

双氧桥联四核二丁基锡(2,4,6-三甲基)苯甲酸酯配合物的合成、结构、量子化学及热稳定性研究

蒋伍玖 邝代治* 庾江喜 冯泳兰 张复兴 王剑秋

(功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 2,4,6-三甲基苯甲酸(TMBA)与(*n*-Bu)₂SnO 反应, 合成氧桥联的四核二丁基锡(2,4,6-三甲基)苯甲酸酯配合物{[(*n*-Bu)₂Sn(2,4,6-TMBA)]₂O}₂, 经元素分析、¹H NMR、¹³C NMR、IR 和 X-射线衍射表征分子结构, 该配合物晶体属三斜晶系, 空间群 *P* $\bar{1}$, 晶体学参数: *a*=1.272 56(2) nm, *b*=1.322 73(2) nm, *c*=1.437 25(3) nm, α =111.197 0(10)°, β =99.691 0(10)°, γ =111.790 0(10)°, *Z*=1, *V*=1.962 35(6) nm³, *D_c*=1.368 g·cm⁻³, μ (Mo *K* α)=1.308 mm⁻¹, *F*(000)=828, *R*=0.040 9, *wR*=0.109 1。配合物以 Sn₂O₂ 平面四元环中心对称, 每个桥联氧原子还连接一个环外锡, 形成双氧桥联四核二丁基锡结构。环上与环外 Sn 原子均呈现五配位畸变三角双锥构型。利用量子化学 G03W 软件, 在 Lan12dz 基组对配合物的稳定性、分子轨道能量、原子净电荷布居及前沿分子轨道组成进行了研究。并通过热重分析对配合物进行了热稳定性研究。

关键词: 有机锡氧化合物; 合成; 晶体结构; 量子化学; 热稳定性

中图分类号: O614.43·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2363-06

Synthesis, Crystal Structure, Quantum Chemistry and Thermal Stability of the Bis-Oxygen-Bridged Tetranuclear Dibutyltin (2,4,6-trimethyl)benzoate

JIANG Wu-Jiu KUANG Dai-Zhi* YU Jiang-Xi FENG Yong-Lan ZHANG Fu-Xing WANG Jian-Qiu

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hengyang Normal University, College of Hunan Province;

Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: An organooxotin complex of {[*n*-Bu₂Sn(2,4,6-TMBA)]₂O}₂ has been synthesized by the reaction of *n*-Bu₂SnO with 2,4,6-TMBA and characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction. It crystallizes in the monoclinic, space group *P* $\bar{1}$, with *a*=1.272 56(2) nm, *b*=1.322 73(2) nm, *c*=1.437 25(3) nm, α =111.197 0(10)°, β =99.691 0(10)°, γ =111.790 0(10)°, *Z*=1, *V*=1.962 35(6)nm³, *D_c*=1.368 Mg·m⁻³, μ (Mo *K* α)=1.308 mm⁻¹, *F*(000)=828, *R*=0.037 2, *wR*=0.096 1. This complex belongs to centrosymmetric structure mode with a four-membered central endocyclic Sn₂O₂ unit in which the bridging oxygen atoms are tri-coordinated. Each bridging oxygen atom also connects with an exocyclic tin atom. The endocyclic and exocyclic tin atoms all are five-coordinated in a distorted trigonal bipyramidal geometry. The stabilities, some frontier molecular orbital energies, the populations of the atomic net charges and composition characteristics of some frontier molecular orbital of the complex have been investigated. The complex was studied by TGA analysis. CCDC: 837504.

Key words: organooxotin compound; synthesis; crystal structure; quantum chemistry; thermal stability

收稿日期:2012-02-12。收修改稿日期:2012-06-26。

湖南省自然科学基金(No.11JJ3021), 湖南省教育厅创新平台项目(No.10K010), 湖南省科技计划项目(No.2010JT4041), 功能金属有机材料湖南省普通高校重点实验室开放基金(No.10K02), 衡阳市科技计划项目(No.2011KG56), 衡阳师范学院青年项目(No.11A28)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn; 会员登记号: S06N8374M1012。

近年来,有机锡氧化合物因其丰富的结构及在催化等领域的重要应用,引起人们极大地兴趣^[1-5]。运用有机锡氧化物与有机羧酸^[6-10]、磷(膦)酸^[11-14]或磺酸^[15]反应是一种合成有机锡氧簇合物的重要方法,我们在前期的研究中报道了含 Sn_2O_2 结构的有机锡氧簇合物^[7-9,16-19]。本文通过 2,4,6-TMBA(2,4,6-TMBA=2,4,6-三甲基苯甲酸)与 $(n\text{-Bu})_2\text{SnO}$ 反应,合成了 Sn_2O_2 骨架结构和氧桥联的有机锡氧簇合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{TMBA})]_2\text{O}\}_2$,在 Lanl2dz 基组对该配合物的稳定性、分子轨道能量、原子净电荷布居及前沿分子轨道组成进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所有试剂均为化学纯。IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr 压片)测定; ^1H 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AVANCE-400 核磁共振仪(TMS 内标, CDCl_3 溶剂)测定;元素分析用 PE-2400 (II)元素分析仪测定;晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪测定;热重曲线是在美国 TA 仪器公司的 TGA Q50 热分析仪上进行,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;熔点用北京泰克 XT-4 双目体视显微熔点测定仪测定(温度计未经校正)。

1.2 配合物的合成

取 0.249 g(1 mmol) $(n\text{-Bu})_2\text{SnO}$ 和 0.146 g(1 mmol) 2,4,6-TMBA 于 30 mL 甲醇中,搅拌混合后,回流反应 8 h,冷却,过滤,旋转蒸发除去部分溶剂,低温放置数天,析出无色晶体 0.275 g,收率为 68%,熔点: $177\sim 178\text{ }^\circ\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{O}_{10}\text{Sn}_4$):实测值(计算值, %):C 53.43(53.50),H 7.17(7.23)。IR(KBr, cm^{-1}): 2 959(s), 2 926(s), 2 864(s), 1 622(s), 1 537(vs), 1 439(s), 1 398(s), 1 329(s), 1 178(w), 1 103(w), 829(w), 689(w), 631(m), 486(m)。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ_{H} : 0.87~0.94 (m, 8 $\times$ 3H, CH_3), 1.36~1.46 (m, 8 $\times$ 4H, CH_2CH_2), 1.71~1.86(m, 8 $\times$ 2H, Sn-CH_2), 2.25~2.31(m, 12 $\times$ 3H, Ar- CH_3), 6.80 (s, 4 $\times$ 2H, Ar-H)。 ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 MHz), δ_{C} : 20.01, 20.98(Ar- CH_3), 13.50(CH_3), 25.81~29.91($\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 128.33~137.57(Ar), 177.09, 177.12(COO)。

1.3 晶体结构测定

选取一颗大小为 $0.20\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$ 的晶体,在单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的

Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$),于 296(2) K,以 φ - ω 扫描方式收集数据。在 $1.62^\circ\leq\theta\leq 25.00^\circ$ 及 $h=-15\sim 15$, $k=-14\sim 15$, $l=-16\sim 17$ 范围内共收集 25 132 个衍射点,其中独立衍射点 6 886 个($R_{\text{int}}=0.028\ 0$),可观察衍射点 5 431 个($I>2\sigma(I)$)。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定,理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,结构解析用 Shelxtl^[20]程序完成。

配合物晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$,晶胞参数 $a=1.272\ 56(2)\text{ nm}$, $b=1.322\ 73(2)\text{ nm}$, $c=1.437\ 25(3)\text{ nm}$, $\alpha=111.197\ 0(10)^\circ$, $\beta=99.691\ 0(10)^\circ$, $\gamma=111.790\ 0(10)^\circ$, $Z=1$, $V=1.962\ 35(6)\text{ nm}^3$, $D_c=1.368\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.308\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=828$, $R=0.040\ 9$, $wR=0.109\ 1$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.057\ 8P)^2+2.604\ 7P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.063$,差值 Fourier 图最高和最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=1\ 125\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-649\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:837504。

1.4 量子化学计算

根据晶体结构的各原子坐标位置,考虑到配合物的对称性,为节省计算机时,取其中一个结构单元用于 Gaussian03W^[21]程序的 B3lyp/Lanl2dz 基组上,在 P4 计算机上进行量子化学单点计算^[7-8,22]。

2 结果与讨论

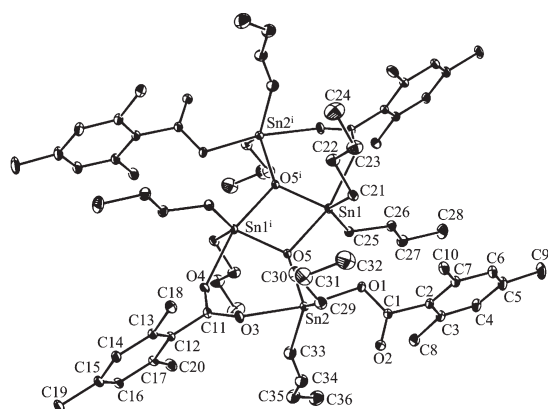
2.1 谱学表征

在红外图谱中,高频区羧基缔合峰消失,出现丁基的特征吸收(2 959、2 926 和 2 864 cm^{-1}), 486、631 和 687 cm^{-1} 出现新的吸收峰表明配合物中有 Sn-C、Sn-O-Sn 和 Sn-O 键的生成^[23],配合物的羧基不对称伸缩振动峰出现在 1 622 和 1 537 cm^{-1} 处,对称伸缩振动峰出现在 1 398 和 1 328 cm^{-1} 处,其差值 $\Delta\nu_{(\text{COO})}$ 分别为 294 和 139 cm^{-1} ,说明配合物中存在两种类型的羧基,一类是以单齿形式与锡原子配位,另一类是以双齿桥式与锡原子配位^[24],该结果与 X-射线单晶衍射结果一致。

在 ^1H NMR 谱中,其各组峰的积分面积之比与理论推测结构的各组质子数相对吻合;在 ^{13}C NMR 谱中,177.09 和 177.12 ppm 处出现双峰,可推测在配合物中存在两种类型的羧基碳原子,这与红外及 X-射线单晶衍射结果相印证。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 1, 分子结构见图 1。从分子结构图和键参数可以看出, 该配合物存在 1 个以 Sn1、O5、Sn1ⁱ、O5ⁱ 构成的 Sn₂O₂ 平面中心四元环, 该环的中心就是分子的对称中心, 四元环上的 2 个桥联氧原子均为三配位, 除与 2 个环上锡(Sn1, Sn1ⁱ)链接外, 还分别与 2 个环外锡(Sn2, Sn2ⁱ)连接, 形成了 1 个双氧桥联四核二丁基锡结构; 其中 Sn1-O5: 0.217 1(2) nm, Sn1-O5ⁱ: 0.203 62(18) nm, Sn2-O5: 0.202 8(2) nm, Sn1ⁱ-O5-Sn1: 103.79(9)°, O5ⁱ-Sn1-O5: 76.21(9)°, 与文献^[25-27]报道差异不大。在晶体结构中 Sn 原子除与 O 原子相连外, 还分别连接着



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
ⁱ -x+2, -y+1, -z+1

图 1 配合物 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{TMBA})]_2\text{O}_2$ 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex at 5% probability thermal ellipsoids

2 个正丁基, 并有 4 个苯甲酸根离子与其中 Sn 原子配合。4 个苯甲酸配体以两种不同的的方式与 Sn 原子配位, 第一类配体通过羧基 O3 和 O4 原子以桥式双齿配位方式与 1 个环外 Sn2 原子和 1 个环上锡 Sn1ⁱ 原子相连, 键长为 Sn2-O3: 0.231 2(3) nm, Sn1ⁱ-O4: 0.227 0(3) nm; 另外一类苯甲酸配体通过羧基 O1 原子以单齿配位方式与环外 Sn2 原子连接, 键长为 Sn2-O1: 0.216 3(2) nm。

配合物四元环上 Sn1 原子周围, 桥联氧原子 O5 和羧基氧原子 O4ⁱ 占据了三角双锥的 2 个轴向位置, 2 个丁基 C 原子 C25、C21 和另 1 个桥联氧原子 O5ⁱ 占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置, 处于轴向位置的 O5 和 O4ⁱ 与处于赤道位置的 C25、C21 和 O5ⁱ 原子的键角数据分别为 O5ⁱ-Sn1-O4ⁱ: 89.18(8)°, C21-Sn1-O4ⁱ: 82.51(13)°, C25-Sn1-O4ⁱ: 89.51(14)°, O5ⁱ-Sn1-O5: 76.21(9)°, C25-Sn1-O5: 102.02(13)°, C21-Sn1-O5: 96.64(13)°, 均明显偏离了 90°, 赤道位置的 3 个原子 C25、C21 和 O5ⁱ 与中心 Sn 原子之间的夹角之和为 359.04°, 与 360° 偏离不大, 说明处于赤道的 3 个原子与中心 Sn 原子有较好的共平面性, 处于轴向位置的键角 O5-Sn1-O4ⁱ: 163.66(9)°, 偏差 180° 线性很大。中心 Sn 原子与赤道位置的 3 个原子之间的键长相差 0.002 2~0.009 08 nm, 与轴向位置的 2 个 O 原子的键长相差了 0.009 9 nm。由它们的键角和键长可知, 中心锡原子与配位原子构成五配位畸变三角双锥构型。环外 Sn2 原子与环上 Sn1 原子相类似, 也是五配位的畸变三角双锥构型。

表 1 配合物主要键长和键角

Table 1 Selected of bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Sn1-O5 ⁱ	0.203 62(18)	Sn2-O5	0.202 8(2)	O4-C11	0.125 5(4)
Sn1-C25	0.210 5(4)	Sn2-C33	0.203 12(14)	O3-C11	0.123 7(4)
Sn1-C21	0.212 7(4)	Sn2-C29	0.213 87(16)	C1-O2	0.123 7(4)
Sn1-O5	0.217 1(2)	Sn2-O1	0.216 3(2)	C1-O1	0.131 6(3)
Sn1-O4 ⁱ	0.227 0(3)	Sn2-O3	0.231 2(3)		
O5i-Sn1-C25	108.99(11)	C21-Sn1-O4 ⁱ	82.51(13)	O5-Sn2-O3	90.39(9)
O5i-Sn1-C21	114.00(13)	O5-Sn1-O4 ⁱ	163.66(9)	C33-Sn2-O3	83.25(10)
C25-Sn1-C21	136.05(14)	O5-Sn2-C33	111.73(10)	C29-Sn2-O3	83.57(9)
O5i-Sn1-O5	76.21(9)	O5-Sn2-C29	113.30(9)	O1-Sn2-O3	170.68(11)
C25-Sn1-O5	102.02(13)	C33-Sn2-C29	132.97(10)	O2-C1-O1	117.4(2)
C21-Sn1-O5	96.64(13)	O5-Sn2-O1	81.69(8)	O3-C11-O4	121.8(3)
O5i-Sn1-O4 ⁱ	89.18(8)	C33-Sn2-O1	104.20(9)	Sn1i-O5-Sn1	103.79(9)
C25-Sn1-O4 ⁱ	89.51(14)	C29-Sn2-O1	95.01(8)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ -x+2, -y+1, -z+1.

2.3 量子化学研究

2.3.1 前沿轨道能量

配合物计算涉及 101 原子, 501 个原子基函, 1 281 个初始高斯函数, 161 个 α 电子, 161 个 β 电子。结构单元的整体稳定性与体系总能量和前沿轨道的能量密切相关, 算得该分子结构单元的总能量 $E_T = -1\,788.308\,727\,98$ a.u., $E_{\text{HOMO}} = -0.186\,93$ a.u., $E_{\text{LUMO}} = -0.163\,93$ a.u., 可见总能量和占有轨道能量级均较低, 最高占有轨道与最低未占有轨道的能量间隙只有 0.023 a.u., 表明结构稳定。从氧化还原或电荷转移的角度分析, 最高占有轨道为绝对值较大的负值, $|E_{\text{HOMO}}|$ 越大说明从 HOMO 上电离电子越困难, 因此, 配合物较难失去电子, 其基态较稳定。

2.3.2 分子轨道组成

为探索配合物的成键特征, 对配合物分子轨道进行系统分析, 用参与组合的各类原子的轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化。把配合物原子分为七部分: (a) 丁基碳原子 C(I); (b) 芳环上甲基碳原子 C(II); (c) 芳环碳原子

C(III); (d) 羧基 C(IV); (e) H 原子; (f) O 原子; (g) Sn 原子; 前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个, 计算结果见表 2 和图 2。

在最高占有轨道组成中, 氧原子对 HOMO 的贡献 48.77% 最大; 其次是碳原子, 对 HOMO 的贡献为 43.62% (其中 36.30% 来自芳环上碳原子的贡献); 其他原子对 HOMO 的贡献则相对较少, 锡原子占 HOMO 成分 6.13%; 氢原子 1.47%。

在最低未占有轨道组成中, 各原子对 LUMO 的贡献发生较明显变化, 锡原子对 LUMO 的贡献达 48.73%; 碳原子对 LUMO 的贡献 38.89% (34.63% 来自丁基碳原子贡献); 氧原子贡献为 10.02%; 氢原子贡献为 2.35%。

比较 HOMO 与 LUMO 的轨道成份, 发现配合物从基态向激发态电子转移时, 主要是碳原子向锡原子轨道转移, 形成电荷转移配合物。

2.3.3 电荷布居

由 Mulliken 布居分析得到结构单元的原子电荷布居规律和特征: (1) 中心 Sn1、Sn2 原子失去较

表 2 配合物的分子轨道组成(B3lyp/Lan12dz)

Table 2 Calculated some frontier molecular orbitals composition(%) of the complex at Lan12dz level

MO	ε / a.u.	C(I)	C(II)	C(III)	C(IV)	H	O	Sn
157	-0.228 63	4.543 89	2.815 62	16.168 41	3.146 72	2.436 45	70.195 75	0.686 81
158	-0.217 58	5.252 60	2.999 63	53.366 52	3.147 38	2.688 67	31.034 21	1.493 37
159	-0.211 00	3.340 29	2.604 96	86.158 16	0.150 35	6.260 79	1.027 10	0.434 65
160	-0.207 55	62.801 30	0.641 18	4.640 91	0.650 99	11.781 19	10.269 87	9.217 61
161HOMO	-0.186 93	3.719 75	1.210 43	36.304 47	2.384 76	1.467 77	48.773 64	6.127 06
162LUMO	-0.163 93	34.632 77	0.139 39	2.841 63	1.277 81	2.349 61	10.019 81	48.730 08
163	-0.044 06	36.569 53	0.373 13	1.188 98	0.548 07	5.932 53	7.816 04	47.567 33
164	0.000 69	7.816 40	1.834 45	74.004 79	1.356 27	8.535 01	3.272 11	3.172 26
165	0.003 82	6.181 76	3.284 65	81.647 13	0.363 18	3.139 27	1.653 42	3.724 36
166	0.013 19	36.041 92	1.941 00	8.096 45	1.466 05	3.768 41	5.469 79	43.215 92

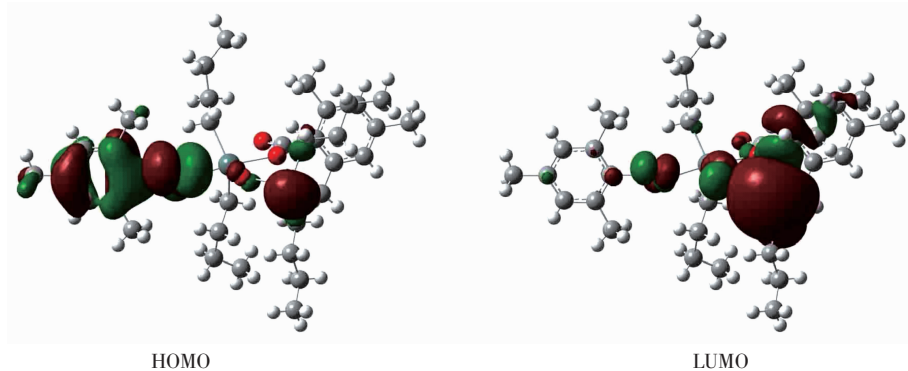


图 2 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.2 Schematic diagram of frontier MO for the complex

表 3 配合物的原子电荷

Table 3 Atomic charges of the complex

1Sn	1.135 029	22C	0.283 835	42C	-0.733 21	62H	0.334 165	82H	0.267 899
2Sn	1.493 708	23C	-0.845 18	43C	-0.416 44	63H	0.244 265	83H	0.230 986
3O	-0.313 31	24C	-0.795 93	44H	0.331 843	64H	0.249 99	84H	0.221 165
4O	-0.487 86	25C	-0.852 62	45H	0.251 802	65H	0.249 247	85H	0.218 611
5O	-0.829 51	26C	0.445 364	46H	0.245 236	66H	0.242 352	86H	0.235 291
6C	-0.711 25	27C	0.301 87	47H	0.284 969	67H	0.257 766	87H	0.217 294
7C	-0.825 92	28O	-0.286 84	48H	0.261 498	68H	0.284 157	88H	0.254 577
8C	0.138 125	29C	0.261 557	49H	0.217 291	69H	0.343 651	89H	0.256 951
9C	-0.379 98	30C	0.086 359	50H	0.356 456	70H	0.256 501	90H	0.244 81
10C	-0.723 32	31C	0.094 936	51H	0.269 981	71H	0.280 651	91H	0.246 863
11C	-0.821 89	32C	-0.731 15	52H	0.247 515	72H	0.261 534	92H	0.294 64
12C	-0.729 64	33C	-0.818 45	53H	0.247 121	73H	0.237 776	93H	0.293 76
13C	0.051 019	34C	-0.384 96	54H	0.238 121	74H	0.213 833	94H	0.193 016
14C	0.301 787	35C	-0.759 58	55H	0.226 008	75H	0.234 6	95H	0.218 73
15C	-0.801 77	36C	-0.428 57	56H	0.327 653	76H	0.246 44	96H	0.241 738
16C	-0.809 78	37C	-0.398 96	57H	0.277 844	77H	0.248 716	97H	0.225 748
17C	-0.386 13	38C	-0.770 41	58H	0.336 58	78H	0.255 271	98H	0.236 063
18O	-0.570 32	39C	-0.845 79	59H	0.278 931	79H	0.205 975	99H	0.242 818
19C	-0.802 35	40C	-0.402 71	60H	0.217 764	80H	0.244 56	100H	0.222 14
20C	0.468 6	41C	-0.397 42	61H	0.287 368	81H	0.246 28	101H	0.220 984
21C	-0.826 76								

多电子而荷较高正电 1.135 029、1.493 708;所有氢原子均荷正电,但苯环上的氢比其他碳上的氢荷更高正电;羧基碳原子和苯环上连有取代基的碳原子均荷正电;其它原子均荷负电。(2) 与苯环相连的甲基碳原子荷较高负电;与 Sn 原子直接相连的原子荷负电相对集中,分别为 C11 -0.821 89, C15 -0.801 77, C16 -0.809 78, C38 -0.770 41, O3 -0.313 31, O4 -0.487 86, O5 -0.829 51, O18 -0.570 32。(3) 锡原子通过 Sn-C 键和 Sn-O 键将电荷转移到 C 和 O 上,这些键极性较强,因此,Sn-C 和 Sn-O 键的稳定性有限,较易发生分子碎裂。(4) 苯环的电荷布居

虽差异较大,但仍遵守电荷分布的基本规律。

2.4 热稳定性分析

配合物的 TGA 如图 3 所示。随温度的升高,配合物在 216~328 °C 区间经过热失重,对应于配合物分子失去 8 个丁基和 4 个 2,4,6-TMBA,最后稳定在约 18.61%,残余物为 SnO₂(理论值 18.65%)。上述热分析结果表明该配合物结构在 216°C 之前是可以稳定存在的。

参考文献:

- [1] Chandrasekhar V, Nagendran S, Azhakar R, et al. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**,**127**(8):2410-2411
- [2] Chandrasekhar V, Thilagar P, Bickley J F, et al. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**,**127**(33):11556-11557
- [3] Ma C L, Han Y W, Zhang R F. *Analytical Sciences*, **2007**, **23**:x89-x90
- [4] Chandrasekhar V, Suriya Narayanan R, Thilagar P. *Organometallics*, **2009**,**28**(20):5883-5888
- [5] Chandrasekhar V, Gopal K, Thilagar P. *Accounts of Chemical Research*, **2007**,**40**(6):420-434
- [6] Chandrasekhar V, Gopal K, Singh P, et al. *Organometallics*, **2009**,**28**(15):4593-4601

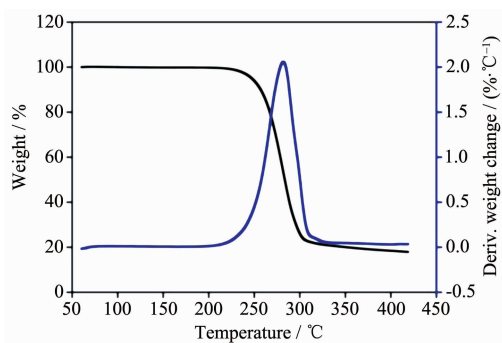


图 3 配合物的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curve of the title complex

- [7] KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(12):2160-2164
- [8] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(2):213-217
- [9] DENG Yi-Fang(邓弈芳), CHEN Man-Sheng(陈满生), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(12):2229-2232
- [10] Nagendran S, Bansal S, Cordes A W, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**(15):3297-3300
- [11] Chandrasekhar V, Sasikumar P, Thilagar P. *Organometallics*, **2007**, **26**(18):4386-4388
- [12] Chandrasekhar V, Baskar V, Gopal K, et al. *Organometallics*, **2005**, **24**(21):4926-4932
- [13] Chandrasekhar V, Baskar V, Steiner A, et al. *Organometallics*, **2004**, **23**(6):1390-1395
- [14] Chandrasekhar V, Baskar V, Steiner A, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**(21):4528-4532
- [15] Chandrasekhar V, Baskar V, Boomishankar R, et al. *Organometallics*, **2003**, **22**(18):3710-3716
- [16] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(10):1812-1817
- [17] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):871-874
- [18] ZHANG Chun-Hua(张春华), CHEN Man-Sheng(陈满生), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1386-1388
- [19] CHEN Man-Sheng(陈满生), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2005**, **24**(11):1249-1253
- [20] Sheldrick G M. *SHELXTL, Version 5.03*. Madison, WI, USA: Siemens Analytical X-ray Division, **1994**.
- [21] AEleen F, Michael J F, Gary W T. *Gaussian 03 User's Reference, Second Edition*. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc, **2005**.
- [22] FENG Yong-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(9):1793-1797
- [23] Vatsa C, Jain V K, Das T K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **396**:9-18
- [24] WENG Shi-Fu(瓮诗甫). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2th Ed.* Beijing: Chemical Industry Press, **2010**:305-306
- [25] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(4):421-425
- [26] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**, **26**(4):631-633
- [27] MEI Ze-Min(梅泽民), SUN Kai(孙凯), ZHU Chao-Guang(朱超光), et al. *Journal of Northeast Normal University: Natural Science Edition (Dongbei Shifan Daxue Xuebao)*, **2010**, **42**(3):94-97