

# Moleküldynamiksimulationen der Benzoldiffusion in MOF-5: Bedeutung der Gerüstbewegung\*\*

Saeed Amirjalayer, Maxim Tafipolsky und Rochus Schmid\*

Seit einigen Jahren finden metall-organische Netzwerke (Gerüste) (MOFs), eine Klasse von porösen, dreidimensional verknüpften Koordinationspolymeren, große Beachtung.<sup>[1]</sup> Aufgrund der diskreten und molekularen Beschaffenheit der Baueinheiten scheint eine Feineinstellung ihrer Eigenschaften möglich,<sup>[2]</sup> und man vermutet ein großes Anwendungspotenzial in Bereichen wie der Gasspeicherung, -trennung und -sensorik und in der Katalyse.<sup>[3,4]</sup> In all diesen Bereichen ist die Diffusion von Gastmolekülen durch das poröse Material von entscheidender Bedeutung, allerdings sind experimentelle Daten zur Diffusion in MOFs immer noch rar. Erst kürzlich haben Stallmach et al. erste experimentelle Selbstdiffusionskoeffizienten für MOF-5, eines der am intensivsten untersuchten Systeme, veröffentlicht.<sup>[5]</sup> MOF-5 ist die Grundstruktur der isoretikulären Netzwerke (IRMOF-1), bei denen Zn<sub>4</sub>O-Tetraeder durch Terephthalsäure-Einheiten zu einem dreidimensionalen kubischen Netzwerk verbunden sind.<sup>[6,7]</sup> Im Fall von Zeolithen wurden Moleküldynamik(MD)-Simulationen intensiv zur Untersuchung der Diffusion von Gastmolekülen genutzt.<sup>[8]</sup> Mit präzisen MD-Kraftfeldern können Diffusionskoeffizienten vorhergesagt werden. Darüber hinaus kann so auch ein Einblick in den Diffusionsmechanismus gewonnen werden, was für ein rationales Design der porösen Materialien von entscheidender Bedeutung ist.

Mittlerweile wurden mehrere MD-Simulationen auch für die Gastdiffusion in MOF-Systemen ausgeführt.<sup>[9–13]</sup> Unseres Wissens wurde aber bei allen Simulationen die Bewegung des Netzwerks selbst vernachlässigt und das Gitter in der experimentellen Struktur fixiert. Grund hierfür ist im Wesentlichen das Unvermögen der dabei verwendeten (oft generischen) Kraftfelder, die Gerüststruktur zu reproduzieren. In einigen Fällen wurden die Parameter der nichtbindenden Wechselwirkungen (besonders für H<sub>2</sub>) neu parametrisiert.<sup>[10,14,15]</sup> Für eine genaue Beschreibung der Diffusion von größeren Gastmolekülen ist jedoch eine Einbeziehung der Netzwerkbewegung und -deformation unumgänglich. Aus

diesem Grund haben wir, ausgehend von Ab-initio-DFT-Rechnungen an nichtperiodischen Modellsystemen, das MM3-Kraftfeld,<sup>[16]</sup> das eine genaue Beschreibung der Struktur und Konformationsenergien organischer Moleküle liefert, um Parameter für die Zn<sub>4</sub>O-Einheit ergänzt.<sup>[17]</sup> Unser erweitertes MM3-Kraftfeld ergibt die korrekte Struktur von MOF-5 und reproduziert in guter Näherung die mit DFT berechneten Normalschwingungen der Modellsysteme. Darin unterscheidet es sich von einem kürzlich beschriebenen Kraftfeld, das auf einer nichtkovalenten Beschreibung der Zn-O-Wechselwirkung basiert.<sup>[18]</sup> Die Kraftfeldparameter sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt, und Details zur Parametrisierung werden in einer eigenständigen Publikation veröffentlicht.<sup>[17]</sup> Als ersten Test unseres neuen Kraftfeldes haben wir die Diffusion von Benzol untersucht, wobei wir besonders den Einfluss der Gitterdynamik betrachtet haben.<sup>[5,19]</sup>

Zur Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{self}}$  und deren Temperaturabhängigkeit wurden 15 MD-Trajektorien (0.5 ns Äquilibrierung und 2.5 ns Sampling-Zeit) für ein System mit 10 Benzolmolekülen in der aus 424 Atomen aufgebauten Elementarzelle (EZ) von MOF-5 bei einer Temperatur von 250, 300, 350 und 400 K berechnet (siehe Hintergrundinformationen). Die Beladung mit 10 Gastmolekülen, die eine aussagekräftige Statistik zulässt,<sup>[13]</sup> wurde analog zu experimentellen Beladungen gewählt (zwischen 6.3 Molekülen pro EZ in Lit. [5] und 15.8 Molekülen pro EZ in Lit. [19]). Entsprechend den Ergebnissen für die Beladungsabhängigkeit in MOF-5 sollte dieser Wert im unteren Bereich der Beladung liegen.<sup>[12]</sup>

In einem zweiten Satz von Rechnungen wurden die Gerüstatome auf der optimierten Struktur fixiert. In Abbildung 1 sind die Kurven der mittleren Abstandsquadrate (mean square displacement, MSD) der Benzolmolekülschwerpunkte über dem entsprechenden Zeitintervall  $\Delta t$  aufgetragen (gemittelt über alle möglichen Zeitnullpunkte, flexibles Netzwerk bei 300 K). Entsprechend der Einstein-Gleichung [Gl. (1)] kann der Selbstdiffusionskoeffizient aus den Steigungen dieser Kurven abgeleitet werden.<sup>[20]</sup>

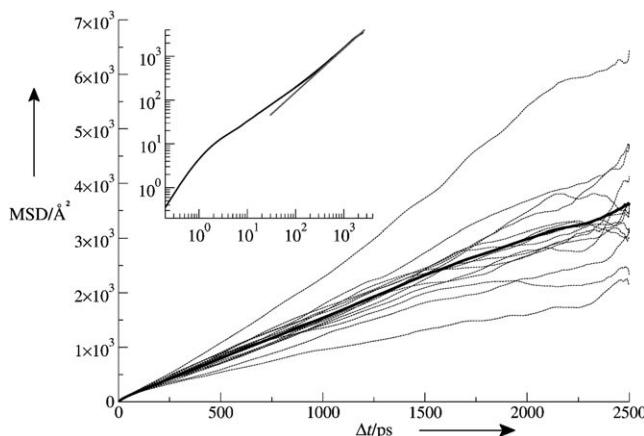
$$D_{\text{self}} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

Zur Berechnung von  $D_{\text{self}}$  und dessen statistischem Fehler haben wir die in Lit. [21] vorgeschlagene Methode angewendet. Weitere Details zur Auswertung der MSD-Kurven sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Der difusive Bereich, mit einer Steigung von 1 in der doppelt logarithmischen Auftragung (siehe Einschub in Abbildung 1), beginnt bei etwa  $\Delta t = 200$  ps. Aus einer Mittelung aller Tra-

[\*] S. Amirjalayer, Dr. M. Tafipolsky, Dr. R. Schmid  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Organometall- und Materialchemie  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
E-Mail: rochus.schmid@rub.de

[\*\*] Wir danken Prof. Roland A. Fischer für Unterstützung und hilfreiche Diskussionen sowie der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

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

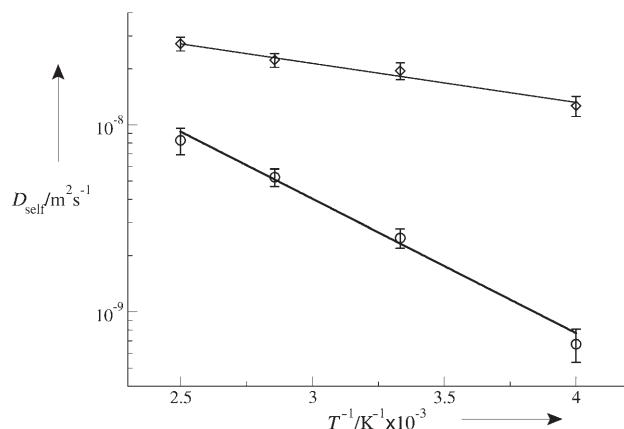


**Abbildung 1.** Mittlere Abstandsquadrate (MSD, gemittelt über alle möglichen Zeitnullpunkte) in Abhängigkeit vom Zeitintervall  $\Delta t$  für 300 K und ein flexibles Gerüst (dünne Linien: einzelne Trajektorien, dicke Linie: Mittelwert). Einschub: doppelt logarithmische Auftragung des Mittelwerts mit einer Steigung von 1 (hellgraue Linie) bei größeren Zeitintervallen.

jecktorien lässt sich ein  $D_{\text{self}}$  von  $(2.49 \pm 0.29) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  ableiten. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit den von Stallmach et al. experimentell bestimmten Werten von  $1.8 \times 10^{-9}$  und  $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  (abhängig von den Messparametern) für den intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten.<sup>[5]</sup> Daraus lässt sich schließen, dass das Kraftfeld in der Lage ist, die entscheidenden intermolekularen Wechselwirkungen zu reproduzieren. Dabei ist lediglich das MOF-Netzwerk selbst parametrisiert worden, wohingegen die intermolekularen Wechselwirkungsparameter dem Standard-MM3-Kraftfeld entnommen und nicht anhand experimenteller Diffusivitäten justiert wurden.<sup>[10]</sup> Leider wurde im Fall von Benzol nur die Selbstdiffusion bei Raumtemperatur gemessen.

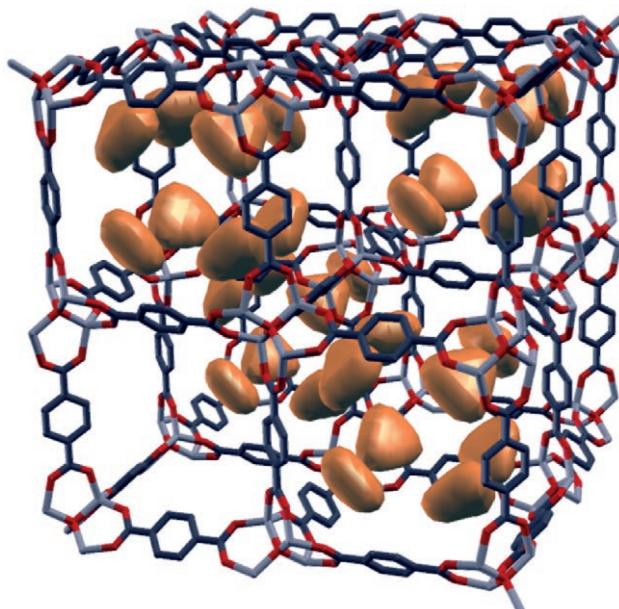
Überraschenderweise ergeben sich unter identischen Bedingungen deutlich höhere Diffusionskoeffizienten für ein starres MOF-Gerüst. Bei Raumtemperatur finden wir einen  $D_{\text{self}}$ -Wert von  $(19.5 \pm 2.0) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ , der um etwa eine Größenordnung höher ist als der berechnete und experimentell bestimmte Wert für das flexible Netzwerk. Diese Abweichung ist deutlich größer als der statistische Fehler und lässt sich bei allen Temperaturen beobachten. Bei Zeolithen wird die Diffusion durch ein starres Netzwerk meist wegen sterischer Hinderungen verringert.<sup>[22]</sup> In Abbildung 2 ist  $D_{\text{self}}$  in einer logarithmischen Skala über der inversen Temperatur in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Aus der Steigung ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Diffusion von  $(13.8 \pm 1.3) \text{ kJ mol}^{-1}$  für das flexible Modell. Die Aktivierungsenergie des starren Gerüsts ist mit  $(4.01 \pm 0.78) \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich niedriger. In Lit. [5] sind Aktivierungsenergien für die Diffusion von Methan und Ethan in MOF-5 mit 8.5 bzw.  $9.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben. Für das größere Benzolmolekül erscheint der von uns berechnete Wert bei flexiblem Gerüst vernünftig, wohingegen der für ein starres Netzwerk bestimmte Wert zu niedrig ist.

Um den Diffusionsmechanismus besser zu verstehen, haben wir die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung der



**Abbildung 2.** Auftragung von  $D_{\text{self}}$  gegen  $T^{-1}$ ; ○: flexibles Gerüst, △: starres Gerüst.

Benzolmolekülschwerpunkte aus allen Trajektorien bei  $T = 300 \text{ K}$  bestimmt. Eine Isofläche dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung (flexibles Gitter) zeigt 32 einzelne Maxima (Abbildung 3). Die Elementarzelle von MOF-5 besteht aus acht kubischen Zellen. Bei vier dieser Zellen (Typ A) zeigen die Ebenen der Phenylringe nach innen, während bei den anderen vier Zellen (Typ B) die Seiten der Phenylringe nach innen zeigen. Die Benzolmoleküle akkumulieren nun in „Taschen“ in den Ecken der A-Zellen, genau über den Flächen der  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetraeder. Deshalb befinden sich im zeitlichen Mittel 92.4% der Gastmoleküle in einer A-Zelle und nur 7.6% in einer B-Zelle. Eine Präferenz für diese Position wurde auch in einer DFT-Rechnung für  $\text{H}_2$  gefunden.<sup>[23]</sup> In



**Abbildung 3.** Benzolmolekülschwerpunkte im flexiblen Netzwerk bei 300 K. Die dargestellte Gerüststruktur entspricht der optimierten Geometrie, die auch bei den Rechnungen mit starrem Gitter verwendet wurde. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen. Die Oberfläche ist für einen Wahrscheinlichkeitswert von 0.0008 dargestellt (normiert auf die Elementarzelle).

einer früheren Kraftfeldstudie (unter Verwendung eines starren Netzwerks) wurde diese Position bereits als globales Energiedatum von Benzol beschrieben, allerdings wurden hier keine Bindungsenergien angegeben.<sup>[19]</sup> Wir finden eine Bindungsenergie von  $41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für ein einzelnes Benzolmolekül in dieser Bindungstasche (flexibles Modell). Es ist zu beachten, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwerpunkte bereits ein Ensemblemittelwert ist und eine Summierung über alle verbleibenden  $3N-3$  internen und rotatorischen Freiheitsgrade enthält. Die langreichweitige Diffusion beruht auf einem Sprung von einer A-Zelle zur nächsten A-Zelle, wie es in Abbildung 4a durch den durchgezogenen Pfeil im Höhenliniendiagramm der Wahrscheinlichkeitsverteilung in der Ebene durch die Maxima der Taschen angedeutet ist. Der quadrierte Abstand der Mittelpunkte der A-Zellen,  $(\sqrt{2} \times 12.9 \text{ \AA})^2 = 330 \text{ \AA}^2$ , stimmt gut mit dem Einsetzen des diffusiven Bereichs überein (siehe auch Einschub in Abbildung 1). Durch genaue Betrachtung der Wahrscheinlichkeitsverteilung lässt sich der wahrscheinlichste Reaktionsweg für diesen Sprung angeben: Ausgehend von einer Tasche in einer A-Zelle bewegt sich das Gastmolekül durch die Mitte der verbindenden Öffnung und durchquert die B-Zelle diagonal, da sich in der Mitte der B-Zelle ein Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit befindet (Abbildung 4b zeigt eine Ebene durch die Mitte der Zellen; man beachte die um eine Größenordnung kleinere Skala in (b)). Darüber hinaus ist auch ein intrazellulärer Sprung innerhalb der A-Zelle mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie möglich (gestrichelter Pfeil in Abbildung 4a). Vermutlich kann der von Gonzalez et al. beschriebene isotrope Umlagerungsprozess mit einer Aktivierungsbarriere von  $6.14 \text{ kJ mol}^{-1}$  diesem intrazellulären Sprung zugeordnet werden.<sup>[19]</sup>

Eine Analyse der Differenz der Wahrscheinlichkeitsverteilungen für das flexible und starre Netzwerk zeigt, dass die

Gitterbewegung zu einer Abnahme der Population in den Zellmitteln und einer deutlichen Erhöhung in den Bindungstaschen führt (eine graphische Darstellung ist in den Hintergrundinformationen gezeigt). Die korrelierte Bewegung vor allem der Phenylringe mit den Benzolmolekülen führt also zu einer verstärkten Ansammlung in den Taschen der A-Zellen. Dies ist ein rein dynamischer Effekt, denn die Benzolbindungsenergie in der Tasche unterscheidet sich für das flexible und das starre Modell nur um  $0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sodass die Potentialtöpfe etwa gleich tief sind. Allerdings hat das flexible Netzwerk die Möglichkeit, sich an die relative Position der Gastmoleküle anzupassen, sodass sich sein Potentialtopf verbreitert. Als Folge erhöht sich für das flexible Modell die Aktivierungsenergie, die nötig ist, um die Tasche zu verlassen und durch die B-Zelle zu wandern.

Im nächsten Schritt werden wir die Beladungsabhängigkeit der Benzoldiffusion für Beladungen von über 32 Molekülen pro Elementarzelle untersuchen, wobei dann alle Bindungstaschen besetzt sind. Darüber hinaus simulieren wir bereits die Diffusion anderer organischer Moleküle sowie auch von größeren (metallorganischen) Spezies mit einer ähnlichen Anisotropie wie Benzol (z. B. Ferrocen) in MOF-5.<sup>[24]</sup> Erste Rechnungen zur Methandiffusion mit dem nicht-modifizierten MM3-Parametersatz für Alkane ergeben für ein flexibles und starres Modell  $D_{\text{self}}$ -Werte von  $(37.8 \pm 3.5) \times 10^{-9}$  bzw.  $(87.5 \pm 8.8) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ; 10 CH<sub>4</sub>-Moleküle pro EZ). Für das näherungsweise sphärische CH<sub>4</sub>-Molekül ist also die Korrelation der Gerüstbewegung deutlich geringer und führt nur zu einer Absenkung von  $D_{\text{self}}$  um etwa den Faktor 2. In vorangehenden Untersuchungen wurden Werte um  $30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  bei einem starren Netzwerk berechnet, allerdings unter Verwendung anderer intermolekularer Wechselwirkungsparameter.<sup>[12,13]</sup> Damit unterscheiden sich die berechneten Werte um einen Faktor 3 bei unterschiedlichen Parametrisierungen, liegen jedoch alle unter

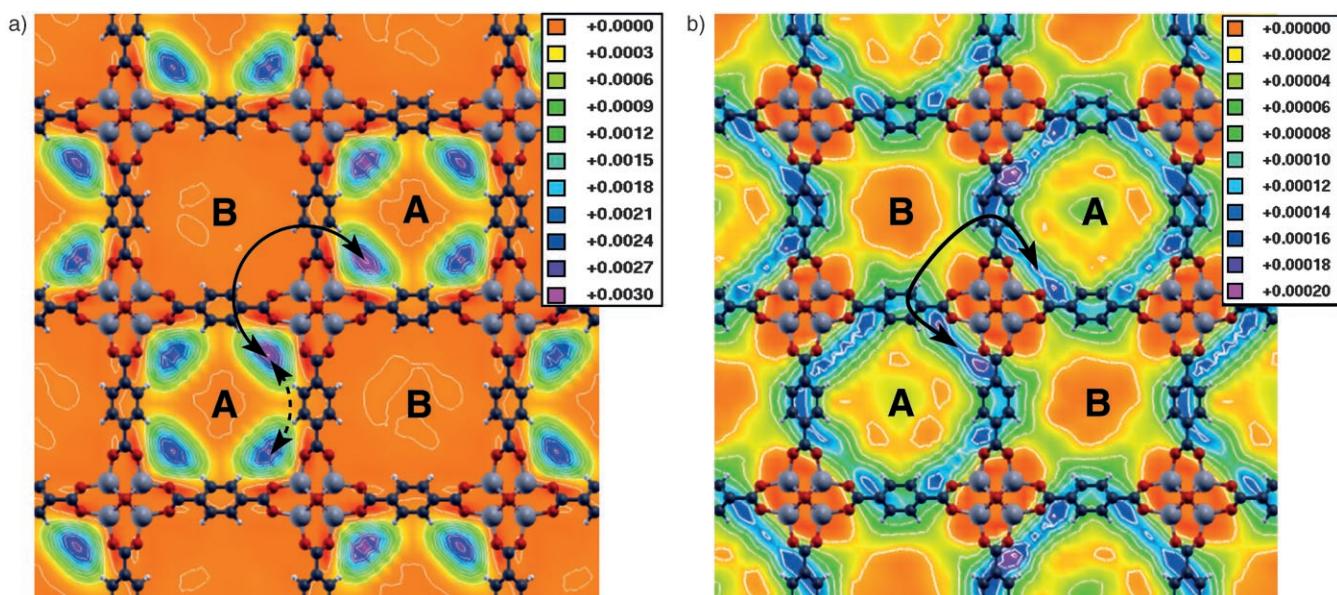


Abbildung 4. Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwerpunkte in Ebenen durch a) die Maxima der Bindungstaschen und b) durch die Zellmittelpunkte (flexibles Gitter bei 300 K). Die durchgezogenen und gestrichelten Pfeile markieren die inter- bzw. intrazellulären Sprünge.

dem experimentell bestimmten Wert von etwa  $170 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ .<sup>[5]</sup> Offensichtlich ist für das kleinere und deutlich schwächer wechselwirkende Methan eine sehr präzise Beschreibung der Wirt-Gast-Wechselwirkung erforderlich. Wir arbeiten zurzeit an einer Reparametrisierung der nichtbindenden Wechselwirkungen für Alkane, basierend auf Ab-initio-Rechnungen entsprechend der von Sagara et al. beschriebenen Strategie.<sup>[15]</sup>

Unsere Ergebnisse belegen, dass mit dem neuen, erweiterten MM3-Kraftfeld für MOF-5 eine Vorhersage der Selbstdiffusionskoeffizienten von Molekülen wie Benzol mit einer den experimentellen Messungen entsprechenden Genauigkeit möglich ist. Dies gilt jedoch nur, wenn die Gitterdynamik berücksichtigt wird, was in vorangehenden Untersuchungen aufgrund von Defiziten der bestehenden Kraftfelder nicht möglich war. Darüber hinaus ermöglichen die Simulationen einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Molekültransports, was für ein rationales Design von modifizierten MOF-Systemen bedeutsam sein kann. Alle  $\text{Zn}_4\text{O}$ -basierten isoretikulären Netzwerke mit organischen Verbindungseinheiten, die durch den Standardparametersatz beschrieben werden, können ohne weitere Parametrisierung behandelt werden. Unsere Ansatz kann somit als Ausgangspunkt für eine theoriebasierte Vorselektion dienen, was ihn zu einer wertvollen Methode für die weitere Entwicklung von MOF-Systemen macht.

Eingegangen am 3. Mai 2006,  
veränderte Fassung am 14. September 2006  
Online veröffentlicht am 28. November 2006

**Stichwörter:** Computerchemie · Koordinationspolymere · Moleküldynamik · Selbstdiffusionskoeffizienten · Wirt-Gast-Systeme

---

[1] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3.

---

[2] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.  
[3] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.  
[4] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 81.  
[5] F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel, J. Kärger, O. M. Yaghi, M. Hesse, U. Müller, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2123.  
[6] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.  
[7] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705.  
[8] P. Demontis, G. B. Suffritti, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2845, zit. Lit.  
[9] G. Garberoglio, A. I. Skoulios, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13094.  
[10] Q. Y. Yang, C. L. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11862.  
[11] A. I. Skoulios, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1356.  
[12] A. I. Skoulios, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15760.  
[13] L. Sarkisov, T. Duren, R. Q. Snurr, *Mol. Phys.* **2004**, 102, 211.  
[14] T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 12543.  
[15] T. Sagara, J. Klassen, J. Ortony, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 014701.  
[16] J.-H. Lii, N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551.  
[17] M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.*, im Druck.  
[18] J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10678; Erratum: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13312.  
[19] J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, P. A. Wright, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 84, 97.  
[20] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, Boston, **2002**.  
[21] R. Chitra, S. Yashonath, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5437.  
[22] F. Leroy, B. Rousseau, A. H. Fuchs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 775.  
[23] F. Mulder, T. Dingemans, M. Wagemaker, G. Kearley, *Chem. Phys.* **2005**, 317, 113.  
[24] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6237.