

## Strukturaufklärung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21778–21783

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202107032

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202107032

**Untersuchung von Dynamik, Struktur und Magnetismus von schaltbaren Metall-organischen Gerüstverbindungen mittels <sup>1</sup>H-detektierter MAS-NMR-Spektroskopie**

Jan Blahut, Arthur L. Lejeune, Sebastian Ehrling, Irena Senkowska, Stefan Kaskel, Florian M. Wisser\* und Guido Pintacuda\*

**Abstract:** Wir präsentieren neue Werkzeuge für die schnelle Charakterisierung pulverförmiger Proben paramagnetischer MOFs in natürlicher Häufigkeit mittels <sup>1</sup>H-detektierter Festkörper-NMR-Spektroskopie. Sehr schnelle MAS-Raten bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen sowie eine Auswahl maßgeschneiderter Pulssequenzen werden genutzt, um die Beschränkungen hinsichtlich Empfindlichkeit und Auflösung zu beheben, von denen die Charakterisierung neuer MOFs oft begleitet ist. Wir demonstrieren diesen Ansatz an DUT-8(Ni), einem MOF mit Ni<sup>2+</sup>-Schaufelrad-Einheiten, das in zwei deutlich unterschiedlichen Strukturen existiert. Gut aufgelöste <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanzen der organischen Linker werden mit nur 1–2 mg Probe in natürlicher Häufigkeit binnen weniger Stunden erhalten, zugeordnet, und genutzt, um schnell Informationen über die Struktur und die lokale interne Dynamik der Verbindungen zu erlangen und um die elektronischen Eigenschaften des Metalls in einem weiten Temperaturbereich aufzuklären.

Kristalline poröse Koordinationspolymere oder Metall-organische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) sind eine vielseitige Materialklasse, deren Eigenschaften durch Kombination verschiedener Metallzentren mit einer unerschöpflichen Auswahl von organischen Liganden genau eingestellt werden können.<sup>[1–4]</sup> Die Möglichkeit, Porengröße und -form gezielt zu variieren, sowie ihre einfache Funktionalisierung machen MOFs für sorptionsbasierte Anwendungen interessant. Ausgehend von der wegweisenden

Arbeit von Kitagawa<sup>[5]</sup> wurde eine große Klasse von MOFs flexibler Architektur, die abhängig von der Anwesenheit von Gastmolekülen strukturelle Änderungen eingehen können, entwickelt.<sup>[6]</sup> Diese Strukturübergänge beeinflussen wiederum die optischen und magnetischen Eigenschaften der Materialien, was neue Perspektiven für die Verwendung dieser MOFs in der Katalyse,<sup>[7]</sup> Gastrennung<sup>[8–10]</sup> oder Sensorik öffnet.<sup>[11–13]</sup>



Die Charakterisierung von MOFs auf atomarer Ebene macht es möglich, die makroskopischen Eigenschaften dieser Materialien mit ihrer mikroskopischen Struktur und Dynamik zu erklären und zu kontrollieren.<sup>[14–17]</sup> Durch die Schwierigkeiten, die mit der Züchtung von Einkristallen und ihrer Handhabung während der GastmoleküladSORPTION verbunden sind, ist die Nutzung von Beugungsmethoden in diesem Bereich stark eingeschränkt.<sup>[18]</sup> Festkörper-NMR-Spektroskopie ist eine mächtige Alternative, um lokale Strukturen um die Metallzentren, die Konfiguration und Dynamik von organischen Liganden und die Umgebung von Gastmolekülen zu bestimmen.<sup>[19–28]</sup> Trotz des enormen technologischen und methodischen Fortschritts dieser Methode in den letzten Jahren benötigt die Festkörper-NMR-Spektroskopie jedoch immer noch große Probenmengen, viel Zeit für Messungen und Datenauswertung und oft komplexe Isotopenmarkierung.


Der einfachste Schritt, um diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist die direkte Detektion von <sup>1</sup>H-Signalen aufgrund des hohen gyromagnetischen Verhältnisses von <sup>1</sup>H Spins,

[\*] Dr. J. Blahut, A. L. Lejeune, Dr. G. Pintacuda  
Centre de Résonance Magnétique Nucléaire à Très Hauts Champs  
(UMR 5082 CNRS, ENS Lyon, UCBL)  
Université de Lyon  
69100 Villeurbanne (Frankreich)  
E-Mail: guido.pintacuda@ens-lyon.fr  
Dr. J. Blahut  
NMR Laboratory, Faculty of Science  
Charles University  
Hlavova 8, 12842 Prag (Tschechische Republik)  
A. L. Lejeune  
IFP Energies Nouvelles  
69360 Solaize (Frankreich)  
Dr. S. Ehrling, Dr. I. Senkowska, Prof. Dr. S. Kaskel  
Professur für Anorganische Chemie I  
Technische Universität Dresden  
01069 Dresden (Deutschland)

Dr. F. M. Wisser  
IRCELYON (UMR 5256 CNRS, UCBL), Université de Lyon  
69100 Villeurbanne (Frankreich)  
und  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: florian.wisser@chemie.uni-regensburg.de

Dr. S. Ehrling  
Derzeitige Adresse: 3P Instruments GmbH & Co. KG  
Rudolf-Diesel-Straße 12, 85235 Odelzhausen (Deutschland)

 Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
 <https://doi.org/10.1002/ange.202107032> zu finden.

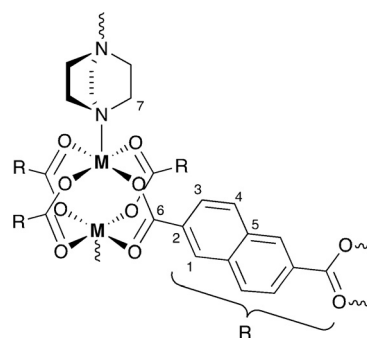
 © 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

ihrer hohen natürlichen Häufigkeit und ihrer allgegenwärtigen Präsenz in den organischen Komponenten von MOFs. In Festkörpern bilden  $^1\text{H}$ -Spins jedoch ein dichtes Netzwerk von starken dipolaren Kopplungen aus, die die  $^1\text{H}$ -Resonanzen verbreitern und ihre konstruktive Nutzung verhindern.<sup>[29]</sup> Die direkte Messung von  $^1\text{H}$ -Resonanzen in MOFs war Gegenstand bemerkenswerter Machbarkeitsstudien,<sup>[30–34]</sup> jedoch war die Auflösung der Spektren nicht ausreichend, um die vollständige Identifizierung einzelner  $^1\text{H}$ -Zentren zu ermöglichen. Dieses Problem wird durch schnelle Probenrotation im magischen Winkel (magic-angle spinning, MAS) und bei hohen Magnetfeldern behoben, indem Netzwerke von dipolaren Kopplungen in Protonen abgeschwächt und die Signale besser aufgelöst werden.<sup>[35,36]</sup> Die MAS-Raten, die mit kommerziell erhältlichen NMR-Probenköpfen erreicht werden können, sind jedoch für vollständig aufgelöste  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von MOFs nicht ausreichend. Die einzigen NMR-Strukturuntersuchungen, die einzelne Resonanzen auflösen, basieren auf Verdünnung von  $^1\text{H}$ -Spins durch  $^2\text{H}$ , was diesen Ansatz besonders komplex und kostspielig macht.<sup>[37]</sup>

MAS-NMR an MOFs mit offenschaligen Metallzentren bringen zusätzliche Herausforderungen mit sich.<sup>[38–42]</sup> In diesen Materialien verursachen die Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen NMR-aktiven Kernen und ungepaarten Elektronen der paramagnetischen Metallzentren Probleme bei der Spektrenaufnahme und -interpretation.<sup>[43]</sup> Gleichzeitig enthalten diese Wechselwirkungen jedoch wichtige Informationen über die Geometrie und die elektronische Struktur der Metallumgebung. Hier sind schnelle MAS-Raten wiederum ein essentieller Faktor für die Detektion von Kernen in räumlicher Nähe zum Metallzentrum.<sup>[44,45]</sup> Da einige paramagnetische Effekte stärker auf  $^1\text{H}$ -Kerne mit hohem gyromagnetischem Verhältnis  $\gamma$  wirken, wurden bisherige MAS-NMR-Untersuchungen von paramagnetischen MOFs vor allem an Kernen mit niedrigerem gyromagnetischem Verhältnis  $\gamma$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$  usw.) durchgeführt. Diese kommen jedoch nur in geringer natürlicher Häufigkeit und mit begrenzten Möglichkeiten zur Isotopenmarkierung vor.

Wir zeigen hier, wie mithilfe von sehr schnellen MAS-Raten (60 kHz) und einer Auswahl von maßgeschneiderten Radiofrequenz-Pulssequenzen<sup>[46–49]</sup> paramagnetische Effekte vorteilhaft für die schnelle Charakterisierung pulverförmiger Proben offenschaliger MOFs in natürlicher Isotopenhäufigkeit mittels  $^1\text{H}$ -detektierter Festkörper-NMR-Spektroskopie eingesetzt werden können. Dies beinhaltet die Detektion und Zuordnung von aufgelösten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der organischen Linker mithilfe von 2D- $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - und 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationen, die Analyse von Struktur und lokaler interner Dynamik sowie die Aufklärung der elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums über einen weiten Temperaturbereich (100 bis 305 K).

Wir demonstrieren diese Methodik beispielhaft an einem Prototyp unter den schaltbaren MOFs mit Schicht-Säulen-Strukturen, DUT-8(M) (DUT = Dresden University of Technology).<sup>[50]</sup> Diese bestehen aus  $(\text{M}^{2+})_2$ -Schaufelradeinheiten mit einer großen Variabilität des Metallzentrums, die mit 2,6-Naphthalindicarboxylat (NDC) zu zweidimensionalen Schichten verbunden sind und durch 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)-Einheiten als Säulen zwischen den

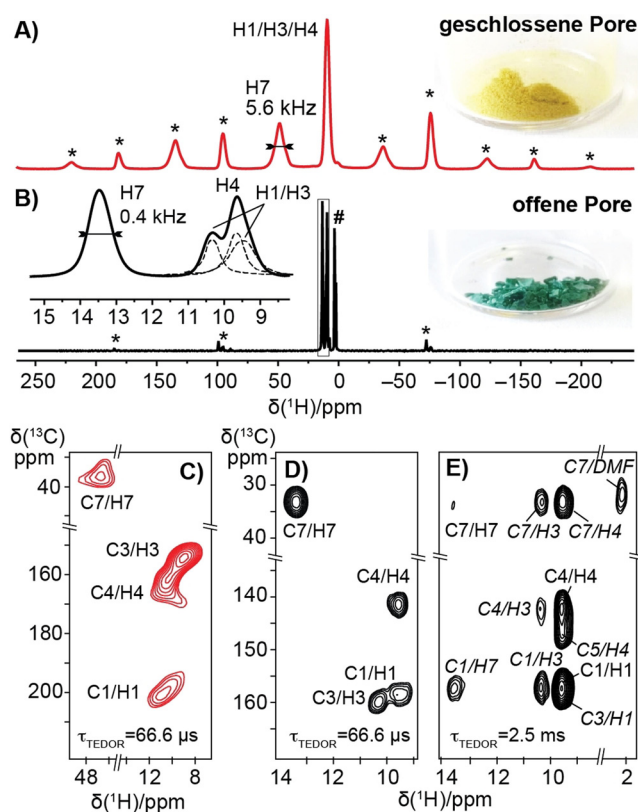


**Schema 1.** Strukturausschnitt von DUT-8(M) mit der im Text verwendeten Nummerierung der Kohlenstoffatome.

Schichten verbrückt werden (Schema 1). Wir konzentrieren uns hier auf die DUT-8(Ni) Verbindung, die  $(\text{Ni}^{2+})_2$ -Schaufelradeinheiten als Cluster beinhaltet. DUT-8(Ni) zeigt eine strukturelle Änderung zwischen der offenporigen (**op**) und der geschlossenporigen (closed-pore, **cp**) Struktur während der Gastmoleküladsorption und -desorption. Die reversible, gastabhängige Strukturänderung ist mit einer deutlichen Reorientierung der DABCO-Säulen relativ zur Schaufelradenebene verbunden: Der Ni-Ni-N-Winkel ändert sich von  $178^\circ$  zu  $154^\circ$ , wobei der Ni...Ni-Abstand sich nur geringfügig ändert. Die quadratisch-pyramidale Koordination des Nickels wird stark deformiert, was eine sehr starke Volumenverringerung der Elementarzelle um 60% mit sich bringt.<sup>[50,51]</sup>

Abbildung 1 A,B zeigt 1D- $^1\text{H}$ -Spin-Echo-Spektren von **cp**- und **op**-DUT-8(Ni)-Pulvern, aufgenommen an einem 700-MHz-NMR-Spektrometer bei 60-kHz-MAS. Diese Spektren zeigen die Herausforderungen von  $^1\text{H}$ -Detektion und paramagnetischer NMR-Spektroskopie in diesen Gerüstverbindungen. Durch kombinierte Effekte von homonuklearen Wechselwirkungen zwischen Protonen und Hyperfein-Kopplungen mit ungepaarten Elektronen der Metallzentren enthalten diese Spektren stark überlappende zentrale Linien und ein ausgeprägtes Muster von Rotationsseitenbanden. Die unterschiedlichen paramagnetischen Effekte ermöglichen dennoch, die Strukturänderungen zwischen den beiden Formen anhand der deutlich unterschiedlichen Signaturen zu verfolgen. Beide Spektren sind durch nicht oder teilweise aufgelöste Resonanzen der NDC-Liganden (ca. 9.5 ppm, H1/H3/H4) und ein tieffeldverschobenes Signal der  $^1\text{H}$ -Kerne der DABCO-Säule (H7) charakterisiert. Das letztere zeigt sich bei 13.5 ppm in der **op**-Form und bei 48.8 ppm in der **cp**-Form, was direkt die deutlich unterschiedlichen paramagnetischen Beiträge und damit die unterschiedlichen elektronischen Strukturen und Spindichteverteilungen in den zwei Proben zeigt.

Longitudinale und transversale  $^1\text{H}$ -Relaxationsraten sind in beiden Spektren ähnlich stark erhöht, aber die Linienbreiten zeigen einen Unterschied um einen Faktor 10 in den zwei Proben (440 bzw. 5600 Hz für DABCO-Protonen (H7) in der **op**- und **cp**-Form, vgl. Tabelle S1). Dieser Effekt ist ein deutliches Zeichen für eine starke homogene Linienverbreiterung im letzteren Spektrum, kompatibel mit einer weniger geordneten Struktur mit häufigen Unregelmäßigkeiten, angedeutet durch Röntgenbeugungsuntersuchungen.<sup>[51]</sup> Die



**Abbildung 1.**  $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR-Spektren von A) **cp**- und B) **op**-DUT-8(Ni), die Entfaltung der Spektralregion des NDC-Linkers ist im Einschub gezeigt. Spektren wurden mit einem Rotor-synchronisierten Spin-Echo-Experiment bei 60-kHz-MAS (700 MHz, 325 K) aufgenommen. Rotationsseitenbanden und Lösemittelsignale sind mit Stern (\*) bzw. Kreuz (#) markiert. Die Linienbreite der H7-Resonanz entspricht der Halbwertsbreite. Die Zuordnung der Resonanzen ist in Schema 1 gegeben. C–E)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-TEDOR-Spektren von **cp**- (C, rot) und **op**-DUT-8(Ni) (D,E, schwarz), aufgenommen mit kurzen (66.6  $\mu\text{s}$ , C und D) und langen (2.5 ms, E) Wiedereinkopplungszeiten  $\tau_{\text{TEDOR}}$ . In (E) sind Korrelationen mit langer Reichweite kursiv gedruckt.

deutlich unterschiedlichen Anisotropien der chemischen Verschiebungen (etwa zweimal höher in der **cp**-Form) zeigen die sehr unterschiedliche magnetische Suszeptibilität der beiden Proben, übereinstimmend mit einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen benachbarten  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in der **op**-Struktur (siehe unten).

Eine eindeutige Identifizierung aller individuellen isotropen  $^1\text{H}$ -Resonanzen kann durch Erweiterung der  $^1\text{H}$ -Spin-Echo-Spektren zu 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationspektren erreicht werden. Während in diamagnetischen Proben der Polarisationstransfer von Protonen zu benachbarten Heterokernen routinemäßig mittels Kreuzpolarisation durchgeführt wird, erlauben gepulste Techniken wie Transferred Echo Double Resonance recoupling (TEDOR)<sup>[52]</sup> einen effizienteren Magnetisierungsübertrag für Kerne, die starken paramagnetischen Verschiebungen und schneller, paramagnetisch induzierter Relaxation ausgesetzt sind.<sup>[45]</sup>

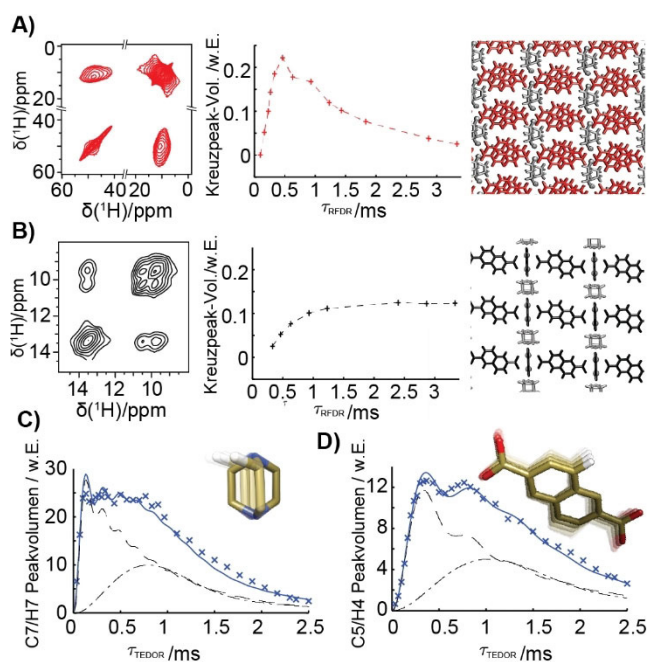
TEDOR nutzt Rotor-synchronisierte  $\pi$ -Pulse, um während eines Intervalls  $\tau_{\text{TEDOR}}$  die  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -dipolaren Kopplungen wieder einzukoppeln, die sonst durch die MAS-Rotation ausgemittelt werden, und wird normalerweise als  $^{13}\text{C}$ -detek-

tiertes Experiment bei mittleren MAS-Raten um die 30 kHz aufgenommen. Dank der verbesserten Auflösung und der kürzeren Wiedereinkopplungszeiten bei 60-kHz-MAS konnten wir hier eine  $^1\text{H}$ -detektierte Variante (Heteronuclear Single-Quantum Correlation mittels TEDOR oder HSQC-TEDOR, Abbildung S1) realisieren. Dieses Pulsschema wurde kürzlich für die Charakterisierung der Koordinations-sphäre von paramagnetischen Metallenzymen vorgeschlagen<sup>[49]</sup> und bietet bei einem fünffach reduzierten Probenvolumen eine vergleichbare Empfindlichkeit zu  $^{13}\text{C}$ -detektierten Spektren, die bei langsameren MAS-Raten aufgenommen wurden.

Die einheitlich kurzen  $T_1$ -Relaxationszeiten und der fehlende Bedarf für Hochleistungs-RF-Einstrahlung ( $^1\text{H}$ -Entkopplung) während des Experiments<sup>[44]</sup> machen hier sehr kurze Wiederholzeiten zwischen den Scans (5 ms) möglich. Kombiniert mit der hohen Empfindlichkeit der  $^1\text{H}$ -Detektion ermöglicht dies die Aufnahme eines 2D-Korrelationspektrums in 30 min mit 1–2 mg Probe bei natürlicher Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$ -Kernen. Abhängig von der verwendeten  $\tau_{\text{TEDOR}}$ -Wiedereinkopplungszeit können  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationen entweder über kurze Entfernungen durch eine einzelne Bindung (Abbildung 1 C,D) oder über längere Entfernungen aufgenommen werden, einschließlich Korrelationen zwischen  $^1\text{H}$ -Atomen und quartären C-Atomen (Abbildung 1 E). Die TEDOR-Spektren erlauben die Auflösung und Zuordnung der individuellen Resonanzen aller  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne in der Probe.

Wie in Abbildung 2 gezeigt, ist die empfindliche Detektion von aufgelösten  $^1\text{H}$ -Resonanzen ein mächtiger Ansatz für die Charakterisierung der Gerüstarchitektur und der lokalen Dynamik mit atomarer Auflösung. Abbildung 2 A,B zeigt ein Beispiel eines 2D- $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationspektrums, aufgenommen mittels Radio-Frequency-Driven Recoupling (RFDR),<sup>[54]</sup> sowie die Aufbaukurve der Kreuzpeaks zwischen NDC- und DABCO-Liganden. Dieses Experiment ist analog zum  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Experiment in der Lösungs-NMR-Spektroskopie, in dem das Volumen der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kreuzpeaks abhängig von der Mischzeit eine Funktion der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Abstände darstellt. Der anfänglich schnelle Anstieg im Fall der **cp**-Geometrie bedeutet kürzere Distanzen zwischen  $^1\text{H}$ -Kernen von NDC- und DABCO-Liganden (2.1 Å bzw. 2.6 Å für die **cp**- und die **op**-Form) und spiegelt so die kompaktere Architektur im Vergleich zur **op**-Probe wider.

Parallel dazu ist die Intensität der Kreuzpeaks in den TEDOR-Korrelationspektren ausgesprochen empfindlich für lokale Dynamik und ergibt so ein Bild, das unabhängig ist von statischer Verzerrung und Fehlordnung, was mit Röntgenbeugung nur schwer zugänglich ist. Wenn die Länge des Wiedereinkopplungsintervalls  $\tau_{\text{TEDOR}}$  schrittweise erhöht wird, erfährt die Intensität jedes Korrelationssignals eine Modulation, deren Frequenz proportional zu der effektiven  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante ist. Diese Konstante kann durch Anpassung der oszillierenden Signalaufbaukurve extrahiert werden. Der Ordnungsparameter  $S_{\text{ord}}$  wird als Verhältnis zwischen den experimentell erhaltenen effektiven Kopplungskonstanten und den aus den H- und C-Abständen der Kristallstruktur (DFT-optimierten Protonenpositionen) berechneten Kopplungskonstanten bestimmt.



**Abbildung 2.** A,B)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -RFDR-Korrelationsspektren für **cp**- (rot) und **op**-DUT-8(Ni) (schwarz) mit  $\tau_{\text{RFDR}} = 0.3$  ms sowie  $\text{H}_{\text{DABCO}} \rightarrow \text{H}_{\text{NDC}}$ -Aufbaukurven. Die Akkumulation von Puls-Imperfektionen (ausgeprägter im breiteren Spektrum der **cp**-Probe) ist verantwortlich für den Abfall der beobachteten Aufbaukurve der **cp**-Probe bei  $\tau_{\text{RFDR}} > 0.5$  ms. C,D)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -TEDOR-Aufbaukurven ( $\times$ ) der heteronuklearen H7-C7- (C) und H4-C5-Korrelationen (D) im **op**-DUT-8(Ni). Messwertanpassungen (durchgezogene Linie) wurden mit einem analytischen Modell, basierend auf Relaxations-trunkierten Besselfunktionen (schwarze Linien) erhalten<sup>[53]</sup> (Details siehe SI).

Abbildung 2C,D zeigt die experimentellen Aufbaukurven in der **op**-Form für die  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelation innerhalb des NDC-Liganden (H4-C5) und innerhalb der DABCO-Einheit (H7-C7). Man beachte, dass durch die Symmetrie der beiden organischen Gruppen jede Korrelation eine starke (kurze  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Entfernung) und eine schwache (lange  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Entfernung)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung enthält (siehe SI). Durch Anpassung dieser Kurven konnten Ordnungsparameter  $S_{\text{ord}}$  von 0.7 und 0.25 erhalten werden. Der erste Wert entspricht einer stark eingeschränkten Bewegung des starren NDC-Liganden,<sup>[55,56]</sup> während der letztere Wert eine schnelle interne Dynamik anzeigt, die von der schnellen Rotation des DABCO-Linkers um seine N-N-Achse hervorgerufen wird. Dies steht im Einklang mit vorherigen Infrarot-spektroskopischen Ergebnissen sowie mit  $^2\text{H}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und  $^1\text{H}$ - $T_1$ -Relaxationsuntersuchungen an analogen diamagnetischen Materialien.<sup>[57,58]</sup> Diese Beschreibung der Ligandendynamik ist essentiell für ein Verständnis der Steuerbarkeit von Gastadsorptionseigenschaften.<sup>[14,15,56,59]</sup> Die unterschiedliche Beweglichkeit der NDC- und der DABCO-Liganden scheint unabhängig vom Metallzentrum zu sein, wie vergleichbare Messungen am analogen DUT-8(Cu) zeigen (siehe Abschnitt 9 in der SI).

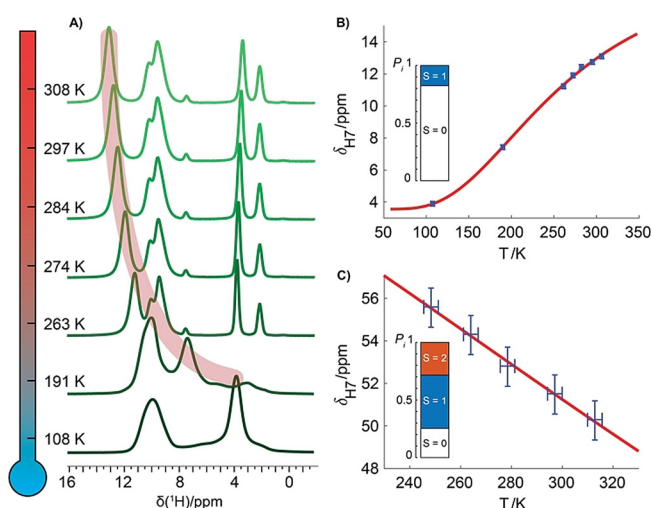
Die bereits erwähnte Reorientierung der DABCO-Liganden und der Carboxylatgruppen während des Schließens bzw. des Öffnens der Poren führt sowohl zur globalen Änderung der Porenstruktur der Gerüstverbindung als auch zur

lokalen Deformation der Koordinationsgeometrie und letztendlich zu der Änderung der elektronischen Feinstruktur der Schaufelrereinheit. Im Folgenden werden wir den Zusammenhang zwischen den lokalen und globalen Änderungen, der trotz großer Anstrengungen durch Standardcharakterisierungsmethoden bisher nicht zugänglich war, beleuchten. Die Möglichkeit, aufgelöste paramagnetisch verschobene  $^1\text{H}$ -Signale zu detektieren, erlaubt auch, die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zu messen, ein direkter Indikator für die feineren Details der elektronischen Struktur der Metallionen.

Die noch sehr neue Entwicklung von NMR-Probenköpfen für schnelle MAS-Raten bei tiefen Temperaturen<sup>[60-62]</sup> erlaubt es, die hier gezeigten Empfindlichkeitsvorteile auch auf einen breiteren Temperaturbereich zwischen 100 und 305 K auszuweiten. So kann MAS-NMR verwendet werden, um die Temperaturabhängigkeit der nun gut aufgelösten  $^1\text{H}$ -Signale zu beobachten, um so einen mikroskopischen Einblick in die magnetischen Eigenschaften des Systems zu erhalten.

Magnetometrische Messungen und berechnete Modelle zeigten eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den  $\text{Ni}^{II}$ -Zentren in der **cp**-Form, die zu einer thermisch angeregten Mischung des diamagnetischen Grundzustands ( $S = |S_1 - S_2| = 0$ ) mit tiefliegenden, paramagnetisch angeregten Zuständen ( $S = 1, 2$ ) führt.<sup>[51,63]</sup> Wie oben erwähnt spiegelt sich diese Konfiguration in der kleineren Anisotropie der chemischen Verschiebung des  $^1\text{H}$ -Spektrums und der nur mäßig großen paramagnetischen Verschiebung der DABCO-Protonen wider. Damit übereinstimmend beobachten wir grundsätzliche unterschiedliche Signale der DABCO- $^1\text{H}$ -NMR im Temperaturverhalten in den zwei Proben (Abbildung 3). Während in der **cp**-Form die paramagnetische Verschiebung mit steigender Temperatur sinkt, in Übereinstimmung mit dem Curie-Gesetz, zeigt die **op**-Form ein gegensätzliches „Anti-Curie“-Temperaturverhalten. Der weite experimentell zugängliche Temperaturbereich ermöglicht hier eine quantitative Analyse der Daten mit einem einfachen Heisenberg-Modell (siehe SI) und die Extraktion der Heisenbergschen Kopplungskonstante  $J$  des Ni...Ni-Ionenpaars und der Hyperfein-Kopplungskonstante zwischen Ni und DABCO-Protonen  $A_M$ .<sup>[64,65]</sup> Die angepasste temperaturabhängige Kurve zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (RMSD = 0.034 und 0.036 ppm für die **cp**- und die **op**-Form) trotz einiger Vereinfachungen im Modell, die insbesondere die Beiträge von Pseudokontaktverschiebungen sowie von Hyperfeineffekten weiter entfernter Metallzentren vernachlässigen.

Der erhaltene Wert der Ni...Ni-Heisenberg-Kopplung für die **op**-Struktur ( $J_{\text{op}} = -266(13) \text{ cm}^{-1}$ ) ist deutlich höher als die thermische Energie im untersuchten Temperaturbereich und erklärt die fast ausschließlich diamagnetische Verschiebung (3.85 ppm) bei tiefen Temperaturen.  $J_{\text{op}}$  stimmt gut mit dem Wert aus magnetometrischen Messungen ( $-242 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[51]</sup> überein und passt zu dem Wert von Seifert und Mitarbeitern für ein periodisches Kristallmodell ( $-277 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[63]</sup> Dies unterstreicht die hohe Kristallinität der **op**-Form. Im Gegensatz zu magnetometrischen Messungen<sup>[51]</sup> gibt die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen auch Zugang



**Abbildung 3.** Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des H7 in A, B) **op**- und C) **cp**-DUT-8(Ni). A)  $^1\text{H}$ -Spektren (40 kHz MAS) des **op**-DUT-8(Ni). B, C) Mit einem Heisenbergmodell (rote Linie) angepasste Peakpositionen (blau, inklusive Fehlerbalken). Die Säulendiagramme stellen die Boltzmann-Population der Elektronenspiniveaus bei 300 K für die aus der Anpassung in (B) bzw. (C) erhaltenen Heisenbergschen Kopplungskonstanten  $J_{\text{NiNi}} = -266$  bzw.  $-52 \text{ cm}^{-1}$  dar.

zur Heisenberg-Kopplungskonstante der **cp**-Form. Hier zeigt die Anpassung des Modells an die experimentellen Werte eine schwächere Heisenberg-Kopplung ( $J_{\text{cp}} = -52(34) \text{ cm}^{-1}$ ), übereinstimmend mit den größeren Ni··Ni-Abständen (**op** 2.653(5) Å und **cp** 2.735(9) Å)<sup>[51]</sup> und mit einer stärker lokalisierten Dichte ungepaarter Elektronen ( $A_{\text{M}} = 1.4(2)$  und 1.0(4) für die **op**- und die **cp**-Form). Interessanterweise ist der experimentelle Wert  $|J_{\text{cp}}|$  deutlich geringer als der für ein kristallines System berechnete ( $-108 \text{ cm}^{-1}$ ), passt aber gut zu dem Wert eines trunkierten molekularen Modells eines Ni··Ni-Dimers ( $-59 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[63]</sup> Dieses Ergebnis legt die Anwesenheit von Defekten (vor allem das Fehlen von DABCO-Einheiten) in der **cp**-Form nahe. Die Ergebnisse zeigen, wie  $^1\text{H}$ -detektierte MAS-NMR-Spektroskopie gleichzeitig den Bindungscharakter und den magnetischen (Super-)Austausch am Metallzentrum in schaltbaren MOFs aufklären kann, wesentliche Aspekte, um die Phasenänderung sowohl auf mikroskopischer als auch auf makroskopischer Ebene zu verstehen.

Zusammenfassend haben wir einen wichtigen Fortschritt in der Analyse von paramagnetischen MOFs demonstriert, möglich gemacht durch hohe MAS-Raten und sorgfältig angepasste Pulssequenzen. Dies ermöglicht die Zuordnung aller Protonen- und Kohlenstoffresonanzen in paramagnetischem DUT-8(Ni), die Bestimmung der lokalen Dynamik der organischen Einheiten in der Nähe des Metallzentrums und die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Nickellionen. Zum ersten Mal wurde die Heisenbergkopplung der geschlossenporigen Form experimentell bestimmt und gibt so neue Einblicke in das Schaltverhalten des MOF und die Deformation der Knoten. Die oben beschriebenen Experimente stellen einen wichtigen Zusatz zum bisher existierenden Repertoire der Festkörper-NMR-Spektroskopie dar, vor

allem in Hinblick auf die Reduktion der benötigten Probenmenge (oft ein Engpass in der Charakterisierung neuer Materialien) und der Messzeit, bei gleichzeitig höherem Informationsgehalt der Messungen.

Mit paramagnetischer Festkörper-NMR-Spektroskopie können hier strukturelle und elektronische Informationen gleichzeitig unter denselben experimentellen Bedingungen und an der gleichen Probe erhalten werden, was den Einfluss der Probenpräparation auf die gemessenen Eigenschaften und das Risiko der Probenzersetzung minimiert. Durch ihren großen Empfindlichkeitsgewinn zeigt diese Methodik auch einen Weg für die Aufklärung der Struktur von Gastmolekülen und ihrer Wechselwirkungen mit Metallknoten und Defekten auf. Auch Änderungen der MOF-Struktur in situ, d. h. während der Adsorption von Gastmolekülen,<sup>[27]</sup> werden so in Zukunft möglich gemacht. Die gleichzeitige Zugänglichkeit dieser Informationen ist von größter Bedeutung für das Verständnis von Katalyse oder Adsorptionsprozessen in MOFs. Dies erlaubt damit auch perspektivisch eine gezielte Anpassung der während der Katalyse oder Adsorption auftretenden Änderung der Materialeigenschaften.

Die hier gezeigten Methoden sind nicht auf MOFs beschränkt, sondern können auch für die Charakterisierung anderer moderner Materialien mit paramagnetischen Zentren angewendet werden, wie etwa Silikatmaterialien oder poröse organische Polymere.<sup>[66–68]</sup> Sie zeigen eine Vielfalt neuer Möglichkeiten für eine atomare Beschreibung von Materialeigenschaften auf. Wir erwarten, dass paramagnetische Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Brücke schlägt zwischen Techniken mit niedriger Auflösung für Eigenschaften des Volumenmaterials (wie etwa Magnetometrie, Gasadsorption oder Kalorimetrie) und Techniken für die Untersuchung der periodischen Struktur der Materialien (PXRD, Elektronen- und Neutronendiffraktion).

### Danksagung

Diese Arbeit wurde vom European Research Council (ERC-2015-CoG GA 648974) sowie vom CNRS (IR-RMN FR3050) unterstützt. F.M.W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Stipendien (WI 4721/1-1 & WI 4721/3-1) und dem CNRS für die Exzellenzförderung Momentum 2018. S.E., I.S. und S.K. danken der DFG für die finanzielle Unterstützung (FOR 2433 MOF Switches, Project No. 279409724). Die Autoren danken Ladislav Benda für fruchtbare Diskussionen zu TEDOR-Aufbaukurven. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** DUT-8(Ni) · Metall-organische Gerüste · paramagnetische NMR · Protonendetektion · schnelle MAS-Rotation

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430.
- [2] A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8468–8535.
- [3] Ü. Kökçam-Demir, A. Goldman, L. Esrafilı, M. Gharib, A. Morsali, O. Weingart, C. Janiak, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2751–2798.
- [4] S. L. Griffin, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *414*, 213295.
- [5] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- [6] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380.
- [7] S. Yuan, L. Zou, H. Li, Y.-P. Chen, J. Qin, Q. Zhang, W. Lu, M. B. Hall, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10776–10780; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10934–10938.
- [8] E. J. Carrington, C. A. McAnally, A. J. Fletcher, S. P. Thompson, M. Warren, L. Brammer, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 882–889.
- [9] M. K. Taylor, T. Runčevski, J. Oktawiec, J. E. Bachman, R. L. Siegelman, H. Jiang, J. A. Mason, J. D. Tarver, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10324–10331.
- [10] J. Y. Kim, J. Park, J. Ha, M. Jung, D. Wallacher, A. Franz, R. Balderas-Xicohténcatl, M. Hirscher, S. G. Kang, J. T. Park, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13278–13282.
- [11] N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 787–793.
- [12] P. Freund, I. Senkowska, S. Kaskel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 43782–43789.
- [13] X.-Y. Dong, H.-L. Huang, J.-Y. Wang, H.-Y. Li, S.-Q. Zang, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2160–2167.
- [14] S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7226–7230; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7384–7388.
- [15] M. Inukai, M. Tamura, S. Horike, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8687–8690; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8823–8826.
- [16] V. Bon, E. Brunner, A. Pöpl, S. Kaskel, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1907847.
- [17] E. Ploetz, H. Engelke, U. Lächelt, S. Wuttke, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909062.
- [18] R. I. Walton, F. Millange in *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis Characterization, and Applications* (Hrsg.: S. Kaskel), Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, S. 729–764.
- [19] H. Hoffmann, M. Debowski, P. Müller, S. Paasch, I. Senkowska, S. Kaskel, E. Brunner, *Materials* **2012**, *5*, 2537–2572.
- [20] X. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, J. A. Reimer, *Science* **2013**, *341*, 882–885.
- [21] A. M. Fracaro, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gándara, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8863–8866.
- [22] T. M. McDonald, J. A. Mason, X. Kong, E. D. Bloch, D. Gygi, A. Dani, V. Crocellà, F. Giordanino, S. O. Odoh, W. S. Drisdell, et al., *Nature* **2015**, *519*, 303–308.
- [23] V. J. Witherspoon, J. Xu, J. A. Reimer, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10033–10048.
- [24] B. E. G. Lucier, S. Chen, Y. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 319–330.
- [25] J. T. Damron, J. Ma, R. Kurz, K. Saalwächter, A. J. Matzger, A. Ramamoorthy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8678–8681; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8814–8817.
- [26] C. Martineau-Corcós, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *33*, 35–43.
- [27] C. Paula, D. Wisser, M. Rangus, W. Schwieger, M. Hovestadt, M. Kriesten, K. Vanatalu, A. Oss, M.-L. Org, A. Samoson, et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 19136–19145.
- [28] E. Brunner, M. Rauche, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4297–4304.
- [29] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3300–3316.
- [30] A. Krajnc, T. Kos, N. Zabukovec Logar, G. Mali, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10535–10538; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10681–10684.
- [31] J. Tang, S. Li, Y. Chu, Y. Xiao, J. Xu, F. Deng, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24062–24070.
- [32] J. Tang, S. Li, Y. Su, Y. Chu, J. Xu, F. Deng, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17640–17647.
- [33] A. C. Forse, P. J. Milner, J.-H. Lee, H. N. Redfearn, J. Oktawiec, R. L. Siegelman, J. D. Martell, B. Dinakar, L. B. Porter-Zasada, M. I. Gonzalez, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 18016–18031.
- [34] V. Y. Mao, P. J. Milner, J. Lee, A. C. Forse, E. J. Kim, R. L. Siegelman, C. M. McGuirk, L. B. Porter-Zasada, J. B. Neaton, J. A. Reimer, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19468–19477; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19636–19645.
- [35] A. Böckmann, M. Ernst, B. H. Meier, *J. Magn. Reson.* **2015**, *253*, 71–79.
- [36] L. B. Andreas, T. Le Marchand, K. Jaudzems, G. Pintacuda, *J. Magn. Reson.* **2015**, *253*, 36–49.
- [37] J. Xu, V. V. Tersikh, Y. Chu, A. Zheng, Y. Huang, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3306–3316.
- [38] D. M. Dawson, L. E. Jamieson, M. I. H. Mohideen, A. C. McKinlay, I. A. Smellie, R. Cadou, N. S. Keddie, R. E. Morris, S. E. Ashbrook, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 919–929.
- [39] T. Wittmann, A. Mondal, C. B. L. Tschense, J. J. Wittmann, O. Klimm, R. Siegel, B. Corzilius, B. Weber, M. Kaupp, J. Senker, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2135–2144.
- [40] L. N. McHugh, M. J. McPherson, L. J. McCormick, S. A. Morris, P. S. Wheatley, S. J. Teat, D. McKay, D. M. Dawson, C. E. F. Sansome, S. E. Ashbrook, et al., *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1096–1102.
- [41] D. M. Dawson, C. E. F. Sansome, L. N. McHugh, M. J. McPherson, L. J. McCormick, M. J. McPherson, R. E. Morris, S. E. Ashbrook, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2019**, *101*, 44–50.
- [42] M. Rauche, S. Ehrling, S. Krause, I. Senkowska, S. Kaskel, E. Brunner, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9140–9143.
- [43] A. J. Pell, G. Pintacuda, C. P. Grey, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, *111*, 1–271.
- [44] Y. Ishii, N. P. Wickramasinghe, S. Chimon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3438–3439.
- [45] G. Kervern, G. Pintacuda, Y. Zhang, E. Oldfield, C. Roukoss, E. Kuntz, E. Herdtweck, J.-M. Basset, S. Cadars, A. Lesage, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13545–13552.
- [46] G. Kervern, G. Pintacuda, L. Emsley, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435*, 157–162.
- [47] R. J. Clément, A. J. Pell, D. S. Middlemiss, F. C. Strobridge, J. K. Miller, M. S. Whittingham, L. Emsley, C. P. Grey, G. Pintacuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17178–17185.
- [48] A. Bertarello, T. Schubeis, C. Fuccio, E. Ravera, M. Fragai, G. Parigi, L. Emsley, G. Pintacuda, C. Luchinat, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6624–6629.
- [49] A. Bertarello, L. Benda, K. J. Sanders, A. J. Pell, M. J. Knight, V. Pelmenchikov, L. Gonnelli, I. C. Felli, M. Kaupp, L. Emsley, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16757–16765.
- [50] N. Klein, C. Herzog, M. Sabo, I. Senkowska, J. Getzschmann, S. Paasch, M. R. Lohe, E. Brunner, S. Kaskel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11778–11784.
- [51] S. Ehrling, I. Senkowska, V. Bon, J. D. Evans, P. Petkov, Y. Krupskaya, V. Kataev, T. Wulf, A. Krylov, A. Vtyurin, et al., *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 21459–21475.
- [52] A. W. Hing, S. Vega, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1992**, *96*, 205–209.

- [53] T. Gullion, *Modern Magnetic Resonance* (Hrsg.: G. A. Webb), Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**, S. 713–718.
- [54] A. E. Bennett, R. G. Griffin, J. H. Ok, S. Vega, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8624–8627.
- [55] P. S. Petkov, V. Bon, C. L. Hobday, A. B. Kuc, P. Melix, S. Kaskel, T. Düren, T. Heine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 674–680.
- [56] S. Ehrling, E. Reynolds, V. Bon, I. Senkovska, T. Gorelik, M. Rauche, M. Mendt, M. Weiss, E. Brunner, U. Kaiser, et al., *ChemRxiv* **2020**, DOI: 10.26434/chemrxiv.12326165.
- [57] A. Gonzalez-Nelson, F.-X. Coudert, M. van der Veen, *Nanomaterials* **2019**, *9*, 330.
- [58] N. C. Burtch, A. Torres-Knoop, G. S. Foo, J. Leisen, C. Sievers, B. Ensing, D. Dubbeldam, K. S. Walton, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 812–816.
- [59] S. Ehrling, M. Mendt, I. Senkovska, J. D. Evans, V. Bon, P. Petkov, C. Ehrling, F. Walenszus, A. Pöpl, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5670–5681.
- [60] S. R. Chaudhari, P. Berruyer, D. Gajan, C. Reiter, F. Engelke, D. L. Silverio, C. Copéret, M. Lelli, A. Lesage, L. Emsley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10616–10622.
- [61] K. Jaudzems, A. Bertarelo, S. R. Chaudhari, A. Pica, D. Calade Paepe, E. Barbet-Massin, A. J. Pell, I. Akopjana, S. Kotelovica, D. Gajan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7458–7462; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7580–7584.
- [62] P. Berruyer, S. Björgvinsdóttir, A. Bertarelo, G. Stevanato, Y. Rao, G. Karthikeyan, G. Casano, O. Ouari, M. Lelli, C. Reiter, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8386–8391.
- [63] K. Trepte, S. Schwalbe, G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17122–17129.
- [64] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules*, Elsevier, Amsterdam, **2017**, S. 347–381.
- [65] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223–230.
- [66] H. Phan, T. S. Heng, D. Wang, X. Li, W. Zeng, J. Ding, K. P. Loh, A. T. Shen Wee, J. Wu, *Chem* **2019**, *5*, 1223–1234.
- [67] I. B. Moroz, A. Lund, M. Kaushik, L. Severy, D. Gajan, A. Fedorov, A. Lesage, C. Copéret, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7476–7485.
- [68] Y. Mohr, M. Alves-Favaro, R. Rajapaksha, G. Hisler, A. Ranscht, P. Samanta, C. Lorentz, M. Duguet, C. Mellot-Draznieks, E. A. Quadrelli, et al., *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3507–3515.

Manuskript erhalten: 26. Mai 2021

Veränderte Fassung erhalten: 12. Juli 2021

Akzeptierte Fassung online: 17. Juli 2021

Endgültige Fassung online: 3. September 2021