина ковалентной связи S—S должна быть около 2 Å. Действительно, расстояния между соседними атомами серы в кольцевых молекулах S₈ в структуре стабильной при комнатной температуре ромбической серы практически одинаковы и равны 2,04–2,05 Å. Остальные расстояния S—S гораздо больше (>3 Å) и могут отвечать только слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям между атомами соседних молекул.

По-видимому, основным недостатком любой системы радиусов является ограниченность ее приложения структурами веществ с определенным типом межатомной связи, и поэтому не случайно наличие многочисленных исключений, адекватное описание которых требует введения дополнительных параметров, характеризующих размеры атомов или ионов. Например, считается, что величина ионного радиуса зависит от самой искомой величины КЧ: чем больше КЧ, тем больше радиус. Так, по Шеннону, радиус катиона Na⁺ равен 1,13 Å при КЧ = 4 и 1,53 Å при КЧ = 12. Радиус атома углерода в

различных системах радиусов меняется от 0,06 Å (ионный радиус по Шеннону) до 1,70 Å (система межмолекулярных радиусов). Кроме того, как будет показано далее, форма атома в кристалле, как правило, весьма далека от сферической.

Использование зависимости “длина связи — сила связи”. При определении интенсивности межатомного взаимодействия в структуре ионных соединений широко используется известная схема Л. Полинга “длина связи — сила связи”, согласно которой прочность связи между парой ионов определенного химического сорта зависит только от расстояния *R* между ними. В настоящее время в рамках этой схемы силу межатомной связи (валентное усилие, *s*) обычно рассчитывают по формуле Брауна:

$$s = e^{\frac{(R_1 - R)}{0,37}}, \quad (1)$$

где *R*₁ — расстояние, при котором связь оценивается в одну единицу валентного усилия, иными словами, является однократной. *R*₁ представляет собой эмпирический параметр, индивидуальный для каждого сорта атомов. Расчет КЧ по формуле (1) заключается в следующем. Рассматривают последовательно в порядке возрастания расстояния между центральным атомом А и лигандами Х и суммируют величины соответствующих им валентных усилий. Эта процедура продолжается, пока указанная сумма не достигнет значения валентности центрального атома, которое полагается равным его степени окисления. Количество рассмотренных таким образом атомов Х и определяет КЧ атома А. Недостатком рассмотренного метода является применимость его только к структурам соединений с преимущественно ионным типом связи, а также приближенный характер зависимости (1).

НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Метод Бейдера. Согласно общепринятой точке зрения, признаком межатомного взаимодействия является изменение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов. Поэтому наиболее строгими являются методы, в которых непосредственно рассматривается и анализируется электронное распределение. Наиболее известный из них — метод, предложенный канадским ученым Р. Бейдером. Электронное распределение в кристалле определяется путем проведения квантово-химических расчетов или прецизионного рентгеноструктурного эксперимента. Дальнейшие расчеты позволяют выделить в пространстве области, принадлежащие отдельным атомам (атомные домены). Форма доменов сильно отличается от сферической, напоминая многогранник. Если считать, что каждая поверхность, разделяющая два атомных домена, отвечает химической связи, то число таких поверхностей, ограничивающих данный домен, и есть КЧ соответствующего

атома. Практическая реализация метода Бейдера трудоемка, что ограничивает область его применимости. Однако методологическая ценность подхода несомненна и позволяет использовать заложенные в нем идеи в более простых качественных схемах.

Метод полиэдров Вороного–Дирихле. Это более простой метод определения атомных доменов, не требующий знания электронного распределения. Полиэдром Вороного–Дирихле атома называется выпуклый многогранник, все внутренние точки которого расположены ближе к этому атому, чем к любому другому атому структуры. Полиэдр Вороного–Дирихле можно рассматривать как пересечение полупространств, содержащих данный атом и ограниченных плоскостями, перпендикулярными отрезкам, соединяющим его с остальными атомами структуры, и пересекающимися эти отрезки точно по середине. Каждой грани полиэдра Вороного–Дирихле отвечает телесный угол Ω , численно равный площади сегмента сферы единичного радиуса, высекаемого пирамидой, в вершине которой находится атом, а в основании – рассматриваемая грань (рис. 3).

Применение полиэдров Вороного–Дирихле для определения КЧ атомов наиболее наглядно можно продемонстрировать на примере структур простых веществ. В этом случае полиэдр Вороного–Дирихле близок как по форме, так и по размерам к атомному домену. Каждая его грань является общей для полиэдров Вороного–Дирихле двух атомов и аналогична поверхности раздела в методе Бейдера. Поэтому число граней полиэдра Вороного–Дирихле определяет

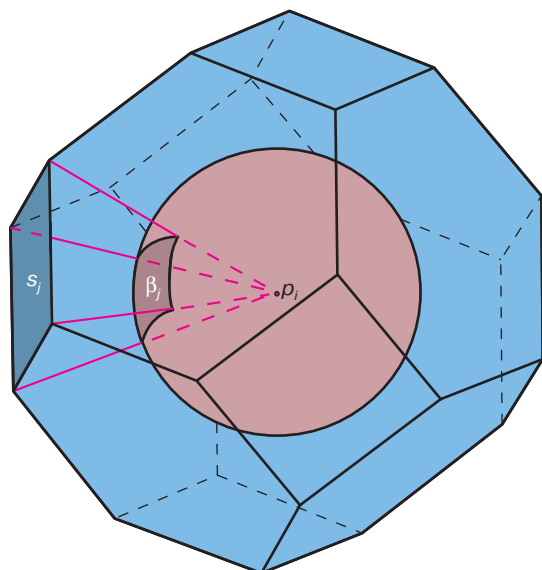


Рис. 3. Пример полиэдра Вороного–Дирихле для некоторого атома (ρ_i) и схема расчета телесного угла грани s_j , равного площади сегмента β_j сферы единичного радиуса с центром в ρ_i

КЧ соответствующего атома. Вернемся к структуре графита. На рис. 4 приведены полиэдры Вороного–Дирихле симметрично независимых атомов углерода, из которых образованы бесконечные слои в этой структуре. Из табл. 1, в которой даны некоторые характеристики полиэдров Вороного–Дирихле атомов углерода, указанных на рис. 4, видно, что в каждом полиэдре имеются три большие грани, отвечающие ковалентным связям углерод–углерод, и множество мелких (8 и 12 для атомов C(1) и C(2) соответственно), что отражает существование слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Таким образом, полные КЧ указанных атомов углерода следует записывать в виде $3 + 8$ и $3 + 12$ соответственно. Этот способ записи КЧ отражает различную природу и прочность межатомных взаимодействий в координационной сфере атомов углерода. Следует также отметить, что форма полиэдра Вороного–Дирихле непосредственно связана с формой координационного полиэдра атома. Из данных выше определений, в частности, следует, что число вершин координационного полиэдра равно числу граней полиэдра Вороного–Дирихле. Количество граней координационного полиэдра и вершин полиэдра Вороного–Дирихле также совпадают. Говорят, что указанные полиэдры дуальны друг другу. При поиске родства между различными структурами часто удобнее сравнивать между собой не координационные полиэдры атомов, а их полиэдры Вороного–Дирихле. Свойство дуальности позволяет утверждать, что если последние совпадают по форме, то одинаковыми будут и формы

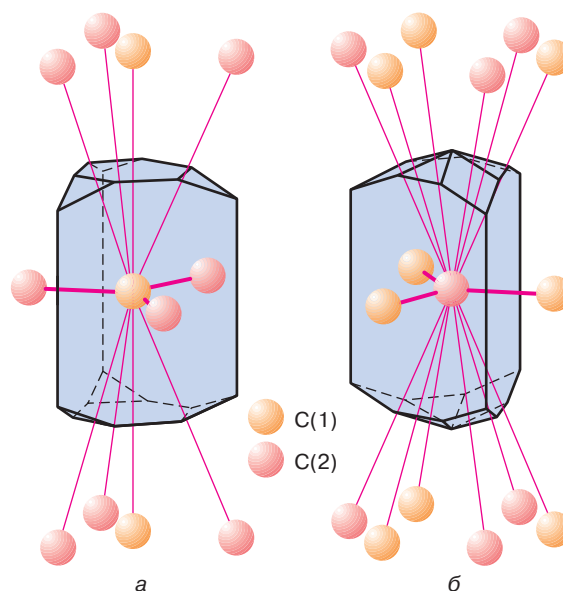


Рис. 4. Полиэдры Вороного–Дирихле и атомы координационной сферы симметрично независимых атомов углерода: а – C(1) и б – C(2) – в структуре графита. Жирными линиями выделены ковалентные связи между атомами углерода

Таблица 1. Основные характеристики полиэдров Вороного–Дирихле атомов углерода в структуре графита

Полиэдр Вороного–Дирихле атома C(1)			Полиэдр Вороного–Дирихле атома C(2)		
Атом	R(C–C), Å	Ω, %	Атом	R(C–C), Å	Ω, %
C(2)	1,418	29,02	C(1)	1,418	29,02
C(2)	1,418	29,02	C(1)	1,418	29,02
C(2)	1,418	29,02	C(1)	1,418	29,02
C(1)	3,348	4,31	C(2)	3,636	1,44
C(1)	3,348	4,31	C(1)	3,636	0,72
C(2)	3,636	0,72	C(2)	3,636	1,44
C(2)	3,636	0,72	C(1)	3,636	0,72
C(2)	3,636	0,72	C(2)	3,636	1,44
C(2)	3,636	0,72	C(1)	3,636	0,72
C(2)	3,636	0,72	C(2)	3,636	1,44
C(2)	3,636	0,72	C(2)	3,636	1,44
C(2)	3,636	0,72	C(1)	3,636	0,72
C(2)	3,636	0,72	C(1)	3,636	0,72
C(2)	3,636	0,72	C(1)	3,636	0,72
C(2)	3,636	0,72	C(2)	3,636	1,44

координационных полиэдров, а окружение атомов – однотипным.

Из приведенного примера видно, что если грань полиэдра Вороного–Дирихле указывает на наличие межатомного взаимодействия, то размер грани позволяет оценить его силу. Для количественной характеристики силы связи удобно использовать величину телесного угла грани (см. рис. 3). Можно предположить, что валентные возможности центрального атома распределены по связям пропорционально значениям телесных углов, соответствующих граням его полиэдра Вороного–Дирихле, а величина телесного угла каждой грани пропорциональна доле валентных электронов этого атома, участвующих в образовании межатомной связи. Таким образом, валентное усилие некоторой связи А–Х можно вычислить по формуле

$$s = \frac{\xi \Omega}{100},$$

где ξ – степень окисления центрального атома А, Ω – телесный угол грани полиэдра Вороного–Дирихле, выраженный в процентах от полного телесного угла 4π стерadians. В отличие от зависимости (1) уравнение (2) не содержит эмпирических коэффициентов и имеет ясную физическую основу. Для иллюстрации ее применения снова рассмотрим структуру гипса. На рис. 5 изображен полиэдр Вороного–Дирихле атома кальция в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в табл. 2 приведены основные характеристики связей Ca–O (их длина R , телесный угол Ω соответствующей грани полиэдра Вороного–Дирихле и валент-

ное усилие s). Видно, что валентные возможности атома кальция распределены по связям достаточно равномерно (кратности связей Ca–O близки и равны 0,2–0,3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время проблема однозначного и унифицированного определения наличия межатомных взаимодействий в структуре достаточно сложных соединений далека от полного решения. Кристаллохимия находится на перепутье – старые, проверенные методы описания структуры перестают отвечать требованиям времени, не успевая за развитием эксперимента. В 1991–1996 годах было определено строение около 10 тыс. неорганических и координационных соединений, как правило комплексных, низкосимметричных, с искаженными в

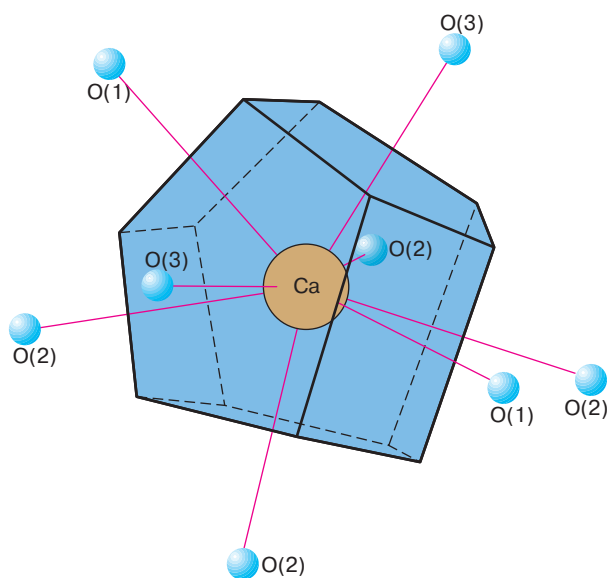


Рис. 5. Полиэдр Вороного–Дирихле и атомы координационной сферы атома кальция в структуре гипса

Таблица 2. Основные характеристики связей Ca–O в структуре гипса

Атом	R(Ca–O), Å	Ω (Ca–O), %	s
O(2)	2,367	14,80	0,296
O(2)	2,367	14,80	0,296
O(3)	2,373	14,81	0,296
O(3)	2,373	14,81	0,296
O(1)	2,547	10,53	0,211
O(1)	2,547	10,53	0,211
O(2)	2,553	9,87	0,197
O(2)	2,553	9,87	0,197

той или иной мере структурными атомными группировками. Для них традиционные методы, как уже отмечалось, далеко не всегда позволяют однозначно определить КЧ атомов, следствием чего является и неоднозначность в описании структуры веществ. Однако новые методы кристаллохимического анализа только начинают развиваться – их возраст менее 10 лет. Позволят ли они переработать уже имеющийся гигантский экспериментальный материал (около 200 тыс. структурных определений), успешно решив проблему описания кристаллических структур и их классификации? Хочется надеяться, что в ближайшем будущем мы сможем получить ответ на этот вопрос.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зоркий П.М. О фундаментальных понятиях химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 9. С. 47–56.
2. Угай Я.А. Валентность, химическая связь и степень окисления – важнейшие понятия химии // Там же. 1997. № 3. С. 53–57.

3. Кунерт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 276 с.

4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 407 с.

* * *

Владислав Анатольевич Блатов, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Самарского государственного университета. Область научных интересов – теоретическая кристаллохимия и компьютерная химия. Автор 60 научных статей.

Виктор Николаевич Серезжин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Самарского государственного университета. Область научных интересов – кристаллохимия и координационная химия. Автор более 200 научных статей и учебного пособия.