

文章编号:2095-0411(2016)06-0032-06

5-甲基-3-吡唑甲酸配合物的合成、 结构及电化学性质研究

程美令, 孙 林, 王 沈, 侍昌东, 刘 琦
(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以 5-甲基-3-吡唑甲酸(H_2MPCA)和 4-甲基咪唑(4-MI)为配体,分别与过渡金属盐 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 经水热反应,分离得到了两个配合物 $[\text{M}(\text{HMPCA})_2(4\text{-MI})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cu}$, **1**; Ni , **2**)。用元素分析、红外光谱、X-射线粉末衍射、X-射线单晶衍射等对其进行了表征。配合物 **1** 和 **2** 中金属离子与来自两个 HMPCA^- 配体中的两个氮原子及两个氧原子,两个 4-MI 分子中的两个氮原子配位,形成八面体配位构型。配合物中的独立结构单元 $[\text{M}(\text{HMPCA})_2(4\text{-Im})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 通过分子间氢键形成三维超分子。循环伏安性质测试表明配合物 **1** 和 **2** 的电解过程均为准可逆过程。

关键词:5-甲基-3-吡唑甲酸;配合物;电化学

中图分类号:O 621.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.06.007

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the Complexes Based on 5-Methyl-1H-Pyrazole-3-Carboxylic Acid

CHENG Meiling, SUN Lin, WANG Shen, SHI Changdong, LIU Qi

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Two new monomeric complexes, $[\text{M}(\text{HMPCA})_2(4\text{-MI})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cu}$, **1**; Ni , **2**) (H_2MPCA =5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid, 4-MI=4-methylimidazole) were synthesized by hydrothermal reaction of H_2MPCA and 4-Im with $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectively. The compounds were characterized by elemental analysis, IR spectra, X-ray diffraction. Single crystal analysis shows that metal ions have all octahedral geometry coordinated by two nitrogen atoms and two oxygen atoms from two HMPCA^- ligands, another two nitrogen atoms from two 4-Im molecules. The independent components $[\text{M}(\text{HMPCA})_2(4\text{-Im})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ are further assembled into 3D supramolecular architectures through intermolecular hydrogen bonds. Electrochemical properties of **1** and **2** show that electron transfer of $\text{M}(\text{II})$ between $\text{M}(\text{III})$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Ni) in electrolysis is quasi-reversible process.

Key words: 5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid; complex; electrochemical property

金属有机配合物是一种由金属离子与多齿桥联
有机配体通过配位键、氢键等相互作用自组装而成

的化合物^[1-2],近年来得到国内外研究人员的极大关
注,成为配位化学领域中的研究热点。研究人员可

收稿日期:2016-07-01。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20971060, 21101018)。

作者简介:程美令(1982—),女,江苏盐城人,博士,讲师,主要从事功能配合物研究。通讯联系人:刘琦(1962—),E-mail:
liuqi62@163.com

以通过拓扑结构的定向设计和有机官能团的选用得到结构多样化、性质优异独特的配合物,并使其在选择性催化、气体吸附与分离、离子交换、光学材料、磁性材料、电化学和生物活性药物等方面具有潜在的应用前景^[3-5]。配合物的自组装是一个非常复杂的过程,影响配合物结构的因素有:配体的结构、溶液的 pH、金属离子、反应物的摩尔比、反应溶剂和反应温度等。其中有机配体的选择和合理使用是构建配合物的关键因素之一,所以配体的结构在构建配合物时扮演着极其重要的角色。含氮杂环羧酸类配体,如吡啶羧酸^[6-7]、吡唑羧酸^[8-9]、吡嗪羧酸^[10-11]、嘧啶羧酸^[3,12]和咪唑羧酸^[14-15]等因为含有 O 和 N 两种配位原子,能与金属离子以多种方式配位,因此常被用来合成功能配合物。5-甲基-3-吡唑甲酸(H_2MPCA)作为其中之一还具有如下特征:①吡唑环上的 N 原子及羧基 O 原子除了可以与金属离子配位,还可以形成分子间氢键,从而得到高维度超分子结构。②在不同的 pH 下条件可以不同程度地脱去质子,从而形成 $HMPCA^-$, $MPCA^{2-}$ 两种阴离子,因此,可以通过改变体系的 pH 条件来调控配合物结构。

另外,氮辅助配体也常被加入到上述反应体系,进一步丰富配合物结构、性能^[16-17],而且咪唑类配体有着药理作用,消炎、杀菌、抗癌活性^[18]。但是同时含有 H_2MPCA 和咪唑类配体的超分子化合物还不多。为了进一步扩展本研究工作,选用 5-甲基-3-吡唑甲酸(H_2MPCA)和 4-甲基咪唑(4-MI)为配体,合成了两个过渡金属配合物 $[M(HMPCA)_2(4-MI)_2] \cdot 2H_2O$ ($M=Cu, 1$; $Ni, 2$)。本文报道了配合物 **1** 和 **2** 的合成、结构表征及其电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中 5-甲基-3-吡唑甲酸(H_2MPCA)根据文献^[19]报道方法制备,所用试剂均为分析纯,使用前未经纯化。红外光谱是在美国 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪上记录。元素分析是在美国 Perkin-Elmer 公司 2400 Series II 型元素分析仪上测定。晶体结构采用 Bruker Smart Apex CCD 型单晶 X-射线衍射仪测定。粉末 X-射线衍射(XRD)分析是采用日本理学 D/max 2500 PC ($Cu K\alpha$, $\lambda=0.150\ 56\text{nm}$)型 X-射线衍射仪测定,工作电压和电流分别为 60kV 和 300mA。电化学性质在京华科

普天科技有限公司生产的 CHI660D 电化学工作站上测定。

1.2 配合物 $[Cu(HMPCA)_2(4-MI)_2] \cdot 2H_2O$ (**1**)的制备

将 H_2MPCA (0.0252g, 0.2mmol), 4-MI (0.034 0 g, 0.5mmol) 和 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.020 0g, 0.1mmol) 溶于 10mL H_2O 中,在室温下搅拌 30 min,得到深蓝色浑浊液,将此混合液转移到 23mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中,加热到 120℃并恒温 24h 后,进行程序降温(5℃/h)直到室温,长出深蓝色块状晶体 **1**,收集晶体,用去离子水洗涤,真空干燥后称重。产量:0.030 7g,产率:63.08 % (按 H_2MPCA 计算)。**1** 的分子式为 $C_{16}H_{22}CuN_8O_6$ (485.95),元素分析结果[计算值(实验值)%]: C 39.55 (39.22), H 4.56 (4.42), N 23.06 (23.32)。IR 数据(cm^{-1} , KBr 压片): 3 299 (s), 3 143 (s), 3 090 (m), 2 927 (s), 2 851 (s), 1 614 (vs), 1 537 (m), 1 498 (m), 1 432 (vs), 1 380 (m), 1 356 (s), 1 333 (m), 1 303 (m), 1 267 (w), 1 216 (m), 1 195 (m), 1 143 (m), 1 100 (w), 1 079 (m), 1 031 (m), 1 015 (m), 916 (m), 850 (m), 819 (m), 798 (m), 741 (m), 689 (w), 660 (m), 621 (w), 578 (w), 435 (m)。

1.3 配合物 $[Ni(HMPCA)_2(4-MI)_2] \cdot 2H_2O$ (**2**)的制备

与配合物 **1** 的合成方案类似,用 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.0249g, 0.1mmol) 代替 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$,搅拌后得到淡蓝色浑浊液,水热反应后最后得到的是淡蓝色块状晶体 **2**。产量:0.026 1g,产率:51.28 % (按 H_2MPCA 计算)。**2** 的分子式为 $C_{18}H_{26}NiN_8O_6$ (509.18),元素分析结果[计算值(实验值)%]: C 42.46 (42.24), H 5.15 (5.02), N 22.01 (22.32)。IR 数据(cm^{-1} , KBr 压片): 3 344 (s), 3 139 (s), 3 014 (m), 2 865 (s), 1 594 (vs), 1 496 (s), 1 431 (m), 1 370 (w), 1 352 (s), 1 299 (m), 1 240 (w), 1 220 (w), 1 110 (s), 1 025 (s), 962 (w), 836 (m), 793 (m), 666 (m), 628 (w), 557 (w)。

1.4 单晶衍射数据的收集及结构解析

晶体数据在 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ 射线(λ

=0.071 073nm),于 296(2) K 下运用 ω 扫描技术在室温下收集,数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构用(Sheldrick, 2008)软件解出,并用 SHELXTL^[20]精修得到,随后用数轮差值 Fourier 合成法确定了非氢原子的坐标,继而用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子进行各向异性修正。所有吡唑环氮原子和所有水分子上的氢原子从傅立叶图上找到。其它氢原子坐标均由理论方法加入,并采用各向同性温度因子。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据列于表 1 中。

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of complexes

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Empirical formula | C ₁₈ H ₂₆ CuN ₈ O ₆ | C ₁₈ H ₂₆ NiN ₈ O ₆ |
| Formula weight | 514.01 | 509.18 |
| Crystal size / mm | 0.18×0.20×0.21 | 0.22×0.18×0.17 |
| Temperature / K | 296(2) | 296(2) |
| Wavelength / nm | 0.071 073 | 0.071 073 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| a / nm | 0.856 29(10) | 0.862 16(11) |
| b / nm | 1.443 26(17) | 1.441 37(17) |
| c / nm | 0.981 93(12) | 0.982 50(13) |
| α / (°) | 90.00 | 90.00 |
| β / (°) | 100.989(2) | 102.201(2) |
| γ / (°) | 90.00 | 90.00 |
| V / nm ³ | 1.191 3(2) | 1.193 4(3) |
| Z | 2 | 2 |
| D_c / (g·cm ⁻³) | 1.433 | 1.417 |
| $F(000)$ | 534 | 532 |
| μ (Mo K α) / mm ⁻¹ | 0.966 | 0.862 |
| Independent reflections (R_{int}) | 2 069 (0.019 2) | 2 087 (0.021 3) |
| Data / Restraints / Parameters | 2 069 / 2 / 152 | 2 087 / 2 / 152 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.083 | 1.081 |
| $R_1, wR_2[I > 2\sigma(I)]$ | 0.031 5, 0.103 4 | 0.029 0, 0.086 6 |
| R_1, wR_2 (all data) | 0.035 2, 0.115 2 | 0.030 7, 0.088 9 |
| Residuals (e nm ⁻³) | 355, -303 | 345, -434 |

2 结果与讨论

2.1 配合物[M(HMPCA)₂(4-MI)₂]·2H₂O (M=Cu (1), Ni (2))的晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的主要键长数据列于表 2。晶体结构分析表明,配合物 **1** 和 **2** 都属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,由于配合物 **1** 和 **2** 的结构类似,这里主要分析讨论配合物 **1** 的晶体结构。Cu(II)的配位环

境如图 1 所示,每个 Cu(II)离子与来自两个 HMP-CA⁻ 阴离子中的两个 N 原子及两个 O 原子,两个 4-MI 分子中的两个 N 原子配位,处于畸变的八面体构型中。其中 N2, O1, N2A 和 O1A 占据赤道平面的 4 个位置,N3 和 N3A 占据了轴向位置。另外,Cu1—N2(0.201 67(18)nm)的平均键长小于 Cu1—O1(0.247 40(17)nm)的平均键长(表 2),说明 Cu(II)离子与 HMPCA⁻ 配体中的 N 原子的配位能力强于 Cu(II)离子与 O 原子的配位能力。而配合物 **2** 中,Ni1—N2(0.205 81(14)nm)的平均键长小于 Ni—O1(0.213 87(12)nm)的平均键长,说明 Ni(II)离子与 HMPCA⁻ 配体中的 N 原子的配位能力强于 Ni(II)离子与 O 原子的配位能力。在配合物 **1** 的合成过程中,H₂MPCA 脱去了一个质子以 HMPCA⁻ 形式存在,采取 N, O-整合模式与一个 Cu(II)离子配位,形成一个五元整合环。

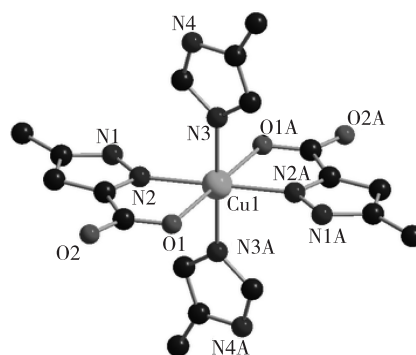


图 1 配合物 **1** 中 Cu(II)的配位环境图

Fig.1 Coordination enviroments of complex 1

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的主要键长

Table 2 Selected bond lengths for complexes 1 and 2

| | nm | | | |
|--------------------------------|--------------|--------|--------------|--|
| | 1 | | | |
| Cu1—O1 | 0.247 40(17) | Cu1—N2 | 0.201 67(18) | |
| Cu1—N3 | 0.200 27(19) | | | |
| Symmetry code: A: 2-x, -y, 2-z | | | | |
| | 2 | | | |
| Ni1—O1 | 0.213 87(12) | Ni1—N2 | 0.205 81(14) | |
| Ni1—N3 | 0.208 32(15) | | | |
| Symmetry code: A: 2-x, -y, 2-z | | | | |

配合物 **1** 和 **2** 中的主要氢键键长和键角数据列于表 3。配合物 **1** 中存在 3 种分子间氢键:①游离水中的 O 原子与 HMPCA⁻ 配体中的 O 原子形成分子间氢键;② 4-Im 上未配位的 N 原子与

HMPCA⁻ 配体中的 O 原子形成分子间氢键；
③HMPCA⁻ 配体中未配位的 N 原子与游离水中的 O 原子形成分子间氢键。如图 2 所示，每个结构单元与游离水分子通过分子间氢键 N1—H1A ··· O1WB, O1W—H1WA ··· O1 和 O1W—H1WB ··· O2C 的相互作用，形成二维网状结构。此外，二维网状结构与相邻的层间通过分子间氢键 N4—H4 ··· O2D 相互作用堆积形成三维结构。

表 3 配合物 1 和 2 中氢键的键长和键角
Table 3 Bond lengths and angles of hydrogen bonds in 1 and 2

| D—H ··· A | D—H / nm | H ··· A /nm | D ··· A /nm | D—H ··· A /(°) |
|--|----------|-------------|-------------|----------------|
| 1 | | | | |
| O1W—H1WA ··· O1 | 0.086 | 0.191 | 0.272 7(3) | 158 |
| N1—H1A ··· O1WB | 0.086 | 0.189 | 0.272 0(3) | 163 |
| O1—H1WB ··· O2C | 0.088 | 0.191 | 0.275 6(3) | 162 |
| N4—H4A ··· O2D | 0.086 | 0.191 | 0.274 5(3) | 164 |
| Symmetry codes: B: 2-x, -y, 2-z; C: -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; D: 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z | | | | |
| 2 | | | | |
| O1W—H1WA ··· O2B | 0.084 | 0.198 | 0.280 3(2) | 164 |
| N1—H1A ··· O1W | 0.086 | 0.191 | 0.272 0(2) | 156 |
| O1W—H1WB ··· O1C | 0.085 | 0.197 | 0.278 2(2) | 159 |
| N4—H4A ··· O2D | 0.086 | 0.196 | 0.281 1(2) | 170 |
| Symmetry codes: B: 5/2-x, -1/2+y, 5/2-z; C: 2-x, -y, 2-z; D: 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z | | | | |

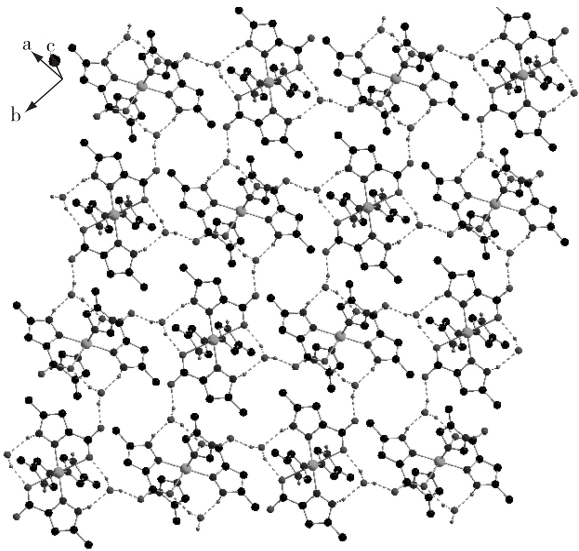


图 2 配合物 1 的二维网状结构图,虚线代表氢键
Fig.2 Two-dimensional network of 1, dash lines indicate that there are hydrogen bonds

2.2 粉末衍射分析

为了证明配合物 1 和 2 的纯度,在室温下对其进行了粉末衍射分析测试,如图 3 所示。从图上可以看出,模拟出来的 XRD 相图与测试结果能基本吻合,表明样品具有较好的相纯度。两条曲线中衍射峰强度的不同可能归因于粉末样品中晶粒的优先

取向性^[21-22]。

2.3 循环伏安分析

为了研究配合物 1 和 2 的电化学性质,在室温环境下,采用三电极体系测定了它们的循环伏安曲线,其中铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极为载有配合物的泡沫镍电极,电解质溶液为 2mol/L 的 KOH 溶液,扫描电位为-0.2~0.6V,扫描速率为 2mV/s。如图 4 所示,循环伏安图的分析表明配合物 1 和 2 都仅有一对氧化还原峰,对应为 M(II)/M(Ⅲ) (1:M=Cu; 2:M=Ni) 的氧化还原过程,配合物 1 阳极峰($E_{pa}=0.45V$)和阴极峰($E_{pc}=0.23V$)的电位差为 $\Delta E=E_{pa}-E_{pc}=0.22V$ 。配合物 2 阳极峰($E_{pa}=0.44V$)和阴极峰($E_{pc}=0.19V$)的电位差为 $\Delta E=E_{pa}-E_{pc}=0.25V$ 。从 ΔE 值可判别配合物 1 和 2 的电解过程均为可逆过程。

3 结 论

以 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 为中心金属离子,5-甲基-3-吡唑甲酸和 4-甲基咪唑为配体,得到了两个配合物[M(HMPCA)₂(4-MI)₂]·2H₂O (M=Cu, 1; Ni, 2)。配合物 1 和 2 中每个金属离子均为六配位的八面体构型,配体 H₂MPCA 以 HMPCA⁻ 形式存在,采取 N, O-螯合方式参与配位。1 和 2 均在氢键作

用下最终堆积成三维超分子结构。循环伏安性质测试表明配合物 **1** 和 **2** 的电解过程均为可逆过程，

其准可逆氧化还原峰归属于 $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ (**1**) 和 $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ (**2**) 电对。

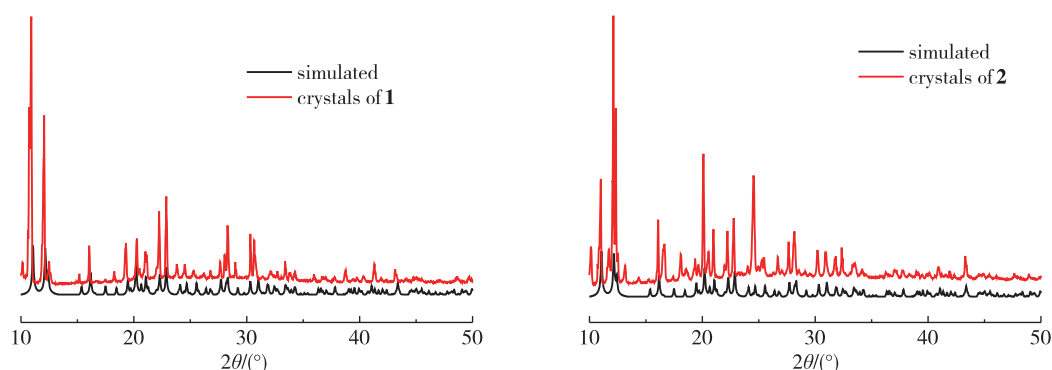


图 3 配合物 **1** 和 **2** 的模拟和测试粉末衍射图

Fig.3 The PXRD spectra of **1** and **2**

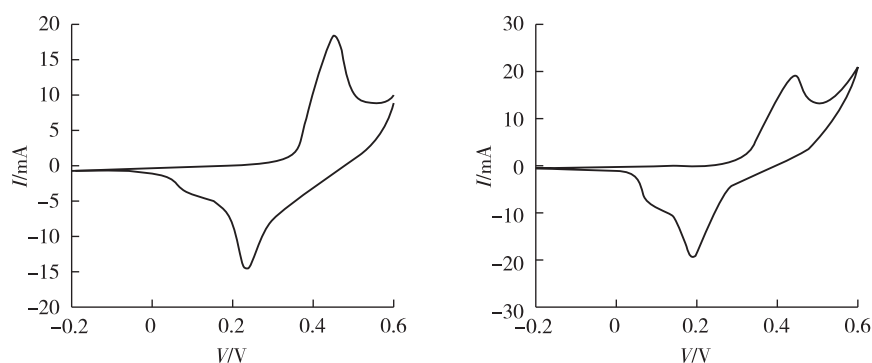


图 4 配合物 **1**(左)和 **2**(右)的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammogram of **1** (left) and **2** (right)

参考文献:

- [1] COOK T R, ZHENG Y R, STANG P J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials-chemical reviews [J]. J Am Chem Soc, 2013, 113 (1): 734-777.
- [2] NORO S I, KITAURA R, KONDO M, et al. Framework engineering by anions and porous functionalities of $\text{Cu}(\text{II})/4,4'$ -bpy coordination polymers [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(11): 2568-2583.
- [3] BUREEKAEW S, HORIKE S, HIGUCHI M, et al. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity [J]. Nat Mater, 2009, 8(10): 831-836.
- [4] LI P Z, WANG X J, LIU J, et al. A triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO_2 conversion [J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(7): 2142-2145.
- [5] DAVID J T, ZHENG N, MICHAEL O, et al. Reticular chemistry of metal-organic polyhedra [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 5136-5147.
- [6] FANG S M, HU M, JIA L R, et al. Highly-thermostable lanthanide-organic coordination frameworks with N-protonated 2, 6-dihydropyridine-4-carboxylate exhibiting unusual 3-D mixed-connected network topology [J]. Crystengcomm, 2011, 13(21): 6555-6563.
- [7] DECAUDT R, HECKE K V, DEPLA D, et al. Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of carboxylate based rare-earth coordination polymers [J]. Inorg Chem, 2012, 51(21): 11623-11634.
- [8] WANG L D, TAO F, CHENG M L, et al. Syntheses, crystal structures, and luminescence of two main-group metal complexes based on 3,4-pyrazoledicarboxylic acid [J]. J Coord Chem, 2012, 65(6): 923-933.
- [9] CHEN L, TAO F, WANG L, et al. Two metal complexes based on the ligand 3, 4-pyrazoledicarboxylic acid: synthesis, structures, and luminescent properties [J]. Z

- Anorg Allg Chem, 2013, 639(3/4):552-557.
- [10] WAN Y H, ZHENG X J, WANG F Q, et al. Water, cluster supported architecture of lanthanide coordination polymers with pyrazinetricarboxylic acid[J]. Crysteng-comm, 2009, 11(2):278-283.
- [11] LI B, GU W, ZHANG L Z, et al. $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [$\text{Ln}=\text{Pr}$ (1), Er (2)]: Novel two-dimensional lanthanide coordination polymers with 2-pyrazinecarboxylate and oxalate[J]. Inorg Chem, 2007, 45(26):10425-10427.
- [12] CEPEDA J, BALDA R, BEOBIDE G, et al. Lanthanide (III)/pyrimidine-4, 6-dicarboxylate/oxalate extended frameworks: a detailed study based on the lanthanide contraction and temperature effects[J]. Inorg Chem, 2011, 50(17):8437-8451.
- [13] SUN H L, YIN D D, CHEN Q, et al. Europium pyrimidine-4,6-dicarboxylate framework with a single-crystal-to-single-crystal transition and a reversible dehydration/rehydration process[J]. Inorg Chem, 2013, 52(7):3582-3584.
- [14] SUN Y Q, JIE Z, CHEN Y M, et al. Porous Lanthanide-organic open frameworks with helical tubes constructed from interweaving triple-helical and double-helical chains[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 117(36):5964-5967.
- [15] WANG P, FAN R Q, LIU X R, et al. Two-/three-dimensional open lanthanide-organic frameworks containing rigid/flexible dicarboxylate ligands: synthesis, crystal structure and photoluminescent properties[J]. Crysteng-comm, 2013, 15(10):1931-1949.
- [16] TANG L Z P, YANG M W, CHENG M L, et al. Syntheses, Crystal structures and luminescent properties of two cadmium supramolecular complexes based on water-carboxylate chains.[J]. Chinese J Inorg Chem, 2015, 31(3):603-610.
- [17] DU M, ZHANG Z H, GUO W, et al. Multi-component hydrogen-bonding assembly of a pharmaceutical agent pamoic acid with piperazine or 4,4'-bipyridyl: a channel hydrated salt with multiple-helical motifs vs a bimolecular cocrystal[J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(4):1655-1657.
- [18] ZHANG S, NIU S Y, JIE G F, et al. Electrochemical and spectroscopic studies on the interaction between tetracoordinate macrocyclic copper (II), nickel (II) and cobalt (III) complexes with DNA [J]. Chin J Chem, 2006, 24(2):257-263.
- [19] CRANE J D, FOX O D, SINN E. Synthesis and structural characterisation of the isotypic complexes $\text{M}(\text{py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$); the interplay of lattice imposed ligand disposition and Jahn-Teller distortions [$\text{HL} = 5-(4\text{-methoxyphenyl})\text{pyrazole-3-carboxylic acid}$] [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1999:1461-1465.
- [20] SHELDRIK G M. A short history of SHELX[J]. Acta Cryst, 2008, A64:112-122.
- [21] 陆晓旺, 张作松, 殷禹. CeO_2 纳米颗粒修饰 TiO_2 纳米管阵列及其光催化性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(5):21-27.
- [22] 刘成琪, 王利平, 朱晓峰. 微波辅助法合成 S 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 降解孔雀石绿染料废水[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(2):50-54.

(责任编辑:殷丽莉)