



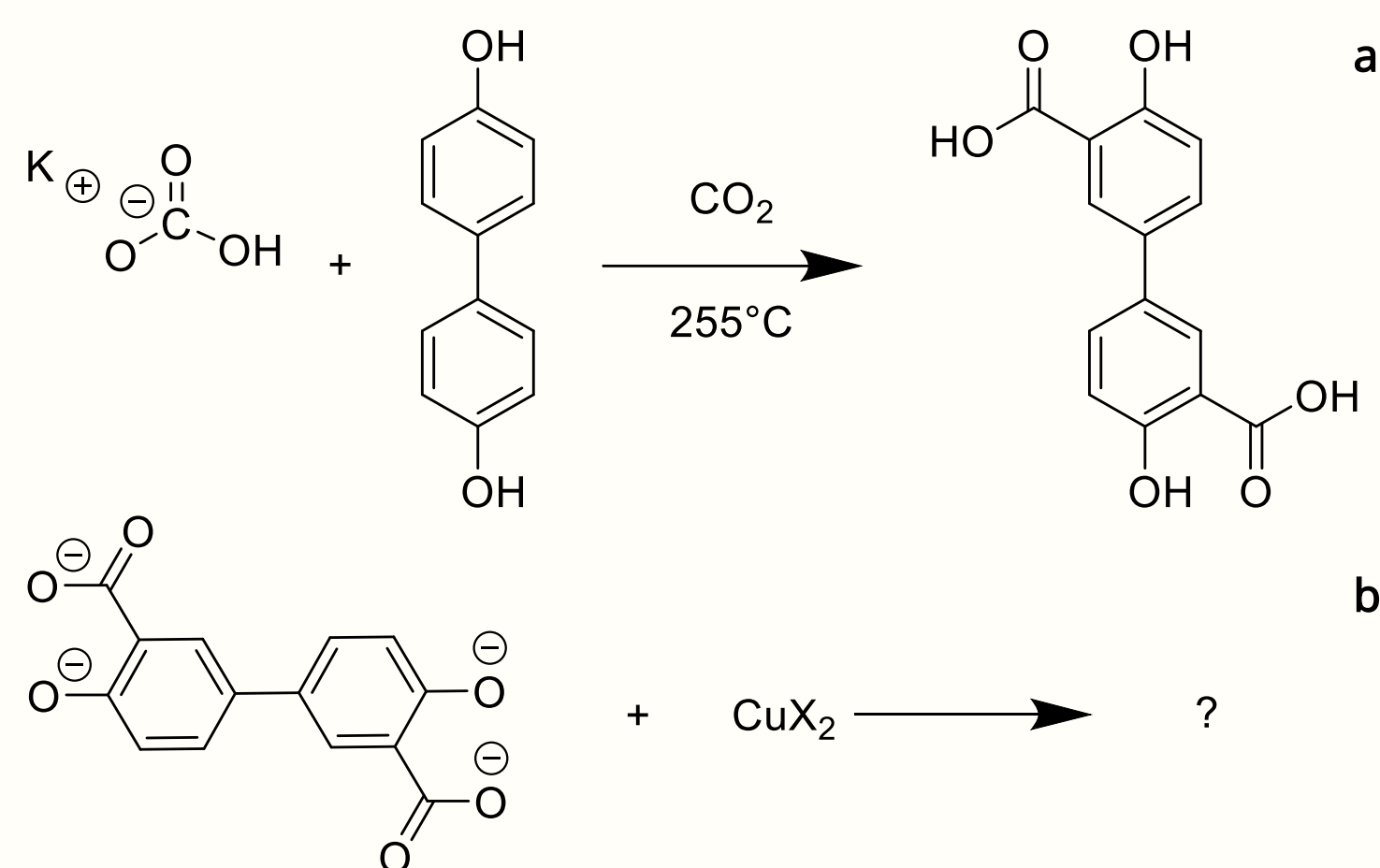
Metall-organiske rammeverk

Modifisering av CPO-27 med forlengede ligander

Haakon Dalen Tjore, Bachelorstudent fra Nanoteknologi, Vår 2026
Veiledere: Pascal D. C. Dietzel, Kristine M. Halvorsen, Ruplekha Bordoloi

Introduksjon

Metall-organiske rammeverk (MOF) er et relativt nytt felt innen porøse nanostrukturer. En MOF er et krystallinsk nettverk bestående av Metallioner eller Metallklynger som er lenket sammen med organiske molekyler på en måte som skaper store tomrom i strukturen. Disse tomrommene har bestemte former og størrelser, og de gir krystallene store overflatearealer. Metallene og de organiske molekylerne som benyttes i sammensetningene kan varieres, og dette gir rom for å designe og å justere MOF-er med ulike egenskaper.[1] En lengre isoretikulær organisk linker ble produsert for å syntetisere en modifisert serie av CPO-27 med kobber og tinn og serien ble så forsøkt produsert. Dette vil blant annet føre til større porer og lage mer rom for gasslagring.



Figur 1a: Reaksjon for syntese av 4,4'-dihydroxy-1,1'-bifenyl-3,3'-karsboksylsyre.

Figur 1b: Reaksjon for syntese av MOF.

Metode

4,4'-dihydroxy-(1,1'-bifenyl)-3,3'-dikarsboksylsyre (H₄(dobpdc)) ble syntetisert fra 4,4'-dihydroxy-bifenyl og Kalium bikarbonat med karbondioksid som medium etter oppskrifter fra liknende synteseer [2] [3] ble brukt for å lage en oppskrift som ikke krevde klorbaserte stoffer eller løsningsmidler for reaksjonen. Reaksjonen skjedde under 255°C og produktet ble senere protonert med saltsyre.

Liganden ble så brukt til å forsøke å syntetisere den modifiserte CPO-27. Mikrobølge assistert syntese, Romtemperatur assistert syntese og Solvotermisk syntese ble benyttet for MOF-syntese.

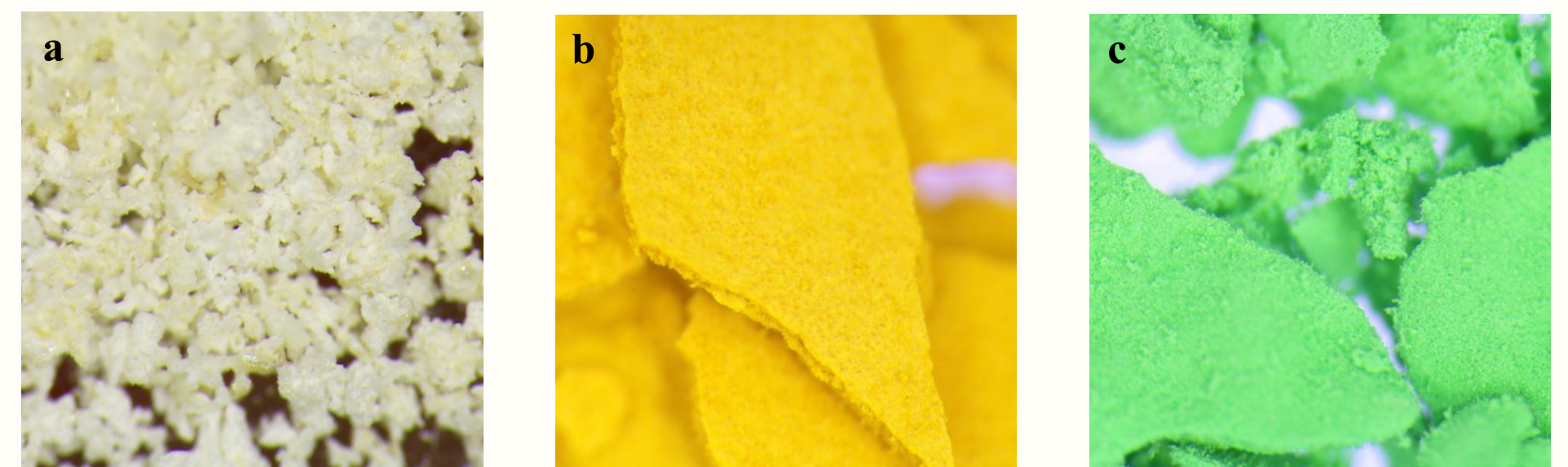
¹H og ¹³C NMR spektroskopi ble benyttet for å kontrollere liganden. Produktene fra MOF syntesene ble analysert med mikroskopi og Pulver Røntgen Diffraksjon (PXRD). Produkter som viste krystallinitet på PXRD ble sendt til synkotron for nøyere PXRD måling, og tredimensjonell krystallstruktur kunne så beregnes fra PXRD mønsteret. Simulated annealing og riedfield refinement ble brukt til beregning av krystallstruktur fra PXRD mønsteret.

Resultater

Det ble produsert 5 batcher med liganden. Etter NMR analyser ble produktene verifisert og kunne dermed brukes til syntese av MOFen.

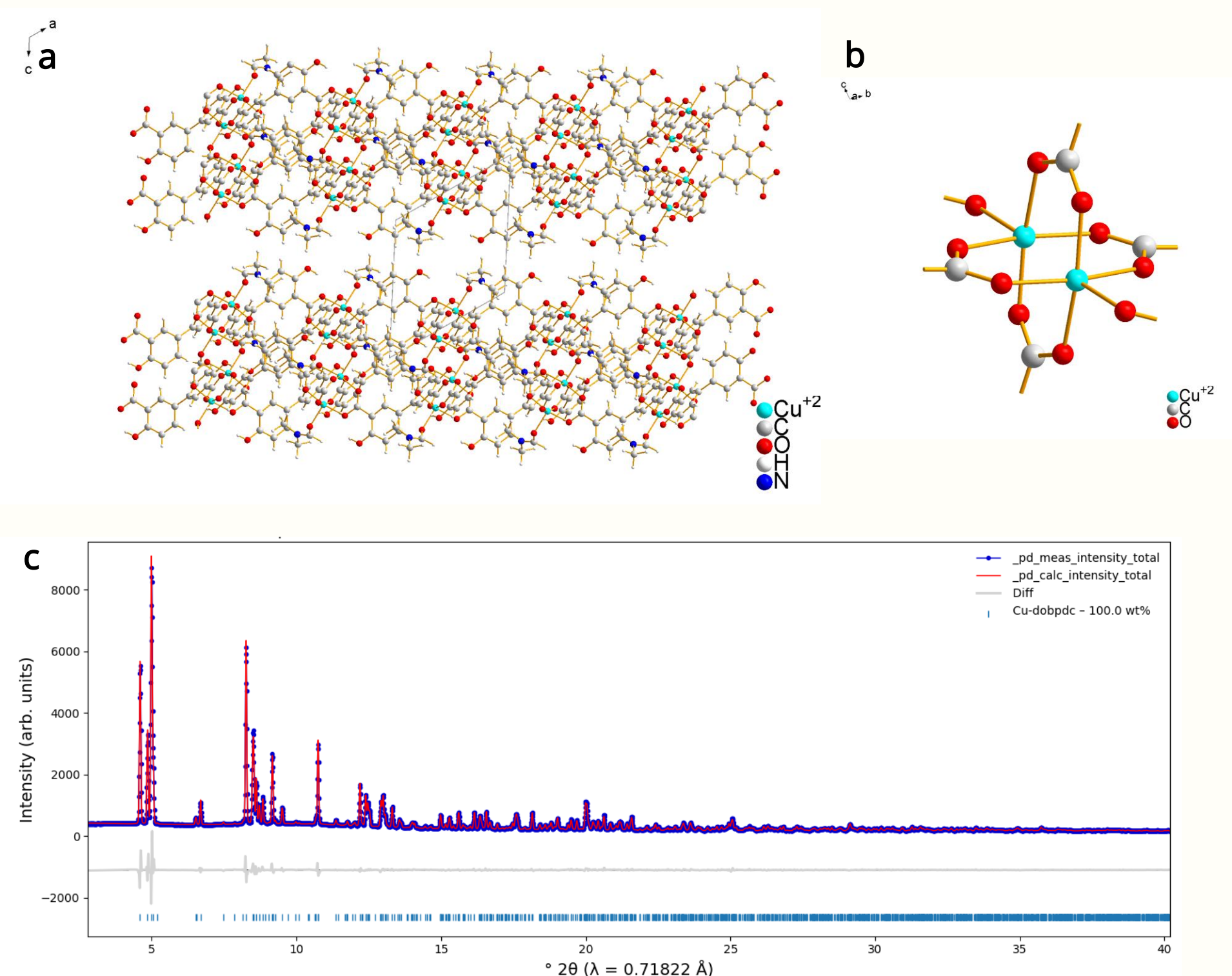
Fra MOF syntesene hadde tre av produktene fra forsøkene krystallinitet hvor et av disse var syntetisert med solvotermisk syntese og de to andre med Mikrobølge assistert syntese. Disse vises i figur 2a-c, og navngis her som produkt A, B og C.

Disse tre produktene ble sent til Swiss norwegian beamline ESRF i Grenoble i Frankrike for PXRD skann. PXRD mønsterene ble så brukt til å beregne krystallstrukturer. Figur 3a-c viser dette for produkt C.



Figur 2a: Mikroskopbilde av produkt A produkt bestående av tinn.

Figur 2b-c: Mikroskopbilder av produkt B og C henholdsvis, bestående av kobber i ulike salter.



Figur 3a: Krystallstrukturen fra Riedfield refinement tilnærmingen.

Figur 3b: Isolert utsnitt av metallklyngen i krystallstrukturen fra Riedfield refinement beregningen av produkt C.

Figur 3c: PXRD mønster av produkt C. Den blå linjen er de målte intensitetene fra synkotron-målinger over vinkler 2θ, den røde linjen er kalkulerede verdier fra Riedfield refinement tilnærmingen.

I figur 3a er det tydelig at krystalliseringen har skjedd lagvis da det ikke er noen bindinger mellom øvre og nedre del av utsnittet. Figur 3b viser at kun karsboksylsyren og DMF koordinerer til kobberet i en såkalt «paddlewheel» klynge. Dermed er ikke hydroksylgruppene deltakende i koordineringen.

Konklusjon

En utvidet versjon av CPO-27 ble forsøkt produsert. Liganden brukt i denne syntesen ble produsert med en ny oppskrift og NMR skann av liganden stemte overens med forventningene for molekylet. Tre krystallinske produkter ble produsert, men strukturene beregnet fra PXRD målinger stemte ikke overens med CPO-27. Den mest interessante strukturen hadde krystallinske lag og det var tydelig at hydroksylgruppene her ikke hadde koordinert med metallet.

Anerkjennelser: Spesiell takk til Kristine M Halvorsen for laging av oppskrifter, hjelp i laboratoriet og for beregning av krystallstrukturen. Takk til Dietzel research group for gjennomføring av synkotronmålinger, og takk til Swiss Norwegian Beamline ESRF i Grenoble, Frankrike for bruk av synkotron.

Referanser

- [1] Metal-Organic Frameworks, J. Swaines, A. Priyadarshini, S. Panda, S. Hajra, N. Das, V Vivekananthan, K. Mistewicz, R. Samantray, H. J. Kim, S. Rojalin, Energy Technology, Vol. 13 Nr. 5, 2025, DOI: 10.1002/ente.202402354
- [2] Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites for Carbon Dioxide Conversion and Argon Adsorption, K. M. Solvik, Master thesis in Nanoscience, Supervisor: Professor Pascal D. C. Dietzel, Department of Chemistry, University of Bergen, June 2021
- [3] Minute-MOFs, L. Maserati, Chem. Mater., American Chemical Society, 08.05.2016 DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00494

