

Festkörper - NMR - Spektroskopie an Metall - organischen Gerüstverbindungen (MOFs)

Herbert C. Hoffmann, Silvia Paasch, Eike Brunner

Technische Universität Dresden, Bioanalytische Chemie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie hat seit der bahnbrechenden Arbeit von Pake [1] eine rasante methodische Entwicklung erlebt. Die Entwicklung effizienter Linien verschmälernder Techniken in Verbindung mit elaborierten Pulssequenzen, multidimensionalen Methoden und der Übergang zu immer höheren Magnetfeldern (inzwischen bis zu 23,49 T entsprechend 1 GHz ^1H NMR-Frequenz) haben die Festkörper-NMR-Spektroskopie zu einer unentbehrlichen analytischen Methode sowohl in der Strukturbiologie als auch in der Materialwissenschaft – zum Beispiel zur Untersuchung poröser Materialien – gemacht [2,3]. Poröse Materialien mit großer innerer Oberfläche sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung, z. B. zur Gasspeicherung und Stofftrennung, für Filterzwecke, in der heterogenen Katalyse und als Sensoren. Zeolithe und Aktivkohlen sind typische Beispiele für solche Materialien. Inzwischen bieten sogenannte MOFs (Metal-Organic Frameworks) aber noch wesentlich größere innere Oberflächen als die genannten Stoffklassen.

Was sind Metal-Organic Frameworks (MOFs)?

MOFs sind neuartige anorganisch-organische Hybridmaterialien und gehören zur Gruppe der kristallinen porösen Verbindungen [4-6]. Sie sind aus anorganischen Secondary Building Units (SBUs), z. B. Metalloxidclustern, aufgebaut, welche durch multifunktionelle organische Linker wie Bicarboxylate miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 1). Im Gegensatz zu klassischen Koordinationsverbindungen liegen in MOFs kovalente bzw. koordinative Bindungen in allen drei Raumrichtungen vor. Bedingt durch den Aufbau aus meist starren, relativ langen Linkern sind viele MOFs außerordentlich porös (teils $> 6000 \text{ m}^2/\text{g}$ innere Oberfläche [7]), wodurch Stoffe (sogenannte Gastmoleküle bzw. -atome) adsorbiert werden können. Durch die große Auswahl an SBUs, organischen Linkern und möglichen Topologien ist die Vielfalt an theoretisch möglichen und bereits synthetisierten MOF-Strukturen enorm. Zudem besteht die Möglichkeit der prä- und postsynthetischen Modifikation [8], z. B. durch Anbringen unterschiedlicher funktioneller Gruppen an die Linker. Damit lassen sich viele Eigenschaften gezielt beeinflussen [9-12]. Interessanterweise zeigen zudem viele MOFs ein dynamisches Verhalten. Dies umfasst sowohl eine hohe intrinsische Dynamik, also thermische Beweglichkeit

bestimmter Struktureinheiten, als auch eine makroskopische Flexibilität einiger MOFs, die sich in ausgeprägten Strukturveränderungen, z. B. als Folge von Adsorptionsprozessen äußern kann [13,14]. Mit diesen besonderen Eigenschaften versprechen MOFs zahlreiche interessante Anwendungen, z. B. in der Gasspeicherung, für Stofftrennungsprozesse, in der Katalyse und in der Sensorik. Die Charakterisierung von MOFs bezüglich ihrer Struktur, Dynamik und Adsorptionseigenschaften ist deshalb von besonderem Interesse.

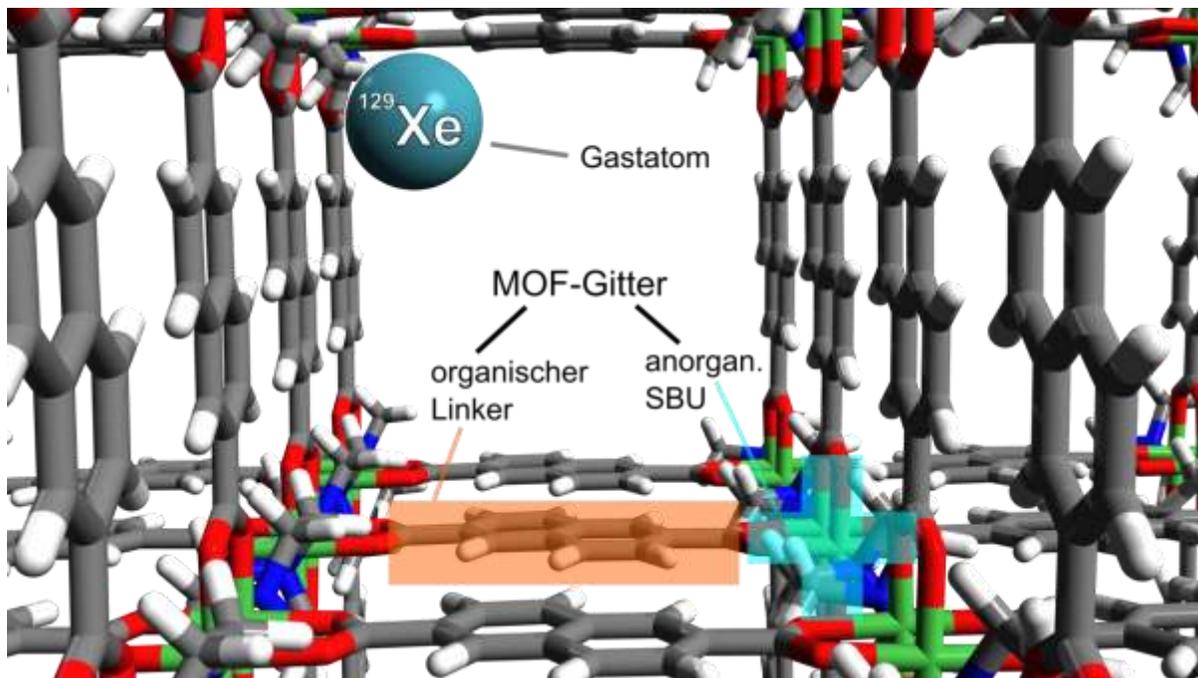


Abbildung 1: MOF-Gitter, bestehend aus SBUs und Linkern, hier schematisch dargestellt am Beispiel von DUT-8(Ni) mit adsorbiertem Xenonatom (C: grau, H: weiß, N: blau, O: rot, Ni: grün, Xe: cyan, DUT: Dresden University of Technology [13]).

Festkörper-NMR-Spektroskopie an MOFs

Um die Struktur kristalliner Materialien zu bestimmen, werden üblicherweise Diffraktionsmethoden (z. B. XRD = X-Ray Diffraction) an Einkristallen oder Pulvern angewandt. Dynamische Effekte, welche bei MOFs häufig auftreten, erschweren oder verhindern aber die Strukturbestimmung der betroffenen Gitterregionen. Solche Effekte können dagegen mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die NMR-spektroskopische Strukturbestimmung beruht auf dem Nachweis der lokalen Wechselwirkungen zwischen den - jeweils über ihren Kernspin detektierten - Atomen mit ihrer näheren Umgebung. Dazu ist - im Gegensatz zu den Diffraktionsmethoden - keine Fernordnung erforderlich. Daher ist es auch

möglich, amorphe Festkörper NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Handelt es sich - wie im Falle der MOFs - um kristalline Verbindungen, so können oft hervorragende spektrale Auflösungen erreicht werden (vgl. Abbildung 2). Des Weiteren erlaubt die Festkörper-NMR-Spektroskopie auch die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Gitter und adsorbierten Spezies (host-guest-interactions).

Im Gegensatz zur Flüssigkeits-NMR werden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie meist spezielle Methoden zur Verringerung der Linienbreite eingesetzt, um die in Festkörpern typischerweise auftretenden Linien verbreiternden Wechselwirkungen möglichst effektiv zu unterdrücken. Diese Wechselwirkungen werden bei flüssigen Substanzen mit schneller, isotroper Umorientierung der Moleküle automatisch ausgemittelt, sodass dort sehr schmale Signale beobachtet werden. Dieser Einfluss der schnellen Umorientierung der Moleküle in isotropen Flüssigkeiten kann im Festkörper beispielsweise durch MAS (MAS = Magic Angle Spinning) „simuliert“ werden [15]. Dabei wird die (pulverförmige) Feststoffprobe zur mechanischen Rotation um eine Achse gebracht, die gegenüber dem äußeren Magnetfeld um den magischen Winkel (54.7°) geneigt ist. Mittlerweile stehen MAS-Turbinen mit Rotationsfrequenzen bis ca. 70 kHz kommerziell zur Verfügung.

Für die Zuordnung der Signale in Feststoffproben haben sich verschiedene ein- und mehrdimensionale Methoden wie Festkörper-APT-Spektroskopie (APT = Attached Proton Test) [17], CPPI (CPPI = Cross-polarization with Polarization Inversion) [18] oder HETCOR-Spektroskopie (HETCOR = Heteronuclear Correlation) etabliert.

Um das MOF-Gitter an sich zu charakterisieren (siehe Abb. 1), finden je nach vorhandenem Metallatom beispielsweise ^{27}Al MAS NMR, ^{71}Ga MAS NMR oder ^{43}Sc MAS NMR Anwendung [19-22]. So kann die Koordination der Metallatome untersucht und somit auf die Struktur bzw. strukturelle Veränderungen der SBU geschlossen werden. Zur Untersuchung der organischen Linker bieten sich ^1H und ^{13}C MAS NMR an. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie erlaubt überdies Experimente zur Untersuchung der intrinsischen Dynamik des Gitters, beispielsweise mittels ^2H MAS NMR [23]. Zum Studium von Diffusionsvorgängen innerhalb des MOF-Gitters wurden PFG NMR Experimente angewendet (PFG = Pulsed Field Gradient) [24].

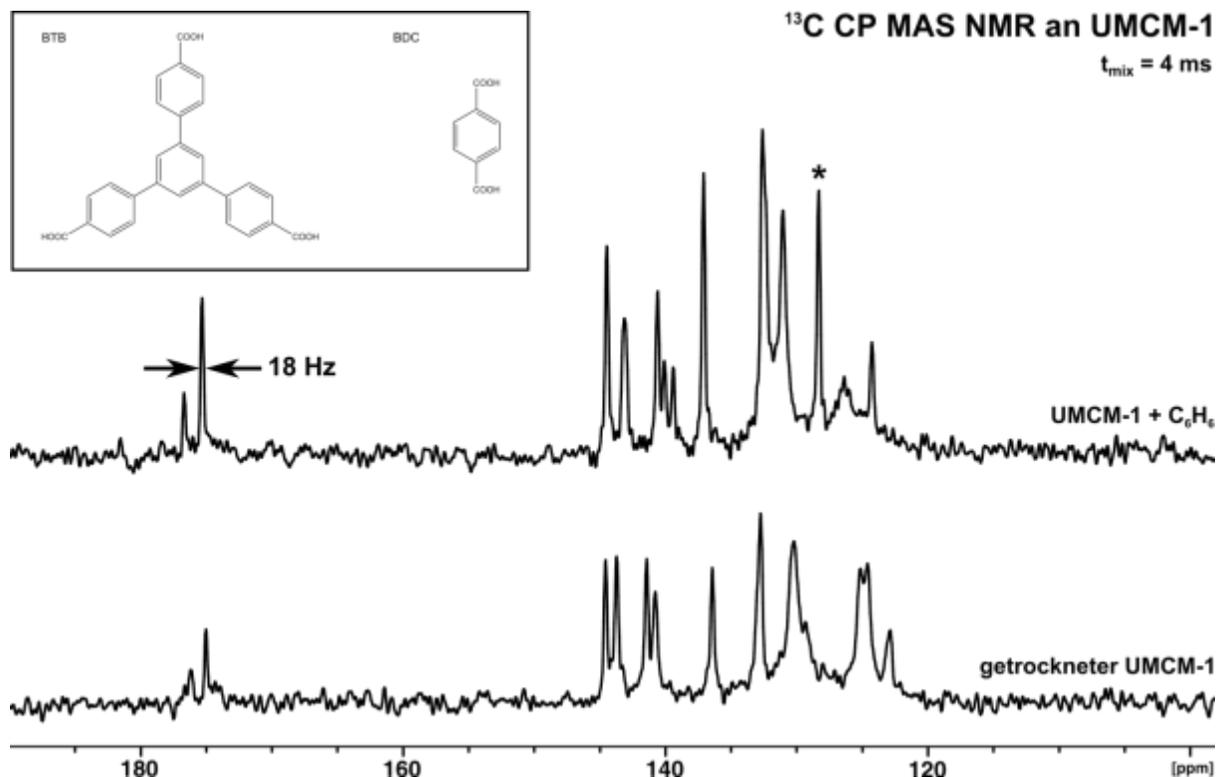


Abbildung 2: ¹³C CP MAS NMR Spektren von aktiviertem (unten) und C₆H₆-beladenem (oben) UMCM-1 (UMCM: University of Michigan Crystalline Material [7]). Das ¹³C-Signal des Benzens ist mit einem Stern markiert. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bzw. zur Einsparung von Messzeit wird oft die sog. CP-Technik (CP: Cross Polarization) angewandt [16]. Mit ihrer Hilfe können beispielsweise ¹³C NMR Spektren deutlich schneller aufgenommen werden, indem Spinpolarisation von benachbarten ¹H- auf ¹³C-Kerne übertragen wird.

Wie einleitend bereits erwähnt, wird intensiv an prä- und postsynthetischen Funktionalisierungsmethoden für MOFs gearbeitet. So können beispielsweise chiral modifizierte Linker [25] ins MOF-Gitter eingebaut werden. Die so eingebrachten Seitengruppen lassen sich mittels XRD nur schwer nachweisen, da sie eine statische Fehlordnung und/oder hohe Beweglichkeit aufweisen. Dagegen eignen sich zum Nachweis und zur genaueren Untersuchung dieser Seitengruppen Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden sehr gut [26].

NMR-Spektroskopie adsorbierter Moleküle

Für mögliche Anwendungen der MOFs z. B. als Packungsmaterial für HPLC-Säulen (HPLC = High Performance Liquid Chromatography) [25] sind die Wechselwirkungen zwischen MOF-Gitter und adsorbierten Gastmolekülen von entscheidender Bedeutung. Die Untersuchung dieser host-guest-interactions ist mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie ebenfalls sehr gut möglich [27,28]. Der Einfluss der Benzenadsorption auf das ¹³C CP MAS NMR Spektrum von

UMCM-1 ist aus Abbildung 2 ersichtlich. Benzen tritt stark mit dem π -Elektronensystem des MOF-Gitters in Wechselwirkung, was sich in Verschiebungen der entsprechenden Signale manifestiert. Außerdem wird das ^{13}C NMR-Signal des adsorbierten Benzens im Spektrum sichtbar, was auf eine Immobilisierung hindeutet.

Einige MOFs besitzen ein flexibles Kristallgitter. In diesem Fall können durch die Wechselwirkung mit Gastmolekülen kooperative Strukturveränderungen des gesamten Kristallgitters hervorgerufen werden. Dies wird als „breathing effect“ bezeichnet. Er kann z. B. an MIL-53 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier) beobachtet werden [29]. Bei hoher Temperatur befindet sich dieser MOF in seiner I_p (I_p = large pore) Form. Wird ein Atom oder Molekül adsorbiert, welches hinreichend stark mit dem MIL-Gitter wechselwirkt, zieht sich bei niedrigen Drücken das Gitter zusammen. Es findet also ein Phasenübergang $I_p \rightarrow n_p$ (n_p = narrow pore) statt. Wird der Druck gesteigert, geht MIL-53 wieder in seine I_p -Form über.

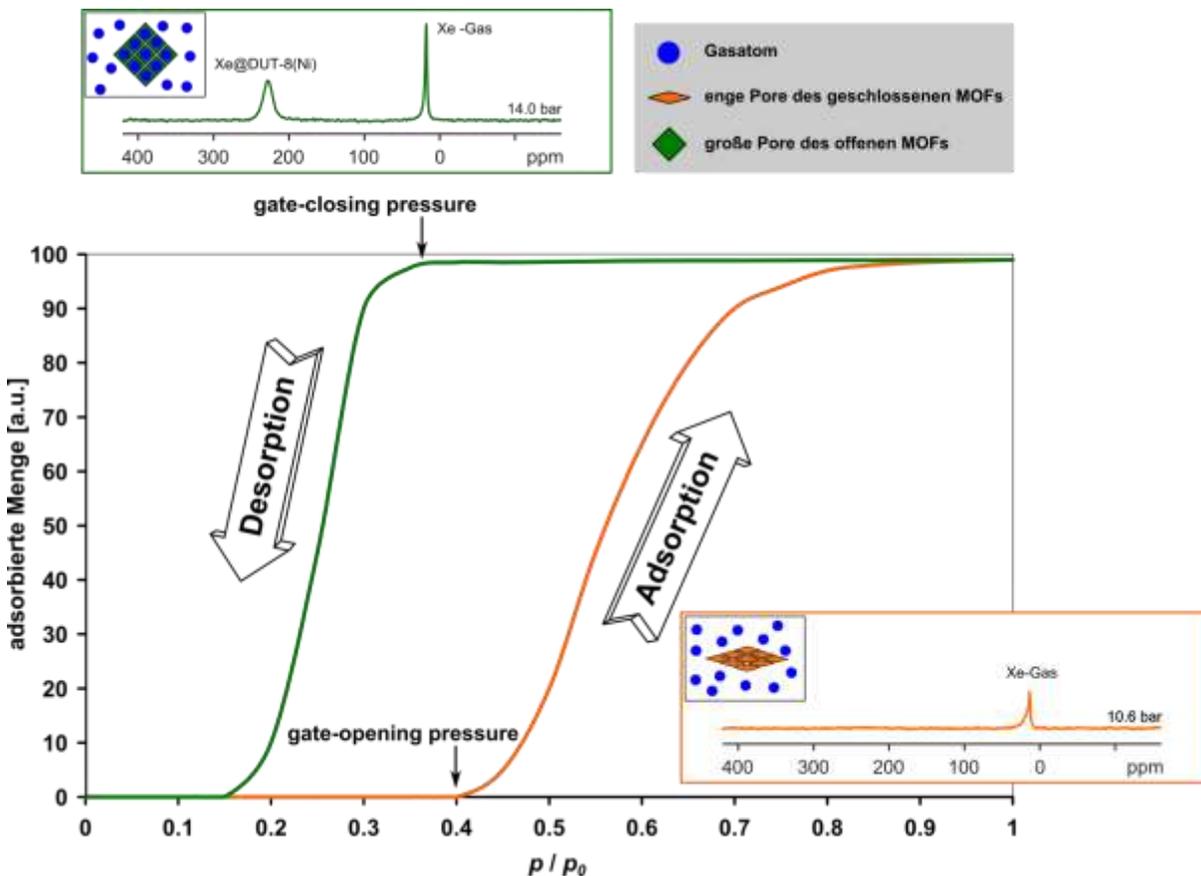


Abbildung 3: Adsorptions-/Desorptionsisotherme für einen *gate-pressure* MOF (schematisch) mit ^{129}Xe NMR-Spektren des *gate-pressure* MOFs DUT-8(Ni) [31]. p_0 : Siededruck bei gegebener Temperatur.

Sind die Atmungseffekte so stark ausgeprägt, dass die np-Form keine zugänglichen Poren besitzt, kann es zum sogenannten gate-pressure effect kommen (siehe Abbildung 3). Dabei wird für geringe Drücke nahezu kein Gas adsorbiert. Wird der gate-opening pressure erreicht, öffnet sich das Porensystem und es können signifikante Gasmengen adsorbiert werden. Dieser Effekt kann hervorragend mittels ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie untersucht werden, wie in Abbildung 3 anhand von Beispielspektren für DUT-8(Ni) gezeigt ist. Xenon wird schon seit längerer Zeit als inertes Sondenatom zur Untersuchung poröser Materialien [30] verwendet. Hauptgrund dafür ist sein großer Bereich der chemischen Verschiebung, der bis zu 7000 ppm umfasst.

Zusammenfassung und Ausblick

MOFs sind vielseitige Materialien mit potenziellen Anwendungen in der Gasspeicherung, Stofftrennung, Katalyse, Sensorik und anderen Gebieten. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie bietet zahlreiche Möglichkeiten zur Untersuchung der Struktur und Dynamik dieser porösen Materialien und ihrer Wechselwirkung mit adsorbierten Gastmolekülen/-atomen. Mit ihrem ständig wachsenden Arsenal von ein- und mehrdimensionalen Methoden sowie Polarisationstransfer-Schemen wird die Festkörper-NMR-Spektroskopie in Zukunft wahrscheinlich noch größere Bedeutung für die Charakterisierung von MOFs erlangen und dazu beitragen, deren Eigenschaften immer besser zu verstehen. So wurde zum Beispiel kürzlich gezeigt, dass die dynamische Kernspinpolarisation (DNP = dynamic nuclear polarization) auch zur Untersuchung von MOFs angewendet werden kann [32].

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (SPP 1362, CHIRMOF consortium). Weiterhin bedanken wir uns bei Prof. Dr. Stefan Kaskel, Dr. Irena Senkovska, Philipp Müller und Nicole Klein (TU Dresden) sowie dem gesamten CHIRMOF consortium für gute Zusammenarbeit und fruchtbare Diskussionen.

Literatur

- [1] Pake, G.E., Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**: p. 327-336.
- [2] Renault, M., Cukkemane, A., and Baldus, M., Solid-state NMR spectroscopy on complex biomolecules. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**: p. 8346-8357.
- [3] Brunner, E., Pfeifer, H., NMR Spectroscopic Techniques for Determining Acidity and Basicity. *Molecular Sieves – Science and Technology*, Vol. 6, Springer, Berlin 2008, p. 1-44.
- [4] Kaskel, S., Porous Metal-Organic Frameworks. In *Handbook of Porous Solids*; Schüth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J., Eds.; Wiley, VCH: Weinheim, Germany, 2002, p. 1190–1249.
- [5] Kitagawa, S., Kitaura, R., and Noro, S.-i., Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: p. 2334-2375.
- [6] Férey, G., Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **170**: p. 66-84.
- [7] Koh, K., Wong-Foy, A.G., and Matzger, A.J., A Crystalline Mesoporous Coordination Polymer with High Microporosity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**: p. 677-680.
- [8] Ahnfeldt, T., Gunzermann, D., Wack, J., Senker, J., and Norbert Stock, Controlled modification of the inorganic and organic bricks in an Al-based MOF by direct and post-synthetic synthesis routes. *CrystEngComm*. 2012, **14**: p. 4126-4136.
- [9] Goesten, M.G., Juan-Alcañiz, J., Ramos-Fernandez, E.V., Gupta, K.B.S.S., Stavitski, E., van Bekkum, H., Gascon, J., and Kapteijn, F., Sulfation of metal-organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity. *J. Catal.*, 2011, **281**: p. 177-187.
- [10] Rowsell, J.L.C., and Yaghi, O.M., Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**: p. 1304-1315.
- [11] Dröge, T., Notzon, A., Fröhlich, R., Glorius, F., Palladium-Catalyzed C-H Bond Functionalization of a Metal-Organic Framework (MOF): Mild, Selective, and Efficient. *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**: p. 11974-11977.
- [12] Kim, M., Cahill, J.F., Su, Y., Prather, K.A., Cohen, S.M., Postsynthetic ligand exchange as a route to functionalization of 'inert' metal-organic frameworks. *Chem. Sci.*, 2012, **3**: p. 126-130.
- [13] Klein, N., Hoffmann, H.C., Cadiau, A., Getzschmann, J., Lohe, M.R., Paasch, S., Heydenreich, T., Adil, K., Senkovska, I., Brunner, E., and Kaskel, S., Structural flexibility and intrinsic dynamics in $M_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ ($M=\text{Ni, Co, Cu, Zn}$) metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: p. 10303-10312.
- [14] Mowat, J.P.S., Miller, S.R., Griffin, J.M., Seymour, V.R., Ashbrook, S.E., Thompson, S.P., Fairen-Jimenez, D., Banu, A.-M., Düren, T., and Wright, P.A., Structural Chemistry, Monoclinic-to-Orthorhombic Phase Transition, and CO_2 Adsorption Behavior of the Small Pore Scandium Terephthalate, $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$, and Its Nitro- And Amino-Functionalized Derivatives. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**: p. 10844-10858.
- [15] Andrew, E.R., Bradbury, A., and Eades, R.G., Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. *Nature*, 1958, **182**: p. 1659-1659.
- [16] Pines, A., Gibby, M.G., and Waugh, J.S., Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**: p. 569-590.
- [17] Lesage, A., Steuernagel, S., and Emsley, L., Carbon-13 Spectral Editing in Solid-State NMR Using Heteronuclear Scalar Couplings. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: p. 7095-7100.
- [18] Wu, X., and Zilm, K.W., Complete Spectral Editing in CPMAS NMR. *J. Magn. Reson.*, 1993, **102**: p. 205-213.

- [19] Jiang, Y., Huang, J., Marx, S., Kleist, W., Hunger, M., and Baiker, A., Effect of Dehydration on the Local Structure of Framework Aluminum Atoms in Mixed Linker MIL-53(Al) Materials Studied by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010. **1**: p. 2886-2890.
- [20] Volkringer, C., Loiseau, T., Férey, G., Morais, C.M., Taulelle, F., Montouillout, V., and Massiot, D., Synthesis, crystal structure and ^{71}Ga solid state NMR of a MOF-type gallium trimesate (MIL-96) with μ_3 -oxo bridged trinuclear units and a hexagonal 18-ring network. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2007. **105**: p. 111-117.
- [21] Mowat, J.P.S., Miller, S.R., Slawin, A.M.Z., Seymour, V.R., Ashbrook, S.E., and Wright, P.A., Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2011. **142**: p. 322-333.
- [22] Hajjar, R., Volkringer, C., Loiseau, T., Guillou, N., Marrot, J., Férey, G., Margiolaki, I., Fink, G., Morais, C., and Taulelle, F. ^{71}Ga Slow-CTMAS NMR and Crystal Structures of MOF-Type Gallium Carboxylates with Infinite Edge-Sharing Octahedra Chains (MIL-120 and MIL-124). *Chem. Mater.*, 2011. **23**: p. 39-47.
- [23] Kolokolov, D.I., Jobic, H., Stepanov, A.G., Guillermin, V., Devic, T., Serre, C., and Férey, G., Dynamics of Benzene Rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) Frameworks Studied by ^2H NMR Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010. **49**: p. 4791-4794.
- [24] Stallmach, F., Gröger, S., Künzel, V., Kärger, J., Yaghi, O.M., Hesse, M., and Müller, U., NMR Studies on the Diffusion of Hydrocarbons on the Metal-Organic Framework Material MOF-5. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006. **45**: p. 2123-2126.
- [25] Padmanaban, M., Müller, P., Lieder, C., Gedrich, K., Grünker, R., Bon, V., Senkovska, I., Baumgärtner, S., Opelt, S., Paasch, S., Brunner, E., Glorius, F., Klemm, E., Kaskel, S., Application of a chiral metal-organic framework in enantioselective separation. *Chem. Commun.*, 2011. **47**: p. 12089-12091.
- [26] Hoffmann, H.C., Paasch, S., Müller, P., Senkovska, I., Padmanaban, M., Glorius, F., Kaskel, S., Brunner, E., Chiral Recognition in Metal-Organic Frameworks Studied by Solid-State NMR Spectroscopy Using Chiral Solvating Agents. *Chem. Commun.*, accepted.
- [27] Gassensmith, J.J., Furukawa, H., Smaldone, R.A., Forgan, R.S., Botros, Y.Y., Yaghi, O.M., and Stoddart, J.F., Strong and Reversible Binding of Carbon Dioxide in a Green Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. **133**: p. 15312-15315.
- [28] Gul-E-Noor, F., Jee, B., Pöppel, A., Hartmann, M., Himsl, D., and Bertmer, M., Effects of varying water adsorption on a $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal-organic framework (MOF) as studied by ^1H and ^{13}C solid-state NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. **13**: p. 7783-7788.
- [29] Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., and Férey, G., Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}_x\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_y\cdot\text{H}_2\text{O}_y$. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002. **124**: p. 13519-13526.
- [30] Fraissard, J., and Ito, T., ^{129}Xe n.m.r. study of adsorbed xenon: A new method for studying zeolites and metal-zeolites. *Zeolites*, 1988. **8**: p. 350-361.
- [31] Hoffmann, H.C., Assfour, B., Epperlein, F., Klein, N., Paasch, S., Senkovska, I., Kaskel, S., Seifert, G., and Brunner, E., High-Pressure in Situ ^{129}Xe NMR Spectroscopy and Computer Simulations of Breathing Transitions in the Metal-Organic Framework $\text{Ni}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (DUT-8(Ni)). *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. **133**: p. 8681-8690.
- [32] Rossini, A.J., Zagdoun, A., Lelli, M., Canivet, J., Aguado, S., Ouari, O., Tordo, P., Rosay, M., Maas, W.E., Copéret, C., Farrusseng, D., Emsley, L., and Lesage, A., Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy of Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem.*, 2012. **124**: p. 127-131.