

УДК 666.1:681.3.06

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ НАДСТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЩЕЛОЧНЫХ БОРАТОВ

© 2019 г. *И. А. Бабина^{а,*}, Б. С. Воронцов^б, В. В. Москвин^б, И. Н. Грехов^а*

^а *Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил
“Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”
454015 Россия, Челябинск-15, городок-11 (филиал, Челябинск)*

^б *Курганский государственный университет, 640000 Россия, Курган, ул. Томина, 40*

**e-mail: babina_inga@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.07.2018

Использование полуэмпирических методов показывает возможность построения надструктурных единиц, за исключением диборатной группы.

Ключевые слова: структурные фрагменты, молекулярные модели, надструктурные единицы, модельный эксперимент.

DOI: 10.1134/S0235010619010031

Аномальное поведение ряда физико-химических свойств многокомпонентных щелочноборатных оксидов в зависимости от концентрации компонентов было обнаружено в большом числе работ и в отечественной литературе получило название “борная аномалия”. Информация об этом понятии имеется в энциклопедиях, учебниках и справочниках, например [1, 2]. Эту “аномалию” объясняют переходом части атомов бора из тройной (треугольной) координации в четверную (тетраэдрическую) с образованием надструктурных единиц и обратно.

Перечень этих единиц и их названия: триборатная группировка, ди-триборатная группа, метаборатная группа, метаборатный анион, диборатная группа; пентаборатная, ди-пентаборатная и три-пентаборатная группы были предложены в работе [3] и с небольшими вариациями используются в публикациях до настоящего времени [4, 5].

В то время как для основных структурных фрагментов оксида бора построены молекулярные модели и хорошо изучено методами квантовой химии их строение [6, 7], для надструктурных единиц такой информации нет. Описание их строения дается только на основе косвенных данных по изучению ИК-спектров, ЯМР исследований и др.

В настоящей работе проведен эксперимент по изучению молекулярных моделей надструктурных единиц, основанный на квантовохимических расчетах. Использованы полуэмпирические расчетные методы MNDO [8] и PM7 [9], включенные в программные комплексы MOPAC [10] и Firefly [11].

Основная проблема модельного эксперимента состояла в том, что большая часть указанных выше базовых единиц и надструктурных группировок не существует в свободном виде в качестве отдельных молекулярных образований, — они лишь выделяются в составе боратной сетки и для них сложно построить адекватные молекулярные модели с относительно небольшим числом атомов.

Подробное описание построения моделей надструктурных единиц ниже дано для системы $B_2O_3-Na_2O$ с использованием метода MNDO. В них в качестве граничных входят атомы натрия.

Первая из моделей надструктурных единиц с четырехкоординированным бором соответствует формуле $B_3Na_4O_7$. Она построена присоединением к бороксольному кольцу дополнительного фрагмента $-O-Na$, так что в модели появляется один четырех-

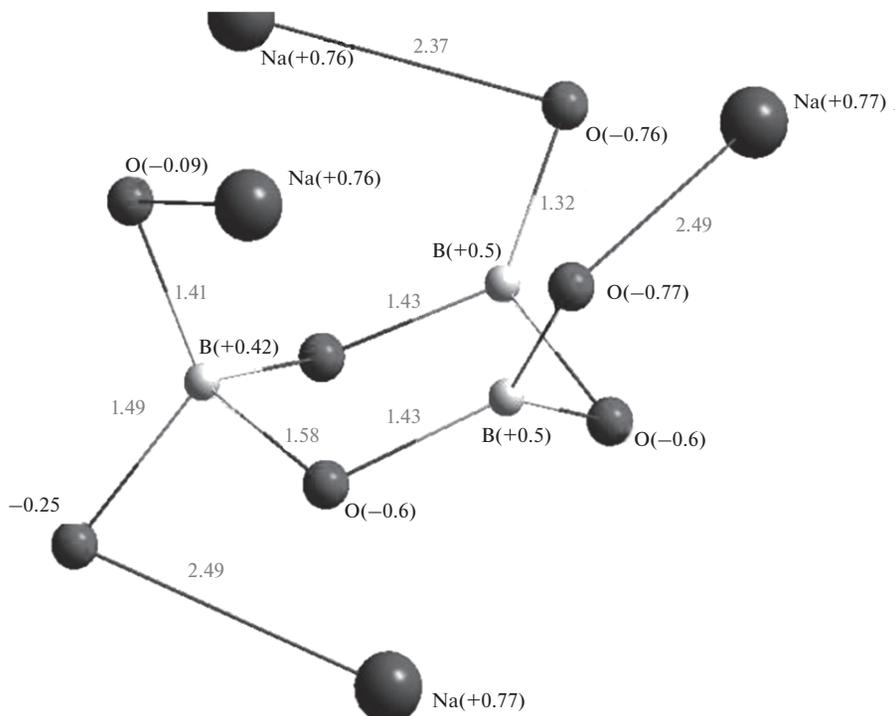


Рис. 1. Распределение заряда и длины связей в модели триборатной группы $B_3Na_4O_7$.

координированный атом бора ($B(+0.42)$ на рис. 1). Модель после оптимизации со значениями длин связей и зарядами на атомах показана на рис. 1.

Полученные в расчете данные свидетельствуют о том, что присоединение дополнительного фрагмента $-O-Na$ (иначе увеличение координации бора от трех до четырех) возмущает только часть модели непосредственно связанную с атомом $B(IV)$. Увеличиваются длины мостиковых связей $B(IV)-O-B(III)$ до 1.58 \AA и часть электронной плотности (-0.4 заряда электрона) перетекает от BO_4 на мостиковые связи в кольце. Следует отметить, что использованные полуэмпирические методы дают завышенные по сравнению с экспериментом [4, 12] значения длин $B-O$ -связей, как для тройной, так и для четверной координации, но правильно предсказывают увеличение длины этой связи при переходе от одной координации к другой.

В следующей модели ди-триборатной группы, полученной присоединением еще одной $O-Na$ -группы к модели, показанной на рис. 1, средний заряд двух четырех-координированных атомов бора $+0.31$, то есть еще значительно уменьшается по сравнению с зарядом $+0.5$ трех-координированного атома бора. Аномальным является заряд $+0.07$ мостикового атома кислорода, соединяющего два четырех-координированных атома бора. В кольцевых моделях с трех-координированными атомами бора и в приведенной выше надструктурной триборатной группировке $B_3O_7Na_4$ этот заряд находится в интервале от -0.5 до -0.6 . Заряды всех атомов натрия примерно одинаковы и близки к $+0.75$, однако заряды атомов кислорода в связях $B-O-Na$ намного отличаются друг от друга: наименьший заряд в связях $B(IV)-O-Na$ равен -0.25 наибольший -1 . Значителен и разброс в длинах связей во фрагментах $B-O-Na$.

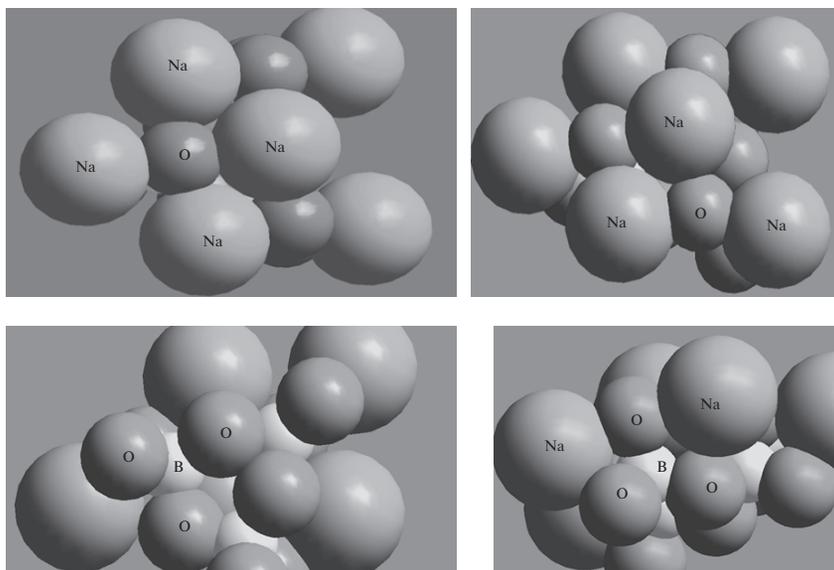


Рис. 2. Шаровая модель надструктурной единицы V_3O_9 .

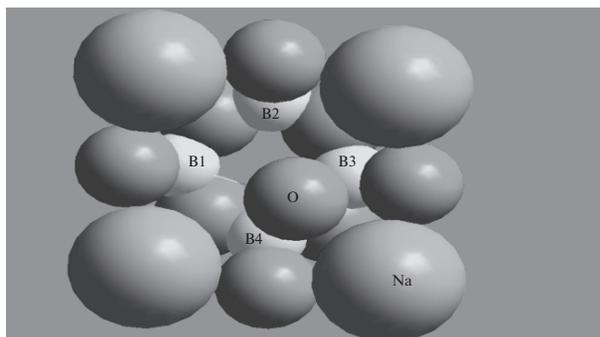


Рис. 3. Диборатная группировка.

На рис. 2 показана в различных ракурсах шаровая модель метаборатной группы, в которой все три атома бора четырехкоординированы. Видно, что окружение различных периферийных атомов кислорода качественно различно, что и объясняет значительное отличие их зарядов. Заряды всех атомов натрия, по-прежнему, примерно одинаковы и близки к $+0.75$. Заряды трех атомов бора одинаковы и равны $+0.31$, в то же время заряды связывающих их мостиковых атомов кислорода существенно отличаются: у двух из них заряд -0.2 , тогда как у третьего -0.6 . Длины В–О-связей в кольце примерно одинаковы, — их среднее значение 1.52 \AA .

Построить диборатную группировку V_4O_9 с двумя четырех координированными атомами бора (в пробной геометрии это атомы В1 и В3 соединенные общим атомом кислорода, подписанным на рис. 3) успешно не увенчались. После оптимизации фактически 4х-координированным из них остается только один атом (атом В3 на рис. 3).

В пентаборатной группировке, показанной на рис. 4, все связи четырех-координированного атома бора мостиковые (это связи В(IV)—О—В(III)). Средняя длина этих

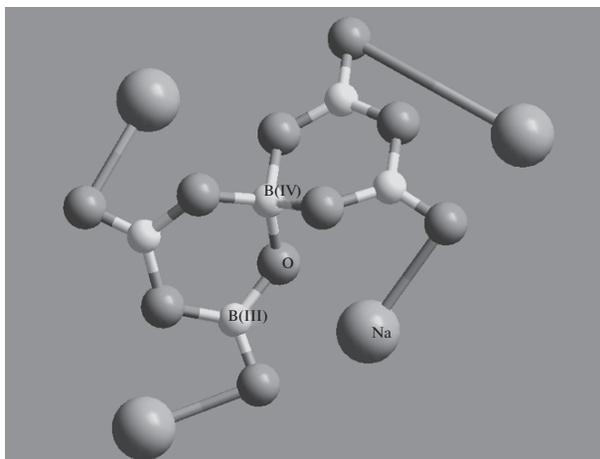


Рис. 4. Шаростержневая модель пентаборатной группы.

связей 1.48 \AA , заряд центрального, общего для этих связей четырех-координированного атома бора $+0.201$. С учетом погрешности расчета он больше среднего заряд $+0.13$ трех координированных атомов бора. Заряды мостиковых атомов кислорода примерно одинаковы, и в среднем равны -0.27 . Заряды всех атомов натрия примерно одинаковы, как и во всех предыдущих моделях и близки к $+0.63$. Заряды концевых атомов кислорода отличаются существенно, в частности имеется аномально низкий заряд -0.125 .

В ди-пентаборатной надструктурной единице в результате присоединения $\text{O}-\text{Na}$ -группы к B(III) (рис. 4) боросольные кольца искажаются больше, чем в пентаборатной, но в целом геометрия похожа. Длины всех мостиковых связей примерно одинаковы, в среднем равны 1.45 \AA , однако длины $\text{B(IV)}-\text{O}$ -связей несколько больше (1.48 \AA), чем связей $\text{B(III)}-\text{O}$ (1.42 \AA). Заряды мостиковых атомов кислорода примерно одинаковы (-0.3), также как и заряды атомов натрия ($+0.61$). Заряд центрального четырех-координированного атома бора (рис. 4) равен примерно $+0.18$ и больше, чем среднее для трех-координированных ($+0.13$).

В три-пентаборатной группе (B_5O_{12}), полученной присоединением дополнительно к предыдущей ди-пентаборатной модели еще одной концевой группы $\text{O}-\text{Na}$ к одному из трех-координированных атомов бора на рис. 4, соотношение зарядов атомов бора с разной координацией и мостиковых атомов кислорода практически не изменяется. Такой же остается и разница длин связей.

Следующим этапом было построение более сложных моделей из боросольных колец, содержащих трех- и четырех-координированные атомы бора, в состав которых входят надструктурные единицы. Шаростержневая модель с тремя кольцами показана на рис. 5.

Фрагмент структуры с четырьмя кольцами приведен на рис. 6.

На основе моделей фрагментов структуры показанных на рис. 5 и 6 можно провести сопоставительный анализ для атомов бора с различной координацией. По данным расчета методом MNDO средний заряд трех-координированных атомов бора $+0.14$, меньше, чем у четырех-координированных ($+0.18$). Заряды атомов кислорода в мостиковых связях $\text{B(III)}-\text{O}-\text{B(III)}$ и $\text{B(III)}-\text{O}-\text{B(IV)}$ примерно одинаковы и в среднем равны -0.28 . В то же время заряд атома кислорода в связях $\text{B(IV)}-\text{O}-\text{B(IV)}$ либо отрицателен и больше по модулю (0.36), либо положителен и близок к нулю ($+0.1$). На рис. 5 такой атом кислорода с аномальным зарядом помечен знаком “+”.

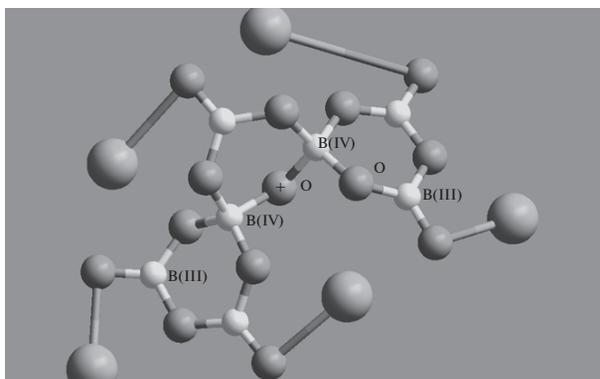


Рис. 5. Модель с тремя бороксольными кольцами.

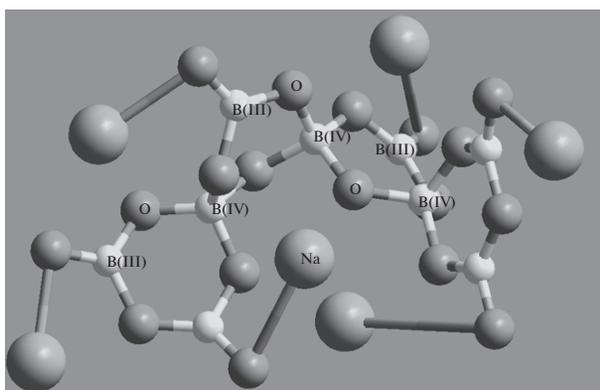


Рис. 6. Фрагмент структуры с четырьмя бороксольными кольцами.

Длины связей $B(III)-O$ и $B(IV)-O$ равны в среднем 1.42 и 1.48 Å и практически не зависят от того в составе какого мостика они находятся. Этим же свойством обладают и порядки этих связей (их значения 0.99 и 0.83, соответственно).

Результаты, полученные в расчетах с параметрами PM7, существенно отличаются от MNDO расчетов. Так, заряды трех- и четырех координированных атомов бора примерно одинаковы и равны соответственно +0.52 и +0.53. Заряд атомов кислорода в мостиковых связях $B(III)-O-B(III)$ и $B(III)-O-B(IV)$ несколько отличаются и в среднем равны -0.57 и -0.53, соответственно. Заряд атома кислорода в связях $B(IV)-O-B(IV)$ как и для MNDO расчетов либо отрицателен и больше по модулю (-0.66), либо близок к нулю (-0.06...+0.08).

Длины $B(III)-O$ связей равны в среднем 1.44 Å и практически не зависят от того в составе какого мостика они находятся. Длины же $B(IV)-O$ связей в мостиках $B(IV)-O-B(III)$ составляют 1.48 Å и значительно меньше, чем 1.55 Å в мостиках $B(IV)-O-B(IV)$.

Наши попытки использовать выше охарактеризованные модели с четырех координированными атомами бора для неэмпирических расчетов оказались безуспешными. Вне зависимости от размера выбранного базиса, добавления поляризационных и диф-

фузных функций и способа задания начальной электронной плотности достичь сходимости итерационной процедуры для волновых функций не удастся.

Таким образом, полуэмпирические методы показывают возможность построения всех перечисленных в начале работы надструктурных единиц, за исключением диборатной группы. В этих и более сложных моделях фрагменты с трех-координированным и четырех-координированным атомами бора существенно отличаются как перераспределением электронной плотности, так и геометрическими параметрами. По полученным данным разрушение боркосолевой сетки наиболее вероятно за счет разрыва связей в мостике B(IV)–O–B(IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большая энциклопедия нефти и газа. <http://ngpedia.ru>.
2. Справочник химика. <http://chem21.info/info/1003278>.
3. Krogh - Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. of Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 46–54.
4. Райт А., Синклер Р., Гримли Д., Хюльме Р. и др. Боратные стекла, надструктурные группы и теория беспорядочной сетки // *Физика и химия стекла*. 1996. **22**. № 4. С. 360–383.
5. Осипова Л. М., Осипов А. А., Быков В. Н. Структура высокощелочных расплавов литиево-боратной системы по данным колебательной спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2007. **33**. № 5. С. 669–677.
6. Uchida N., Maekawa T., Yokokawa T. An application of MNDO calculation to borate polyhedral // *J. Non-crystalline Solids*. 1985. **74**. P. 25–36.
7. Vorontsov B. S., Solodovnikov V. M., Usanin Y. M. MNDO investigation of electronic parameters in silicate and boroxol molecular groups // *Summaries of X National scientific and technical conference "Glass and fine ceramics"*. Bulgaria. Varna. 1990. P. 143–144.
8. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
9. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. of Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
10. Stewart J. J. P. MOPAC 2012 // *Stewart Computation Chemistry*. Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.
11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
12. Роусон Г. И. Неорганические стеклообразующие системы, пер. с англ. Под редакцией Тананаева И. В. М.: Мир. 1970. 312 с.

Molecular Model With Supra-Structural Units Alkaline Borates

I. A. Babina¹, B. S. Vorontsov², V. V. Moskvina², I. N. Grekhov¹

¹*Military Educational and Scientific Center of the Air Force "N.Y. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin," 454015 Russia, Chelyabinsk-15, town-11 (branch, Chelyabinsk)*

²*Kurgan State University, 640000 Russia, Kurgan, Tomina st., 40*

The use of semiempirical methods shows the possibility of building supra-structural units, with the exception of diborate group.

Keywords: structural fragments, molecular model, with supra-structural units model experiment

REFERENCES

1. The Great Encyclopedia of Oil and Gas. <http://ngpedia.ru>.
2. Reference chemist. <http://chem21.info/info/1003278>.

3. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. of Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 46–54.
4. Rayt A., Sinkler R., Grimli D., Khyul'me R. Borate glasses, superstructural groups, and the theory of a disordered grid [*Boratnyye stekla, nadstrukturnyye gruppy i teoriya besporyadochnoy setki*] // *Fizika i khimiya stekla*. 1996. **22**. № 4. P. 360–383 [In Rus.].
5. Osipova L.M., Osipov A.A., Bykov V.N. The structure of high-alkaline melts of the lithium-borate system according to vibrational spectroscopy data [*Struktura vysokoshchelochnykh rasplavov litiyevo-boratnoy sistemy po dannym kolebatel'noy spektroskopii*] // *Fizika i khimiya stekla*. 2007. **33**. № 5. P. 669–677 [In Rus.].
6. Uchida N., Maekawa T., Yokokawa T. An application of MNDO calculation to borate polyhedral // *J. Non-crystalline Solids*. 1985. **74**. P. 25–36.
7. Vorontsov B.S., Solodovnikov V.M., Usanin Y.M. MNDO investigation of electronic parameters in silicate and boroxol molecular groups // *Summaries of X National scientific and technical conference "Glass and fine ceramics"*. Bulgaria. Varna. 1990. P. 143–144.
8. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules.38. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
9. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. of Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
10. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // *Stewart Computation Chemistry*. Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.
11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
12. Rouson G.I. Inorganic glass forming systems [*Neorganicheskiye stekloobrazuyushchiye sistemy*] trans. from English Edited by Tananaev I.V. M.: Mir. 1970. 312 p. [In Rus.].