

DOI: 10.1002/ange.200502553

**NMR-Untersuchungen zur Diffusion von Kohlenwasserstoffen im metall-organischen Netzwerk MOF-5\*\***Frank Stallmach,\* Stefan Gröger, Volker Künzel,  
Jörg Kärger, O. M. Yaghi, Michael Hesse und  
Ulrich Müller\*

Das herausragende Konzept des retikulären Designs<sup>[1]</sup> bei der Synthese metall-organischer Netzwerke (metal-organic frameworks, MOFs; auch als Koordinationspolymere bezeichnet) ermöglicht die Entwicklung von maßgeschneiderten kristallinen Festkörpern mit periodisch angeordneten Poren im Nanometerbereich. Seit der Entwicklung dieser Familie nanoporöser Materialien und insbesondere seit den Arbeiten zu MOF-5<sup>[2]</sup> als ihrem bekanntesten Vertreter war die Forschung hauptsächlich auf die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen ausgerichtet.<sup>[3,4]</sup> Weiterführende Perspektiven ergeben sich aus der Möglichkeit, die Verknüpfung von Metallzentren durch organische Liganden als Designprinzip zu nutzen, sowie aus den möglichen Anwendungen dieser „maßgeschneiderten“ nanoporösen Wirtmaterialien in der Adsorption, Stofftrennung, Gasspeicherung und heterogenen Katalyse.<sup>[3–7]</sup> Beispielsweise führt die Selbstorganisation von Dicarbonsäuren unterschiedlicher Moleküllänge als organische Linker mit oktaedrischen basischen Zinkacetatkomplexen als Koordinationszentren zu mechanisch und thermisch stabilen MOFs,<sup>[3,8,9]</sup> die Anwendung in diesen industriell wichtigen Bereichen finden könnten.

Eine industrielle Anwendung erfordert aber, dass das zur MOF-Synthese eingesetzte organische Lösungsmittel wieder

abgetrennt wird – was oft schwierig ist – und dass spezifische Gastmoleküle in den Porenraum gelangen und darin diffundieren können. Während Adsorptionsmessungen mit inerten Gasen im Rahmen der Materialcharakterisierung zum Standard gehören, sind ähnliche Untersuchungen mit technisch relevanten Gastmolekülen weit weniger häufig beschrieben. Insbesondere existieren keine experimentellen Daten zur Diffusion von Molekülen im Porenraum von MOF-Materialien. Nach unserer Kenntnis wurden bisher nur theoretische Ergebnisse zur Diffusion in MOFs publiziert, die aus Moleküldynamik(MD)-Simulationen von Argon in MOF-2, MOF-3, MOF-5 und CuBTC<sup>[10,11]</sup> sowie von anderen Gasen (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) und Alkanen (Methan, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Cyclohexan, *n*-Heptan) in MOF-5<sup>[11,12]</sup> erhalten wurden. Hier stellen wir die ersten experimentellen Untersuchungen zur Diffusion in einem nanoporösen metall-organischen Netzwerk vor, wobei wir MOF-5 aus einer Synthese im Kilogramm-Maßstab verwendeten. Wir untersuchten die Beweglichkeiten von Methan, Ethan, *n*-Hexan und Benzol mit der NMR-Feldgradientenpulstechnik (pulsed field gradient NMR, PFG-NMR),<sup>[13,14]</sup> die eine etablierte Technik zur Untersuchung der Diffusion in mikroporösen Festkörpern ist.<sup>[14a,15–17]</sup>

Die Synthese von MOF-5 durch das von uns optimierte Herstellungsverfahren, das Entfernen des organischen Lösungsmittels sowie die Charakterisierung der Charge durch chemische Analysen, Adsorptionsmessungen (einschließlich Isothermen von Argon, Methan und Ethan), Röntgenbeugung und Festkörper-<sup>1</sup>H(MAS)-NMR-Spektroskopie sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Die Ergebnisse bestätigen die für MOF-5 erwarteten chemischen und strukturellen Eigenschaften<sup>[1,4]</sup> und belegen, dass sich das Material im Verlauf der experimentellen Arbeiten nicht zersetzt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser MOF-5-Charge, die eine spezifische innere Oberfläche von 3400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> hat, lassen wohlgeformte kubische Kristalle hoher Qualität mit einer Kristallgröße zwischen 50 und 200 µm erkennen (Abbildung 1). Sie sind damit ausreichend groß, um die intrakristalline Selbstdiffusion durch PFG-NMR-Spektroskopie messen zu können. Für die Diffusionsuntersuchungen wurden die in NMR-Proberöhrchen aktivierten

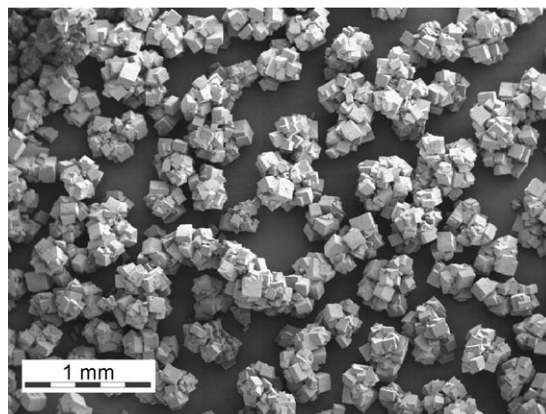
[\*] Dr. habil. F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel, Prof. J. Kärger  
Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
Universität Leipzig  
Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-973-2549  
E-mail: stallmac@physik.uni-leipzig.de

Dr. M. Hesse, Dr. U. Müller  
BASF Aktiengesellschaft  
GCC/Z – M301, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)  
Fax: (+49) 621-605-6190  
E-mail: ulrich.mueller@basf-ag.com

Prof. O. M. Yaghi  
Department of Chemistry, University of Michigan  
930 North University Avenue  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Internationalen Graduiertenkollegs „Diffusion in Porous Materials“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. Wir sind zwei Gutachtern für ihre Vorschläge dankbar, Festkörper-NMR-Daten mit aufzunehmen, und wir danken M. Wehring und W. Böhlmann (Leipzig) für die Durchführung dieser Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MOF-5-Kristallen, die mit dem von uns optimierten Syntheseverfahren gewonnen wurden. Der Balken entspricht einer Länge von insgesamt 1 mm.

MOF-5-Proben durch Überfrieren bei 77 K mit volumetrisch bestimmten Mengen des jeweiligen Sorbatgases beladen (Tabelle 1). Die Beladungen entsprechen etwa fünf (Benzol, *n*-Hexan) oder sechs (Methan, Ethan) Kohlenstoffatomen des Adsorbats pro MOF-5-Hohlraum.

Die PFG-NMR-Messungen wurden an dem im Eigenbau entwickelten NMR-Spektrometer Fegris400NT<sup>[18]</sup> unter Anwendung der 13-Intervall-Spinochopulsfolge mit paarweise alternierenden gepulsten magnetischen Feldgradienten (Amplitude *g*, Breite  $\delta$ ) durchgeführt.<sup>[19]</sup> Dieses Verfahren

misst die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle r^2(\Delta) \rangle$  der Moleküle während der Zeit  $\Delta$  zwischen den Paaren der gepulsten Feldgradienten ( $\Delta$  wird als Beobachtungs- oder Diffusionszeit bezeichnet). Für alle Adsorbate wurde die Spinochointensität  $M(b)$  als Funktion des Parameters  $b$  aufgetragen, der durch  $b = (\gamma g 2 \delta)^2 (\Delta - \frac{1}{6} \delta - \frac{1}{2} \tau)$ <sup>[19]</sup> definiert ist. Charakteristische Werte der im Experiment variierten Gradientenparameter (*g*,  $\delta$ ,  $\Delta$ ) und des Abstandes  $\tau$  zwischen den Hochfrequenzpulsen sind im Abschnitt *Experimentelles* zusammengefasst. Die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  ( $= \langle r^2(\Delta) \rangle / (6\Delta)$ ) und Daten zum diffusiven Austausch zwischen Gasphase und adsorbierter Phase während  $\Delta$  wurden aus der Auftragung von  $\ln(M(b)/M_0)$  über  $b$  (Spinochodämpfung) erhalten.<sup>[13–17]</sup> Um herauszufinden, wo der Diffusionsprozess stattfindet, wurde die Abhängigkeit der Spinochodämpfung von der Beobachtungszeit und von der Temperatur untersucht.

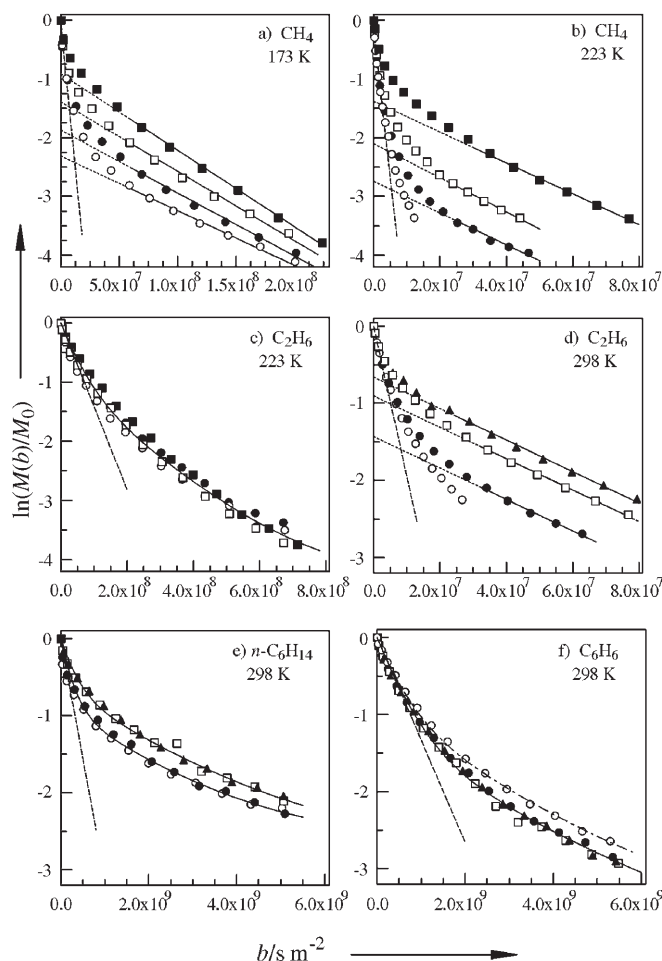
Abbildung 2 zeigt Beispiele solcher Spinochodämpfungen in MOF-5. Alle Auftragungen von  $\ln(M(b)/M_0)$  über  $b$  sind nichtlinear, was auf eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten hinweist. Im Falle von Methan (beide Temperaturen) und Ethan (nur bei der höheren Temperatur) nimmt das Signal mit der Diffusionszeit ab. Ein solches Verhalten ist aus PFG-NMR-Untersuchungen der intra- und interkristallinen Diffusion in Zeolithen bekannt.<sup>[16,17]</sup> Der Anteil der Moleküle, die während der Diffusionszeit im intrakristallinen Raum verbleiben, ihr Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  und ihre mittlere intrakristalline Verweilzeit  $\tau_{\text{intra}}$  wurden mit dem Modell des schnellen Traceraustauschs berechnet.<sup>[16,17]</sup> Die Kurvenverläufe in den Abbildungen 2a, b und d sind mit diesem Modell vereinbar und wurden dementsprechend ausgewertet. Der Anstieg der Regressionsgeraden des langsam abfallenden Signalanteils ergibt den  $D$ -Wert, und der Schnittpunkt mit  $b=0$  liefert den relativen Anteil  $a(\Delta)$  der Moleküle, die sich während der Diffusionszeit ausschließlich im intrakristallinen Raum aufhalten.

Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten von Methan und Ethan. Die Daten für NaX-Zeolithe sind zum Vergleich mit aufgenommen.<sup>[20]</sup> Offensichtlich diffundieren Methan und Ethan in MOF-5 schneller als in NaX, was vermutlich aus den

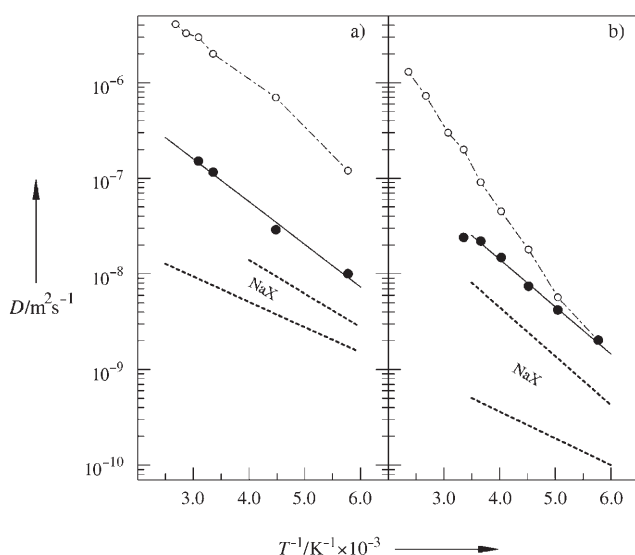
**Tabelle 1:** Effektive ( $D_{\text{eff}}$ ) und intrakristalline Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D_1$  und  $D_2$ ) von Kohlenwasserstoffen in MOF-5, gemessen mit PFG-NMR-Spektroskopie.<sup>[a]</sup>

Adsorbat	Beladung [mg g <sup>-1</sup> ]	<i>T</i> [K]	$\Delta$ [ms]	$D_{\text{eff}}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$D_1$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$D_2$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$p_1$ [%]	$p_3$ [%]
Methan	120	298	5...40	$\approx 2.0 \times 10^{-6}$	$\approx 1.7 \times 10^{-7}$			
		173	5...80	$1.9 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-8}$			
Ethan	120	298	5...40	$2.0 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-8}$			
		223	5...80	$1.4 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-8}$	$4.7 \times 10^{-9}$	60	1.2
<i>n</i> -Hexan	100	298	10...20	$1.8 \times 10^{-9}$	$3.2 \times 10^{-9}$	$4.0 \times 10^{-10}$	50	6.5
			40...80	$2.6 \times 10^{-9}$	$4.1 \times 10^{-9}$	$4.5 \times 10^{-10}$	59	7.0
Benzol	80	298	10...40	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$	$3.5 \times 10^{-10}$	72	1.5
			80	$1.4 \times 10^{-9}$	$2.0 \times 10^{-9}$	$4.0 \times 10^{-10}$	60	2.5

[a] Für Ethan (bei 223 K), *n*-Hexan und Benzol sind die intrakristallinen Beweglichkeiten  $D_1$  und  $D_2$  sowie die prozentualen Anteile der schnell ( $p_1$ ) und nicht diffundierenden Komponenten ( $p_3$ ) des multiexponentiellen Angleichs aus den Abbildungen 2 c, e und f angegeben. Für *n*-Hexan und Benzol erhält man bei unterschiedlichen Beobachtungszeiten  $\Delta$  nur leicht voneinander abweichende Parameter.



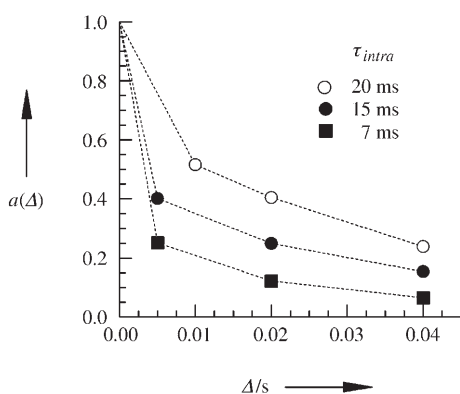
**Abbildung 2.** PFG-NMR-Spinochodämpfung und Datenanalyse für a,b) Methan, c,d) Ethan, e) *n*-Hexan und f) Benzol in MOF-5 nach Beobachtungszeiten von  $\Delta = 5$  (■), 10 (▲), 20 (□), 40 (●) und 80 ms (○). Die gestrichelten Linien markieren die Anfangssteigungen, die den effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten entsprechen. In den zeitabhängigen Diagrammen a, b und d markieren die durchgezogenen und gepunkteten Linien die linearen Regressionsgeraden bzw. ihre Extrapolationen zu  $b=0$ , aus denen die intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  und Verweilzeiten  $\tau_{\text{intra}}$  bestimmt wurden. Die Anpassungen in c, e und f wurden unter Annahme eines multiexponentiellen Modells vorgenommen.



**Abbildung 3.** Arrhenius-Diagramm der intrakristallinen (●) und effektiven (○) Selbstdiffusionskoeffizienten von a) Methan und b) Ethan in MOF-5. Die Bereiche zwischen den gestrichelten Linien markieren die Größenordnung der intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten im NaX-Zeolith bei Beladungen von 30 bis 90  $\text{mg g}^{-1}$  Methan (a) oder 110  $\text{mg g}^{-1}$  Ethan (b).<sup>[20]</sup> Aus den durchgezogenen Linien ergeben sich Aktivierungsenergien von 8,5 (Methan, a) und 9,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Ethan, b) für die Selbstdiffusion der Sorbate in MOF-5.

unterschiedlichen Durchmessern der nanoporösen Hohlräume in MOF-5 (1,5 nm) und NaX (1,2 nm) resultiert.

Die ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Spinechodämpfungen (Abbildung 2a, b und d) belegt, dass Methan und Ethan bereits innerhalb von Millisekunden zwischen intrakristallinem und interkristallinem Raum austauschen. In Abbildung 4 ist der relative Anteil  $a(\Delta)$  der Moleküle, die sich nur im intrakristallinen Raum bewegen, als Funktion der Diffusionszeit dargestellt. Die Werte nehmen mit wachsender



**Abbildung 4.** Relativer Anteil von Methan- (●, 173 K; ■, 223 K) und Ethanmolekülen (○, 289 K), die während  $\Delta$  nur im intrakristallinen Raum von MOF-5 diffundieren. Die Werte wurden durch lineare Extrapolation der PFG-NMR-Spinechodämpfungen aus den Abbildungen 2a, b und d erhalten. Die Werte nehmen mit wachsendem  $\Delta$  ab, was den schnellen Austausch zwischen inter- und intrakristallinem Raum belegt. Die gestrichelten Linien sind lineare Interpolationen zwischen den Messpunkten. Abschätzungen der mittleren intrakristallinen Verweilzeiten  $\tau_{\text{intra}}$  sind in der Bildlegende angegeben.

Diffusionszeit ab, da immer mehr Moleküle die Kristallgrenzen erreichen und zum Austausch beitragen. Die mittlere Verweilzeit  $\tau_{\text{intra}}$  eines im intrakristallinen Raum diffundierenden Moleküls erhält man durch Integration über  $a(\Delta)$ .<sup>[16,17]</sup> Die in Abbildung 4 angegebenen  $\tau_{\text{intra}}$ -Werte wurden aus der Fläche unter der Kurve, die sich aus der linearen Interpolation der experimentellen Daten ergibt, abgeschätzt und sind deshalb nur grobe Näherungen. Dennoch belegen die Ergebnisse, dass kleine Kohlenwasserstoffe leicht zwischen der intrakristallinen Phase in MOF-5 und der umgebenden Gasphase austauschen können. Oberhalb von Raumtemperatur ist dieser Austausch so schnell, dass intrakristalline Diffusion mit PFG-NMR-Spektroskopie nicht mehr beobachtet werden kann. Daher sind in Abbildung 3 für höhere Temperaturen nur die effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten angegeben, die der langreichweitigen Diffusion durch die Schüttung der MOF-5-Kristalle entsprechen.

Die Spinechodämpfungen für Ethan bei niedrigen Temperaturen sowie für *n*-Hexan und Benzol bei Raumtemperatur (Abbildungen 2c, e und f) sind qualitativ verschieden von den oben diskutierten Fällen. Im Rahmen der Messunsicherheit hängen die Kurven nicht von  $\Delta$  ab, verlaufen aber ebenfalls nichtlinear mit  $b$ . Dies weist auf eine Verteilung von Selbstdiffusionskoeffizienten hin, die unabhängig von der Beobachtungszeit ist. Daher müssen innerhalb der MOF-5-Probe Bereiche mit unterschiedlichen Beweglichkeiten des Adsorbats vorliegen, zwischen denen die Moleküle auf der Zeitskala der NMR-Experimente nicht austauschen. Zur quantitativen Auswertung wurde die Anfangssteigung der Spinechodämpfung verwendet (gestrichelte Kurven in Abbildung 2). Diese entspricht dem effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$ , der unabhängig von der tatsächlichen Verteilung immer mit dem arithmetischen Mittelwert des Diffusionskoeffizienten zusammenfällt. Darüber hinaus wurde die gesamte Spinechodämpfungskurve unter Annahme eines multiexponentiellen Modells ausgewertet, das zwei Diffusionskoeffizienten ( $D_i > 0$ ;  $i = 1, 2$ ) mit relativen Anteilen  $p_i$  und einen Koeffizienten für nichtdiffusives Verhalten ( $D_3 = 0$ ) mit dem konstanten Hintergrundanteil  $p_3$  liefert. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen 2c, e und f wurden durch Anpassung dieses Modells an die Messwerte erhalten. Die effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten und die Ergebnisse des multiexponentiellen Modells sind in Tabelle 1 angegeben.

Die effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten von *n*-Hexan und Benzol in der MOF-5-Struktur sind nur wenig kleiner als die Selbstdiffusionskoeffizienten in den freien Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur ( $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $2,21 \times 10^{-9}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ :  $4,26 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[21]</sup> Dass eventuell Flüssigkeitströpfchen von *n*-Hexan und Benzol außerhalb der MOF-Kristalle vorhanden wären, kann anhand visueller Überprüfung sowie aufgrund der niedrigen Beladungen der Proben und des Fehlens von Komponenten mit einer für Flüssigkeiten typischen langen kernmagnetischen  $T_2$ -Relaxationszeit ausgeschlossen werden. Somit geben die effektiven Diffusionskoeffizienten die mittleren intrakristallinen Beweglichkeiten an. Die multiexponentielle Analyse zeigt, dass etwa 50–70% der adsorbierten Moleküle ähnlich hohe Beweglichkeiten wie die entsprechende freie Flüssigkeit haben. Der Rest weist signifikant

kleinere Diffusionskoeffizienten auf (siehe Tabelle 1). Möglicherweise werden die Mikroporen der MOF-5-Kristalle durch Lösungsmittelreste oder strukturelle Defekte teilweise blockiert. Beide Effekte können die intrakristallinen Beweglichkeiten verringern und somit Ursache für die in den PFG-NMR-Experimenten beobachtete Verteilung von Selbstdiffusionskoeffizienten des adsorbierten *n*-Hexans, Benzols und Ethans (bei niedrigen Temperaturen) sein.

Um die Ursachen für die Komponenten mit reduzierter Beweglichkeit aufzuklären, wurden <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). Dabei wurde festgestellt, dass selbst nach dem Aktivieren bei 100 °C noch ca. 0.2 Moleküle des Lösungsmittels Diethylformamid (DEF) pro Hohlraum in MOF-5 verbleiben. Diese Rückstände verursachen höchstwahrscheinlich die beiden im PFG-NMR-Experiment beobachteten Signalanteile für reduzierte Beweglichkeit, indem sie 1) einen Teil der adsorbierten Moleküle behindern und 2) selbst zum <sup>1</sup>H-NMR-Signal beitragen.

Bezüglich Punkt (1) kann argumentiert werden, dass die DEF-Moleküle Platz im Porenraum beanspruchen und z. B. auch die Eintrittsfenster zwischen den MOF-5-Käfigen blockieren können, was zu einem verminderten Diffusionskoeffizienten des Adsorbats führt (Komponente  $D_2$  in Tabelle 1). Demgemäß entspricht der größere Diffusionskoeffizient (Komponente  $D_1$  in Tabelle 1) der Beweglichkeit der Adsorbatmoleküle in den MOF-5-Bereichen, die frei von Lösungsmittelresten sind. Das Fehlen eines diffusiven Austausches zwischen Bereichen mit unterschiedlichem DEF-Gehalt, wie es für *n*-Hexan, Benzol und Ethan bei niedriger Temperatur beobachtet wurde, lässt vermuten, dass diese Bereiche makroskopisch voneinander getrennt sind. Ursache hierfür könnte eine inhomogene Verteilung der DEF-Moleküle über das MOF-5-Material sein. Zum Beispiel ist denkbar, dass das Lösungsmittel in den Randbereichen der großen Kristalle wirksamer ausgewaschen wird als dasjenige im Zentrum, sodass dort eine höhere DEF-Konzentration vorliegt.

Bezüglich Punkt (2) tragen die Ethylgruppen der DEF-Moleküle zum PFG-NMR-Spinochsignal bei, was durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der aktivierten Proben im statischen Fall (ohne MAS) belegt wird (Hintergrundinformationen). Da die DEF-Moleküle offenbar fest an das MOF-5-Gitter binden, wird ihr Signal im PFG-NMR-Experiment nicht gedämpft und entspricht dem Signalanteil für nichtdiffusives Verhalten (Komponente  $p_3$  in Tabelle 1).

Keine der beiden Komponenten mit reduzierter Beweglichkeit hat einen signifikanten Einfluss auf die hohen effektiven Diffusionskoeffizienten der Sorbate. Für die Zukunft sind jedoch kombinierte Festkörper-NMR- und PFG-NMR-Untersuchungen geplant, um den Einfluss von Lösungsmittelmolekülen auf die Diffusion von Gastmolekülen in nanoporösen metall-organischen Netzwerken zu quantifizieren.

Für *n*-Hexan stimmt die schnelle Komponente der intrakristallinen Diffusion ( $3.2\text{--}4.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , Tabelle 1) gut mit dem Wert von  $2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  überein,<sup>[12]</sup> der aus MD-Simulationen bei einer etwas höheren Beladung erhalten wurde. Beim Methan liegt der durch PFG-NMR-Spektro-

skopie bestimmte Wert um etwa eine Größenordnung über dem aus MD-Simulationen erhaltenen Wert ( $3.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[11,12]</sup> Ursache könnte sein, dass in den MD-Simulationen wesentlich kleinere Beladungen verwendet wurden oder dass Abweichungen der Mikroporenstruktur, die die PFG-NMR-Untersuchungen beeinflussen, in den Simulationen nicht berücksichtigt werden. Nach unserer Kenntnis existieren bisher keine anderen Daten zur Diffusion in metall-organischen Netzwerken, die den direkten Vergleich zwischen beiden Methoden ermöglichen.

Wir haben hier erstmalig die hervorragenden Diffusionseigenschaften organischer Gastmoleküle in metall-organischen Netzwerkverbindungen am Beispiel von MOF-5 nachgewiesen. Die einzigartige Kombination aus hoher Porosität, großer Oberfläche und periodischer Porenanordnung könnte zu interessanten Anwendungen in der industriellen Verfahrenstechnik und der Gasspeicherung führen. Im Vergleich zu Metalloxiden, Zeolithen, Aktivkohlen, Harzen und anderen porösen Materialien sollte die hohe Beweglichkeit der Gastmoleküle in MOF-5 und ihr schneller Austausch mit der umgebenden Gasphase zu schnelleren Prozessabläufen und geringerem Energieverbrauch beitragen. Darüber hinaus verspricht die große Oberfläche von über  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  verbesserte Speicherkapazitäten und somit einen geringeren Kostenaufwand für stationäre oder mobile Anwendungen in der Gasspeicherung.

### Experimentelles

Typische Parameter für <sup>1</sup>H-PFG-NMR-Untersuchungen mit der 13-Intervall-Pulsfolge am Spektrometer Fegris 400NT (400 MHz):<sup>[18]</sup> ( $90^\circ\text{--}180^\circ$ )-HF-Pulsabstand  $\tau = 500 \mu\text{s}$ , Breite der gepulsten Feldgradienten  $\delta = 150 \mu\text{s}$ , variable Diffusionszeiten  $5 \text{ ms} \leq \Delta \leq 80 \text{ ms}$ . Spinechodämpfungen wurden durch schrittweise Erhöhung der Gradientenamplitude  $g$  von 0 bis zu einem Maximalwert von  $10 \text{ T m}^{-1}$  gemessen. Die Temperatur der Probe wurde mit einem Luftstrom (oberhalb von Raumtemperatur) oder einem Stickstoffstrom (unterhalb von Raumtemperatur) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \text{ K}$  reguliert.

Eingegangen am 21. Juli 2005,

veränderte Fassung am 5. Dezember 2005

Online veröffentlicht am 24. Februar 2006

**Stichwörter:** Alkane · Benzol · Diffusion · Mikroporöse Materialien · NMR-Spektroskopie

- [1] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276–289.
- [3] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3–14.
- [4] S. Kaskel in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1190–1249.
- [5] R. Q. Snurr, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *AIChE J.* **2004**, 50, 1091–1095.
- [6] X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, 306, 1012–1015.



- [7] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395–10396.
- [8] U. Mueller, K. Harth, M. Hoelzle, M. Hesse, L. Lobree, W. Harder, O. M. Yaghi, (BASF AG), WO 03/064030, **2003**.
- [9] O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, (Univ. Michigan), WO 02/088148, **2002**.
- [10] A. I. Skoulidas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1356–1357.
- [11] A. I. Skoulidas, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15760–15768.
- [12] L. Sarkisov, T. Düren, R. Q. Snurr, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 211–221.
- [13] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–299.
- [14] a) J. Kärgler, H. Pfeifer, W. Heink, *Adv. Magn. Reson.* **1988**, *12*, 1–88; b) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554.
- [15] a) F. Stallmach, J. Kärgler, *Adsorption* **1999**, *5*, 117–133; b) F. Stallmach, Habilitationsschrift, Universität Leipzig, **2004** [<http://lips.informatik.uni-leipzig.de:80/pub/2004-19>].
- [16] J. Kärgler, D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, **1992**.
- [17] O. Geier, R. Q. Snurr, F. Stallmach, J. Kärgler, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 367–373.
- [18] P. Galvosas, F. Stallmach, G. Seiffert, J. Kärgler, U. Kaess, G. Majer, *J. Magn. Reson.* **2001**, *151*, 260–268.
- [19] R. M. Cotts, M. J. R. Hoch, T. Sun, J. T. Markert, *J. Magn. Reson.* **1989**, *83*, 252–266.
- [20] J. Kärgler, H. Pfeifer, M. Rauscher, A. Walter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 717–737.
- [21] M. Holz, H. Weingärtner, *J. Magn. Reson.* **1991**, *92*, 115–125.