

# $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie mit Kernpolaritätsverstärkung zur Bestimmung der Säurestärke

Frédéric Blanc\*

Bindungslängen · Dynamische Kernpolarisation ·  
Heterogene Katalyse · NMR-Spektroskopie ·  
Sauerstoff-17

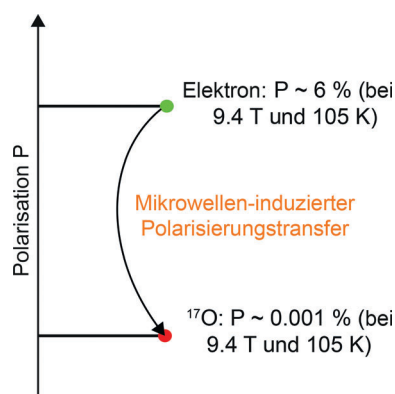
Verbrauchsgüter werden meist aus einer Palette von Grundchemikalien und Kunststoffen hergestellt. Produzent ist häufig die Erdölverarbeitende und petrochemische Industrie, die dafür schwerpunktmäßig heterogenkatalytische Verfahren mit festen Säuren wie Zeolithen einsetzt.<sup>[1]</sup> Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren werden wesentlich von der Säurestärke bestimmt. Direkt im Zusammenhang mit der Säurestärke steht die O-H-Bindungslänge des Brønsted-Säurezentrums Si-O(H)-Al. Dieser Abstand ist durch Beugungsexperimente jedoch nur schwer messbar, denn Wasserstoffatome streuen Röntgenstrahlung nur schwach, und die häufig amorphen Phasen verhindern eine Analyse durch Neutronenbeugung an Einkristallen.

Über die Jahre hinweg wurde eine Vielzahl an chemischen, physikochemischen und spektroskopischen Techniken entwickelt, um die Natur der sauren Zentren zu verstehen und sie auf atomarer Skala zu charakterisieren. Einen großen Anteil an unseren Erkenntnissen über diese sauren Zentren hatte dabei die Festkörper-NMR-Spektroskopie.<sup>[2]</sup> Sie ermöglichte zum Beispiel die quantitative empirische Korrelation zwischen der Säurestärke eines Brønsted-Säurezentrums und der chemischen Verschiebung der entsprechenden Hydroxygruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.<sup>[1]</sup>

Ein alternativer NMR-Ansatz beinhaltet eine gezielte Sondierung der Sauerstoffatome in ihrer Hydroxyumgebung. Das Sauerstoffisotop  $^{17}\text{O}$  hat eine von null verschiedene Kernspin-Quantenzahl ( $I = 5/2$ ) und ist das einzige NMR-aktive Sauerstoffisotop. Seine Spektren bieten eine große Variabilität an chemischen Verschiebungen und Linienbreiten und ermöglichen somit die Messung eines großen Umfangs an Brønsted-Säurezentren. Zudem korreliert deren Säurestärke mit der Dissoziationsfähigkeit der Protonen und somit – bei den festen Säuren – mit der Länge der OH-Bindung,  $r_{\text{OH}}$ . Diese Bindungslänge wird in der Festkörper-NMR-

Spektroskopie üblicherweise über die Messung der dipolaren Kopplung zwischen zwei Heterokernen bestimmt.

Allerdings verhindert die geringe natürliche Häufigkeit von  $^{17}\text{O}$  (0.037 %) normalerweise den Nachweis, weil  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren nicht aufgenommen werden können und somit keine  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$ -Dipolkopplung bestimmt werden kann. Möglich ist zwar der Einsatz  $^{17}\text{O}$ -markierter Ausgangssubstanzen (d. h.  $^{17}\text{O}_2$  und  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ),<sup>[3]</sup> aber dadurch werden zusätzliche, (häufig) teure chemische Syntheseverfahren erforderlich, und/oder die interessierenden chemischen Systeme müssen verändert werden.



**Abbildung 1.** Darstellung des DNP-Prozesses und der Mikrowellen-induzierten Übertragung der Kernpolarisation. Die Polarisation  $P \approx (\gamma h B_0) / (4\pi k_B T)$  ist bei  $B_0 = 9.4 \text{ T}$  und  $T = 105 \text{ K}$  angegeben.

Stets spielte die Empfindlichkeit der NMR-Experimente eine entscheidende Rolle, und sowohl technische Fortschritte wie stärkere Magnetfelder, Kryo- und Magic-Angle-Spinning-Verfahren (MAS) als auch verbesserte Analysemethoden wie Fourier-Transformation (FT) und Kreuzpolarisation haben die Nachweisgrenze immer weiter nach unten verschoben. Die dynamische Kernpolarisation (DNP) fällt dabei in ein breiter gefasstes Feld von Hyperpolarisationstechniken, die eine starke Kernpolarisation über die Boltzmann-Verteilung hinaus ermöglichen. Derzeit bietet die DNP den drastischsten Ansatz, um ein NMR-Signal über mehrere Größenordnungen hinweg zu verstärken.<sup>[4,5]</sup> Bei dieser Technik wird die hohe thermische Elektronenpolarisation von ungepaarten Elektronenspins (d. h. bei Radikalen oder

[\*] Prof. Dr. F. Blanc

Department of Chemistry and Stephenson Institute  
for Renewable Energy, University of Liverpool  
Liverpool, L69 7ZD (Großbritannien)  
E-Mail: frederic.blanc@liverpool.ac.uk

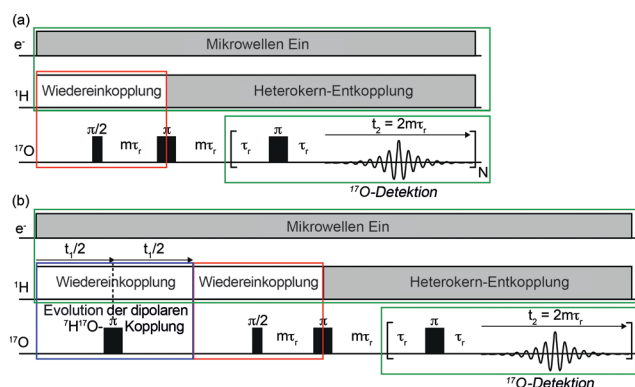
Hintergrundinformationen und die ORCID-Identifikationsnummer des Autors dieses Beitrags erhalten Sie unter <https://doi.org/10.1002/ange.201705933>.

Ionen) durch Mikrowellen auf schwache Kernspins übertragen und dann deren stark verstärktes NMR-Signal nachgewiesen (Abbildung 1). Diese Strategie wurde erfolgreich auf eine ganze Reihe von physikalischen und biologischen Systemen angewendet, und es gelang, die Strukturaufklärung auf atomarer Ebene effektiv zu beschleunigen, ohne dass die Probe mit NMR-aktiven Kernen zusätzlich markiert werden muss.<sup>[4,5]</sup>

Daher bietet sich als hochinteressante Anwendung der DNP die Beobachtung von NMR-Signalen bei Systemen an, die normalerweise unterhalb der NMR-Nachweisgrenze liegen. Dazu gehört zum Beispiel die Untersuchung von verdünnten Spezies und Molekülen, die an Oberflächen adsorbiert sind;<sup>[6]</sup> diese Technik wird oberflächenverstärkte NMR-Spektroskopie genannt (SENS). Auch bei Kernen mit geringer natürlicher Isotopenhäufigkeit profitiert man von dieser Technik. Erst kürzlich wurde der schnelle Nachweis von  $^{17}\text{O}$  durch DNP gezeigt,<sup>[7]</sup> was den Grundstein für die Untersuchung von Oxidoberflächen und dem Untergrund legt.<sup>[8]</sup>

Brønsted-Oberflächen auf atomarer Ebene rasch, quantitativ und genau zu messen, ist nach wie vor eine große Herausforderung. Unlängst beschrieben Pruski et al. in einer Zuschrift in der *Angewandten Chemie*<sup>[9]</sup> die elegante Verwendung von  $^{17}\text{O}$ -SENS zur Bestimmung der OH-Bindungslängen verschiedener Hydroxygruppen in einer Reihe von amorphen festen Säuren. Dabei zeigten die Autoren, dass diese Abstände gut mit den Ergebnissen der zuvor entwickelten potentiometrischen Titration zur Messung der Säurestärke bei Festkörpern (des pH-Werts am „point of zero charge“, d. h. bei der Ladungsdichte null) übereinstimmen.

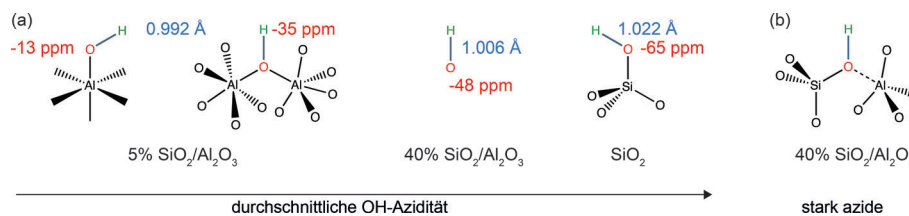
Der schwachen Empfindlichkeit des  $^{17}\text{O}$ -Isotops wurde eine leistungsstarke Strategie für die Datenakquise durch DNP entgegengesetzt (Abbildung 2). Diese brachte für die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren von mesoporösem Siliciumdioxid und einer Reihe von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Materialien ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Magnetfeldstärke von 9.4 T. Die NMR-Datenakquise beinhaltet stets den Schritt einer Heterokern-Polarisationsübertragung von  $^1\text{H}$  auf  $^{17}\text{O}$  durch phasenverschobene Wiedereinkopplungseffekte („phase-shifted recoupling effects of a smooth transfer of order“, PRESTO-Sequenz).<sup>[8,10]</sup> Nach dieser Methode kann man die Hydroxygruppen selektiv von den anderen, nichtprotonierten Sauerstoffatomen unterscheiden. Die durch die DNP zusätzlich eingebrachte Empfindlichkeit<sup>[11]</sup> wurde von den Autoren nicht explizit angesprochen. Dennoch führt sie in Kombination mit der Detektion des FID („free induction decay“) während einer Serie refokussierender  $\pi$ -Pulse, eingebracht durch das quadrupolare Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG)-Experiment (Abbildung 2a) unter MAS und unter Ausnutzung der wesentlich längeren transversalen Relaxationszeit  $T_2'$  als die Dephasierungszeit  $T_2^*$  zu  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren, ohne dass eine zusätzliche Isotopenmarkierung nötig wäre. Die Spektren



**Abbildung 2.** Datenakquise bei der Aufnahme von  $^{17}\text{O}$ -SENS-NMR-Resonanzen. Pulssequenzen für a) die Aufnahme von  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren und b) die Messung der  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$ -Dipolkopplung durch Signalverstärkung (DNP, Heterokernentkopplung, grüner Kasten),  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$ -Polarisationsübertragung (PRESTO, roter Kasten) und PDLF (blauer Kasten).<sup>[12]</sup> Die Position der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Detektion und der Evolution der dipolaren  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$ -Kopplung sind kursiv angegeben. Die Wiedereinkopplungssequenzen wurden gemäß der Symmetrieregeln ausgewählt,<sup>[13]</sup>  $m$  und  $N$  sind ganze Zahlen, und  $\tau_r$  gibt die Rotorperiode an.

werden als eine Reihe von diskreten Spin-Echo-Seitenbanden oder „Spikelets“ dargestellt, die nach FT des FID-Signals in endlicher Anzahl erhalten werden und eine erhebliche Zunahme der Empfindlichkeit erkennen lassen. Die Vielzahl dieser Rotationsseitenbanden entspricht der Standardform der NMR-Linien im Frequenzraum, wie man sie auch durch Summierung der Rotationsechos und FT erhalten kann.

Bei den untersuchten festen Säuren wurden verschiedene Silanolgruppen (Si-OH), verbrückende (Al-O(H)-E; E = Si oder Al) und nichtverbrückende Aluminolgruppen (Al-OH) beobachtet (Abbildung 3 a). Die starke Quadrupolkopplung dieser jeweils unterschiedlichen Sauerstoffatome (d. h. 6.6 MHz für Al-C(OH)-Si im Zeolith HX, der mit den Systemen vergleichbar ist)<sup>[2]</sup> verhindert eine Auflösung bei 9.4 T. Die Zuordnung der Spektrallinien erfolgte jedoch anhand der aus der Literatur bekannten Verschiebungen, wobei die  $^{17}\text{O}$ -Verschiebung mit mutmaßlich größerer  $^{17}\text{O}$ -Abschirmung bei den stärkeren Brønsted-Säuren abnahm. Die Breite der beobachteten  $^{17}\text{O}$ -DNP-SENS-Spektren spiegelt auch die Verteilung der Hydroxylzentren wider: Für das mesoporöse Siliciumdioxid und 5 %  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , das hauptsächlich Si-OH und



**Abbildung 3.** a) Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Siliciumdioxid, geordnet nach ansteigender durchschnittlicher OH-Acidität, und Strukturvorschläge zur jeweiligen Hydroxyumgebung. Die Strukturen von terminalem (Al-OH) und verbrückendem Aluminol (Al-O(H)-Al) stammen aus Böhmit. Das  $^{17}\text{O}$ -Massezentrum und der durchschnittliche OH-Abstand sind in Rot bzw. Blau angegeben. b) Strukturvorschlag für die saure Brønsted-Silanolgruppe (Al-O(H)-Si) im kürzlich untersuchten Siliciumdioxid-Aluminiumoxid.<sup>[14]</sup>

Al-OH/Al-O(H)-Al-Sauerstoffatome enthält, werden engere Linien detektiert. Breitere  $^{17}\text{O}$ -NMR-Linien werden für 40 %  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet. Dieses Material enthält wahrscheinlich verbrückende Hydroxygruppen, einschließlich des Brønsted-Säurezentrums Si-O(H)-Al (Abbildung 3b). Letzteres verschwindet nach Deprotonierung mit Pyridin.

Aufbauend auf diese  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopietechnik erweiterten die Autoren ihre Studien um die Sondierung des durch die starke  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$ -Dipolkopplung  $R_{\text{OH}}$  oszillierenden  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signals durch PDLF-Spektroskopie (abgekürzt für „proton-detected local field“). Hierfür nutzten sie die neueste Entwicklung bei symmetriebasierten, wiedereinkoppelnden NMR-Pulssequenzen,<sup>[13]</sup> und durch FT der dipolaren Modulation erhielten sie ein einfaches Duplett, mit dem sie  $R_{\text{OH}}$  exakt messen konnten (Abbildung 2b). Dieses Konzept ist gar nicht so unähnlich dem in der hochauflösenden Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie zur Messung der skalaren Kopplungskonstante  $J$ . Bei den festen Säuren ermöglicht die Technik, durchschnittliche OH-Abstände von mehreren Hydroxygruppen rasch und mit Subpikometergenauigkeit zu messen.

Die schnelle Quantifizierung der OH-Bindungslängen gestattet den Vergleich von mesoporösem Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. Die Messung ergab große Unterschiede, wie man bereits aufgrund der großen Differenz in den Säure-Base-Eigenschaften und der Dissoziationsfähigkeit der Protonen bei diesen Materialien vermuten konnte. Zum Beispiel wurde entdeckt, dass – in Übereinstimmung mit der Brønsted-Säurestärke dieser Phase – die Si-OH-Silanolgruppen auf Siliciumdioxid einen ähnlichen OH-Abstand haben wie saures  $\text{CaH}_2\text{PO}_4$  ( $1.022 \pm 0.006 \text{ \AA}$  bzw.  $1.025 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ). Kürzere Bindungen wurden dagegen für die Hydroxygruppen bei 40 %  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1.006 \pm 0.009 \text{ \AA}$ ) und 5 %  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0.992 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ) beobachtet, wobei im letzteren Fall Aluminolgruppen vorherrschen, was mit der starken Lewis-Basizität dieser Zentren übereinstimmt. Da man wegen der nicht vorhandenen Auflösung der Zentren nur die durchschnittliche OH-Bindungslänge bestimmen kann, ist es nicht möglich, den vermutlich großen OH-Abstand im Brønsted-Säurezentrum Si-O(H)-Al zu messen (Abbildung 3b). Mit diesen Daten und dem bekannten pH-Wert am „zero point of charge“ bestätigten die Autoren jedoch, dass zwischen der Protonenlabilität und der OH-Bindungslänge eine inverse Korrelation vorliegt.

Zusammengefasst illustriert die Arbeit von Pruski et al.<sup>[9]</sup> die großen Vorteile, die eine DNP-signalverstärkten Festkörper-NMR-Spektroskopie (zusammen mit weiteren Strategien der Datenakquise) für die heterogene Katalyse bietet. Indem man über den anderweitig meist unsichtbaren  $^{17}\text{O}$ -Spin – ohne zusätzliche Isotopenmarkierung – Strukturmerkmale

detailliert auf atomarer Ebene messen kann, wird eine direkte Beobachtung der Brønsted-Säurezentren und somit ein Einblick in die Säurestärke von verschiedenen amorphen festen Säuren möglich.

### Danksagung

Ich danke den Engineering and Physical Sciences Research Councils (EPSRC) für finanzielle Unterstützung (EP/M00869X/1).

### Interessenskonflikt

Der Autor deklariert keinen Interessenskonflikt.

- [1] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559–614.
- [2] L. Peng, Y. Liu, N. Kim, J. E. Readman, C. P. Grey, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 216–219.
- [3] S. E. Ashbrook, M. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 718–735.
- [4] Q. Zhe Ni, E. Daviso, T. V. Can, E. Markhasin, S. K. Jawla, T. M. Swager, R. J. Temkin, J. Herzfeld, R. G. Griffin, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1933–1941.
- [5] A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli, A. Lesage, C. Copéret, L. Emsley, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1942–1951.
- [6] A. Lesage, M. Lelli, D. Gajan, M. A. Caporini, V. Vitzthum, P. Miéville, J. Alauzun, A. Roussey, C. Thieuleux, A. Mehdi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15459–15461.
- [7] F. Blanc, L. Sperrin, D. A. Jefferson, S. Pawsey, M. Rosay, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2975–2978.
- [8] F. A. Perras, T. Kobayashi, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8336–8339.
- [9] F. A. Perras, Z. Wang, P. Naik, I. I. Slowing, M. Pruski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201704032>; *Angew. Chem.* **2017**, DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201704032>.
- [10] X. Zhao, W. Hoffbauer, J. Schmedt auf der Günne, M. H. Levitt, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *26*, 57–64.
- [11] D. Lee, S. Hediger, G. De Paëpe, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2015**, *66–67*, 6–20.
- [12] S. V. Dvinskikh, H. Zimmermann, A. Maliniak, D. Sandström, *J. Magn. Reson.* **2004**, *168*, 194–201.
- [13] M. H. Levitt in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **2002**.
- [14] M. Valla, A. J. Rossini, M. Caillot, C. Chizallet, P. Raybaud, M. Digne, A. Chaumonnot, A. Lesage, L. Emsley, J. A. van Bokhoven, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10710–10719.

Manuskript erhalten: 11. Juni 2017

Endgültige Fassung online: ■■ ■■■ ■■■■

## Highlights

### NMR-Spektroskopie

F. Blanc\* 

<sup>17</sup>O-NMR-Spektroskopie mit  
Kernpolaritätsverstärkung zur  
Bestimmung der Säurestärke



**Beobachtung von Brønsted-Säurezentren:** Durch Verstärkung der Festkörper-Kernresonanz (NMR)-Signale von <sup>17</sup>O durch dynamische Kernpolarisation (DNP) gelang es Pruski et al., den Abstand zwischen Sauerstoffatom und Proton in Hydroxygruppen von Brønsted-Säurezentren mit Subpikometergenauigkeit zu messen. Dies gibt Einblicke in die Brønsted-Azidität von vielen sauren Festkörperkatalysatoren.