新型叠氮基金属-有机框架化合物的合成及后修饰研究

桂波, 张樱凡, 孟祥士, 汪成*

生物医用高分子教育部重点实验室; 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: chengwang@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-11; 接受日期: 2016-01-04; 网络版发表日期: 2016-04-19

国家自然科学基金(编号: 21572170)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20130141110008)以及湖北省杰出青年基金(编号: 2015CFA045)资助项目

摘要 作为一类高效的有机合成方法, 点击反应已被广泛应用于金属-有机框架化合物(MOFs)的后修饰研究. 本文设计、合成了一种含有单叠氮官能团的羧基配体, 通过与 Zr^{4+} 进行自组装, 成功构筑了一种新型的锆-金属有机框架化合物(UiO-68-sAzide). 进一步对其进行后修饰研究, 结果表明, 在维持骨架完整的条件下, 点击反应能高效、定量进行, 而且所生成的 MOFs 仍具有较高的比表面积和孔容.

关键词 金属-有机框架化合物, 后合成修饰, 点击反应, 多孔材料, 气体吸附

1 引言

金属-有机框架化合物(metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子或团簇与有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的配位聚合物, 具有比表面积高、孔径可调及拓扑结构可预测等特点, 被广泛应用于气体吸附与分离^[1-4]、催化^[5-8]、传感^[9-12]和药物释放^[13-16]等领域. 相对于传统的无机多孔材料(如沸石等), MOFs 可通过对有机配体的功能化修饰来实现材料的功能化^[17]. 但是, 在溶剂热条件下, 由功能化的有机配体直接合成 MOFs 有可能无法得到预想的骨架结构^[18]. 后合成修饰法, 即先合成 MOFs 骨架再进行功能衍生化^[19], 已被广泛应用于功能化 MOFs 的构筑. 当前已有多种有机反应被用于 MOFs

的后合成修饰, 如席夫碱反应^[20]、酰胺化反应^[21]、环化反应^[22]、取代反应^[23]和点击反应^[24]等.

点击反应^[25]具有高效、定量、产物易于分离提纯和条件温和等特点, 是一类可用于 MOFs 后修饰研究的理想反应, 目前已有部分利用点击反应来后合成修饰 MOFs 的报道^[24,26-31]. 例如, 本课题组^[31]报道了一种新型炔基 MOF (UiO-68-alkyne), 通过与不同大小的叠氮化合物进行点击反应后修饰, 能高效、定量引入不同的官能团. 周宏才等^[29]报道了一系列叠氮官能团衍生化的 MOFs (PCN-56~59), 通过点击反应, 与不同炔基化合物进行了后修饰研究. 然而, 上述结果表明, 后修饰所得 MOFs 的比表面积和孔容均较低, 其进一步的应用研究受到了一定程度的限制.

本文中, 我们设计、合成了含有一个叠氮官能团

引用格式: 桂波, 张樱凡, 孟祥士, 汪成. 新型叠氮基金属-有机框架化合物的合成及后修饰研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 472-477

Gui B, Zhang YF, Meng XS, Wang C. Post-synthetic modification of a novel azide-functionalized metal-organic framework. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 472-477, doi: 10.1360/N032015-00257

的配体 **1**, 在溶剂热条件下, 通过与四氯化锆(ZrCl_4)反应, 成功构筑了一种新型的 Zr-MOF (命名为 UiO-68-sAzide, 图 1). 研究表明, 在保证骨架完整的前提下, UiO-68-sAzide 可与两种不同炔基化合物进行点击反应, 定量制备功能化修饰的 Zr-MOFs (命名为 UiO-68-sTriazole-A 和 UiO-68-sTriazole-B). 更重要的是, 相对于已报道的体系(如 UiO-68-alkyne 和 PCN-58), 由 UiO-68-sAzide 后修饰所得到的 Zr-MOFs 仍具有很高的比表面积和孔容.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

4-甲氧羰基苯硼酸(97%)、2,5-二溴甲苯(98%)、四三苯基膦钯(99%)和四氯化锆(99.5%)购于 Alfa Aesar (美国); 苯甲酸(99%)、四(乙腈)六氟磷酸亚铜、苯乙炔(97%)和乙酸炔丙酯(97%)购于 Acros (美国); 液溴(分析纯)和叠氮化钠(99%)购于上海凌峰化学试剂有限公司(中国). 需注意的是: 叠氮化钠具有爆炸性, 使用过程中需谨慎操作.

300 和 400 MHz 核磁共振仪(Bruker, 德国);

APEXII FT-IC 质谱仪(Bruker, 德国); miniflex600 型 (40 kV, 15 mA, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)) X 射线粉末衍射仪(Rigaku, 日本); DTA-60 Simultaneous DTG-TG Apparatus 热重分析仪(Shimadzu, 日本); Nova 4200e 比表面和孔径分析仪 (Quantachrome, 美国); TENSOR-27 红外光谱仪(Bruker, 德国); Thermo Flash EA 1112 元素分析仪(Thermo Fisher Scientific, 美国).

2.2 配体合成

配体 **1** 根据图 2 所示路线合成.

2.2.1 化合物 4 的合成

将 2,5-二溴甲苯(2.0 g, 8.0 mmol)、4-甲氧羰基苯硼酸(3.5 g, 0.019 mol)和无水碳酸钾(6.6 g)混合于 250 mL 三口瓶中, 加入 100 mL 干燥乙二醇二甲醚(DME), 鼓气 15 min 后加入四(三苯基膦)钯(462 mg, 0.40 mmol), 加热回流反应. 通过 TLC 跟踪反应, 3 d 后停止加热, 旋转蒸发除去 DME, 加入乙酸乙酯 (3×50 mL)萃取有机物, 柱层析分离(洗脱剂, 石油醚(PE): 二氯甲烷(DCM)=3:1)得白色固体 1.5 g, 产率 52.1%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =8.20–8.03 (m,

图 1 UiO-68-sAzide 的设计、合成及后修饰示意图(网络版彩图)

图 2 配体 **1** 的合成路线图

4H), 7.71–7.30 (m, 7H), 3.95 (s, 6H), 2.35 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =167.2, 146.3, 145.3, 139.7, 136.1, 130.4, 130.3, 129.7, 129.6, 129.4, 129.1, 127.2, 125.0, 52.4, 20.8. HR-MS (EI): calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$: m/z =360.1362 $[\text{M}]^+$; found, m/z =360.1364 $[\text{M}]^+$.

2.2.2 化合物 3 的合成

称取化合物 4 (2.2 g, 6.10 mmol)、*N*-溴代琥珀酰亚胺(1.629 g, 9.15 mmol)和过氧化二苯甲酰(60 mg, 0.25 mmol)于 100 mL 单口圆底烧瓶中, 加入 50 mL 干燥四氯化碳, 氮气保护下加热回流. 12 h 后冷却至室温, 旋转蒸发除去有机溶剂, 甲醇(3×20 mL)洗涤产品, 得黄色固体 2.29 g, 产率 85.3%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =8.20–8.10 (m, 4H), 7.87–7.30 (m, 7H), 4.49 (s, 2H), 4.00–3.90 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =167.1, 167.0, 144.5, 144.4, 140.9, 140.5, 136.0, 131.1, 130.4, 130.1, 129.9, 129.6, 129.5, 129.2, 127.7, 127.2, 52.5, 52.4, 31.7. HR-MS (EI): calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$: m/z =438.0467 $[\text{M}]^+$; found, m/z =438.0466 $[\text{M}]^+$.

2.2.3 化合物 2 的合成

称取化合物 3 (2.0 g, 4.6 mmol)和叠氮化钠(2.4 g, 37 mmol)于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 氮气保护下 60℃ 反应 12 h. 冷却至室温后加入大量水, 过滤收集固体, 真空干燥得浅黄色固体 1.7 g, 产率 93%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =8.20–8.10 (m, 4H), 7.80–7.65 (m, 4H), 7.50–7.40 (m, 3H), 4.36 (s, 2H), 3.96 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ =167.03, 166.95, 144.6, 144.5, 141.0, 140.3, 133.6, 131.1, 130.40, 130.35, 129.9, 129.6, 129.5, 129.4, 128.7, 127.44, 127.39, 127.2, 52.7, 52.44, 52.39. HR-MS (ESI): calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3$: m/z =402.1448 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found, m/z =402.1450 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.2.4 配体 1 的合成

称取化合物 2 (310 mg, 0.77 mmol)于 50 mL 圆底烧瓶, 加入 10 mL 四氢呋喃和 10 mL 甲醇超声将固体溶解, 之后加入 10 mL 10%氢氧化钾水溶液, 加热回流 12 h. 将反应体系冷却至室温, 旋转蒸发, 加入少量水至固体全部溶解, 缓慢滴加浓盐酸至溶液 pH 2–3, 收集固体, 真空干燥得黄色固体 230 mg, 产率 79.8%. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ =8.10–8.00 (m, 4H), 7.95–7.80 (m, 4H), 7.58–7.44 (m,

3H), 4.49 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ =167.2, 143.8, 143.2, 140.6, 138.8, 133.6, 132.9, 131.0, 130.13, 130.08, 130.0, 129.5, 129.3, 129.2, 128.7, 128.6, 127.2, 127.1, 126.9, 51.7. HR-MS (ESI): calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3$: m/z =372.0990 $[\text{M}-\text{H}]^-$; found, m/z =372.0990 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

2.3 UiO-68-sAzide 的合成

称取配体 1 (7.4 mg, 0.020 mmol)和苯甲酸(65 mg, 0.53 mmol)于 5 mL 玻璃瓶中, 加入 1 mL ZrCl_4 的 DMF 溶液(4.7 mg/mL), 超声溶解后放入 120℃ 烘箱中. 14 h 后自然冷却到室温, 收集瓶壁上八面体晶体. DMF 置换洗净晶体孔道中残留的反应物, 之后 DCM 置换, 最后抽干得到黄色固体(约 4 mg). 元素分析测试得 C 48.96%, H 3.63%, 可能分子式为 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4-(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4)_6(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_8$, 计算值 C 49.57%, H 3.67%.

2.4 UiO-68-sAzide 的点击反应后修饰

2.4.1 UiO-68-sTriazole-A 的合成

在 10 mL 小瓶中加入上述 DMF 洗涤后的 UiO-68-sAzide (约 30 mg), 加入苯乙炔(12 μL , 0.11 mmol)和四(乙腈)六氟磷酸亚铜(2 mg)及 DMF (3 mL), 氮气保护下 40℃ 反应 24 h. 冷却后吸出上层清液, 用乙腈(4×5 mL)和 DMF (2×5 mL)洗涤, DCM 置换, 抽干得黄色固体. 将所得固体加酸破坏, 进一步加水析出沉淀并对沉淀进行表征. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ =8.37 (s, 1H), 8.10–8.00 (m, 4H), 7.95–7.75 (m, 6H), 7.58–7.28 (m, 6H), 5.68 (s, 2H). HR-MS (ESI): calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3$: m/z =474.1459 $[\text{M}-\text{H}]^-$; found, m/z =474.1460 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

2.4.2 UiO-68-sTriazole-B 的合成

在 10 mL 小瓶中加入上述 DMF 洗涤后的 UiO-68-sAzide (约 30 mg), 加入乙酸酐丙酯(10 μL , 0.10 mmol)和四(乙腈)六氟磷酸亚铜(1.5 mg)及 DMF (3 mL), 氮气保护下 40℃ 反应 24 h. 冷却后吸出上层清液, 后将上层清液用滴管吸出, 用乙腈(4×5 mL)和 DMF (2×5 mL)洗涤, DCM 置换, 抽干得黄色固体. 将所得固体加酸破坏, 进一步加水析出沉淀并对沉淀进行表征. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ =8.10–7.95 (m, 4H), 7.94 (s, 1H), 7.90–7.73 (m, 3H), 7.71 (s, 1H), 7.50–7.40 (m, 3H), 5.64 (s, 2H), 5.02 (s,

2H), 1.99 (s, 2H). HR-MS (ESI): calcd for $C_{26}H_{20}O_6N_3$: $m/z=470.1358$ [M-H]⁻; found, $m/z=470.1356$ [M-H]⁻.

2.5 MOFs 骨架的破坏处理

将约 10 mg MOFs 溶解于 0.2 mL 30% 氟化氢水溶液及 1 mL DMF 混合液中, 加入约 2 mL 水至固体不再析出, 收集固体, 真空干燥得固体粉末.

2.6 氮气吸附测试样品的预处理

用 DCM 洗涤 MOFs 样品, 进一步真空干燥, 最后在脱气站室温下脱气 12 h.

3 结果与讨论

3.1 UiO-68-sAzide 的结构表征

如图 3 所示, UiO-68-sAzide 的傅里叶红外光谱 (FTIR) 在 2100 cm^{-1} 左右出现叠氮官能团的特征吸收峰, 说明叠氮基团存在于骨架中. 此外, 将 UiO-68-sAzide 溶解后进行 ^1H NMR 测试, 其图谱 (图 4) 和配体 **1** 的 ^1H NMR 图谱没有明显区别, 表明配体 **1** 在 MOFs 构筑的过程中保持结构完整. 其次, 粉末 X 射线衍射 (PXRD) 表明, 该固体具有与 UiO-68-OH^[32] 相同的拓扑结构 (图 5): 1 个配体和 2 个锆氧团簇 ($Zr_6O_4(OH)_4$) 配位, 每个锆氧团簇与 12 个配体配位, 最终形成无限延伸的框架结构. 通过热重分析 (TG) 可知 (图 6), UiO-68-sAzide 在 300°C 前有约 11.8% 的溶剂重量损失, 同元素分析测试结果中溶剂所占比例 (12.2%) 相吻合; 之后在 450°C 左右质量明显减少, 说

图 3 FTIR 图谱. (a) UiO-68-sAzide; (b) UiO-68-sTriazole-A; (c) UiO-68-sTriazole-B. 图中虚线表示波数为 2100 cm^{-1} 处氮官能团的特征吸收峰

图 4 晶体溶解后所得化合物的 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱图. (a) UiO-68-sAzide; (b) UiO-68-sTriazole-A; (c) UiO-68-sTriazole-B. 为了简洁, 图中的分子式仅画了特征结构部分

图 5 PXRD 图谱. (a) UiO-68-OH 晶体结构模拟 XRD (黑色曲线) 及放大后的高角度衍射部分 (绿色曲线); (b) UiO-68-sAzide; (c) UiO-68-sTriazole-A; (d) UiO-68-sTriazole-B

明 UiO-68-sAzide 具有良好的热稳定性. 最后通过氮气吸附测试 (图 6) 表明, UiO-68-sAzide 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积为 $2454\text{ m}^2/\text{g}$ (略高于 PCN-58 的 $2185\text{ m}^2/\text{g}$), 孔容为 $0.966\text{ cm}^3/\text{g}$.

3.2 UiO-68-sAzide 的后修饰研究

选用苯乙炔和乙酸炔丙酯对 UiO-68-sAzide 进行后修饰 (图 1), 并对其进行了相应的表征.

3.2.1 UiO-68-sTriazole-A/B 的表征

首先通过 FTIR 对 UiO-68-sTriazole-A/B 进行了表征. 如图 3 所示, 叠氮官能团的特征吸收峰 (2100

图 6 UiO-68-sAzide、UiO-68-sTriazole-A 和 UiO-68-sTriazole-B 的热重分析曲线(网络版彩图)

图 7 UiO-68-sAzide、UiO-68-sTriazole-A 和 UiO-68-sTriazole-B 的氮气吸脱附等温线(网络版彩图)

cm^{-1})完全消失, 证明 UiO-68-sAzide 骨架中的叠氮基团完全反应. 此外, 从 UiO-68-sTriazole-A/B 溶解后的 ^1H NMR 图谱(图 4)发现, 可定量获得 UiO-68-sTriazole-A/B. 而且 UiO-68-sTriazole-A/B 溶解后高分辨质谱(ESI, m/z)分别为 474.1460 和 470.1356, 与理论值 474.1459 和 470.1358 非常吻合, 也证明 UiO-68-sTriazole-A/B 的生成. 此外, PXRD 图谱(图 5)表明, 后修饰后 MOFs 结构保持完整. 综上所述, 在保持骨架结构完整的情况下, 对 UiO-68-sAzide 进行点击反应后修饰, 可高效、定量制备 UiO-68-sTriazole-A/B.

3.2.2 UiO-68-sTriazole-A/B 的热稳定性研究

如图 6 所示, UiO-68-sTriazole-A/B 在 350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现明显的重量损失, 结合之前的报道^[31], 分别对应咪唑环的分解和 MOFs 骨架的坍塌. 由此可见, UiO-68-sTriazole-A/B 均具有良好的热稳定性.

3.2.3 UiO-68-sTriazole-A/B 的氮气吸附测试

如图 7 所示, UiO-68-sTriazole-A/B 具有类型 I 的

吸附等温线, BET 比表面分别为 1931 和 1892 m^2/g , 孔容为 0.763 和 0.733 cm^3/g . 尽管在反应过程中引入功能基团, UiO-68-sTriazole-A/B 仍具有很高的比表面积和孔容. 相比较而言, 文献报道的 PCN-58 在分别同苯乙炔或乙酸炔丙酯反应后, BET 比表面仅为 721 和 907 m^2/g ; UiO-68-alkyne 在和苄基叠氮反应后, BET 比表面也仅为 1283 m^2/g . 因此, 减少 MOFs 孔道中取代基团数量, 可有效提高后修饰得到的 MOFs 的比表面积.

4 结论

本文设计、合成了一种新型单边叠氮配体并通过溶剂热法构筑了 UiO-68-sAzide. 进一步与两种炔基化合物进行点击反应后修饰, 高效定量地构筑了 UiO-68-sTriazole-A/B 并利用 ^1H NMR、FTIR、PXRD、热重及氮气吸附等进行了表征. 结果表明, 与报道的 PCN-58 和 UiO-68-OH 相比, 通过减少配体的取代基团数目, 利用点击反应后修饰制备的 Zr-MOFs 仍具有较高的比表面积和孔容.

参考文献

- 1 Murray LJ, Dinca M, Long JR. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1294–1314
- 2 Li JR, Sculley J, Zhou HC. *Chem Rev*, 2012, 112: 869–932
- 3 Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2013, 341: 123044
- 4 Liu TF, Feng D, Chen YP, Zou L, Bosch M, Yuan S, Wei Z, Fordham S, Wang K, Zhou HC. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 413–419
- 5 Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1450–1459
- 6 Zhang T, Lin W. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5982–5993

- 7 Manna K, Zhang T, Greene FX, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2665–2673
- 8 Gui B, Yee KK, Wong YL, Yiu SM, Zeller M, Wang C, Xu Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 6917–6920
- 9 Kreno LE, Leong K, Farha OK, Allendorf M, Van Duyne RP, Hupp JT. *Chem Rev*, 2012, 112: 1105–1125
- 10 张凤, 孙福兴, 朱广山. 中国科学: 化学, 2013, 43: 1748–1760
- 11 Hu Z, Deibert BJ, Li J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5815–5840
- 12 Wales DJ, Grand J, Ting VP, Burke RD, Edler KJ, Bowen CR, Mintova S, Burrows AD. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 4290–4321
- 13 Horcajada P, Gref R, Baati T, Allan PK, Maurin G, Couvreur P, Férey G, Morris RE, Serre C. *Chem Rev*, 2012, 112: 1232–1268
- 14 Tan LL, Li H, Qiu YC, Chen DX, Wang X, Pan RY, Wang Y, Zhang SXA, Wang B, Yang YW. *Chem Sci*, 2015, 6: 1640–1644
- 15 Tan LL, Li H, Zhou Y, Zhang Y, Feng X, Wang B, Yang YW. *Small*, 2015, 11: 3807–3813
- 16 He C, Liu D, Lin W. *Chem Rev*, 2015, 115: 11079–11108
- 17 Lu W, Wei Z, Gu ZY, Liu TF, Park J, Park J, Tian J, Zhang M, Zhang Q, Gentle III T, Bosch M, Zhou HC. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5561–5593
- 18 Fei H, Shin J, Meng YS, Adelhardt M, Sutter J, Meyer K, Cohen SM. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4965–4973
- 19 Cohen SM. *Chem Rev*, 2012, 112: 970–1000
- 20 Haneda T, Kawano M, Kawamichi T, Fujita M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1578–1579
- 21 Tanabe KK, Wang Z, Cohen SM. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8508–8517
- 22 Liu D, Ren ZG, Li HX, Lang JP, Li NY, Abrahams BF. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4767–4770
- 23 Kim M, Garibay SJ, Cohen SM. *Inorg Chem*, 2011, 50: 729–731
- 24 Goto Y, Sato H, Shinkai S, Sada K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14354–14355
- 25 Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004–2021
- 26 Gadzikwa T, Lu G, Stern CL, Wilson SR, Hupp JT, Nguyen ST. *Chem Commun*, 2008: 5493–5495
- 27 Gadzikwa T, Farha OK, Malliakas CD, Kanatzidis MG, Hupp JT, Nguyen ST. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13613–13615
- 28 Savonnet M, Bazer-Bachi D, Bats N, Perez-Pellitero J, Jeanneau E, Lecocq V, Pinel C, Farrusseng D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4518–4519
- 29 Jiang HL, Feng D, Liu TF, Li JR, Zhou HC. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14690–14693
- 30 Liu C, Li T, Rosi NL. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18886–18888
- 31 Li B, Gui B, Hu G, Yuan D, Wang C. *Inorg Chem*, 2015, 54: 5139–5141
- 32 Gui B, Meng X, Chen Y, Tian J, Liu G, Shen C, Zeller M, Yuan D, Wang C. *Chem Mater*, 2015, 27: 6426–6431

Post-synthetic modification of a novel azide-functionalized metal-organic framework

Bo Gui, Yingfan Zhang, Xiangshi Meng, Cheng Wang*

Key Laboratory of Biomedical Polymers (Ministry of Education); College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding author (email: chengwang@whu.edu.cn)

Abstract: As a kind of organic reactions with high efficiency, click reactions have been widely used in post-synthetic modification (PSM) of metal-organic frameworks (MOFs). Herein, we report the synthesis and PSM of a novel azide tagged Zr-MOF, UiO-68-sAzide. The azide groups in the pore surface were subjected to “click” reaction, achieving quantitative conversion and maintaining high surface area.

Keywords: metal-organic frameworks, post-synthetic modification, click reaction, porous materials, gas absorption

doi: 10.1360/N032015-00257