

## 蝎型铜配合物: $\text{Cu}_2[\mu\text{-pz}]_2[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$ 和 $\text{Cu}[\text{B}(\text{pz})_4]_2$ 的合成、结构及热分解动力学性质

邢永恒\* 张兴晶 韩 晶 张元红 白凤英 牛淑云  
(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

**摘要:** 本文设计合成了两种以聚吡唑硼酸盐、吡唑为配体的铜配合物  $\text{Cu}_2[\mu\text{-pz}]_2[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$  (**1**) 和  $\text{Cu}[\text{B}(\text{pz})_4]_2$  (**2**) (pz: 吡唑( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ )). 运用元素分析、红外光谱对配合物进行了表征, 并用 X-ray 衍射测定了它们的晶体结构. 非等温热分解动力学研究表明: 配合物 **1** 的热分解反应分两步, 配合物 **2** 的热分解反应一步进行. 通过计算, 配合物 **1** 热分解的第一步反应的可能机理为成核与生长,  $n=1/4$ ; 第二步反应的可能机理为化学反应. 其非等温动力学方程分别为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{4} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-3}$  和  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^2$ . 分解反应的表观活化能分别是  $520.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $149.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 指前因子  $\ln A$  分别是  $118.06 \text{ s}^{-1}$  和  $28.10 \text{ s}^{-1}$ . 配合物 **2** 热分解的可能机理为化学反应. 其非等温动力学方程为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^2$ . 分解反应的表观活化能是  $111.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 指前因子  $\ln A$  是  $21.20 \text{ s}^{-1}$ .

**关键词:** 铜配合物; 聚吡唑硼酸盐; 吡唑; 晶体结构; 热分解动力学

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1143-05

## Scorpionates Copper Complexes $\text{Cu}_2[\mu\text{-pz}]_2[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$ and $\text{Cu}[\text{B}(\text{pz})_4]_2$ : Synthesis, Structure and Thermal Decomposition Kinetics Properties

XING Yong-Heng\* ZHANG Xing-Jing HAN Jing ZHANG Yuan-Hong BAI Feng-Ying NIU Shu-Yun  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029)

**Abstract:** Two copper complexes,  $\text{Cu}_2[\mu\text{-pz}]_2[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$  (**1**) and  $\text{Cu}[\text{B}(\text{pz})_4]_2$  (**2**) (pz: pyrazole ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ )), with poly(pyrazolyl)borate and pyrazole as ligands, were synthesized successfully. The two complexes were characterized by IR, elemental analyses, thermal analyses and X-ray diffraction. The study of thermal decomposition kinetics for complex **1** show: the decomposition process is two steps, and the corresponding possible reaction mechanisms are nucleation and growth ( $n=1/4$ ), and chemical reaction, respectively; the non-isothermal kinetic equations may be expressed  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{4} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-3}$  and  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^2$ , respectively; the apparent activation energy is  $520.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $149.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively; the pre-exponentials are  $118.06 \text{ s}^{-1}$  and  $28.10 \text{ s}^{-1}$ . The study of thermal decomposition kinetics for complex **2** shows: the possible reaction mechanisms of only a step is chemical reaction, the non-isothermal kinetic equations may be expressed as  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^2$ ; the apparent activation energy is  $111.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; the pre-exponentials is  $21.20 \text{ s}^{-1}$ . CCDC: 621240, **1**.

**Key words:** copper complexes; poly(pyrazolyl)borate; pyrazole; crystal structure; thermal decomposition kinetics

收稿日期: 2006-10-08. 收修改稿日期: 2007-05-17.

国家自然科学基金(No.20571036)、留学回国基金(No.2005-2007)和辽宁省教育基(No.05L212)资助项目。

\*通讯联系人. E-mail: yhxing2000@yahoo.com

第一作者: 邢永恒, 男, 42 岁, 博士, 教授, 硕士生导师; 研究方向: 生物无机及无机药物配位化学。

自 1966 年 Trofimenko 发现聚吡唑硼酸盐  $[\text{H}_3\text{B}(\text{pz})_4]^-$  以来<sup>[1-4]</sup>, 以聚吡唑硼酸盐为主体的配位化学已经引起了人们广泛的关注。由于聚吡唑硼酸盐容易合成, 并且配位能力强, 对中心过渡金属具有立体保护作用, 因此聚吡唑硼酸盐在模拟金属蛋白酶<sup>[5,6]</sup>、聚合催化<sup>[7]</sup>、C-H 活化作用<sup>[8,9]</sup>等化学领域已经开始应用。

目前, 3,5 位被取代的铜聚吡唑硼酸盐配合物已有较多的报道<sup>[10-17]</sup>, 但对于未被取代的铜聚吡唑硼酸盐配合物报道尚且不多<sup>[11]</sup>, 尤其是有关铜聚吡唑硼酸盐配合物的热分解动力学研究尚未见报道。因此, 本文设计合成了以聚吡唑硼酸盐、吡唑等为配体的螯型铜配合物  $\text{Cu}_2[\mu\text{-pz}]_2[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$  (**1**) 和  $\text{Cu}[\text{B}(\text{pz})_4]_2$  (**2**), 测定了其晶体结构并对其进行了热分解动力学的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。琥珀酸铜按文献<sup>[18]</sup>方法制备, 配体  $\text{KHB}(\text{pz})_3$  和  $\text{KB}(\text{pz})_4$  按文献<sup>[3,4]</sup>方法制备。元素分析采用 Yanaco CHN CORDER MT-6 型元素分析仪测定, 红外光谱用 JASCO FTIR-480 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 200~4 000  $\text{cm}^{-1}$ )测定, 热分析数据用 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型热分析仪测定, 晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定。

### 1.2 配合物的合成

#### 1.2.1 $\text{Cu}_2[\mu\text{-pz}]_2[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$ (**1**) 的合成

将 0.18 g 琥珀酸铜溶于 10 mL 甲醇溶液中, 得天蓝色浑浊液。再将溶有 0.25 g 三聚吡唑硼酸钾和 0.07 g 吡唑甲醇(5 mL)注入琥珀酸铜甲醇溶液中, 溶液立即变为深蓝色, 室温搅拌 5 h 后, 过滤, 得少量蓝色粉末。将滤液放置 4 d, 得蓝色晶体, 产率为 72%(以铜为基准)。配合物的分子式为  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_{16}\text{B}_2\text{Cu}_2$ 。元素分析值(计算值, %): C, 41.93(41.90); H, 3.82(3.78); N, 32.47(32.59); IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2 924, 2 475, 2 362, 1 636, 1 501, 1 403, 1 391, 1 310, 1 213, 1 113, 1 045, 981, 969, 787, 754, 720, 666, 623, 502, 398, 352, 322。

#### 1.2.2 $\text{Cu}[\text{B}(\text{pz})_4]_2$ (**2**) 的合成

与文献<sup>[19]</sup>相类似, 其中本文报道的配合物(**2**)的合成原料为琥珀酸铜, 而文献的合成原料为氯化

铜。配合物(**2**)的产率为 66%(以铜为基准), 分子式为  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_{16}\text{B}_2\text{Cu}$ 。元素分析值(计算值, %): C, 46.25(46.17); H, 4.14(4.17); N, 35.94(35.91)。IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 162, 3 145, 1 635, 1 503, 1 433, 1 405, 1 389, 1 305, 1 218, 1 202, 1 102, 1 068, 1 054, 992, 924, 849, 813, 801, 759, 750, 672, 659, 617, 378, 337。

### 1.3 配合物(**1**)的晶体结构分析

选用大小为 0.043 mm × 0.251 mm × 0.453 mm 的晶体, 在 Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 室温条件下用单色  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.071 073$  nm)进行衍射数据收集。扫描范围  $3.04^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 。共收集衍射点 54 163 个, 其中独立衍射点 6 987 个, 4 172 个可观察点( $I > 2\sigma(I)$ )用于结构解析和修正。衍射强度数据经  $L_p$  因子校正。采用直接法和差值 Fourier 合成法解出结构。对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵, 最小二乘法修正。氢原子坐标由理论加氢方法确定。所有计算均用 SHELX-97 程序在 Pentium IV 计算机上进行。最终收敛偏差因子为:  $R_1 = 0.0499$ ,  $wR_2 = 0.1016$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 436 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ,  $S = 1.032$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -337 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 621240, **1**。

### 1.4 热分析测定

用 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型差热天平对配合物进行了热分析测试。实验条件: 静态氮气气氛; 升温速率:  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 温度范围: 均为 50~800  $^\circ\text{C}$ ; 样品用量: 配合物 **1**: 2.085 mg, 配合物 **2**: 2.012 mg。

## 2 结果与讨论

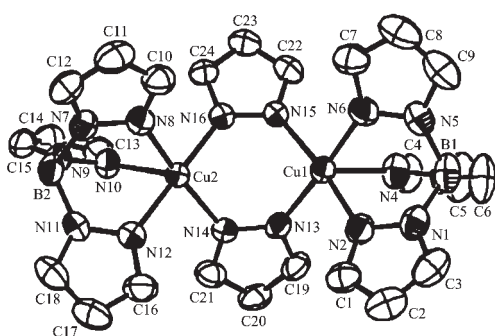
晶体结构(图 1、表 1)分析表明: 配合物 **1** 是由 2 个吡唑桥连的双核结构, 2 个吡唑桥连 2 个铜原子形成一个六元环  $\text{Cu1-N13-N14-Cu2-N15-N16}$  ( $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]$ ), Cu1 和 Cu2 之间的距离是 0.358 1(1) nm。N13, N14, N15 和 N16 几乎处在一个平面上, 其最小二乘平面的平均偏差为 0.000 8(2) nm, Cu1 原子偏离此平面 0.087 5(4) nm, Cu2 原子偏离平面 0.073 0(5) nm。以上结果显示, 这个六元环不处在一个平面上。中心原子 Cu1 与三聚吡唑硼酸盐配体中吡唑环上的 N 原子 (N2, N4, N6)(键长: 0.201 1(3), 0.223 5(3), 0.205 1(3) nm) 和 2 个吡唑桥上的 N 原子 (N13, N15)(键长: 0.197 1(3), 0.195 4(3) nm) 配位, 形成一个扭曲的四角锥构型。Cu2 的配位模式与 Cu1 相似, 但  $\text{Cu2-N}_i$  (N8, N10, N12) ( $\text{N}_i$ : 三聚吡唑硼酸盐的 N 原子)

表 1 配合物 1 部分的键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles ( $^\circ$ ) for complex 1

Cu1-N2	0.201 1(3)	Cu2-N10	0.227 3(3)	Cu1-N13	0.197 1(3)
Cu1-N4	0.223 5(3)	Cu2-N12	0.202 2(3)	Cu1-N15	0.195 4(3)
Cu1-N6	0.205 1(3)	Cu2-N14	0.197 4(3)		
Cu2-N8	0.202 3(3)	Cu2-N16	0.196 8(3)		
N15-Cu1-N13	90.37(12)	N14-Cu2-N10	107.78(12)	N14-Cu2-N8	163.50(13)
N15-Cu1-N2	166.08(13)	N2-Cu1-N4	86.75(13)	N12-Cu2-N8	87.07(12)
N13-Cu1-N2	89.07(12)	N6-Cu1-N4	86.31(13)	N16-Cu2-N10	96.84(12)
N15-Cu1-N6	90.30(13)	N16-Cu2-N14	92.15(12)	N13-Cu1-N4	102.33(12)
N13-Cu1-N6	170.73(13)	N16-Cu2-N12	175.54(14)	N12-Cu2-N10	86.39(12)
N2-Cu1-N6	88.07(13)	N14-Cu2-N12	89.77(12)	N8-Cu2-N10	88.19(12)
N15-Cu1-N4	106.95(13)	N16-Cu2-N8	89.95(12)		

的键长分别是 0.202 3(3), 0.227 3(3), 0.202 2(3) nm, Cu2-N<sub>b</sub> (N14, N16)(N<sub>b</sub>: 桥吡唑的 N 原子) 的键长分别是 0.197 4(3), 0.196 8(3) nm。很明显, 铜与吡唑桥配位的 Cu-N 键长小于与聚吡唑硼酸盐配位的 Cu-N 键长。Cu-N 键长与类似的铜配合物的相应键长相近。例如,  $[\text{Cu}((\text{pz})_3\text{BH})(\text{PMePh}_2)]^{[11]}$  (0.206 5(1), 0.210 0(1), 0.205 1(1) nm)  $[\text{Cu}(\mu\text{-3-(2-pyridyl)pyrazolyl})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{[20]}$  (0.202 5(2), 0.196 5(2) nm)。C2-C1-N2-Cu1, C5-C4-N4-Cu1 和 C8-C7-N6-Cu1 二面角的平均值为 173.0(3) $^\circ$ , 而 C20-C19-N13-Cu1 和 C23-C22-N15-Cu1 二面角的平均值为 177.0(3) $^\circ$ , 表明 Cu1 与三聚吡唑硼酸盐配位的吡唑的扭曲程度和 Cu1 与桥吡唑配位的吡唑的扭曲程度相差不大。



Thermal ellipsoids at 50% probability

图 1 配合物 1 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of complex 1

### 3 配合物的热分解过程

配合物 1 的热分解 TG-DTG-DTA 曲线如图 2 所示, 部分数据列于表 2。从图 2 和表 2 可知, 配合物 1 在 50~700  $^\circ\text{C}$  范围内失重分 2 个阶段, 第 1 阶

段失重的温度范围是 161~287  $^\circ\text{C}$ , 失去质量 0.712 1 mg, 失重率为 34.15%, 与失去 3.5 个吡唑分子的理论失重值 34.12% 基本吻合, 在 DTA 曲线上的 228  $^\circ\text{C}$  处有一吸热峰, 此外, 在 273  $^\circ\text{C}$  处有一放热峰, 表明配合物在此阶段的热分解是 1 个先吸热后放热的过程; 第 2 阶段失重的温度范围是 287~434  $^\circ\text{C}$ , 失去质量 0.617 8 mg, 失重率为 29.63%, 与失去 3 个吡唑分子的理论失重值 29.24% 相吻合; 在 DTA 曲线上 354  $^\circ\text{C}$  处有一很弱的放热峰, 表明在此阶段配合物失去 3 个吡唑分子而放出热量。

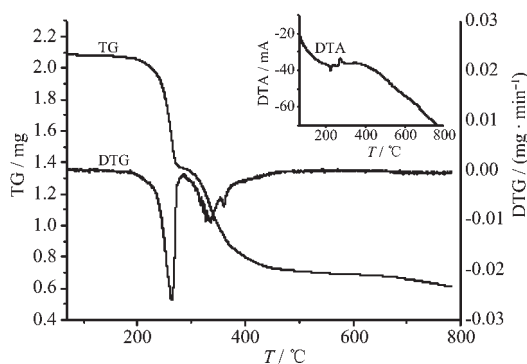


图 2 配合物 1 的 TG-DTG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTG-DTA curves of complex 1

配合物 2 的热分解 TG-DTG-DTA 曲线如图 3 所示, 数据列于表 3。从图 3 和表 3 可知, 配合物 2 在 50~900  $^\circ\text{C}$  范围内失重分一个阶段, 此阶段失重的温度范围是 216~504  $^\circ\text{C}$ , 失去质量 1.296 8 mg, 失重率为 64.44%, 与失去 6 个吡唑分子的理论失重值 64.45% 相吻合。在 DTA 曲线上 298  $^\circ\text{C}$  处有一吸热峰, 表明在此阶段配合物失去 6 个吡唑分子而产生了热效应。

表 2 配合物 1 的热力学参数

Table 2 Kinetic parameters of complex 1

Method	First step			Second step		
	$r$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A / \text{s}^{-1}$	$r$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A / \text{s}^{-1}$
Achar	0.981 0	521.54	118.18	0.991 9	141.91	26.45
Coats	0.985 5	519.20	117.94	0.991 5	157.39	29.74
Average	0.983 3	520.37	118.06	0.991 7	149.65	28.10

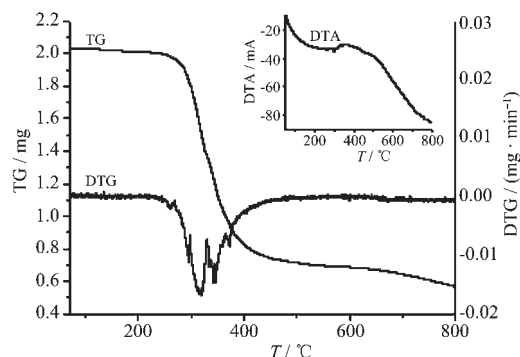


图 3 配合物 2 的 TG-DTG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTG-DTA curves of complex 2

表 3 配合物 2 的热力学参数

Table 3 Kinetic parameters of complex 2

Method	$r$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A / \text{s}^{-1}$
Achar	0.983 6	105.95	20.30
Coats	0.994 8	116.87	22.09
Average	0.989 2	111.41	21.20

#### 4 配合物的非等温热分解动力学研究

本文采用微分法 (Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 法) 和积分法 (Coats-Redfen 法) 对非等温动力学数据进行分析, 通过对比动力学参数, 确定动力学模型函数, 得到热分解反应可能的机理。所用的两种方法的方程如下: Achar 法方程:  $\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{1}{f(\alpha)} \right] = \ln A - \frac{E}{RT}$ , Coats-Redfen 法方程:  $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{E\beta} - \frac{E}{RT}$  其中,  $\alpha$  为失重率,  $E$  为表观活化能,  $A$  为指前因子,  $\beta$  为升温速率 ( $\beta = dT/dt$ ),  $T$  为绝对温度,  $R$  为气体常数,  $f(\alpha)$  和  $g(\alpha)$  为动力学模型函数。由 TG-DTG 曲线可得到配合物分解阶段的基本数据  $\alpha$ 、 $d\alpha/dt$ 、 $T$ , 将文献<sup>[21]</sup>提到的 30 个动力学模型函数代入各自的微分方程和积分方程中, 通过  $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$  对  $1/T$ ,  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  对  $1/T$  作图, 经最小二乘法线性拟合, 得到了动力学机理函数对应的动力学参数

$E$ ,  $\ln A$  及  $r$  (相关系数)。

通过微分法和积分法对基础数据的计算, 对比微分法和积分法所得动力学参数 (表 2 和 3), 对于配合物 1, 在第 1 阶段, 当机理函数为 13 号时, 微分法和积分法所得的  $E$  和  $\ln A$  值最为接近, 且相关系数 ( $r$ ) 较好 (见表 2), 对应的热分解反应的机理函数为  $f(\alpha) = \frac{1}{4}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$ ,  $g(\alpha) = [- \ln(1-\alpha)]^4$ , 配合物在此阶段热分解反应可能的机理为成核与生长,  $n = 1/4$ , 其非等温动力学方程可表示为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}}$ 。

在第二阶段, 对比微分法和积分法所得动力学参数, 当机理函数为 29 号时, 微分法和积分法所得的  $E$  和  $\ln A$  值最为接近, 且相关系数 ( $r$ ) 也较好, 结果见表 2。对应的热分解反应的机理函数为  $f(\alpha) = (1-\alpha)^2$ ,  $g(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$ , 配合物热分解反应可能的机理为化学反应, 其非等温动力学方程可表示为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^2$ 。

配合物 2, 只有一个阶段, 当机理函数为 29 号时, 微分法和积分法所得的  $E$  和  $\ln A$  值最为接近, 且相关系数 ( $r$ ) 较好 (见表 2), 对应的热分解反应的机理函数为  $f(\alpha) = (1-\alpha)^2$ ,  $g(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$ , 配合物热分解反应可能的机理为化学反应, 其非等温动力学方程可表示为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^2$ 。

#### 参考文献:

- [1] Trofimenko S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, **88**:1842~1844
- [2] Jesson P, Trofimenko S, Eaton D R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**:3148~3158
- [3] (a) Trofimenko S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**:3170~3177  
(b) Trofimenko S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**(24):6288~6294
- [4] (a) Trofimenko S. *Accts Chem. Res.*, **1971**, **4**:17~22  
(b) Trofimenko S, Calabrese J C, Thompson J S. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**:1507~1514

- [5] Trofimenko S. *Chem. Rev.*, **1993**,**93**:943~980
- [6] Trofimenko S. *Polyhedron*, **2004**,**23**:197~203
- [7] Blosch L L, Abboud K, Boncella J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,**113**:7066~7068
- [8] Ghosh C K, Rodgers D P S, Graham W A G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**,**22**:1511~1512
- [9] Fernandez M J, Rodriguez M J, Oro L A, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**,**10**:2073~2076
- [10] Adams H, Batten S R, Davies G M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**,**11**:1910~1923
- [11] Pelli M, Pettinari C, Santini C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**,**19**:3416~3424
- [12] Chen P, Root D E, Campochiaro C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:466~474
- [13] Rasika Dias H V, Lu H L, Kim H J, et al. *Organometallics*, **2002**,**21**:1466~1473
- [14] Hammes B S, Luo X M, Chohan B S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,**17**:3374~3380
- [15] Sun Y J, Zhang L Z, Cheng P, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:508~515
- [16] Rasika Dias H V, Lu H L. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:2246~2248
- [17] Kitano T, Sohrin Y, Hata Y, et al. *Polyhedron*, **2004**,**23**:283~289
- [18] Padmanabhan M, Kumary S M, Huang X Y, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**,**358**:3537~3544
- [19] Kitano T, Sohrin Y, Hata Y, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**,**24**:3564~3571
- [20] Hu T L, Li J R, Liu C S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:162~173
- [21] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯). *Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学)*. Beijing: Science Press, **2001**. 56~58