



三维共价有机框架的后合成修饰

桂波, 程远朋, 汪成*

索维奇分子科学研究中心; 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: 2021-06-13; 接受日期: 2021-07-13; 网络版发表日期: 2021-09-01

国家自然科学基金(编号: 21772149, 21975188, 21905211)和中国博士后科学基金(编号: 2019TQ0234, 2019M652692)资助项目

摘要 三维共价有机框架(3D COFs)是一种由有机构筑基元通过共价键连接而成的三维网状晶态有机多孔材料, 具有高比表面积、复杂孔道结构和大量开放功能位点, 在气体吸附与分离及催化等领域展现出了独特的应用前景. 由功能基团构筑3D COFs可赋予其特征的性质及功能, 然而普遍采用的直接构筑法可能存在合成困难、功能基团不兼容及结构解析难度大等问题. 作为一种迂回的构筑策略, 后合成修饰法可有效避免3D COFs直接构筑过程中存在的上述问题, 从而引起了科研工作者的关注. 本文综述了3D COFs共价后修饰及配位后修饰的研究进展, 并对其未来发展前景进行了讨论.

关键词 共价有机框架, 三维共价有机框架, 后合成修饰, 功能化, 共价后修饰, 配位后修饰

1 引言

共价有机框架(COFs)是一类由有机构筑基元通过共价键连接而成的新型晶态有机多孔材料^[1~3], 具有比表面积高、可设计性强、结晶性好及密度低等特点, 被广泛用于分子吸附与分离^[4~7]、能源^[8~11]、催化^[12~16]、光电^[17~20]及传感^[21~24]等领域. 根据其连接维度, COFs可分为具有层状结构的二维(2D) COFs和空间无限延伸的三维(3D) COFs. 自2005年Yaghi等^[25]首次报道以来, 绝大部分研究集中在2D COFs, 其合成、表征及应用方面取得了系列重要进展^[26~33]. 然而, 3D COFs的研究报道极其有限, 发展较为缓慢^[34~49]. 首先, 不同于合成过程中存在额外非共价相互作用(如 π - π 相互作用)的2D COFs, 3D COFs的合成驱动力主要来自于共价键的形成^[50], 很难从原子层面对成键过程进行

精准控制, 其合成极具挑战性^[51,52]. 其次, 3D COFs还面临如下问题: (1) 构筑3D COFs的拓扑连接方式稀少^[39,46,47,49,53~57], 极大限制了其结构多样性; (2) 3D COFs单晶生长难度大^[58], 而且相同前体也可导致不同互锁结构^[59], 晶体结构解析很困难; (3) 构筑基元较少, 进一步限制了功能化构筑及应用.

但是, 相对于二维体系, 3D COFs可具有复杂的孔道结构及大量的开放功能位点, 在气体吸附与分离^[60]及催化^[61]等领域存在独特的应用优势. 因此, 功能性3D COFs的构筑非常重要. 目前, 其功能衍生化方法包括直接构筑法^[51]及后合成修饰法^[37]. 对于前者, 即通过功能化前体直接构筑3D COFs, 是当前普遍采用的功能化策略. 然而, 3D COFs合成困难, 直接构筑难度大. 其次, 部分功能化构筑基元(如氨基)在构筑过程中不兼容, 难以通过直接法合成. 此外, 3D COFs结构

引用格式: Gui B, Cheng Y, Wang C. Postsynthetic modification of three-dimensional covalent organic frameworks. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 142–149, doi: 10.1360/SSC-2021-0144

解析难度大, 功能基元的引入会增加结构确定的复杂性, 有时甚至使其拓扑结构发生改变^[62]. 后合成修饰法是指在已知结构上进行的进一步功能化修饰方法, 可有效避免3D COFs直接构筑过程中存在的合成难度大、功能基团不兼容及结构确定困难等问题, 有望拓展功能化3D COFs的构筑及应用.

当前已有少量3D COFs后合成修饰的研究报道, 成功应用于催化^[63]、吸附^[64]、分离^[65]等方面. 事实上, 相关研究在COFs后修饰研究综述^[66-68]中已有少量涉及. 但考虑到后合成修饰法在功能化3D COFs构筑过程中的重大潜力, 有关3D COFs后修饰研究的系统介绍对该领域的发展具有重要意义. 本文综述了后合成修饰法在3D COFs功能化研究中的相关报道, 并对其所面临的挑战及未来发展前景进行了讨论.

2 3D COFs的共价后修饰

3D COFs的有机组分可通过有机反应进行共价后修饰, 进而实现功能化. 目前, 用来对3D COFs进行共价后修饰的有机反应包括硫醇-烯烃加成、氧化还原及酸酐醇解, 本部分将分别对其进行介绍.

2.1 硫醇-烯烃加成反应

硫醇-烯烃加成反应是一种简单高效的有机反应, 具有反应温和、产率高及副反应少等特点. 2011年, Dichtel等^[69]利用硼酸缩合反应合成了烯烃含量为22%的3D COF (COF-102-allyl), 并在光引发剂存在条件下, 通过紫外光照引发COF-102-allyl与丙硫醇发生加成反应, 成功合成了烷基链修饰的COF-102-SPr. COF-102-

SPr破坏溶解后的核磁共振氢谱(¹H NMR)显示该反应高效进行. 粉末X-射线衍射(PXRD)及氮气吸附测试表明引入烷基链的COF-102-SPr仍具有良好的结晶性和多孔性. 此研究首次表明, 可通过后合成修饰法对3D COFs进行功能化修饰. 然而, 由于硼氧键连接的3D COFs稳定性较差, 一定程度上限制了此类COFs的进一步应用.

2.2 氧化还原反应

对苯二酚在外场刺激作用下可发生可逆的氧化还原反应, 同时伴随着有趣的物理化学性质变化. 基于此特性, Wang等^[37]设计合成了含有对苯二酚基元的前体, 并成功构筑了具有高结晶性的3D COF (3D-COF-HQ, 图1a). 利用连续旋转电子衍射技术, 他们成功确定了3D-COF-HQ的晶体结构(5重互锁的pts). 通过外加氧化剂, 3D-COF-HQ可被高效氧化成3D-COF-Q. PXRD及氮气吸附实验表明, 氧化过程中框架结构和多孔性维持不变. 同时, 连续旋转电子衍射实验显示, 3D-COF-Q也为5重互锁的pts拓扑结构. 进一步, 加入还原剂后, 3D-COF-Q定量转化为3D-COF-HQ. 因此, 利用氧化还原反应, 可实现3D COFs框架的可逆转变, 且相关实验证实该过程至少可重复进行3次. 随后, 他们还研究了氧化还原反应对3D COFs性能的调控. 二氧化碳和氮气选择性吸附实验表明(图1b), 3D-COF-HQ对CO₂/N₂ (1 bar)的选择性为40, 氧化成3D-COF-Q后选择性为93, 进一步还原后又可恢复至初始状态. 该研究表明, 通过可逆的氧化还原反应可有效调控3D COFs的孔道性质, 进而用于气体的选择性吸附与分离.

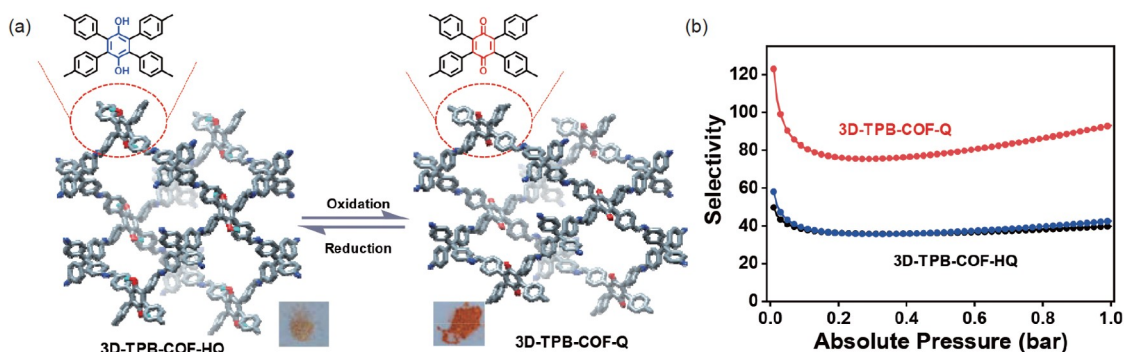


图 1 3D COFs骨架中的可逆氧化还原(a)及其氧化前后的气体吸附选择性调控(CO₂/N₂) (b)^[37] (网络版彩图)

Figure 1 Postsynthetic modification of 3D COFs via redox (a) and the tuning of selectivity (CO₂/N₂) (b)^[37] (color online).

基于希夫碱的动态可逆性质, 通过醛基和氨基缩合反应构筑的3D COFs的化学稳定性有待进一步提升. 通过氧化反应可将希夫碱键转化为更稳定共价键, 有可能制备高稳定性3D COFs. 2018年, Cui等^[65]成功合成了具有手性的3D COF ((*R,R*)-CCOF **5**, 图2), 并以次氯酸钠为氧化剂, 将希夫碱键氧化成酰胺键((*R,R*)-CCOF **6**, 图2). 傅里叶红外光谱(FT-IR)及固体核磁共振谱显示该反应高效进行. PXRD测试表明反应前后COFs骨架保持完整. 此外, 化学稳定性测试发现, 相较于(*R,R*)-CCOF **5**, (*R,R*)-CCOF **6**具有较好的酸碱稳定性. 随后, 他们将(*R,R*)-CCOF **5**及(*R,R*)-CCOF **6**用于色谱柱固定相的研究, 探究了两者对手性醇的分离效果. 结果表明, (*R,R*)-CCOF **6**对手性醇具有更好的分离性能.

2.3 酸酐的醇解反应

羧基可与金属离子发生较强配位作用, 将其引入到3D COFs中, 有利于提升金属离子的吸附性能. 2018年, Fang等^[64]合成了含有酚羟基的3D COF (3D-

OH-COF, 图3), 并通过琥珀酸酐和酚羟基的醇解反应对该COF进行后合成修饰. 研究表明, 羧基被成功引入COF框架中, 反应效率约为50%, 反应后所得COF的晶型保持良好. 随后, 他们研究了后合成修饰制备的COF (3D-COOH-COF)对Nd³⁺、Fe³⁺及Sr³⁺等离子的吸附性能. 实验发现, 3D-COOH-COF可快速有效吸附Nd³⁺, 且可重复使用三次. 最近, Li等^[70]利用相同的反应对3D COF进行了共价后修饰, 并进一步利用羧基配位引入金属离子, 研究了多步功能化后3D COF对醛类物质的吸附与检测性能.

3 3D COFs的配位后修饰

3D COFs不仅可通过共价后修饰进行功能化, 还可利用骨架中的功能位点与金属离子发生配位作用, 进而通过配位后修饰实现功能化. 当前, 已报道了含有轮烯、Salphen、联吡啶及邻菲罗啉等基团的3D COFs, 并进一步用于3D COFs的配位后修饰研究. 本部分将对其分别进行介绍.

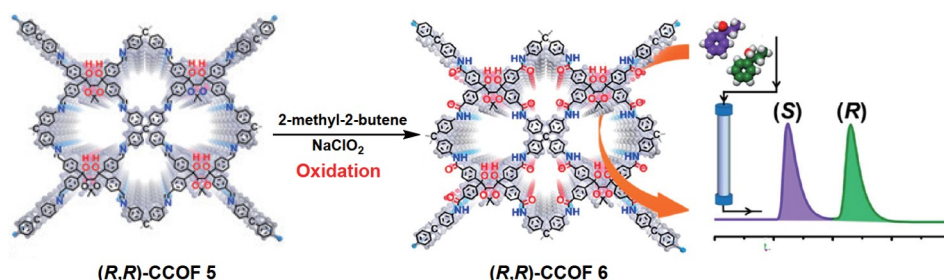


图2 (*R,R*)-CCOF **5**的后合成氧化修饰及(*R,R*)-CCOF **6**对手性醇的分离^[65] (网络版彩图)

Figure 2 Postsynthetic oxidation of (*R,R*)-CCOF **5** and the separation of achiral alcohols by (*R,R*)-CCOF **6** ^[65] (color online).

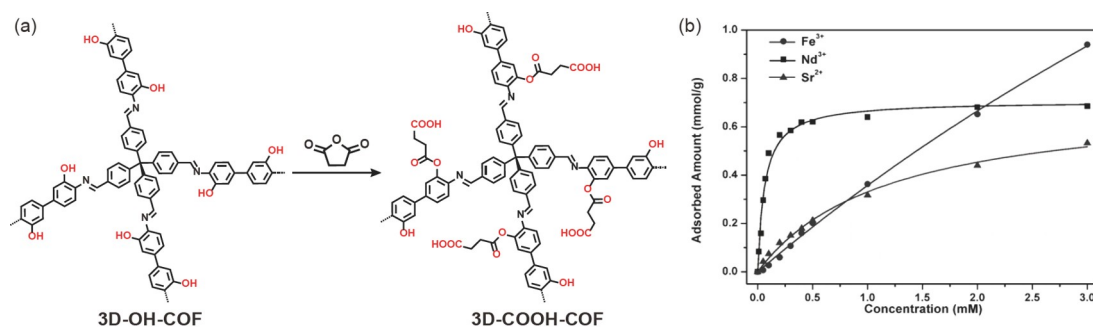


图3 3D-OH-COF的后合成修饰 (a)及3D-COOH-COF对金属离子的吸附(b)^[64] (网络版彩图)

Figure 3 Postsynthetic modification of 3D-OH-COF and the adsorption of metal ions by 3D-COOH-COF ^[64] (color online).

3.1 基于轮烯位点的配位后修饰

具有共轭 π 电子的脱氢苯并轮烯(dehydrobenzoannulene)是一种具有平面三角形的环状分子, 可与Li、Ca及低氧化态的过渡金属形成配位化合物. 2016年, McGrier等^[71]构筑了含有脱氢苯并轮烯的DBA-3D-COF (图4), 比表面积高达 $5083 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. 随后, 他们利用 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 对DBA-3D-COF进行了配位后修饰, 固体核磁碳谱证实了配位反应的高效进行, COFs比表面积略有下降, 颜色由浅黄色变成紫色. 此外, 荧光光谱表明, 与金属配位后, DBA-3D-COF的荧光被高效猝灭.

3.2 基于Salphen位点的配位后修饰

Salphen是一种可与多种金属离子产生配位作用的分子, 也可用于3D COFs的配位后修饰研究. 2019年, Fang等^[72]通过前体设计, 合成了含有Salphen位点的3D

COFs (3D-Salphen-COFs, 图5), 并利用Salphen与Mn(II)、Cu(II)及Eu(II)的配位作用对3D-Salphen-COFs进行了后合成修饰, 构筑了含有Mn(II)、Cu(II)及Eu(II)的3D COFs (JUC-509-Mn/Cu/Eu). 进一步, 他们研究了功能化配位后修饰所得的JUC-509-Mn/Cu/Eu对超氧自由基的清除性能. 结果表明, JUC-509-Eu对超氧自由基无明显清除效果, 而JUC-509-Cu对超氧自由基的清除效率最高, 且可循环使用三次.

3.3 基于联吡啶位点的配位后修饰

2,2'-联吡啶可与多种金属离子发生配位, 也被用于3D COFs的配位后修饰研究. 2020年, Zhao等^[63]构筑了含有联吡啶的3D-COF (SP-3D-COF-BPY, 图6), 并用醋酸钯对其配位后修饰, 制备了功能化的Pd(II)@SP-3D-COF-BPY. 测试结果表明, 修饰后COF比表

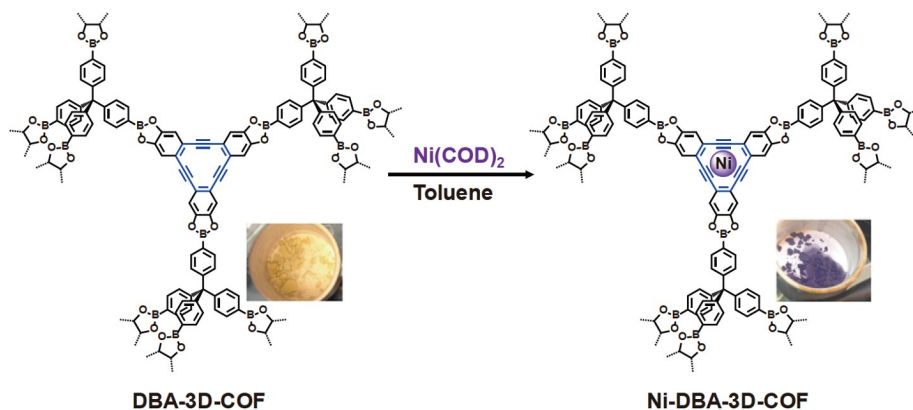


图4 DBA-3D-COF中轮烯位点与 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 的配位后修饰^[71](网络版彩图)

Figure 4 Postsynthetic modification of DBA-3D-COF with Ni(0) via the metalation of dehydrobenzoannulene ^[71] (color online).

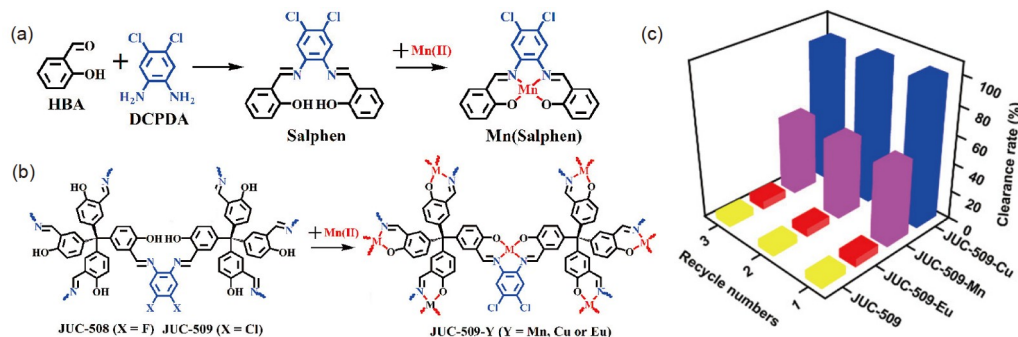


图5 (a) Salphen及其金属配位后M-Salphen的结构示意图; (b) JUC-508和JUC-509的配位后修饰; (c) JUC-509-Y对不同浓度超氧自由基的清除^[72](网络版彩图)

Figure 5 (a) The chemical structures of Salphen and M-Salphen; (b) the postsynthetic metalation of JUC-508 and JUC-509; (c) the performance of JUC-509-Y toward the removal of superoxide radical anion ^[72] (color online).

面积从 $1945 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 降至 $640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 框架中吸附的金属含量约为14.8%, 略低于理论含量17.9%。进一步, 他们研究了后修饰制备的 $\text{Pd(II)}@\text{SP-3D-COF-BPY}$ 在Suzuki-Miyaura偶联反应中的催化应用。研究表明, $\text{Pd(II)}@\text{SP-3D-COF-BPY}$ 具有良好的催化活性和循环使用性。此外, Neogi等^[73]也报道了含有联吡啶的3D-COF, 并用 Ru(II) 对其进行了配位后修饰, 研究了所制备的3D-COF在气体选择性吸附与催化中的应用。

3.4 基于邻菲罗啉位点的配位后修饰

邻菲罗啉可与金属离子发生配位作用, 也可被用于3D COFs的配位后修饰研究。2016年, Yaghi等^[74]设计、合成了邻菲罗啉络合物前体, 构筑了首例具有编织结构的3D COF (COF-505, 图7)。进一步, 他们还研

究了COF-505骨架的去离子化及去离子化后进一步的配位后修饰。实验发现, 去离子化后所得COF晶型明显减弱, 但在进一步的配位后修饰后又可恢复。杨氏模量测试显示, 去离子化后, COF的弹性模量增加约10倍。2018年, Yaghi等^[75]利用类似的策略还合成了具有一维丝带结构的3D COF, 并研究了其去离子化后的相关性。

4 总结与展望

作为一种新型晶态有机多孔材料, 3D COFs在众多领域展现出了广阔的应用前景。然而, 由于其合成难度大、结构解析困难、功能构筑基元少, 3D COFs的功能化应用研究很缓慢。作为一种迂回的功能化研究

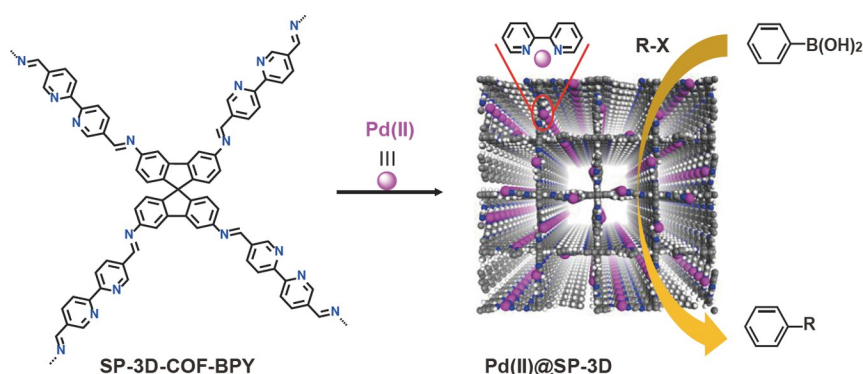


图6 SP-3D-COF-BPY中联吡啶位点的配位后修饰及后修饰产物对Suzuki-Miyaura偶联反应的催化^[63] (网络版彩图)
Figure 6 The metalation of SP-3D-COF-BPY and the resulting catalyst for Suzuki-Miyaura reaction ^[63] (color online).

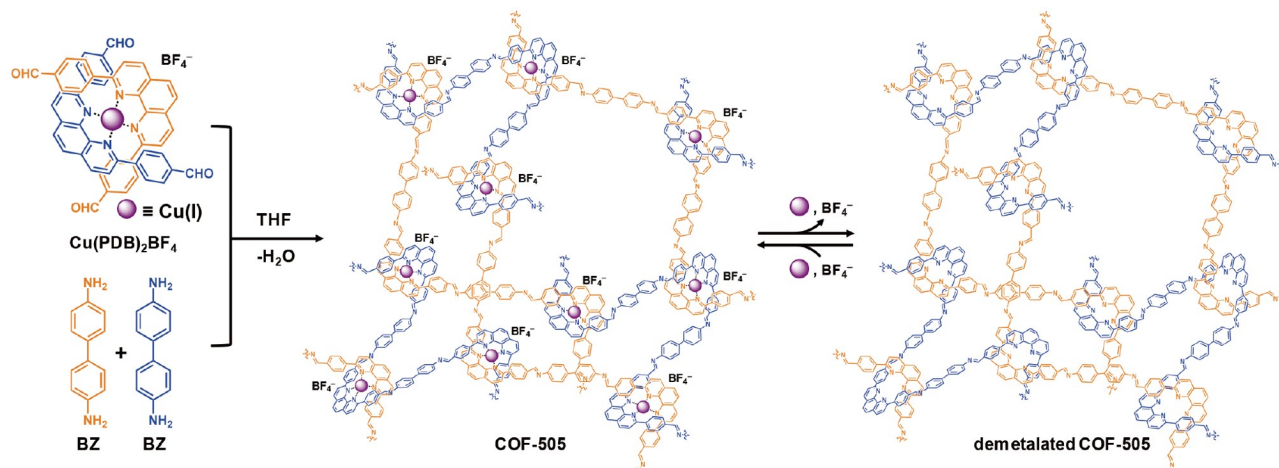


图7 具有编织结构3D COF (COF-505)的合成及其去离子化和离子化^[74] (网络版彩图)
Figure 7 The synthesis of COF-505 with weaving structure and its subsequent demetalation and remetalation ^[74] (color online).

策略, 后合成修饰法在3D COFs功能化应用中受到了越来越多的关注. 本文综述了通过硫醇-烯烃加成、氧化还原及酸酐的醇解等反应对3D COFs的共价后修饰及基于轮烯、Salphen、联吡啶及邻菲罗啉等位点对3D COFs的配位后修饰研究.

但不可否认, 3D COFs的功能化后修饰研究仍处于初步阶段, 相关研究报道较少, 而且面临诸多挑战. 首先, 大部分3D COFs由希夫碱键连接而成, 其稳定性

有待进一步提升, 而由更稳定连接键构筑3D COFs的研究非常匮乏. 其次, 大部分报道的3D COFs孔道较小 (<1.0 nm), 不利于尺寸较大功能基团的后修饰引入. 此外, 用于3D COFs共价后修饰的有机反应类型较少且反应效率仍有待提高, 需要进一步发展高效温和的功能化后修饰反应. 总之, 作为3D COFs功能化的重要研究手段, 后合成修饰法将对其功能化应用拓展产生重要影响, 为后续应用研究打下了坚实基础.

参考文献

- Ding SY, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 548–568
- Diercks CS, Yaghi OM. *Science*, 2017, 355: eaal1585
- Geng K, He T, Liu R, Dalapati S, Tan KT, Li Z, Tao S, Gong Y, Jiang Q, Jiang D. *Chem Rev*, 2020, 120: 8814–8933
- Jiang L, Tian Y, Sun T, Zhu Y, Ren H, Zou X, Ma Y, Meihaus KR, Long JR, Zhu G. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15724–15730
- Zeng Y, Zou R, Zhao Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 2855–2873
- Fan H, Mundstock A, Feldhoff A, Knebel A, Gu J, Meng H, Caro J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10094–10098
- Sun Q, Aguila B, Perman J, Earl LD, Abney CW, Cheng Y, Wei H, Nguyen N, Wojtas L, Ma S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2786–2793
- Li X, Wang H, Chen H, Zheng Q, Zhang Q, Mao H, Liu Y, Cai S, Sun B, Dun C, Gordon MP, Zheng H, Reimer JA, Urban JJ, Ciston J, Tan T, Chan EM, Zhang J, Liu Y. *Chem*, 2020, 6: 933–944
- Wang S, Wang Q, Shao P, Han Y, Gao X, Ma L, Yuan S, Ma X, Zhou J, Feng X, Wang B. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4258–4261
- Du Y, Yang H, Whiteley JM, Wan S, Jin Y, Lee SH, Zhang W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1737–1741
- Xie H, Hao Q, Jin H, Xie S, Sun Z, Ye Y, Zhang C, Wang D, Ji H, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1306–1314
- Ding SY, Gao J, Wang Q, Zhang Y, Song WG, Su CY, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19816–19822
- Vyas VS, Haase F, Stegbauer L, Savasci G, Podjaski F, Ochsenfeld C, Lotsch BV. *Nat Commun*, 2015, 6: 8508
- Wang X, Han X, Zhang J, Wu X, Liu Y, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12332–12335
- Liu W, Li X, Wang C, Pan H, Liu W, Wang K, Zeng Q, Wang R, Jiang J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17431–17440
- Wang JC, Kan X, Shang JY, Qiao H, Dong YB. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16915–16920
- Ding H, Li J, Xie G, Lin G, Chen R, Peng Z, Yang C, Wang B, Sun J, Wang C. *Nat Commun*, 2018, 9: 5234
- Jakowetz AC, Hinrichsen TF, Ascherl L, Sick T, Calik M, Auras F, Medina DD, Friend RH, Rao A, Bein T. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11565–11571
- Xiong Y, Liao Q, Huang Z, Huang X, Ke C, Zhu H, Dong C, Wang H, Xi K, Zhan P, Xu F, Lu Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907242
- Jin E, Asada M, Xu Q, Dalapati S, Addicoat MA, Brady MA, Xu H, Nakamura T, Heine T, Chen Q, Jiang D. *Science*, 2017, 357: 673–676
- Jhulki S, Evans AM, Hao XL, Cooper MW, Feriante CH, Leisen J, Li H, Lam D, Hersam MC, Barlow S, Brédas JL, Dichtel WR, Marder SR. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 783–791
- Meng Z, Stolz RM, Mirica KA. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11929–11937
- Das G, Biswal BP, Kandambeth S, Venkatesh V, Kaur G, Addicoat M, Heine T, Verma S, Banerjee R. *Chem Sci*, 2015, 6: 3931–3939
- Rao MR, Fang Y, De Feyter S, Perepichka DF. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2421–2427
- Côté AP, Benin AI, Ockwig NW, O’Keeffe M, Matzger AJ, Yaghi OM. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- Wang X, Chen L, Chong SY, Little MA, Wu Y, Zhu WH, Clowes R, Yan Y, Zwijnenburg MA, Sprick RS, Cooper AI. *Nat Chem*, 2018, 10: 1180–1189
- Peng Y, Li L, Zhu C, Chen B, Zhao M, Zhang Z, Lai Z, Zhang X, Tan C, Han Y, Zhu Y, Zhang H. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 13162–13169
- Jiang SY, Gan SX, Zhang X, Li H, Qi QY, Cui FZ, Lu J, Zhao X. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 14981–14986
- Li Y, Chen Q, Xu T, Xie Z, Liu J, Yu X, Ma S, Qin T, Chen L. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 13822–13828

- 30 Wu X, Han X, Liu Y, Liu Y, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 16124–16133
- 31 Pang ZF, Zhou TY, Liang RR, Qi QY, Zhao X. *Chem Sci*, 2017, 8: 3866–3870
- 32 Zhuang X, Zhao W, Zhang F, Cao Y, Liu F, Bi S, Feng X. *Polym Chem*, 2016, 7: 4176–4181
- 33 Zeng Y, Zou R, Luo Z, Zhang H, Yao X, Ma X, Zou R, Zhao Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1020–1023
- 34 Huang J, Han X, Yang S, Cao Y, Yuan C, Liu Y, Wang J, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8996–9003
- 35 Wang Y, Liu Y, Li H, Guan X, Xue M, Yan Y, Valtchev V, Qiu S, Fang Q. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3736–3741
- 36 Gao C, Li J, Yin S, Sun J, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3718–3723
- 37 Gao C, Li J, Yin S, Sun J, Wang C. *Nat Commun*, 2020, 11: 4919
- 38 Liu X, Li J, Gui B, Lin G, Fu Q, Yin S, Liu X, Sun J, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 2123–2129
- 39 Yahiaoui O, Fitch AN, Hoffmann F, Fröba M, Thomas A, Roeser J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5330–5333
- 40 Wu C, Liu Y, Liu H, Duan C, Pan Q, Zhu J, Hu F, Ma X, Jiu T, Li Z, Zhao Y. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10016–10024
- 41 Lin G, Ding H, Chen R, Peng Z, Wang B, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8705–8709
- 42 Chen Y, Shi ZL, Wei L, Zhou B, Tan J, Zhou HL, Zhang YB. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3298–3303
- 43 Guan X, Ma Y, Li H, Yusran Y, Xue M, Fang Q, Yan Y, Valtchev V, Qiu S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4494–4498
- 44 Beaudoin D, Maris T, Wuest JD. *Nat Chem*, 2013, 5: 830–834
- 45 Nguyen HL, Gropp C, Ma Y, Zhu C, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 20335–20339
- 46 Gropp C, Ma T, Hanikel N, Yaghi OM. *Science*, 2020, 370: eabd6406
- 47 Zhu Q, Wang X, Clowes R, Cui P, Chen L, Little MA, Cooper AI. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16842–16848
- 48 Ma YX, Li ZJ, Wei L, Ding SY, Zhang YB, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4995–4998
- 49 Wang Y, Wu C, Sun W, Pan Q, Hao W, Liu H, Sun J, Li Z, Sun J, Zhao Y. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 944–949
- 50 Huang N, Wang P, Jiang D. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16068
- 51 Gui B, Lin G, Ding H, Gao C, Mal A, Wang C. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 2225–2234
- 52 Guan X, Chen F, Fang Q, Qiu S. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1357–1384
- 53 El-Kaderi HM, Hunt JR, Mendoza-Cortés JL, Côté AP, Taylor RE, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2007, 316: 268–272
- 54 Lin G, Ding H, Yuan D, Wang B, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3302–3305
- 55 Li H, Ding J, Guan X, Chen F, Li C, Zhu L, Xue M, Yuan D, Valtchev V, Yan Y, Qiu S, Fang Q. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 13334–13338
- 56 Zhang Y, Duan J, Ma D, Li P, Li S, Li H, Zhou J, Ma X, Feng X, Wang B. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16313–16317
- 57 Li Z, Sheng L, Wang H, Wang X, Li M, Xu Y, Cui H, Zhang H, Liang H, Xu H, He X. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 92–96
- 58 Ma T, Kapustin EA, Yin SX, Liang L, Zhou Z, Niu J, Li LH, Wang Y, Su J, Li J, Wang X, Wang WD, Wang W, Sun J, Yaghi OM. *Science*, 2018, 361: 48–52
- 59 Ma T, Li J, Niu J, Zhang L, Etman AS, Lin C, Shi D, Chen P, Li LH, Du X, Sun J, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6763–6766
- 60 Furukawa H, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8875–8883
- 61 Meng Y, Luo Y, Shi JL, Ding H, Lang X, Chen W, Zheng A, Sun J, Wang C. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3624–3629
- 62 Xie Y, Li J, Lin C, Gui B, Ji C, Yuan D, Sun J, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 7279–7284
- 63 Liu Y, Wu C, Sun Q, Hu F, Pan Q, Sun J, Jin Y, Li Z, Zhang W, Zhao Y. *CCS Chem*, 2021, 3: 2418–2427
- 64 Lu Q, Ma Y, Li H, Guan X, Yusran Y, Xue M, Fang Q, Yan Y, Qiu S, Valtchev V. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6042–6048
- 65 Han X, Huang J, Yuan C, Liu Y, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 892–895
- 66 Segura JL, Royuela S, Mar Ramos M. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3903–3945
- 67 Yusran Y, Guan X, Li H, Fang Q, Qiu S. *Natl Sci Rev*, 2019, 7: 170–190
- 68 Ding H, Mal A, Wang C. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 113–127
- 69 Bunck DN, Dichtel WR. *Chem Commun*, 2013, 49: 2457–2459
- 70 Li WK, Ren P, Zhou YW, Feng JT, Ma ZQ. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121740
- 71 Baldwin LA, Crowe JW, Pyles DA, McGrier PL. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15134–15137
- 72 Yan S, Guan X, Li H, Li D, Xue M, Yan Y, Valtchev V, Qiu S, Fang Q. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 2920–2924
- 73 Kumar G, Singh M, Goswami R, Neogi S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 48642–48653
- 74 Liu Y, Ma Y, Zhao Y, Sun X, Gándara F, Furukawa H, Liu Z, Zhu H, Zhu C, Suenaga K, Oleynikov P, Alshammari AS, Zhang X, Terasaki O,

Yaghi OM. *Science*, 2016, 351: 365–369

75 Liu Y, Diercks CS, Ma Y, Lyu H, Zhu C, Alshimmri SA, Alshihri S, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 677–683

Postsynthetic modification of three-dimensional covalent organic frameworks

Bo Gui, Yuanpeng Cheng, Cheng Wang^{*}

Sauvage Center for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

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

Abstract: Three-dimensional covalent organic frameworks (3D COFs) represent an emerging class of crystalline porous organic networks linked by covalent bonds. Owing to their high surface areas, hierarchical pores and abundant accessible sites, 3D COFs have shown interesting applications in gas adsorption and separation and catalysis. Constructing 3D COFs from functional units endows them with characteristic properties and functions. The widely used strategy to synthesize functional 3D COFs is the bottom-up synthesis from the corresponding functionalized precursors. However, such methods may have to face several problems, including synthetic challenge, incompatibility of functional units and difficulty in structure determination. As an alternative strategy, postsynthetic modification of 3D COFs may possibly avoid the above-mentioned problems and has attracted attention in recent years. In this review, we summarized the postsynthetic modification of 3D COFs *via* covalent reactions or coordinative reactions and discussed their challenges in future.

Keywords: covalent organic frameworks, 3D COFs, postsynthetic modifications, functionalization, covalent modifications, coordinative modifications

doi: [10.1360/SSC-2021-0144](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0144)