

# 光功能金属有机骨架材料在爆炸物检测中应用的研究进展

余奕, 居佳, 栾林栋, 潘忠奔, 蔡华强

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 传统的含能材料检测方法主要是基于化学传感和精密仪器测量,但这两种方法通常很难实现爆炸物的快速检测。近十多年来,在超分子材料和配位化学交叉领域,出现了一种新材料——光功能金属有机骨架材料(LMOFs),这种材料具有多孔性、高量子产率和稳定性等特征,被认为是一种优良的发光材料。一方面,LMOFs结合了有机发光材料和金属发光材料的优势,并通过骨架内能量传递提高体系的发光效率。另一方面,LMOFs具有的整齐的孔道结构及大的比表面,有利于对不同爆炸物分子的选择性识别。因此LMOFs在分子荧光识别和检测爆炸物方面展示了较好的应用前景。系统介绍了硝基类爆炸物、氮杂环爆炸物和非含氮爆炸物三类LMOFs在爆炸物识别和检测方面的研究进展,着重总结了LMOFs的识别机理和识别选择性。未来,LMOFs对爆炸物检测的研究可能更加重视材料的表面修饰、水稳定性提高和氮杂环爆炸物检测等方面的探索。

**关键词:** 爆炸物; 光功能金属有机骨架材料(LMOFs); 荧光识别

**中图分类号:** TJ55;O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.015

## 1 引言

由于公共安全和生态环境安全的重要性日益提高,如何快速识别和检测爆炸物,越来越受到关注<sup>[1]</sup>。传统的检测方法主要是基于化学传感和精密仪器测量<sup>[2,3]</sup>,但这两种方法通常很难实现爆炸物的快速检测。随着超分子材料和配位化学的发展,出现了一种新型结构材料——金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)<sup>[4]</sup>。MOFs是指由金属离子/团簇与具有一定刚性的有机配体分子,通过配位键形成的一维、二维或三维多孔晶态化合物(如图1)。近年来,MOFs已成为材料化学领域的一个研究热点。MOFs具有多变的拓扑结构,可以通过金属/金属簇和有机配体的选择,设计和调节其物理和化学性质,目前已在气体吸附分离、光功能检测识别、催化、分子磁性和药物负载等方面展示出潜在的应用前景<sup>[5-10]</sup>。

2002年,关于MOFs发光性质的研究首次报道,在此之后,具有荧光发射的MOFs新结构不断涌现。因为具有较大的比表面积和规整的孔道结构,许多光

功能金属有机骨架(LMOFs)成为理想的分子传感器。2009年,第一个检测爆炸物的LMOFs出现<sup>[13]</sup>,经过近十年的发展,出现了大量可识别爆炸物的LMOFs,展示了较好的应用前景。本文综述了LMOFs用于硝基爆炸物、氮杂环爆炸物和非氮类爆炸物检测方面研究工作,对LMOFs在爆炸物识别研究方向进行了展望。

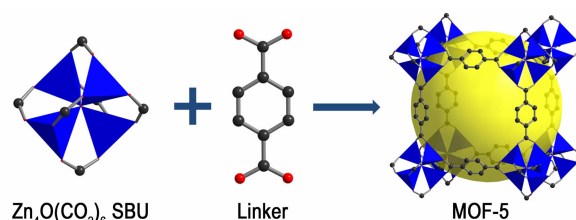


图1 锌四氧簇和对苯二酸构成的MOF-5<sup>[4]</sup>

Fig.1 MOF-5 formed from SBC and linker<sup>[4]</sup>

## 2 LMOFs对硝基爆炸物的检测

### 2.1 硝基爆炸物的气相识别

爆炸物多为有机小分子,其中很大一部分化合物蒸气压较高。因此,气相识别被视为最为简捷的爆炸物识别方法<sup>[11-12]</sup>。

2009年, Li等<sup>[13]</sup>将LMOF-111( $\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpce})$ )在常温下置于二硝基甲苯(DNT)和6-硝基藜芦醛

收稿日期: 2017-03-22; 修回日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(51402268)

作者简介: 余奕(1991-),男,硕士研究生,主要从事含能材料检测研究。e-mail: yuyi689mmy@163.com

通信联系人: 蔡华强(1974-),男,副研究员,主要从事先进功能材料研究。e-mail: caihuaqiang@caep.cn

(DMNB)两种爆炸物的蒸气中,通过固体荧光检测,发现 DNT 和 DMNB 具有强烈的荧光淬灭现象,淬灭率在 10 s 内达到 80% (图 2),同时伴随着发射波长的红移。其中 LMOF-111 对 DNT 识别的灵敏度与目前已报导的灵敏度最高的共轭聚合物薄膜(铜卟啉薄膜)相当,而且 LMOF-111 的识别速度高于该聚合

物<sup>[14]</sup>。一方面,相比于之前的共轭聚合物,LMOF-111 的检测速度更快且更灵敏;另一方面,LMOF-111 的识别过程是可逆的,将样品在 150 °C 下加热 1 min 即可使荧光恢复到检测前的波长和强度。另外,作为孔道识别而非表面识别的 LMOFs,该结构材料对爆炸物分子具有尺寸选择效应,表现出不同的识别灵敏度。

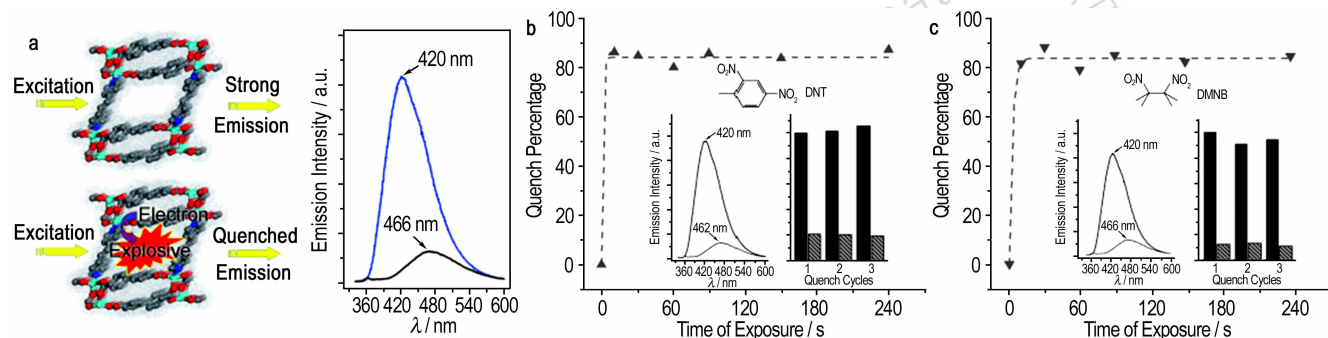


图 2 DNT 和 DMNB 对 LMOF-111 的荧光淬灭作用<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Fluorescence quenching effects of DNT and DMNB on LMOF-111<sup>[13]</sup>

Li 等<sup>[15]</sup>进一步使用 LMOF-121 对识别过程做了详细的机理研究。结果发现,缺电子类化合物对 LMOF-121 均有一定程度的淬灭作用;而富电子化合物则可以在一定程度上增强荧光。这两种截然不同的效果可以通过激发态电子传递作用来解释。图 3 中,通过计算模拟可知,当存在缺电子基团时,电子可以从 LMOFs 的 LUMO/CB 轨道向分析物的 LUMO/VB 轨道传递,传递后发生无辐射弛豫,这种现象导致了荧光淬灭。当接触富电子分子时,激发态电子可以从分析物的 LUMO 轨道传递到 LMOFs 的 CB 轨道,导致一种增强的辐射跃迁。另外,芳香基团间的谐振耦合大大增强了体系的激发转移作用,因此能够提高界面间的电荷转移,增强荧光淬灭效应<sup>[16]</sup>。

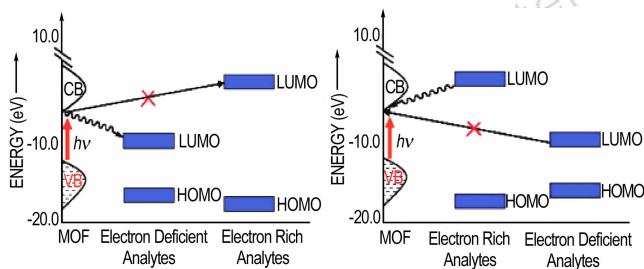


图 3 LMOF 对含能材料的识别机理<sup>[15]</sup>

Fig. 3 Recognition mechanism of LMOF on energetic materials<sup>[15]</sup>

黑索今(RDX)是一种广泛使用的高能炸药<sup>[17]</sup>,它的快速识别和检测仍然面临困难。RDX 的蒸汽压相

对较低,使用时通常会加入胶黏剂,导致体系的蒸汽压可能会进一步降低,不利于气相检测,另外,RDX 不利于还原和不存在芳香环的特性减弱了分子和识别材料的相互作用。一种替代 RDX 的检测方法是在其内部添加挥发性物质,如增塑剂、稳定剂、溶剂和降解产物等,通过 LMOFs 检测这些成分达到间接识别 RDX 的目的。比如 2014 年, Li 等<sup>[18]</sup>合成了结构关系密切的 LMOF-201 和 LMOF-202 (图 4)。实验发现,选择合适官能团的配体能够调节 LMOFs 的孔道,进而增强它们的识别能力,快速检测 RDX 中原有的丙酮蒸气,这样,高效的间接识别 RDX 得以实现。光谱分析表明, LMOF-201 能够与丙酮发生强烈的主客体相互作用,而与其他环状酮类的相互作用却很弱; LMOF-202 对其他酮类的吸附作用明显强于 LMOF-201。作者认

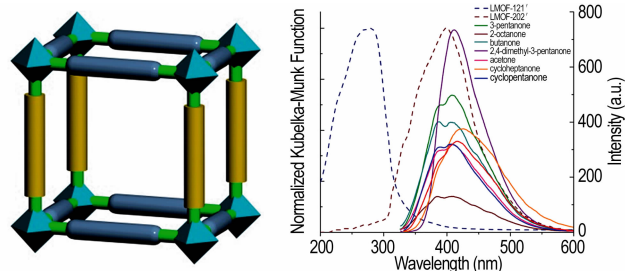


图 4 LMOF-201 的拓扑结构及其对 RDX 的间接识别<sup>[18]</sup>

Fig. 4 Topological structure of LMOF-201 and its indirect recognition to RDX<sup>[18]</sup>

为,通过调整孔道内的空间结构和电子结构,对电子及能量转移进行适当调控,可以有选择性地对特定目标物实现高效识别,这种策略对设计和合成高效的传感识别材料很有帮助。

## 2.2 硝基爆炸物的液相识别

LMOFs 不仅可识别气相爆炸物,也可以识别液相中的爆炸物。Chen 等<sup>[19]</sup>通过水热法合成了首个纳米级 LMOFs 并将其用于爆炸物检测。图 5 中,他们通过稀土  $\text{Eu}^{3+}$  和对苯二甲酸构筑的  $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , 对乙醇溶液中的 DNT 与三硝基甲苯(TNT)具有较好的识别效果。与体相材料相比,纳米级 LMOFs 具有更好的溶液分散性和较大的比表面积,极大促进了 LMOFs 与爆炸物分子的主客体相互作用,因此具有更高的检测灵敏度。

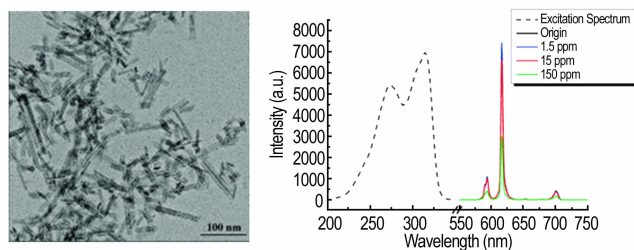


图 5 纳米级 LMOF 对 DNT 的识别和检测<sup>[19]</sup>

Fig. 5 The recognition and detection of DNT by nanoscale LMOF<sup>[19]</sup>

目前已经清楚,主客体分子间短时间的电子转移决定着荧光响应,因此调整跃迁能量对于提高 LMOFs 的识别能力至关重要。然而,由于 LMOFs 的绝缘性和通常较弱的主客体相互作用,电子转移过程很容易受限,识别能力普遍不高。因此,强化主客体相互作用是使 LMOFs 具有较好识别能力的关键。Nagarkar 等在这方面的研究较为出色<sup>[20]</sup>,他构筑的 LMOFs:  $[\text{Cd}(\text{NDC})_{0.5}(\text{PCA})]$  ( $\text{NDC} = 2, 6\text{-naphthalenedicarboxylic acid}$ ,  $\text{PCA} = 4\text{-pyridinecarboxylic acid}$ ) 具有高效的电子和能量转移效率,因此具有较高的灵敏度和选择性。如图 6 所示, LMOFs 可以被低剂量的三硝基苯(TNP)在乙腈溶液中高效淬灭,但当置于其他硝基化合物溶液时,淬灭效率却很低。TNP 的  $K_{\text{sv}}$  达到  $3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ , 可以与目前最好共轭聚合物的传感识别能力相媲美。这种高选择性和灵敏度由以下因素促成: 首先, TNP 在所有硝基化合物中具有最低的 LUMO 能量,这导致它成为最强的电子接受者; 其次, PCA 配体中的路易斯碱位点与作为路易斯酸的 TNP

有较强的结合能力; 最后, LMOFs 的最大发射波长与 TNP 的最大吸收波长重合,因此,这种高效淬灭能力是由短时电子转移和长时间能量转移过程产生的。

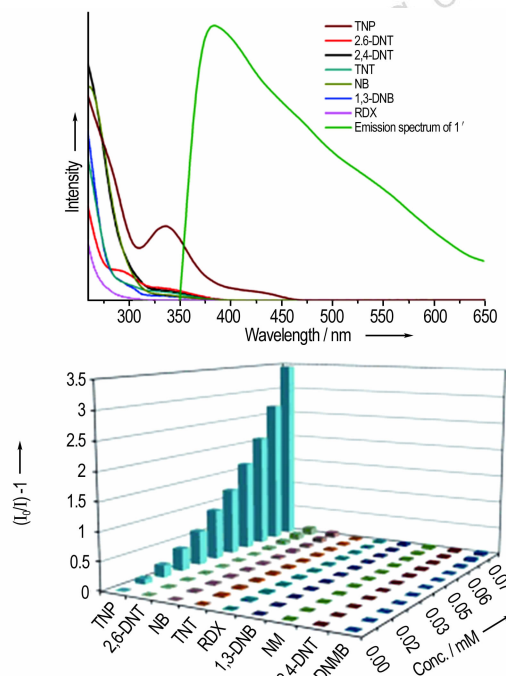


图 6  $[\text{Cd}(\text{NDC})_{0.5}(\text{PCA})]$  对 TNP 的高选择性识别<sup>[20]</sup>

Fig. 6 High selective recognition of  $[\text{Cd}(\text{NDC})_{0.5}(\text{PCA})]$  to TNP<sup>[20]</sup>

虽然 LMOFs 具有结构和功能多样性的优点,但在稳定性方面仍然有很大的提升空间,其中提高 LMOFs 的水稳定性一直是近几年的重要研究方向。研究表明,目前绝大多数液相识别爆炸物的工作中,使用的溶剂都是有机试剂,如乙醇,  $N, N$ -二甲基甲酰胺等,而在水相中的工作较少,极大影响了爆炸物识别便捷性方面的研究。2016 年, Zhou<sup>[21]</sup>使用金属钪合成了两个稳定的同构 LMOFs:  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CTTA})_{8/3}$  (BUT-12) 和  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TTNA})_{8/3}$  (BUT-13)。图 7 中,两种同构 LMOFs 通过  $\text{D}_{4h}$ -8-连接的钪六金属簇和  $\text{D}_{3h}$ -3-连接的配体构成  $\alpha$ -拓扑结构。两种结构都有着很大的笼状孔道,比表面积分别为  $3387 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $3948 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。特别之处在于, BUT-13 在水溶液中可以保存较长时间,是目前已知水稳定性最好的金属有机骨架。另外,这两种 LMOFs 也表现出较好的荧光特性,对水溶液中微量芳香或脂肪族硝基化合物产生强烈的淬灭效应,检测限达到  $10^{-9}$  级,检测能力在已报导的金属有机骨架中最强,根本原因可能是两种 LMOFs 对有机小分子有强烈的吸附作用。这项工作对探索更实用和更便捷的爆炸物识别材料有重要的指

导意义,近两年越来越多的学者开始探索水稳定的爆炸物荧光检测 LMOFs<sup>[22-24]</sup>。

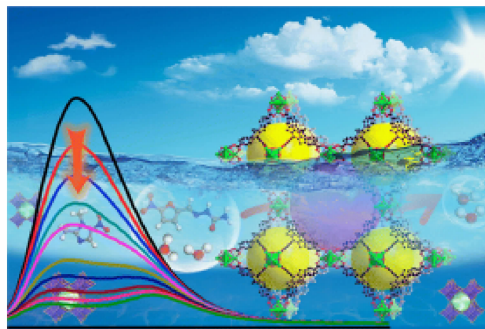


图7 BTU 结构及其在水相中高效识别爆炸物<sup>[21]</sup>

Fig.7 The structure of BTU and high efficient recognition of explosive in aqueous phase<sup>[21]</sup>

### 3 LMOFs 对氮杂环爆炸物的检测

高含氮量的氮杂环类炸药与普通硝基炸药相比,通常具有较高的生成焓,同时环状结构又提高了分子稳定性,因此逐渐成为近年含能材料研究的一个热点<sup>[25-33]</sup>。图8列举了几种主要的氮杂环爆炸物。

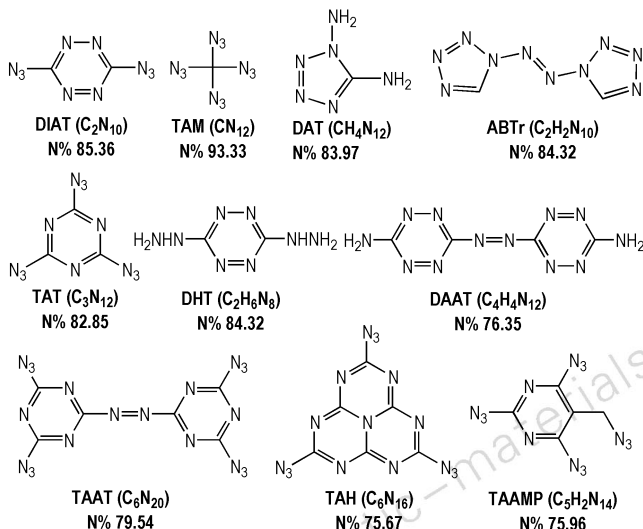


图8 有代表性的氮杂环含能化合物结构<sup>[25]</sup>

Fig.8 Representative structures of nitro-geo heterocyclic energetic compounds<sup>[25]</sup>

目前检测氮杂环爆炸物的工作很少,Wang<sup>[34]</sup>在2014年通过 TABD-COOH 与  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  的水热反应合成了三种 LMOFs: TABD-MOF-1、TABD-MOF-2、TABD-MOF-3。由  $Mg^{2+}$  构筑的 TABD-MOF-1 是二维层状结构,而 TABD-MOF-2 和 TABD-MOF-3 均是一

维链状结构(图9)。

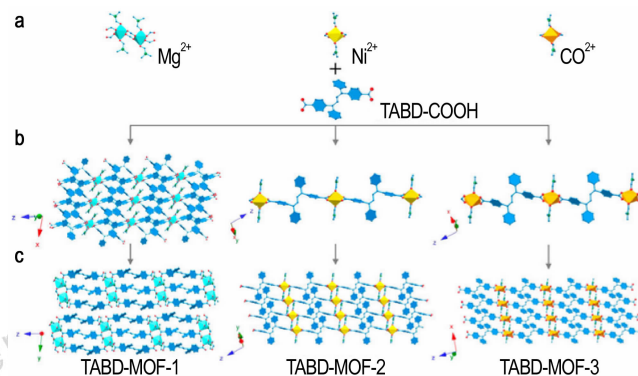


图9 TABD-MOF 结构<sup>[34]</sup>

Fig.9 The structure of TABD-MOF<sup>[34]</sup>

与目前主流的三维结构 MOF 材料相比,这种一维和二维 LMOFs 在稳定性方面没有太多优势。另外,由于配体到金属的电荷转移(LMCT),致使原配体强烈的荧光发光强度在形成 MOF 后大幅度降低。当氮杂环化合物与这三种 LMOFs 接触后,杂环中的氮原子可以与金属进行配合,从而与原配体进行竞争,结果是破坏了原 LMOFs 的结构,导致配体的荧光增强,如图9。不同于硝基爆炸物,氮杂环材料对 LMOFs 的荧光发射有明显的增强作用,这种增强(turn on)作用相比于传统荧光淬灭具有更高的灵敏度和检测限<sup>[35]</sup>。TABD-MOF-3 是三种 LMOFs 中对氮杂环配体识别作用最强的,主要是由于  $Co^{2+}$  对配体的能量和电荷转移作用较强,形成 MOF 后强烈淬灭了配体的荧光发射。LMOFs 体系中加入爆炸物后,由于氮杂环配体与原配体竞争金属离子,原 LMOFs 结构破坏,金属对荧光配体的淬灭作用消失,配体表现出强烈荧光,检测甚至不需要仪器,直接肉眼可见。然而,这种识别作用建立在爆炸物对 LMOFs 结构破坏的基础上,从经济角度考虑,材料无法重复利用,因此,探索结构可逆的,特别是通过客体刺激可发生单晶-单晶结构转换的高性能 LMOFs 十分必要。

### 4 LMOFs 对非氮爆炸物的检测

相比于硝基和氮杂环类爆炸物,极少有人研究采用 LMOFs 识别和检测不含氮元素的爆炸物。在非氮类爆炸物中,最著名和研究最多的就是三过氧化三丙酮(TATP),它感度较高,轻微的摩擦或温度稍高即可发生爆炸<sup>[36]</sup>。2014年,Liu<sup>[37]</sup>采用共沉淀法将细胞色素 c (Cyt c) 嵌入纳米级金属有机骨架 ZIF-8 的表面。Cyt c 对过氧化物有一定荧光识别功能,表现为荧光强

度增强。如图 10 所示, 当 Cyt c 嵌入 ZIF-8 后, 研究发现 Cyt c 识别过氧化物的能力提高了 10 倍, 结构分析表明, LMOFs 的高比表面和高选择性吸附能力, 增强

了主体 LMOFs 和过氧化物客体的相互作用, 从而提高了检测灵敏度。

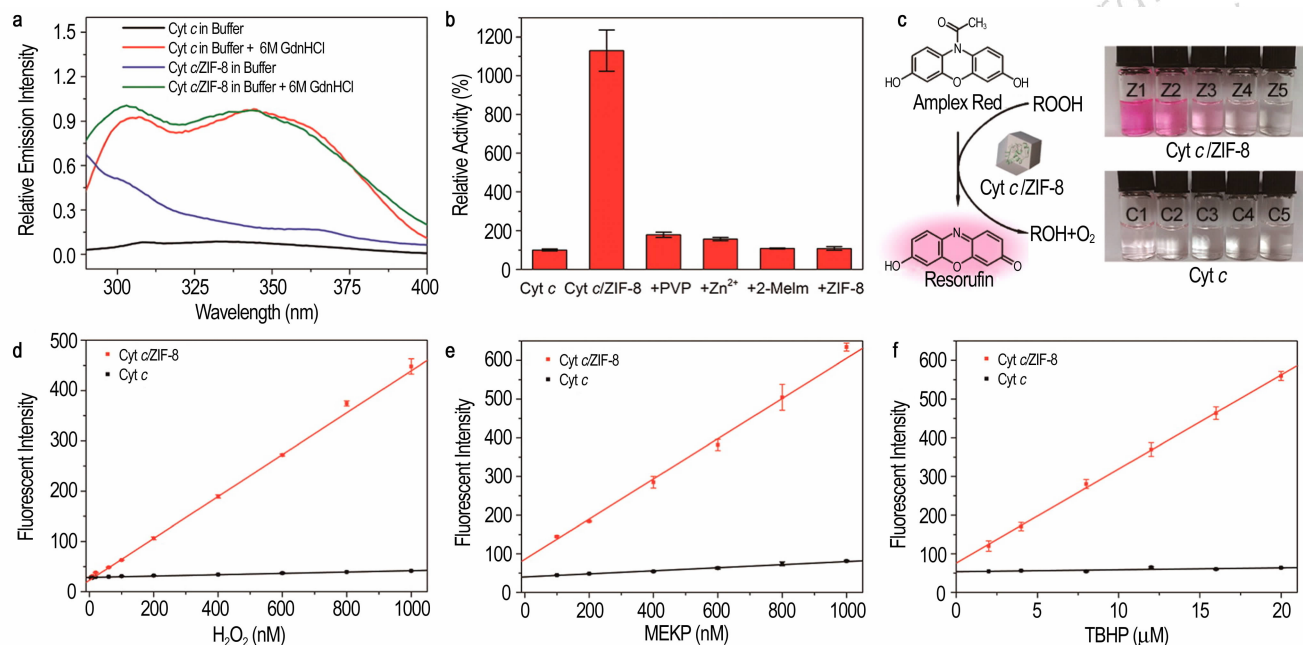


图 10 Cyt c @ ZIF-8 复合材料对 TATP 的识别和检测<sup>[37]</sup>

Fig. 10 The recognition and detection of Cyt c @ ZIF-8 composite material to TATP<sup>[37]</sup>

## 5 结论

LMOFs 是一类优秀的爆炸物检测材料, 它将高效的电子和能量传递相结合, 该结构具有高的比表面和规整的纳米级孔道, 从而实现检测的高选择性和高灵敏度, 其对爆炸物检测性能优于传统的共轭聚合物。而且, 利用 LMOFs 规则的多孔性结构和大量可修饰的功能化基团, 能够进一步促进主客体之间的相互作用, 因此其检测能力还有极大的上升空间。未来 LMOFs 对爆炸物识别研究的方向可能为: (1) 对 LMOFs 材料在形貌和表面结构修饰方面进行设计, 提高识别的灵敏度和选择性; (2) 通过金属和配体的选择, 设计不同的拓扑结构, 提高 LMOFs 的水稳定性; (3) 对于氮杂环爆炸物的识别, 通过对 LMOFs 的结构设计, 探究可重复利用的高效识别材料; (4) 开发能够识别其他类型爆炸物 (比如硝酸酯类、叠氮类等) 的 LMOFs。

### 参考文献:

- [1] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能与测试技术[M]. 兵器工业出版社. 1990: 220-229.  
ZHENG Meng-ju, YU Tong-chang, ZHANG Yin-liang. The prop-

erties of explosives and testing technology [M]. *Ordinance Industry Press*. 1990: 220-229.

- [2] Czarnik A W. A sense for landmines[J]. *Nature*, 1998, 394 (6): 417-418.
- [3] Moore D S. Instrumentation for trace detection of high explosives[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75 (8): 2499-2512.
- [4] Li H, Eddaoudi, O'keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [5] Ramaswamy P, Wone N E, Shimizu G K H. MOFs as proton conductors-challenges and opportunities[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5913-5932.
- [6] Hu Z, Deizeber B J, Li J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5815-5840.
- [7] Mason J A, Veenstra M, Long J R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(1): 32-51.
- [8] Qiu S, Xue M, Zju G. Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6116-6140.
- [9] Devic T, Serre C. High valence 3p and transition metal based MOFs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (16): 6097-6115.
- [10] Schneemann A, Bon V, Schwedler I, et al. Flexible metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (16):

- 6062–6096.
- [11] Chen D M, Tian J Y, Chen M, et al. Moisture stable Zn(II) metal-organic framework as a multifunctional platform for highly efficient CO<sub>2</sub> capture and nitro pollutant vapor detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18043–18050.
- [12] Pramanik S, Hu Z C, Zhang X, et al. A systematic study of fluorescence-based detection of nitroexplosives and other aromatics in the vapor phase by microporous metal-organic frameworks[J]. *Chem-A European Journal*, 2013, 19(47): 15964–15971.
- [13] Lan A, Li K, Wu H, et al. A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(13): 2334–2338.
- [14] Tao S, Li G, Zhu H. Metalloporphyrins as sensing elements for the rapid detection of trace TNT vapor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(46): 4521–4528.
- [15] Pramanik S, Zheng C, Zhang X, et al. New microporous metal-organic framework demonstrating unique selectivity for detection of high explosives and aromatic compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(12): 4153–4155.
- [16] Chakravarty S, Bhardwaj N, Mandal B B, et al. Silk fibroin-carbon nanoparticle composite scaffolds: a cost effective supramolecular 'turn off' chemiresistor for nitroaromatic explosive vapours[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(38): 8920–8929.
- [17] Strachan A, Van Duin A C T, Chakraborty D, et al. Shock waves in high-energy materials: The initial chemical events in nitramine RDX[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): 098301–098305.
- [18] Hu Z, Tam K, Lusting W P, et al. Effective sensing of RDX via instant and selective detection of ketone vapors[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(12): 4873–4877.
- [19] Xu H, Liu F, Cui Y, et al. A luminescent nanoscale metal-organic framework for sensing of nitroaromatic explosives[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(11): 3153–3155.
- [20] Nagarkar S S, Joarder B, Chaudhari A K, et al. Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(10): 2881–2885.
- [21] Wang B, Lv X L, Feng D, et al. Highly stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks for the detection and removal of antibiotics and organic explosives in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(19): 6204–6216.
- [22] Asha K S, Vaisakhan G S, Mandal S. Picogram sensing of trinitrophenol in aqueous medium through a water stable nanoscale coordination polymer[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(23): 11782–11786.
- [23] Shanmugaraju S, Dabadie C, Byrne K, et al. A supramolecular Tröger's base derived coordination zinc polymer for fluorescent sensing of phenolic-nitroaromatic explosives in water[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(3): 1535–1546.
- [24] Qin J, Ma B, Liu X F, et al. Aqueous-and vapor-phase detection of nitroaromatic explosives by a water-stable fluorescent microporous MOF directed by an ionic liquid[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(24): 12690–12697.
- [25] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [26] Dippold A A, Klapotke T M. A study of dinitro-bis-1, 2, 4-triazole-1, 1'-diol and derivatives: design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9931–9938.
- [27] Zhang J, Shreeve J M. 3, 3'-Dinitroamino-4, 4'-azoxyfuran and its derivatives: an assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437–4445.
- [28] Thottampudi V, Forohor F, Parrish D A, et al. Tris (triazolo) benzene and its derivatives: high-density energetic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(39): 9881–9885.
- [29] Dippold A A, Klapotke T M. Nitrogen-rich bis-1, 2, 4-triazoles—A comparative study of structural and energetic properties[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(52): 16742–16753.
- [30] Fisher D, Klapotke T M, Stierstorfer J. Potassium 1, 1'-dinitramino-5, 5'-bis(triazolate): A primary explosive with fast detonation and high initiation power[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(31): 8172–8175.
- [31] Klapotke T M, Petermayer C, Piercy D G, et al. 1, 3-Bis (nitroimido)-1, 2, 3-triazolate anion, the N-nitroimide moiety, and the strategy of alternating positive and negative charges in the design of energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(51): 20827–20836.
- [32] Li Q Y, Ma Z, Zhang W Q, et al. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(75): 11284–11287.
- [33] He C, Zhang J, Parrish D A, et al. 4-Chloro-3, 5-dinitropyrazole: a precursor for promising insensitive energetic compounds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2863–2868.
- [34] Guo Y, Feng X, Han T, et al. Tuning the luminescence of metal-organic frameworks for detection of energetic heterocyclic compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(44): 15485–15488.
- [35] Zhang J, Zhang Q, Vo T T, et al. Energetic salts with  $\pi$ -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697–1704.
- [36] Evans H K, Tulleners F A J, Sanchez B L, et al. An unusual explosive, triacetone triperoxide (TATP)[J]. *Journal of Forensic Science*, 1986, 31(3): 1119–1125.
- [37] Lyu F, Zhang Y, Zare R N, et al. One-pot synthesis of protein-embedded metal-organic frameworks with enhanced biological activities[J]. *Nano letters*, 2014, 14(10): 5761–5765.

## Progress on Luminescent Metal-organic Framework Materials in the Detection of Explosive Substances

YU Yi, JU Jia, LUAN Lin-dong, PAN Zhong-ben, CAI Hua-qiang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The traditional methods of detecting energetic materials are mainly based on chemical sensing and precise instrument measurement, but these two methods are usually difficult to achieve the detection of explosives rapidly. In the past more than 10 years, in the crossing field of supermolecular material and coordination chemistry, a new material-luminescent metal-organic frameworks (LMOFs) has emerged, due to the porous, high quantum yield and stability characteristics of this material, it is considered to be an excellent luminescent material. On the one hand, LMOFs combine the advantages of organic luminescent materials and metal luminescent materials, and improve the luminous efficiency of the system through energy transfer within the skeleton. On the other hand, LMOFs have orderly pore structure and large specific surface, which is beneficial to the selective recognition of different explosive molecules. Therefore, LMOFs display promising applications in the molecular fluorescence recognition and detection of explosives. The paper introduces the research progress of LMOFs in the field of recognition and detection of explosives systematically, the main research objects include three categories, nitro-explosives, nitro-geo heterocyclic explosives and explosives without nitrogen. The recognition mechanism and recognition selectivity of LMOFs are mainly summarized. In the future, the research on the detection of explosives by LMOFs may pay more attention to the exploration of surface modification of materials, improvement of water stability and detection of nitro-geo heterocyclic explosives and other aspects.

**Key words:** explosive substances; luminescent metal-organic frameworks (LMOFs); fluorescent detection

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.015