Применение ЯМР-кристаллографии для определения структуры $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$

В работе используется теория функционала электронной плотности, квантовохимический метод GIPAW для определения структуры оксалата

ЯМР-кристаллография

данное направление сформировалось на стыке современного экспериментального ЯМР и современных квантовохимических расчётов ЯМР параметров периодических систем.

- Современная ЯМР спектроскопия твёрдого тела (высокое поле, высокие скорости вращения MAS спектров, импульсные последовательности, численные методы анализа спектров)
- Современные квантовохимические методы расчёта параметров ядерного спингамильтониана в периодических системах (GIPAW*)

Изначально ЯМР кристаллография применялась в исследованиях трёхмерного строения биологических макромолекул, однако она также может успешно применяться и для исследования структур неорганических соединений.

В этой комбинации, используя взаимодействия ближнего диапазона, вычисляется структура вещества, опираясь на дифракционные методы или и вовсе без него.

* GIPAW — метод калибровочно-инвариантных проекционных присоединённых плоских волн

ЯМР-кристаллография

ЯМР кристаллография не заменяет дифракционные методы, а расширяет области исследования.

ЯМР кристаллография используется в исследованиях:

- Дефектов кристаллической решётки
- Поверхности
- Границы разделов
- Аморфных систем
- Интра- и супрамолекулярной динамики

IUPAC создал специальную комиссию по ЯМР кристаллографии и сопутствующим методам на Монреальской ассамблее межнационального объединения по кристаллографии в августе 2014.



Метод вычисления магнитного экранирования GIAO

$$\boldsymbol{B}_{in}(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{B}_{ext}$$

GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) — метод калибровочно-независимых атомных орбиталей

$$\sigma^{N}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^{2} E}{\partial B_{\alpha} \partial \mu^{N}_{\beta}}$$

Wolinski, K., J.F. Hilton, and P. Pulay, "Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations", Journal of the American Chemical Society, 1990, 112: ctp. 8251-8260.

Метод вычисления магнитного отклика GIPAW

$$\boldsymbol{B}_{in}(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{B}_{ext}$$

GIPAW (Gauge-Including PAW) — метод калибровочно-инвариантных проекционных присоединённых плоских волн

$$\boldsymbol{B}_{in}(\boldsymbol{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}') \times \frac{\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|^3}$$

- PAW (Projector Augmented-Wave Method) проекционно-присоединённые волны
- Приближение замороженного ядра
- Ультрамягкие псевдопотенциалы

Chris J. Pickard, and Francesco Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts", Phys. Rev. B, T. 63, Вып: 24, Стр: 245101 (2001)

Применение метода GIPAW к YNbO₄ и α -BiNbO₄



Теоретический расчёт					Теоретический расчёт				
-δ _{iso} , м.	д. Δδ, м.д.	η_{δ}	С _Q , МГц	η _Q	-δ _{iso} , м.д.	Δδ, м.д.	ηδ	С _Q , МГц	η _Q
971	-196	0.52	76.4	0.41	1026	-123	0.20	21.76	0.56



Нахождение положения эталона химического сдвига (*NbCl*⁻₆) и калибровка метода GIPAW в применении к оксидным соединениям ниобия



$$\delta = a(\sigma_{iso}^{ref} - \sigma)$$

a = 0.977

$$\sigma_{iso}^{ref} = -578.09$$

7

Применение ЯМР-кристаллографии к NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·nH₂O

Оксалат аммония-ниобия — водорастворимый прекурсор, широко используемый для синтеза катализаторов и других функциональных материалов. Этот материал недорог, не имеет специальных требований для хранения, использования.

Мы приняли такое разделение на фазы:

- ▶ Фаза I (n = 3)
- ▶ Фаза II (n = 2)
- Фаза III NH₄[NbO_{2/2}(C₂O₄)₂(H₂O)]

Переход при сушке Фаза I → Фаза I + II → Фаза III.

8

Спектры ⁹³Nb ЯМР NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·nH₂O





Начальная структура оксалата





10

Выводы

В работе была определена структура, используя как экспериментальные, так и теоретические методы ЯМР-спектроскопии совместно с экспериментальными рентгенографическими методами.

По результатам работы была опубликована статья:

Evgeniy Papulovskiy, Sergei D. Kirik, Dzhalil F. Khabibulin, Aleksandr A. Shubin, Valentina M. Bondareva, Aleksandr S. Samoilo, Olga B. Lapina, "*Condensation of Ammonium Niobium Oxalate Studied by NMR Crystallography and X-ray Powder Diffraction*", Catalysis Today, 2019.

DOI: 10.1016/j.cattod.2019.01.072