

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202406020



一例钙金属-有机骨架的合成 及其结构与性质分析

王伟娟¹, 黄丽丽², 林知秋², 卢冬飞², 史荣会², 刘耀³, 洪俊明¹

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;

2. 福建理工大学 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;

3. 福建省恒申化工科技有限公司, 福建 福州 350500)

摘要: 通过溶剂热合成法, 获得一例钙金属-有机骨架 $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$, 其中, 甲酸配体由溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺原位分解生成。利用 X-射线单晶衍射、傅里叶变换红外光谱、热重分析和荧光分光光度法, 对 $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$ 晶体结构和性质进行分析与表征。结果表明: 该化合物属于三斜晶系, *p*1 空间群, 晶胞参数为 $a=0.671\ 86(6)\ \text{nm}$, $b=0.975\ 79(7)\ \text{nm}$, $c=0.984\ 60(9)\ \text{nm}$, $V=0.563\ 05(9)\ \text{nm}^3$, $Z=1$; $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(8 配位)之间通过共用乙酸上的羧基氧形成一维链, 链的两侧由羧基氧与 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(7 配位)配位形成三明治的夹层, 每个夹层不断重复与乙酸配体配位形成二维层, 层与层之间通过甲酸配体的两个羧基氧分别与层中两种配位模式的 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子连接形成三维有机骨架; 该化合物具有良好的稳定性, 在紫外光下可观察到绿光。

关键词: 钙金属-有机骨架; 溶剂热合成法; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)05-0603-07

Preparation and Evaluation of Astaxanthin Composite Nanoparticles Pickering Emulsion

WANG Weijuan¹, HUANG Lili², LIN Zhiqiu², LU Dongfei²,
SHI Ronghui², LIU Yao³, HONG Junming¹

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

3. Fujian Highsun Chemical Technology Limited Company, Fuzhou 350500, China)

Abstract: A calcium metal-organic framework $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$ was obtained by solvothermal synthesis method, in which the formic acid ligand was generated by *in-situ* decomposition of the solvent *N,N*-dimethylformamide. The crystal structure and properties of $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$ were analyzed and characterized using X-ray single-crystal diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and fluorescence spectrophotometry. The results show that the compound belongs to the triclinic crystal system with *p*1 space group, the unit cell parameters are $a=0.671\ 86(6)\ \text{nm}$, $b=0.975\ 79(7)\ \text{nm}$, $c=$

收稿日期: 2024-06-28

通信作者: 王伟娟(1991-), 女, 助理实验师, 主要从事电催化二氧化碳还原技术的研究。E-mail: wangweijuan@hqu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21901040); 福建省自然科学基金资助项目(2023J01931); 华侨大学校级实验教学改革与管理课题(SY2023J08)

0.984 60(9) nm, $V=0.563\ 05(9)\ \text{nm}^3$, and $Z=1$. $\text{Ca}(\text{II})$ ions (octacoordinate) form one-dimensional chains by sharing carboxyl oxygen on acetic acid, and the two sides of the chain are sandwiched by carboxyl oxygen coordinating with $\text{Ca}(\text{II})$ ions (heptacoordinate) to form sandwich layers. Each sandwich layer repeatedly coordinates with acetic acid ligands to form two-dimensional layers, and the two carboxyl oxygen groups of formic acid ligands are connected to $\text{Ca}(\text{II})$ ions in the two coordination modes of the layers to form a three-dimensional organic skeleton. This compound has good stability and green light can be observed under ultraviolet light.

Keywords: Ca metal-organic frameworks; solvothermal synthesis method; crystal structure; fluorescence

金属-有机骨架(MOFs)又称多孔配位聚合物,由金属离子/簇与有机配体通过配位作用自组装构建形成,是一种新兴的无机-有机杂化多孔材料,因其具有高比表面积和孔隙率、结构可调控、高化学稳定性等优点,在吸附、分离、气体存储、荧光传感、药物输送等领域得到了广泛的应用^[1-2]。钙金属-有机骨架(Ca-MOFs)除了具有 MOFs 的上述优点,还因钙离子独特的物理化学性质具有稳定性高、生物相容性高、毒性低、价格低的优点,作为荧光传感器可以有效避免重金属离子的二次污染,在生物医药等领域也具有良好应用价值^[3-5]。目前,与过渡金属类和稀土金属类的 MOFs 相比较,被合成的 Ca-MOFs 仍然很少。原因主要有以下 3 个方面^[6-7]:1) 钙元素的氧化态单一,大部分情况下钙离子仅作为平衡阳离子;2) 钙原子易失电子生成 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子,其离子半径相比于同周期的过渡金属较大,这种小电荷、大体积的特点使钙离子容易同时与多个供电子的原子/离子(如 O、N 和卤素离子,主要为 O)进行配位,由于离子键的无方向性,导致其配位数高且多变,配位构型多种多样,难以预测;3) 钙离子的溶剂效应强,易与溶剂配位,也会抑制其配位作用。

基于此,本文首次报道同时与乙酸、甲酸配位的三维金属-有机骨架 $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$,其中,甲酸配体由溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)原位分解生成^[8],并通过 X-射线单晶衍射、傅里叶变换红外光谱、热重分析和荧光分光光度法对其进行分析与表征^[9-10]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

冰醋酸、无水氯化钙、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)均为商购分析纯,使用前未进一步提纯。

Mercury CCD 型 X 射线单晶衍射仪(日本 Rigaku 公司);Mini Flex II 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司,Cu 靶, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$);STA 449F3 型热重分析仪(德国 NETZSCH 公司);LS55 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elemer 公司);Magna 750 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

1.2 化合物 $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$ 的合成

在一个含有 3.0 mL DMF 的 20 mL 玻璃瓶内加入 6 mg,0.054 mmol 无水 CaCl_2 和 200 μL 冰醋酸,通过搅拌使药品完全溶解,将该玻璃瓶置于 120 $^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 7 d。反应结束后可得到大量薄片状白色晶体化合物,用 DMF 冲洗 2 次,乙醇冲洗 1 次,自然晾干,备用。

1.3 化合物的单晶结构测定

借助光学显微镜选择合适的白色片状晶体,在 Mercury CCD 型 X 射线单晶衍射仪上进行衍射数据收集,采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 07\ \text{nm}$),在 293 K 下通过窄边框方法收集强度数据。衍射收集到的数据通过吸收因子、洛伦兹和极化因子校正,使用 Olex2 中的 SHELXS-2015 和 SHELXL-2015 程序^[11-12],直接法解析、全矩阵最小二乘法精修晶体结构。化合物的晶体学及精修数据,如表 1 所示。表 1 中: a,b,c 为棱长; α,β,γ 为轴角; M_r 为相对分子质量; V 为体积; Z 为分子数; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 为周期性; T 为温度; $F(000)$ 为结构因子。化合物的主要键长(l)、键角(φ),如表 2,3 所示。表 2 中:³ 表示精修操作码为 $-1+X,+Y,+Z$;⁴ 表示精修操作码为 $1-X,-Y,-Z$;⁵ 表示精修操作码为 $1-X,-Y,1-Z$;⁶ 表示精修操作码为 $1+X,+Y,+Z$ 。表 3 中:^a 表示精修操作码为 $-X,-1-Y,-Z$;^c 表示精修操作码为 $1-X,-Y,-Z$;^d 表示精修操作码为 $-1+X,+Y,+Z$;^e 表示精修操作码为 $1-X,-Y,1-Z$;^f 表示精修操作码为 $1+X,+Y,+Z$ 。更多详细数据参见英国剑桥国际晶体学数据库中登记号为 2366120 的

CIF 格式晶体学文件,数据库官方网站为 <https://www.ccdc.cam.ac.uk>。

表 1 化合物的晶体学及精修数据

Tab. 1 Crystallographic and refinement data of compound

参数	数据	参数	数据	参数	数据
分子式	C ₁₃ H ₁₇ Ca ₄ O ₁₆	$\alpha/(^{\circ})$	110.875(8)	$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.742
晶系	三斜晶系	$\beta/(^{\circ})$	96.336(7)	$F(000)$	304.0
空间群	$P\bar{1}$	$\gamma/(^{\circ})$	106.897(7)	T/K	293(2)
a/nm	0.671 86(6)	M_r	590.59	优度因子	1.060
b/nm	0.975 79(7)	V/nm^3	0.563 05(9)		
c/nm	0.984 60(9)	Z	1		

表 2 化合物的主要键长 (单位: nm)

Tab. 2 Main bond lengths of compound (unit: nm)

键	l	键	l	键	l
Ca1—O1	0.233 37(16)	Ca2—O1	0.262 46(17)	Ca2—O4	0.242 70(16)
Ca1—O2 ³	0.230 33(16)	Ca2—O2	0.246 57(17)	Ca2—O4 ⁴	0.246 26(18)
Ca1—O3	0.252 99(17)	Ca2—O3 ⁶	0.248 32(16)	Ca2—O5	0.232 92(16)
Ca1—O5 ⁴	0.251 45(18)	Ca2—O3 ⁴	0.286 24(19)	Ca2—O7	0.228 10(2)
Ca1—O8 ⁵	0.226 00(2)				

表 3 化合物的主要键角 (单位: $^{\circ}$)

Tab. 3 Main bond angles of compound (unit: $^{\circ}$)

键角	φ	键角	φ	键角	φ	键角	φ
O6—Ca1—O6 ^a	65.42(8)	O4—Ca2—O4 ^c	74.89(6)	O5—Ca2—O2	151.44(6)	Ca2 ^d —O3—Ca1	104.05(6)
O6—Ca1—O3	165.80(7)	O1—Ca1—O3	89.41(6)	O7—Ca2—O1	82.82(7)	Ca2 ^d —O3—Ca2 ^c	110.65(6)
O6—Ca1—O5 ^c	114.19(7)	O1—Ca1—O5 ^c	83.87(6)	O7—Ca2—O2	91.21(7)	Ca2—O4—Ca2 ^c	105.11(6)
O4 ^c —Ca2—O1	78.58(6)	O2 ^d —Ca1—O6 ¹	103.18(7)	O7—Ca2—O3 ^f	90.16(7)	Ca2—O5—Ca1 ^c	113.52(7)
O4—Ca2—O1	75.51(6)	O2 ^d —Ca1—O6	94.07(7)	O7—Ca2—O3 ^c	154.84(7)	O1—Ca2—O3 ^c	119.81(5)
O4—Ca2—O2	125.54(6)	O2 ^d —Ca1—O1	162.32(6)	O7—Ca2—O4	87.51(7)	O2—Ca2—O1	50.41(5)
O4 ^c —Ca2—O2	87.29(6)	O2 ^d —Ca1—O3	72.94(6)	O7—Ca2—O4 ^c	157.00(7)	O2—Ca2—O3 ^c	95.50(6)
O1—Ca1—O6 ^a	110.393(18)	O2 ^d —Ca1—O5 ^c	89.75(6)	O7—Ca2—O5	93.97(7)	O2—Ca2—O3 ^f	71.13(6)
O1—Ca1—O6	66.701(13)	O5—Ca2—O1	158.15(6)	O8 ^f —Ca1—O1	87.82(8)	O3 ^f —Ca2—O1	120.71(5)
O4 ^c —Ca2—O3 ^f	110.93(6)	O5—Ca2—O3 ^c	69.13(6)	O8 ^f —Ca1—O2 ^d	92.35(8)	O4 ^c —Ca2—O3 ^c	47.90(5)
O4—Ca2—O3 ^f	163.18(6)	O5—Ca2—O3 ^f	80.78(6)	O8 ^f —Ca1—O3	87.99(8)	O5—Ca2—O4	82.77(6)
O4—Ca2—O3 ^c	107.78(5)	O5—Ca2—O4 ^c	98.27(6)	O8 ^f —Ca1—O5 ^c	158.68(8)	Ca1—O3—Ca2 ^c	97.26(6)

2 晶体结构描述与讨论

通过溶剂热反应,以乙酸和无水氯化钙为原料,将 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂分解生成的甲酸作为第 2 配体,合成金属-有机骨架 $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$ (化合物)。根据表 1 可知,化合物空间群为三斜 $P\bar{1}$ 。化合物的晶体结构图,如图 1 所示。由图 1 可知:化合物的最小不对称单元是由 2 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子、3 个乙酸离子与 1 个甲酸离子组成; $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca1)由 5 个乙酸配体的 6 个羧基氧配位和 1 个甲酸上的羧基氧形成 7 配位环境;而 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca2)由 5 个乙酸配体的 7 个羧基氧配位和 1 个甲酸上的羧基氧形成 8 配位环境; $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca1)与(Ca2)通过共用 2 个乙酸配体上的羧基氧(O1, O2, O14)形成 2 核簇中心。Ca—O 键之间的距离分布在 0.226 00(2)~0.286 24(19) nm,这与文献 [13-14]报道的 Ca—O 键键长相符合。

$\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca2)之间通过共用 2 个乙酸上的羧基氧形成 1 条链,链的两侧是由 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca2)配位的羧基氧与 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca1)配位形成三明治的夹层,每个三明治夹层通过乙酸配体不断重复配位形成二维层,层与层之间通过乙酸配体的 2 个羧基氧分别与层中的每个 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子(Ca2)和(Ca1)配位形成三维有机骨架,如图 2 所示。

Hirshfeld 表面分析是一种分析分子表面作用力常用的手段,基于 Hirshfeld 表面到内部最近的原

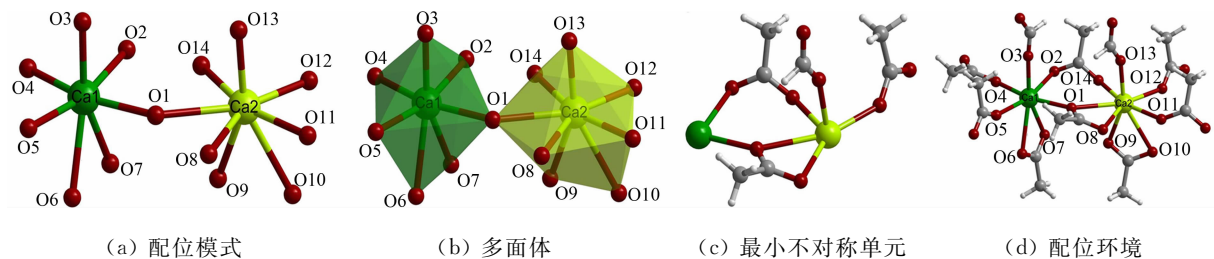


图1 化合物的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure diagram of compound

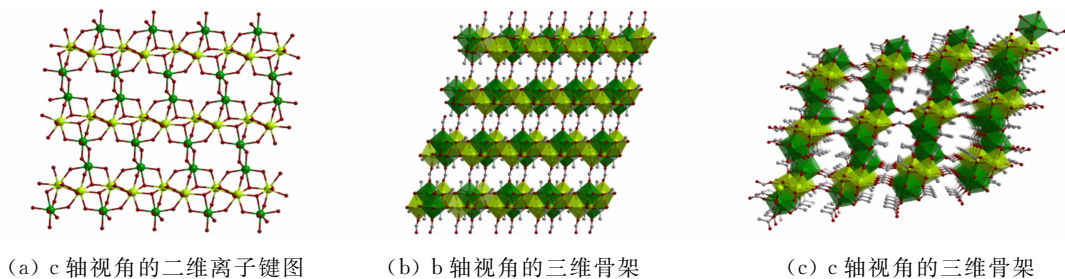


图2 化合物的二维与三维骨架

Fig. 2 Two-dimensional and three-dimensional skeletons of compound

子核的距离(d_i)、Hirshfeld 表面到表面外最近的原子核的距离(d_e)和原子的范德华半径,根据计算出的电子分布作为球形原子电子密度的总和进行识别^[15-16]。将配合物单晶结构数据中的 CIF 文件导入到 Crystal Explorer 17.5 软件中,计算可得 Hirshfeld 表面作用力的分布情况,并形象地将分子间的相互作用力用三维模型展现出来,得到 d norm 图。d norm 图用于表示分子间强烈的相互作用,如氢键和范德华力作用,而分子间表面作用力类型的定量分析结果可通过 2D 指纹图谱展示。

选取化合物的最小不对称单元进行 Hirshfeld 分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,d norm 表面范围为 $-0.069\ 68\sim 0.102\ 54\ \text{nm}$,其中,明亮的红色斑点代表在化合物分子表面占主导地位的是 H—H,C—H,O—H 之间的相互作用力,颜色最深的红色斑点代表氢原子之间的范德华力,颜色稍浅的是 O—H \cdots O 氢键及 O—O 之间的弱相互作用力。

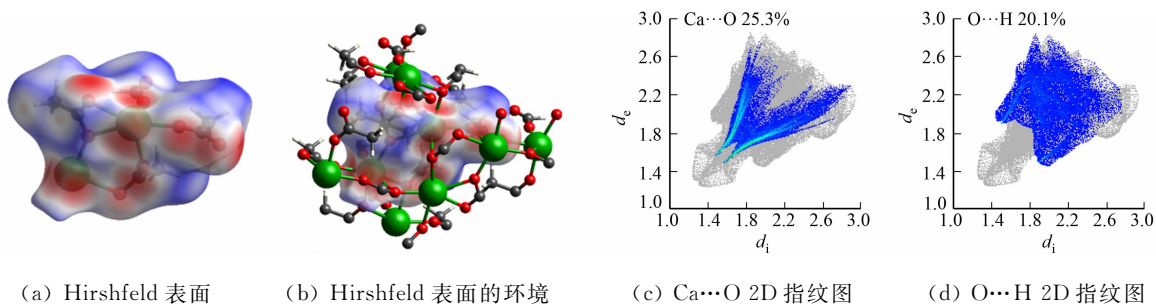


图3 化合物最小不对称单元的 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图

Fig. 3 Hirshfeld surface and 2D fingerprint of smallest asymmetric unit of compound

化合物的 2D 指纹图,如图 4 所示。不同的分子间相互作用对应着不同的 2D 指纹区,其中一个分子充当供体($d_e > d_i$)和另一个分子作为受体($d_e < d_i$),因此能够给出晶体内部各分子间相互作用及各连接作用对整体的贡献程度,还可以分解、突出特定原子对之间的相互作用^[17]。这种分解能够从 Hirshfeld 表面中分离出各种类型的分子作用力情况,并用明确的数值表示其对整个 Hirshfeld 表面的贡献作用。

由图 3,4 可知:化合物中的 H—H 相互作用即氢原子之间范德华力作用占了整个 Hirshfeld 表面作用的 34.9%,起主导作用,蓝色区域代表作用力位置;C—H 相互作用代表了碳原子与氢原子之间的范德华力作用,占整个 Hirshfeld 表面作用的 3.7%;O—H 相互作用,在化合物中则代表了 C—H \cdots O 常规氢键和 O—H \cdots O 非常规氢键作用,占整个 Hirshfeld 表面作用的 20.1%;O—O 和 C—O 在整个表面作用中分别占 13.3%和 1.3%,可以看出在整个配合物结构中氢键作用明显。

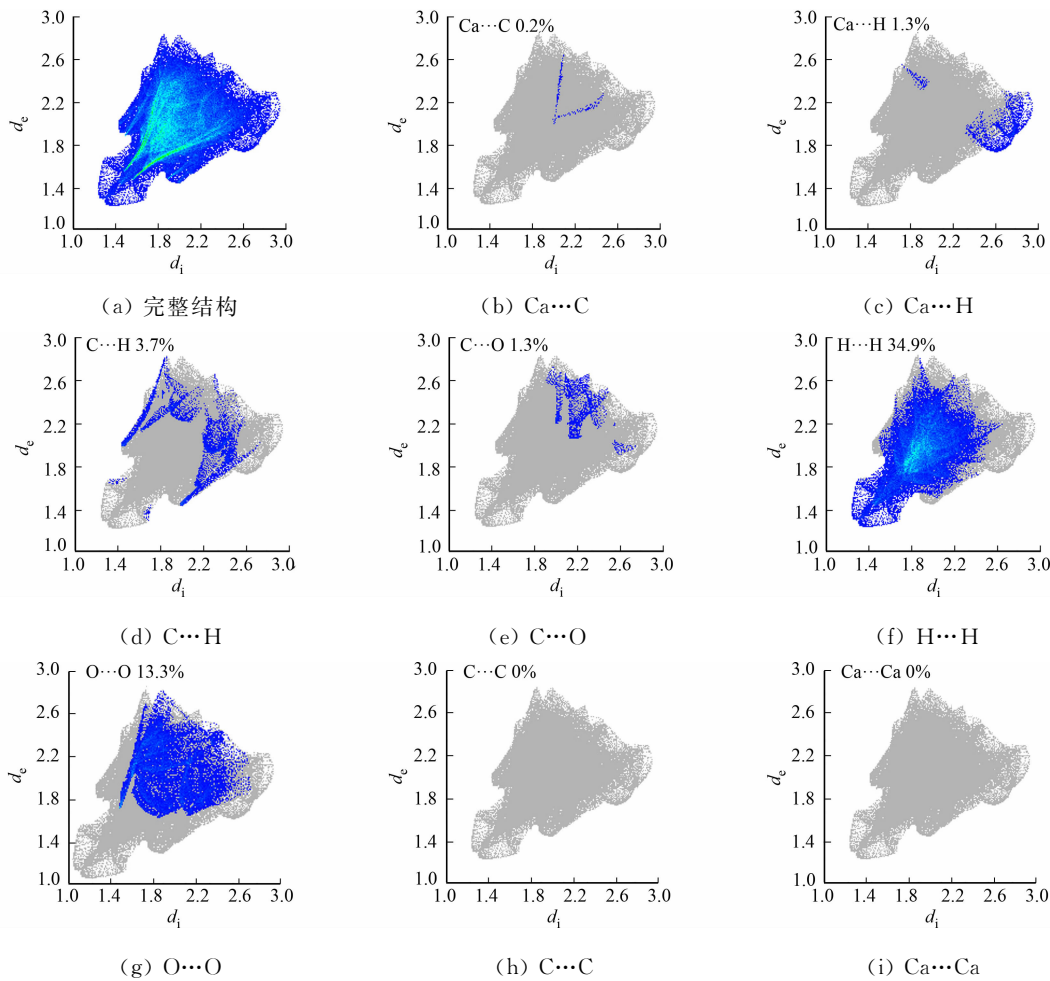


图 4 化合物的 2D 指纹图
Fig. 4 2D fingerprint images of compound

3 表征与光谱性质

3.1 粉末衍射表征

为检测化合物样品的纯度,采用 Mini Flex II 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)收集化合物的粉末 X 射线衍射(PXRD)数据,扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$ 。化合物的 XRD 粉末衍射结果,如图 5(a)所示。由图 5(a)可知:化合物的实验测试值与计算机模拟的衍射峰位置基本相一致,说明化合物的样品为纯相。

3.2 红外光谱分析

对化合物采用 KBr 压片法制样,通过傅里叶变换红外光谱仪测定其在波数(ν)为 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱,如图 5(b)所示。由图 5(b)可知:化合物分别在 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 左右有较强的吸收峰,归属为化合物中 COO 官能团的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰,而原本甲酸和乙酸配体中的羧酸 C=O 双键在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 左右伸缩振动吸收峰消失^[18-19]。这表明化合物结构中来自甲酸和乙酸配体上的羧基已经完全去质子化,且去质子化的羧基氧原子参与了与 Ca(II) 离子的配位^[20-21]。

3.3 热稳定性分析

使用 STA 449F3 型热重分析仪对化合物进行热稳定性测定。测试在氮气氛围下进行,升温速度为 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。化合物的热重曲线,如图 5(c)所示。图 5(c)中: w 为质量分数; θ_{TG} 为温度。由图 5(c)可知:化合物随着温度的升高开始失重,到 $232\ ^\circ\text{C}$ 时,失重约 14.71%,对应的理论值为 15.03%,可归属为化合物中的 1 个配位的甲酸基团的脱除;随后热重曲线趋于平稳,样品没有发生分解;从 $343\ ^\circ\text{C}$ 起,化合物整个框架结构发生热解, $731\ ^\circ\text{C}$ 时,配体全部失去,热重曲线趋于稳定,失重约 51.21%,理论值为

51.22%，可能归属为化合物中的 2 个配位的乙酸基团的脱除；自 731~900 ℃，热重曲线趋于平稳。

3.4 固体荧光性质分析

化合物的固体粉末样品在日光下为白色，在 365 nm 紫外灯照射下发射黄绿光。基于此，在室温下将激发光波长固定为 365 nm，对化合物进行固体荧光测试，得到化合物的激发光谱和荧光发射光谱，如图 5(d)所示。图 5(d)中： λ 为波长。由 5(d)可知：化合物的最大荧光发射峰波长为 525 nm，处于绿光波长(490~570 nm)范围内，因此，化合物发绿光，与观察到的现象相符。

室温下以 365 nm 为激发波长，检测 525 nm 信号峰随时间的衰减曲线，得到固态荧光寿命衰减曲线，如图 5(e)所示。图 5(e)中： t 为时间。拟合计算可得常温下固体配合物的荧光寿命为 5.91 ns。

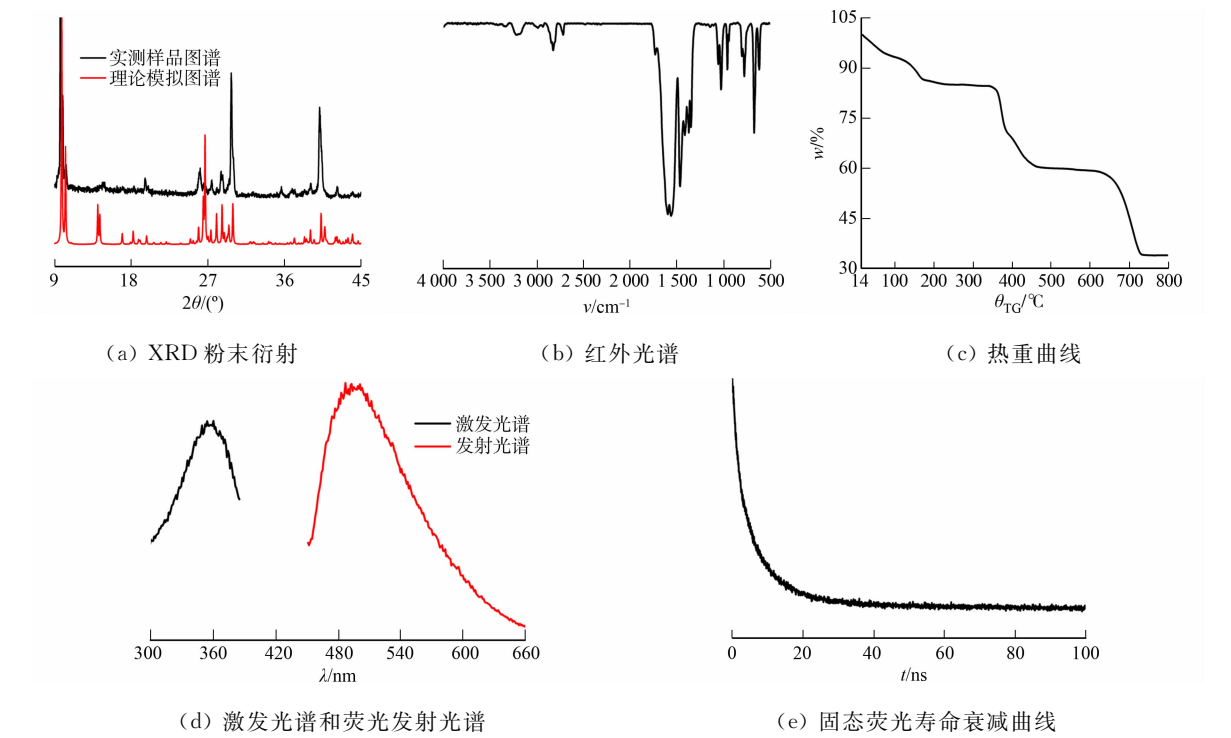


图 5 化合物的表征
Fig. 5 Characterization of compound

4 结束语

通过溶剂热法，将乙酸和无水氯化钙作为原料，*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂原位分解生成的甲酸作为第二配体合成了具有三维结构的钙金属-有机骨架 $[\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{HCOO})]$ ，丰富了 Ca-MOFs 的结构种类。羧酸配体的 O 原子同时含有孤对电子和成单电子，且原子半径小、极性大，是很好的配位键电子给予体，能够形成丰富的氢键，更有利于形成超分子体系，改善荧光性能。该化合物中 8 配位的 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子之间通过共用乙酸上的羧基氧形成一维链，链的两侧由羧基氧与 7 配位的 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子桥连形成三明治的夹层，每个夹层不断重复与乙酸配体配位形成二维层，层与层之间通过甲酸配体的 2 个羧基氧分别与层中的两类 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子配位形成三维有机骨架。该例钙金属-有机骨架结构稳定，在紫外灯的激发下，于 525 nm 处发出绿色荧光，在制备荧光传感器材料方面具有一定的应用前景。

参考文献：

[1] WANG Kecheng, LI Yaping, XIE Linhua, *et al.* Construction and application of base-stable MOFs: A critical review [J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(15): 6417-6441. DOI:10. 1039/D1CS00891A.

[2] QIAN Yongteng, ZHANG Fangfang, PANG Huan. A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: Synthesis and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2104231. DOI:10. 1002/adfm. 202104231.

[3] XIAN Shikai, LIN Yuhan, WANG Hao, *et al.* Calcium-based metal-organic frameworks and their potential applica-

- tions[J]. *Small*, 2020, 17(22): 2005165. DOI: 10. 1002/small. 202005165.
- [4] WANG Yanning, WANG Shaodan, ZHANG Jiamin, *et al.* A new fluorescence MOF for highly sensitive detection of acetylacetone[J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(5): 968-973. DOI: 10. 1002/slct. 202004531.
- [5] ZUO Yanan, ZHAO Xianen, XIA Yinghui, *et al.* Ratiometric fluorescence sensing of formaldehyde in food samples based on bifunctional MOF[J]. *Mikrochimica Acta: An International Journal for Physical and Chemical Methods of Analysis*, 2023, 190: 36. DOI: 10. 1007/s00604-022-05607-9.
- [6] BANERJEE D, PARISE J B. Recent advances in s-block metal carboxylate networks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11: 4704-4720. DOI: 10. 1021/CG2008304.
- [7] POONIA N S, BAJAJ A V, *et al.* Coordination chemistry of alkali and alkaline earth cations[J]. *Chemical Reviews*, 1979, 41(12): 1759-1763. DOI: 10. 1021/cr60321a002.
- [8] ZHAO Yingping, YANG Hui, WANG Fei, *et al.* A microporous manganese-based metal-organic framework for gas sorption and separation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1074: 19-21. DOI: 10. 1016/j. molstruc. 2014. 05. 033.
- [9] LU Dongfei, WANG Zhiwen, WANG Fei, *et al.* Phosphorescent calcium-based metal-organic framework with second-scale long afterglow [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60 (14): 10075-10078. DOI: 10. 1021/acs. inorgchem. 0c03232.
- [10] SHI Ronghui, LONG Zhiqiang, WANG Fei, *et al.* Two calcium-based metal organic frameworks with long afterglow as anticounterfeiting materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147851. DOI: 10. 1016/j. cej. 2023. 147851.
- [11] SHELDRICK G M. A short history of SHELX[J]. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 2007, 64: 112-122. DOI: 10. 1107/S0108767307043930.
- [12] DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, *et al.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. *International Union of Crystallography*, 2009 (2): 339-341. DOI: 10. 1107/s0021889808042726.
- [13] LU Dongfei, SUN Yayong, YE Zeyang, *et al.* Facile synthesis of a long afterglow calcium-organic framework in water[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(25): 22015-22019. DOI: 10. 1021/acsomega. 2c02658.
- [14] LONG Zhiqiang, WU Yulu, ZHENG Yunyun, *et al.* Room-temperature phosphorescence of a calcium-based metal-organic framework[J]. *Materials Letters*, 2024, 357: 135753. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2023. 135753.
- [15] PARK H, SEO H J, HA E S, *et al.* Preparation and characterization of glimepiride eutectic mixture with *L*-arginine for improvement of dissolution rate[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, 581: 119288. DOI: 10. 1016/j. ijpharm. 2020. 119288.
- [16] ZHANG Hang, ZHOU Canhua, LIU Dong, *et al.* Structural and photophysical properties of a Cd (II) coordination polymer based on mixed aromatic ligands: A combined experimental and theoretical study[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, 27: 923-933. DOI: 10. 1007/s10904-017-0537-5.
- [17] 王凯民, 顾雄, 邓娜, 等. 三例基于 5-(二甲基氨基)间苯二甲酸的锌(II)/铜(II)配合物的合成、晶体结构、Hirshfeld 表面分析和荧光性质[J]. *无机化学学报*, 2024, 40(7): 1397-1408. DOI: 10. 11862/CJIC. 20240009.
- [18] YU Lan, LEI Yunze, MA Ying, *et al.* A comprehensive review of fluorescence correlation spectroscopy[J]. *Frontiers in Physics*, 2021, 9: 644450. DOI: 10. 3389/fphy. 2021. 644450.
- [19] NAKAMOTO K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [20] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [21] PAL T K. Metal-organic framework (MOF)-based fluorescence “turn-on” sensors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(3): 405-441. DOI: 10. 1039/d2qm01070d.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)