

文章编号:2095-0411(2017)05-0016-06

## 基于 3,4-吡唑二甲酸的锌配合物的合成、 晶体结构和荧光性质

赖梨芳,陈林提,程美令,戎红仁,王先梅,刘 琦

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**利用 3,4-吡唑二甲酸与硝酸锌作用合成了一种新的配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ ,并采用红外光谱、元素分析和单晶-X 衍射结构分析等手段对其进行了表征。晶体结构表明 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 属于三斜晶系  $P\bar{1}$  空间群,该配合物中的锌离子位于八面体的配位环境中, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (独立单元)和 DMF 间通过氢键的作用而形成一个二维的超分子结构,考察了该配合物的热稳定性和荧光性能。

**关键词:** Zn(II); 3,4-吡唑二甲酸; 晶体结构; 荧光

**中图分类号:** O 621.3

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095-0411.2017.05.003

## Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of Zinc Complex Based on 3,4-Pyrazoledicarboxylic Acid Ligand

LAI Lifang, CHEN Linti, CHENG Meiling, RONG Hongren, WANG Xianmei, LIU Qi

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

**Abstract:** A new metal complex  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$  ( $\text{H}_3\text{pdc}$  = 3,4-pyrazoledicarboxylic acid) has been synthesized by the reaction of  $\text{H}_3\text{pdc}$  and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , and characterized by elemental analysis, IR spectra, and single-crystal X-ray diffraction. Structure analysis reveals that complex  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$  has mononuclear structure, each Zn(II) ion is located in an octahedron geometry, and independent units  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  and DMF are linked by intermolecular hydrogen bonds to form a 2D supramolecular network. The thermal stability and luminescent property of the complex in the solid state have also been investigated.

**Key words:** Zinc(II); 3,4-pyrazoledicarboxylic acid; crystal structure; luminescence

近 20 年以来,功能金属配合物的设计和合成一直是无机化学研究领域中的一个受到研究人员极大关

**收稿日期:** 2016-11-10。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(20971060, 21101018); 江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA430005); 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心创新型人才支持项目(ACGM2016-06-10)。

**作者简介:** 赖梨芳(1969—),女,江西广丰人,硕士,讲师,主要从事功能材料研究。通讯联系人:刘琦(1962—),  
E-mail: liuqi@cczu.edu.cn

注的课题,这不仅与它们在气体的吸附<sup>[1-3]</sup>、催化<sup>[4-6]</sup>、能源储存<sup>[7-12]</sup>、光电材料<sup>[13-15]</sup>等领域的应用相关,而且还与它们丰富多样的结构有关。有机配体的性质、金属离子的配位构型、配体与金属离子的比例、模板剂、对阴离子和体系的 pH 等都是影响金属配合物的合成的因素。其中,有机配体在金属配合物的构筑中扮演了重要的作用。像 3,5-吡唑二甲酸等一

类的含氮杂环羧酸,由于它们既能提供配位的氮和氧原子,又能作为氢键的给体或受体,已经被人们用于构筑功能性的金属配合物<sup>[16-18]</sup>。与 3,5-吡唑二甲酸类似,3,4-吡唑二甲酸( $H_3pdc$ ,图 1)也能提供吡唑环上的二个氮原子和二羧基上的 4 个氧原子作为潜在的配位原子,以及作为氢键的给体或受体;此外,在不同的 pH 下, $H_3pdc$  脱去质子可以产生 3 种阴离子  $H_2pdc^-$ ,  $Hpdc^{2-}$  和  $pdc^{3-}$ ,这将为新的超分子化合物形成提供更多机会。到目前为止,利用 3,4-吡唑二甲酸构筑的金属配合物还较少,仅有本课题组报道的几种金属配合物<sup>[19-21]</sup>。为了获得更多该配体的金属配合物,以便从中筛选出具有光电功能的金属配合物,本文利用 3,4-吡唑二甲酸与硝酸锌作用,成功地合成了一个新的含有未配位羧基的配合物, $[Zn(H_2pdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMF$ ,考察了它的热稳定性和荧光性能。

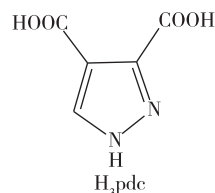


图 1 3,4-吡唑二甲酸的分子结构

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

根据文献报道的方法制备配体 3,4-吡唑二甲酸( $H_3pdc$ )<sup>[22]</sup>,实验所用试剂均为分析纯,使用前未经纯化。样品的红外光谱利用美国 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪上测试。元素分析测定在美国 Perkin-Elmer 公司 2400 Series II 型元素分析仪上进行。采用 Bruker Smart Apex CCD 型单晶 X-射线衍射仪测定配合物的晶体结构。在室温条件下采用 Varian Cary Eclipse 型光谱仪测定荧光光谱。热失重曲线是在  $N_2$  气氛下采用美国 TA 公司 Q600-TGA/DSC 热分析仪测定,升温速率为  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ ,测试范围为室温到  $850^\circ C$ 。

### 1.2 配合物 $[Zn(H_2pdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMF$ 的合成

将 3,4-吡唑二甲酸(0.25 mmol, 0.039 0 g),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.1 mmol, 0.029 7 g)溶于 6 mL 蒸馏水和 3 mL  $N,N'$ -二甲基甲酰胺(DMF)的混合液中得无色溶液,搅拌 30 min 后,将此混合溶液于室温下静置约一个星期后,溶液中长出色块状晶体,产率: 53.43% (0.003 0 g)。晶体的分子式为  $C_{16}H_{24}ZnN_6O_{12}$ ,元素分析结果[计算值(实验值)%]: C 34.45(34.68), H 4.30(4.52), N 15.07(15.21)。IR 数据( $cm^{-1}$ , KBr 压片): 3 289 (s), 3 120 (s), 2 920 (m), 2 436 (w), 1 898 (w), 1 814 (w), 1 709 (s), 1 551 (vs), 1 509 (s), 1 485 (vs), 1 361 (s), 1 224 (m), 1 150 (s), 1 108 (s), 1 076 (s), 950 (m), 845 (m), 771 (s), 602 (m), 539 (m), 465 (m)。

### 1.3 单晶衍射数据的采集及结构解析

取大小合适的单晶,在 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的  $MoK\alpha$  射线( $\lambda = 0.071\ 073\ nm$ ),收集数据,数据经  $L_p$  因子和经验吸收校正。晶体结构用(Sheldrick, 2008)软件解出,并用 SHELXTL 精修得到<sup>[23]</sup>,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,其中吡唑环 N 和 O 上的氢是从傅立叶图上找

到,其他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 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 的晶体学数据列于表 1。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成和红外光谱分析

将  $\text{H}_3\text{pdc}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按物质的量比 4:1 溶于水和 DMF 的混合溶剂中可以形成配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 。图 2 是该配合物的红外光谱图。通过分析可知,在 $3\,289\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰,应归属于该配合物中的水分子的 O—H 的伸缩振动峰;位于 $1\,709\text{cm}^{-1}$ 的强峰应归于羧基的 C=O 伸缩振动峰,说明配合物中存在没有脱去质子的羧基; $1\,361\sim 1\,551\text{cm}^{-1}$ 的峰应归属为 C=N 的伸缩振动峰<sup>[19-20]</sup>。

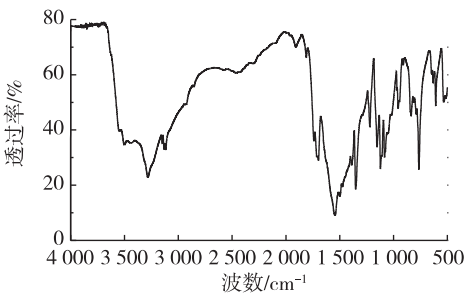


图 2 配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 的红外光谱图

2.2 配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 的晶体结构

晶体结构表明配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 具有单核结构,晶系为三斜晶系,空间群为  $P\bar{1}$ 。如图 3 所示,该配合物的晶体学不对称单元含有 1 个 Zn (II) 离子,2 个  $\text{H}_2\text{pdc}^-$  阴离子、2 个配位水分子和 1 个未配位的 DMF 分子。每个 Zn (II) 离子与来自 2 个  $\text{H}_2\text{pdc}^-$  阴离子中的 2 个 N 原子和 2 个羧基 O 原子,以及 2 个水分子中的 2 个 O 原子配位,形成六配位的八面体构型,其中 O(1), O(1A), N(3)和 N(3A)占据赤道平面的 4 个位置,水分子 O(5)和 O(5A)占据了轴向位置。N(3) — Zn(1) — O(1), N(3A) — Zn(1) — O(1), N(3A) — Zn(1) — O(1A), 和 N(1) — Zn(1) — O(1A)的键角分别为  $78.44(6)^\circ$ ,  $101.56(6)^\circ$ ,  $78.44(6)^\circ$ 和  $101.56(6)^\circ$  (表 2),这些键角之和等于  $360.00^\circ$ ,说明 O(1), O(1A), N(3)和 N(3A)原子在赤道位置上。O(1) — Zn(1) — O(1A), O(5) — Zn(1) — O(5A)和 N(3) — Zn(1) — N(3A) 的键角均为  $180.00^\circ$ ,由此可见该配合物中的 Zn(II) 离子位于八面体的空间构型中。在该配合物中  $\text{H}_3\text{pdc}$  以  $\text{H}_2\text{pdc}^-$  阴离子形式存在,采取 N, O-双齿螯合 Zn (II) 离子形成一个五元螯合环。表 3 列出了配合物的主

表 1 配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 的晶体学数据

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ZnN}_6\text{O}_{12}$
Formula weight	557.78
Crystal size / mm	$0.24 \times 0.22 \times 0.22$
Temperature / K	293(2)
Wavelength / nm	0.071073
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
$a$ / nm	0.727 41(9)
$b$ / nm	0.888 21(12)
$c$ / nm	0.931 67(12)
$\alpha$ / ( $^\circ$ )	89.185(2)
$\beta$ / ( $^\circ$ )	74.877(2)
$\gamma$ / ( $^\circ$ )	86.051(2)
$V$ / $\text{nm}^3$	0.579 71(13)
$Z$	1
$D_c$ / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.589
$F(000)$	288
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ / $\text{mm}^{-1}$	1.133
Index ranges ( $h, k, l$ )	$-8/8, -10/10, -10/11$
$\theta$ / ( $^\circ$ )	3.23 to 25.99
Independent reflections ( $R_{\text{int}}$ )	2 169
Data / restraints / parameters	2 169/ 2 /162
Goodness-of-fit on $F^2$	0.997
$R_1, wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.034 8, 0.101 2
$R_1, wR_2(\text{all data})$	0.033 0, 0.103 9
Largest diff. peak and hole / ( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ )	368 and $-443$

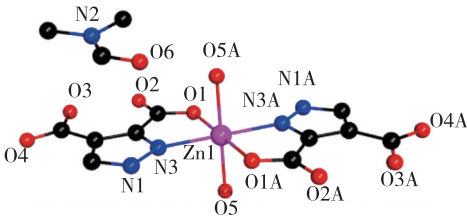


图 3 配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 中 Zn(II) 离子的配位环境

要键长,其中 Zn (1) —O(1),Zn (1) —O(5)和 Zn (1) —N(3)键长分别为0.207 46 (15)nm, 0.213 78 (17)nm 和0.213 34 (15)nm,这与文献报道的锌配合物中的相关键长接近<sup>[24]</sup>。如图 4 所示,配合物中的独立单元[Zn(H<sub>2</sub>pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]和 DMF 之间通过 3 种氢键连接 (N—H ··· O, O—H ··· O, C—H ··· O, 表 4), 形成一个二维的空间网状结构。

表 2 配合物[Zn(H<sub>2</sub>pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMF 中的主要键角

Bond angles	$\theta / (^{\circ})$	Bond angles	$\theta / (^{\circ})$
O(1)—Zn(1)—O(1A)	180.00 (7)	O(1A)—Zn(1)—N(3)	101.56 (6)
O(1)—Zn(1)—O(5A)	88.46 (7)	O(5A)—Zn(1)—N(3)	90.88 (6)
O(1A)—Zn(1)—O(5A)	91.54 (7)	O(5)—Zn(1)—N(3)	89.12 (6)
O(1)—Zn(1)—O(5)	91.54 (7)	O(1)—Zn(1)—N(3A)	101.56 (6)
O(1A)—Zn(1)—O(5)	88.46 (7)	O(1A)—Zn(1)—N(3A)	78.44 (6)
O(5A)—Zn(1)—O(5)	180.00 (5)	O(5A)—Zn(1)—N(3A)	89.12 (6)
O(1)—Zn(1)—N(3)	78.44 (6)	O(5)—Zn(1)—N(3A)	90.88 (6)
N(3)—Zn(1)—N(3A)	180.00(6)		

说明:对称码 A:  $-x, -y, -z+1$ ;表 3 同。

表 3 配合物[Zn(H<sub>2</sub>pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMF 中的主要键长

Bond distances	$l / \text{nm}$	Bond distances	$l / \text{nm}$
Zn(1)—O(1)	0.20746 (15)	Zn(1)—O(5)	0.21378 (17)
Zn(1)—O(1A)	0.20746 (15)	Zn(1)—N(3)	0.21334 (15)
Zn(1)—O(5A)	0.21378 (17)	Zn(1)—N(3A)	0.21334 (15)

表 4 配合物[Zn(H<sub>2</sub>pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMF 中氢键的键长和键角

D—H ··· A	$l / \text{nm}$			$\theta / (^{\circ})$
	D—H	H ··· A	D ··· A	D—H ··· A
O(5)—H(5X) ··· O(4) <sup>1)</sup>	0.082	0.209	0.2758(2)	139
C(1)—H(1) ··· O(4) <sup>2)</sup>	0.093	0.237	0.3270(3)	163
O(5)—H(5Y) ··· O(6) <sup>3)</sup>	0.082	0.215	0.2737(2)	128
N(1)—H(1A) ··· O(6) <sup>4)</sup>	0.091	0.186	0.2765(2)	175
C(6)—H(6) ··· O(1) <sup>5)</sup>	0.093	0.229	0.3187(3)	162

对称码:1)  $x, -y, 2-z$ ; 2)  $1-x, -y, 2-z$ ; 3)  $-x, -y, 1-z$ ; 4)  $1-x, -y, 1-z$ ; 5)  $1+x, y, z$ 。

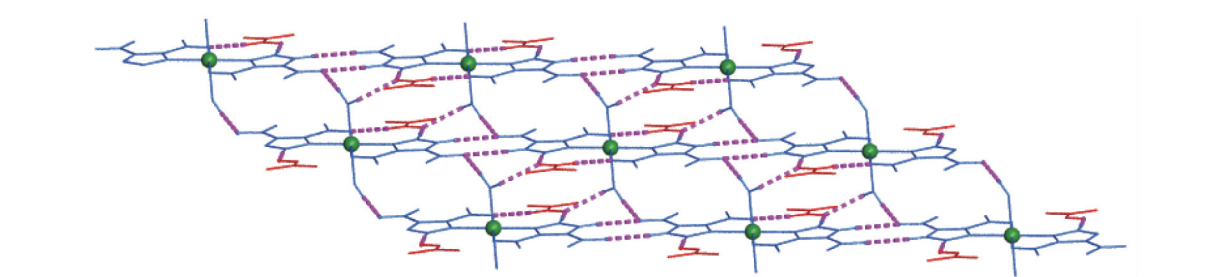


图 4 配合物[Zn(H<sub>2</sub>pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMF 的二维层状结构(虚线代表氢键)

2.3 配合物的热重分析

图 5 是配合物[Zn(H<sub>2</sub>pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMF 的热重曲线。分析曲线可知,该配合物在 105℃下能稳定存在,105~218℃之间失去 26.80% 的质量,对应于 2 个 DMF 分子的失去(理论值 26.21%),218

~354℃之间失去的质量相应于2个配位水分子和1个 $\text{H}_2\text{pdc}^-$ 配体(理论值:34.78%,实验值:33.60%),354~600℃之间剩余物 $\text{ZnHpdc}$ 进一步分解成 $\text{ZnCO}_3$ (理论值:22.41%,实验值:23.96%)。温度达到850℃时的最后残余物可能为金属 $\text{ZnO}$ (残余物重约10.63%,理论值为14.52%)。

## 2.4 荧光性质

图6是自由配体 $\text{H}_3\text{pdc}$ 和配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 在室温下的固态荧光发射光谱。如图6所示,在激发波长为330nm的光辐照下,自由配体在440nm处出现一个发射峰,这主要可以归属为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致。以激发波长为370nm的光辐照下,配合物在421nm处出现了一个蓝色的发射峰,与自由配体在440nm处的发射峰相比较,配合物的发射峰大约都发生了21nm的蓝移,这主要可以归属为配体到金属的电荷跃迁(LMCT)所致<sup>[19-21]</sup>。

## 3 结 论

利用3,4-吡唑二甲酸与硝酸锌反应,成功地合成了一种新的单核配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ ,该配合物中,独立单元 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和DMF间依靠氢键连接成一个二维的超分子网络结构,室温固体发射光谱表明该配合物能发出蓝色荧光。

## 参考文献:

- [1] O'KEEFFE M, YAGHI O M. Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 675-702.
- [2] ROSI N L, ECKERT T J, EDDAOUDI M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. Science, 2003, 300(5622): 1127-1129.
- [3] CHOI H J, DINCĂ M, LONG J R, et al. Broadly hysteretic  $\text{H}_2$  adsorption in the microporous metal-organic framework  $\text{Co}(1,4\text{-benzenedipyrzolate})$ [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(25): 7848-7850.
- [4] OHARA K, KAWANO M, INOKUMA Y, et al. A porous coordination network catalyzes an olefin isomerization reaction in the pore[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(1): 30-31.
- [5] YOON M, SRIRAMBALAJI R, KIM K, et al. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 1196-1231.
- [6] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [7] FÉREY G, MILLANGE F, MORCRETTE M, et al. Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(18): 3259-3263.

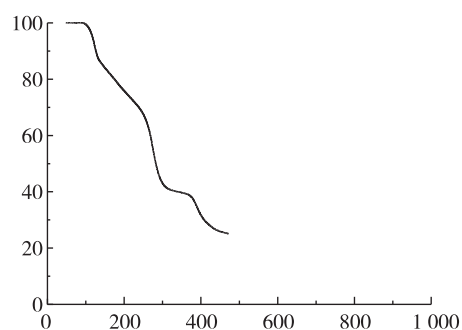


图5  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$  的热重曲线

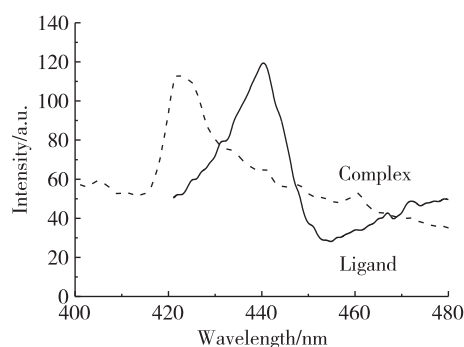


图6 配合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 和配体 $\text{H}_3\text{pdc}$ 的固体发射光谱

- [8] LIU Q, YU L L, WANG Y, et al. Manganese based layered coordination polymer: synthesis, structural characterization, magnetic property and electrochemical performance in lithium ion batteries[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(6): 2817-2822.
- [9] NAGARATHINAM M, SARAVANAN K, PHUA E J H, et al. Redox-active metal-centered oxalatophosphate open framework cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Angew Chem*, 2012, 124(24): 5968-5972.
- [10] SHI C, XIA Q, XUE X, et al. Synthesis of cobalt-based layered coordination polymer nanosheets and their application in lithium-ion batteries as anode materials[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(6): 4442-4447.
- [11] LIU X, SHI C, ZHAI C, et al. A cobalt-based layered metal-organic framework as an ultrahigh capacity supercapacitor electrode material[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(7): 4585-4591.
- [12] LIU Q, LIU X, SHI C, et al. A copper-based layered coordination polymer: synthesis, magnetic properties and electrochemical performance in supercapacitors[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(44): 19175-19184.
- [13] KRENO L E, LEONG K, FARHA O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1105-1125.
- [14] YANG P, WANG M S, SHEN J J, et al. Seven novel coordination polymers constructed by rigid 4-(4-carboxyphenyl)-terpyridine ligands: synthesis, structural diversity, luminescence and magnetic properties[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(3): 1460-1470.
- [15] WANG H Y, WU Y, LEONG C F, et al. Crystal structures, magnetic properties, and electrochemical properties of coordination polymers based on the tetra(4-pyridyl)-tetrathiafulvaleneligand[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(22): 10766-10775.
- [16] ZHOU X H, DU X D, LI G N, et al. Coordination polymers assembled from 3,5-pyrazoledicarboxylic acid and bis(triazolyl) ligands: chiral and meso-structures Induced by ligand flexibility and a six-connected self-catenated network[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 4487-4496.
- [17] ZHOU X H, PENG Y H, DU X D, et al. New 3d-4f Heterometallic coordination polymers based on pyrazole-bridged  $\text{CuII/LnIII}$  dinuclear units and sulfate anions: syntheses, structures, and magnetic properties[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 1028-1035.
- [18] LIU J, CHENG M L, YU L L, et al. Three metal complexes derived from 3-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid: synthesis, crystal structures, luminescence and electrocatalytic properties[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(57): 52040-52047.
- [19] CHEN L, TAO F, WANG L, et al. Two metal complexes based on 3,4-pyrazoledicarboxylic acid ligand: synthesis, structures and luminescent properties[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2013, 639: 552-557.
- [20] TAO F, CHEN L, CHENG M L, et al. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of two transition metal complexes based on 3,4-pyrazoledicarboxylic acid[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2014, 30(9): 2105-2110.
- [21] WANG L, 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.
- [22] JONES R G. The synthesis of ethyl ethoxymethyleneoxalacetate and related compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(8): 3684-3686.
- [23] SHELDRICK G M. Metal-organic compounds[J]. *Acta Cryst*, 2008, A64: 112-122.
- [24] LIU X, CHENG M L, REN Y, et al. Two zinc complexes based on 1-carboxymethyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid: syntheses, structures, and luminescent properties[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2015, 31(3): 611-618.

(责任编辑:殷丽莉)