

## $N,N'$ -二(3-氨基丙基)草酰胺合铜的双核 Cu(II)-Zn(II) 配合物的合成和结构

刘宗明\*\* 姜宗慧 廖代正 王耕霖\*

(南开大学化学系, 天津, 300071)

姚心侃 王宏根

(南开大学中心实验室, 天津, 300071)

合成和表征了三个异核配合物:  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Zn}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Zn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Zn}(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) [bpy=2, 2'-联吡啶, phen=1, 10-菲咯啉,  $\text{NO}_2\text{-phen}$ =5-硝基-1, 10-菲咯啉, oxpn=N,  $N'$ -二(3-氨基丙基)草酰胺阴离子]. 2的晶体属单斜晶系,  $P2_1/n$  空间群, 晶胞参数:  $a=1.5061(3)$ ,  $b=1.2924(3)$ ,  $c=2.2802(3)\text{nm}$ ,  $\beta=108.42(2)^\circ$ ,  $V=4.1869\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_m=1.409\text{g/cm}^3$ ,  $\mu=12.812\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=1812$ , 最终的偏离因子  $R=0.093$ ,  $R_w=0.099$ . 结构分析证实, 配合物具有扩充的草酰胺桥联结构, Cu(II) 及 Zn(II) 的配位环境分别为平面四边形和畸变的八面体构型, 阳离子的对称性近似为  $C_{2v}$ . 此外, 本文还指派了配合物的电子光谱, 并对 EPR、有效磁矩等数据进行了讨论.

现已发现金属桥联多核结构广泛存在于生物体的金属蛋白及金属酶中, 它们对生物体有着微妙的生物活性和催化作用<sup>[1]</sup>.

基于草酰胺基扩展桥联的功能, Kahn 等首次用  $N, N'$ -二(3-氨基丙基)草酰胺合铜  $[\text{Cu}(\text{oxpn})]$  作为双齿单核断片, 合成了草酰胺桥联双核铜配合物  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[2]</sup>, 为了将此方法推广运用, 我们已制备出不同端接配体的  $[\text{Cu-Cu}]$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{Cu-Ni}]$ <sup>[4]</sup>,  $[\text{Cu-Mn}]$ <sup>[5]</sup>,  $[\text{Cu-Co}]$ <sup>[6]</sup> 等同核和异核配合物, 并进行了结构测定和磁性研究. 为了深入系统地研究异核配合物的结构和性质, 本文又合成了 3 个新的 Cu(II)-Zn(II) 异核配合物:  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Zn}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Zn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Zn}(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) [bpy=2, 2'-联吡啶, phen=1, 10-菲咯啉,  $\text{NO}_2\text{-phen}$ =5-硝基-1, 10-菲咯啉, oxpn=N,  $N'$ -二(3-氨基丙基)草酰胺阴离子]. 测定了 2 的晶体结构, 并用红外光谱、电导、EPR 谱、电子光谱等进行了表征.

## 实 验

**仪器和测试方法** 元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪. 金属含量测定采用 EDTA 容量法. 红外光谱测定使用日本岛津 IR-408 型红外谱仪, KBr 压片. 电子光谱测定用岛津 UV-240 型光谱仪(室温, DMF 溶剂). 电导用上海第二分析仪器厂产 DDS-11A 型电导仪测定. 室温磁化率采用 Gouy 法以  $[\text{Ni}(\text{en})_3] \cdot \text{S}_2\text{O}_3$  为基准物, 用英国 BIRMINGHAM OHAS W COOK & SONS LTD 产磁天平测定, 反磁部分用 Pascal's 常数校正, 有效磁矩用

1990 年 4 月 13 日收到.

\*\* 天津第二医学院 访问学者.

公式  $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$  计算。EPR 测定用日本电子公司 JES-FEIXG 顺磁共振谱仪。结构分析用 Enraf-Nonius CAD-4 衍射仪。

试剂  $N, N'$ -二(3-氨基丙基)草酰胺合铜按文献[2]合成。2, 2'-联吡啶、1, 10-菲咯啉、5-硝基-1, 10-菲咯啉均为分析纯。

### 配合物的制备

**1** 的制备 在搅拌下往 66 mg Cu(oxpn) 的甲醇溶液中慢慢滴入 78 mg bpy 的甲醇溶液和 93 mg  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的甲醇溶液, 产生沉淀, 搅拌 7—8 h 后过滤, 用甲醇、乙醚洗涤多次, 真空干燥得 153.8 g 紫色微晶 **1**, 产率 72%。  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_{10.5}\text{CuZn}$  (计算值: C, 39.57; H, 3.88; N, 13.19; Cu, 7.48; Zn, 7.70。实测值: C, 39.40; H, 3.79; N, 13.30; Cu, 7.12; Zn, 7.79)。  $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})$ : 544 (lg  $\epsilon$  2.0), 283 (4.4) nm。  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})$ : 3175 (w, —NH<sub>2</sub>), 1595 (vs, C=O), 1485 (vs, —N=C—), 1100 (vs,  $\text{ClO}_4^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\mu_{\text{eff}} 1.67 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  (理论值为  $1.74 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ )。  $\Lambda(\text{DMF})$ : 130  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**2** 晶体的制备 用 phen 代替 bpy, 制备同 **1**, 搅拌 7—8 h 后不出现沉淀, 得蓝色溶液, 缓慢蒸发得蓝紫色晶体 **2**。  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_{12}\text{CuZn}$  (计算值: C, 41.56; H, 3.89; N, 12.12; Cu, 6.87; Zn, 7.07。实测值: C, 41.42; H, 3.46; N, 12.47; Cu, 7.05; Zn, 6.80)。  $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})$ : 534 (lg  $\epsilon$  2.3), 280 (4.5) nm。  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})$ : 3175 (w, —NH<sub>2</sub>), 1605 (vs, C=O), 1510 (vs, —N=C—), 1100 (vs,  $\text{ClO}_4^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\mu_{\text{eff}}: 1.78 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  (理论值  $1.74 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ )。  $\Lambda(\text{DMF})$ : 135  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**3** 的制备 用  $\text{NO}_2$ -phen 代替 bpy, 制备同 **1**, 得 169.5 mg 桔红色微晶 **3**, 产率 67%。  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{16}\text{CuZn}$  (计算值: C, 37.87; H, 3.35; N, 13.81; Cu, 6.27; Zn, 6.45。实测值: C, 37.81; H, 2.88; N, 13.79; Cu, 6.40; Zn, 6.76。  $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})$ : 543 (lg  $\epsilon$  2.3), 266 (4.6) nm。  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})$ : 3175 (w, —NH<sub>2</sub>), 1608 (vs, C=O), 1510 (vs, —N=C—), 1100 (vs,  $\text{ClO}_4^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\mu_{\text{eff}}: 1.78 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  (理论值  $1.74 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ )。  $\Lambda(\text{DMF})$ : 130  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**2** 单晶的 X 射线衍射实验和结构测定 **2** 的蓝紫色单晶 (0.3 × 0.2 × 0.2 mm) 在衍射仪上, 以  $\text{Mo K}\alpha$  辐射收集衍射数据, 得到可观察点为 1554 个 [ $I \geq 3\sigma(I)$ ]。晶体属单斜晶系,  $P2_1/n$  空间群, 晶胞参数:  $a = 1.5061(3)$ ,  $b = 1.2924(3)$ ,  $c = 2.2802(3)$  nm,  $\beta = 108.42(2)^\circ$ ,  $V = 4.1869 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.409 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 12.812 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1812$ 。

两个 Cu 原子的位置由直接法的 E 图确定。其余全部非氢原子坐标由差值 Fourier 合成得到。通过全矩阵最小二乘修正得  $R = 0.093$ ,  $R_w = 0.099$ , 最终差值 Fourier 峰高度为 660 e/nm<sup>3</sup>。

## 结果与讨论

元素分析表明 Cu(oxpn) 和  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  可分别与 bpy, phen,  $\text{NO}_2$ -Phen 反应生成双核配合物 **1**, **2**, **3**。电导分析表明它们都是 1:2 离子型的电解质, 两个  $\text{ClO}_4^-$  均处于外界。从红外光谱分析看出, 当形成双核配合物后, 单核断片草酰胺二胺上羰基在 1585  $\text{cm}^{-1}$  处的振动吸收以及 bpy, phen 和  $\text{NO}_2$ -phen 环上 —N=C— 在 1450—1500  $\text{cm}^{-1}$  处的伸缩振动都发生不同程度的蓝移, 这很可能是形成双核配合物后, 使分子整体的共轭性增强, 从而使这些键能增强所致。另外, IR 谱在 3175  $\text{cm}^{-1}$  处存在表征单核断片的 NH<sub>2</sub> 振动吸收及在 1100  $\text{cm}^{-1}$  处表征未配位的  $\text{ClO}_4^-$  吸收峰, 这与电导测定结果相一致, 与晶体结构测定也是一致的。

表 1 2 的非氢原子坐标和热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
Zn	0.8163 (2)	0.4009 (2)	0.1091 (1)	4.89 (7)
Cu	0.9646 (2)	0.0549 (3)	0.2261 (1)	6.07 (8)
Cl (1)	0.8159 (4)	0.2037 (7)	0.6412 (3)	7.6 (2)
Cl (2)	0.2850 (7)	0.1509 (9)	0.6360 (8)	17.8 (6)
O (1)	0.9008 (9)	0.230 (1)	0.0980 (6)	4.3 (3)*
O (2)	0.8393 (9)	0.330 (1)	0.1939 (6)	4.3 (3)*
O (11)	0.750 (1)	0.171 (2)	0.5877 (9)	9.4 (6)*
O (12)	0.794 (1)	0.204 (2)	0.695 (1)	11.2 (7)*
O (13)	0.904 (2)	0.187 (2)	0.649 (1)	14.4 (9)*
O (14)	0.823 (2)	0.310 (3)	0.629 (1)	17 (1)*
O (21)	0.309 (2)	0.054 (2)	0.632 (1)	15.4 (9)*
O (22)	0.855 (3)	0.216 (4)	0.651 (2)	19 (2)*
O (23)	0.300 (2)	0.173 (3)	0.591 (1)	18 (1)*
O (24)	0.256 (5)	0.151 (2)	0.691 (2)	20 (3)*
N (1)	1.038 (1)	-0.068 (2)	0.208 (1)	7.6 (6)*
N (2)	0.939 (1)	-0.032 (2)	0.296 (1)	7.2 (6)*
N (3)	0.906 (1)	0.178 (2)	0.2439 (8)	5.4 (5)*
N (4)	0.959 (1)	0.129 (1)	0.1490 (8)	4.6 (4)*
N (11)	0.831 (1)	0.482 (1)	0.0282 (7)	3.7 (4)*
N (12)	0.924 (1)	0.512 (1)	0.1485 (8)	4.4 (4)*
N (21)	0.690 (1)	0.312 (2)	0.0571 (8)	5.3 (5)*
N (22)	0.701 (1)	0.493 (2)	0.1218 (9)	5.8 (5)*
C (1)	0.937 (2)	0.033 (2)	0.350 (1)	7.1 (7)*
C (2)	0.854 (2)	0.113 (2)	0.332 (1)	7.6 (8)*
C (3)	0.880 (2)	0.211 (2)	0.300 (1)	5.4 (6)*
C (4)	0.993 (2)	0.099 (2)	0.094 (1)	6.4 (7)*
C (5)	1.027 (2)	-0.014 (3)	0.100 (1)	8.5 (9)*
C (6)	1.090 (2)	-0.041 (3)	0.165 (1)	9.6 (9)*
C (7)	0.916 (1)	0.219 (2)	0.1434 (9)	4.0 (5)*
C (8)	0.883 (1)	0.246 (2)	0.1987 (9)	3.2 (5)*
C (11)	0.789 (1)	0.457 (2)	-0.038 (1)	5.2 (6)*
C (12)	0.807 (2)	0.515 (2)	-0.081 (1)	7.1 (8)*
C (13)	0.877 (2)	0.585 (2)	-0.064 (1)	5.8 (6)*
C (14)	0.925 (2)	0.610 (2)	-0.006 (1)	6.4 (7)*
C (15)	0.900 (1)	0.549 (2)	0.046 (1)	4.3 (5)*
C (16)	0.947 (1)	0.565 (2)	0.106 (1)	5.3 (6)*
C (17)	1.027 (2)	0.640 (5)	0.127 (1)	5.9 (7)*
C (18)	1.076 (2)	0.651 (2)	0.188 (1)	7.1 (7)*
C (19)	1.047 (2)	0.592 (2)	0.227 (1)	8.1 (8)*
C (20)	0.974 (2)	0.520 (2)	0.210 (1)	6.8 (7)*
C (21)	1.005 (2)	0.678 (2)	0.019 (1)	6.9 (7)*
C (22)	1.050 (2)	0.693 (2)	0.084 (1)	6.2 (7)*
C (31)	0.715 (2)	0.579 (3)	0.153 (1)	9.8 (9)*
C (32)	0.635 (3)	0.634 (4)	0.166 (2)	15 (2)*
C (33)	0.553 (2)	0.586 (3)	0.133 (2)	11 (1)*
C (34)	0.535 (2)	0.501 (3)	0.099 (1)	10 (1)*
C (35)	0.622 (2)	0.445 (2)	0.094 (1)	6.3 (7)*
C (36)	0.607 (2)	0.362 (2)	0.060 (1)	6.6 (7)*

(续 表)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
O(37)	0.522(2)	0.303(3)	0.028(1)	9.2(9)*
O(38)	0.513(2)	0.218(3)	-0.015(2)	11(1)*
O(39)	0.602(2)	0.167(3)	-0.005(1)	9.1(9)*
O(40)	0.685(2)	0.215(3)	0.031(1)	9.0(9)*
O(41)	0.456(2)	0.447(3)	0.073(2)	10(1)*
O(42)	0.440(2)	0.359(3)	0.041(2)	10(1)*

\* 各向同性温度因子。

**2 的晶体结构** 原子的坐标参数、部分键长、键角分别如表 1, 2 所列, 由 X 射线衍射实验的结果表明 **2** 的晶体结构如图 1 所示。O(1), O(2), O(7), O(8), N(3), N(4) 基本在一平面内, 根据键长数据, N(4)—O(7), 0.131 nm; O(7)—O(1), 0.125 nm; N(3)—O(8), 0.131 nm; O(8)—O(2), 0.126 nm; Cu—N(4), 0.197 nm; Cu—N(3), 0.193 nm; Zn—O(1), 0.209 nm; Zn—O(2) 0.205 nm, 说明由 O(1), O(2), O(7), O(8), N(3), N(4) 组成的酰胺桥起到桥联 Cu(II)—Zn(II) 的作用。ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 阴离子未参加配位。N(1), N(2), N(3), N(4), Cu(II) 基本在一四边形平面内, Cu(II) 处于四方型的配位环境。Zn(II) 处于畸变的八面体配位环境, O(1), O(2), N(11), N(12), N(21), N(22) 处在八面体的顶点, Zn(II) 在八面体的中心。

根据三个配合物的 IR 谱、UV 谱、电导等的类似性, 推测其余两个配合物也有类似结构, 因此可确定三个配合物的 Cu(II) 离子均处于四配位的平面四边形配位环境中, Zn(II) 处于六配位的畸变的八面体环境中, 二核由具有高度平面性的草酰胺桥联, 整个分子近似为 *C*<sub>2v</sub> 对称

表 2 **2** 的部分键长(nm)和键角(°)

键长(0.1nm)			
Zn—O(1)	2.088(7)	Cu—N(1)	2.05(1)
Zn—O(2)	2.050(7)	Cu—N(2)	2.07(1)
Zn—N(11)	2.180(7)	Cu—N(3)	1.929(8)
Zn—N(12)	2.145(8)	Cu—N(4)	1.969(8)
Zn—N(21)	2.216(8)	O(1)—O(7)	1.25(1)
Zn—N(22)	2.206(9)	O(2)—O(8)	1.26(2)
		N(4)—O(7)	1.31(1)
键角(°)			
O(1)—Zn—O(2)	81.3(2)	N(11)—Zn—N(22)	98.3(3)
O(1)—Zn—N(11)	92.1(2)	N(12)—Zn—N(21)	168.5(3)
O(1)—Zn—N(12)	98.3(3)	N(12)—Zn—N(22)	96.5(3)
O(1)—Zn—N(21)	90.2(3)	N(21)—Zn—N(22)	76.4(4)
O(1)—Zn—N(22)	163.7(3)	N(1)—Cu—N(2)	88.6(4)
O(2)—Zn—N(11)	165.3(3)	N(1)—Cu—N(3)	174.7(4)
O(2)—Zn—N(12)	91.9(3)	N(1)—Cu—N(4)	94.5(3)
O(2)—Zn—N(21)	97.3(3)	N(2)—Cu—N(3)	94.6(4)
O(2)—Zn—N(22)	91.3(3)	N(2)—Cu—N(4)	166.7(3)
N(11)—Zn—N(12)	76.0(3)	N(3)—Cu—N(4)	83.6(3)
N(11)—Zn—N(21)	96.0(3)		

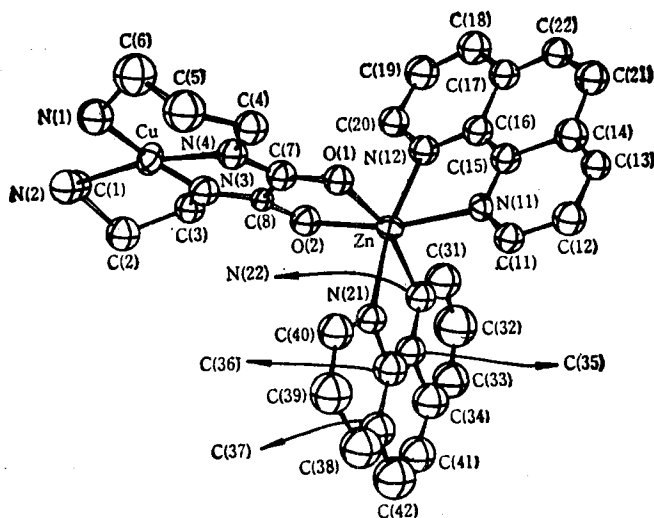


图1 2分子的空间结构

性结构。

电子光谱, EPR 及磁性 配合物 **1**, **2**, **3** 分别在 544(18382), 534(18726), 543 nm (18416 cm<sup>-1</sup>) 处有吸收带, 可指派为平面四边形环境中 Cu(II) 的 d-d 跃迁, 对于 283(**1**), 280(**2**), 266 nm(**3**) 吸收带可认为是配体的电荷转移跃迁。

常温下测得的配合物的固体粉末 EPR 谱如图 2 所示。由此推算出各配合物的  $g$  值(表 3)。三个配合物中的 Cu(II)

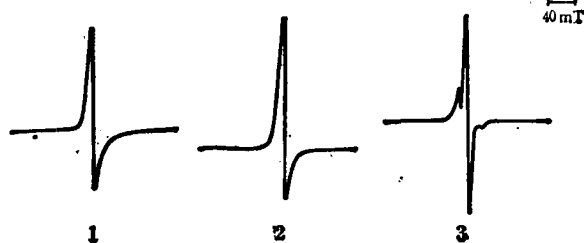


图2 1, 2, 3 的 EPR 谱

均属于  $D_{2h}$  对称性的四方平面构型(图 1), 如近似于  $D_{4h}$  对称性, 则由文献[7]可得:

$$g_z = g_{\parallel} = g_0 - 8K_{\parallel}^2\lambda_0/E(^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g})$$

$$0.5(g_x + g_y) = g_{\perp} = g_0 - 2K_{\perp}^2\lambda_0/E(^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g)$$

表3 参数表

配合物	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$K_{\parallel}$	$K_{\perp}$	$\alpha$	$\beta$
1	2.29	2.05	0.89	0.73	0.89	0.82
2	2.13	2.03	0.60	0.56	0.60	0.93
3	2.22	2.02	0.78	0.44	0.78	0.57

式中  $g_{\parallel}$  和  $g_{\perp}$  分别为平行和垂直于  $z$  轴方向的  $g$  因子,  $g_0 = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$ ;  $\lambda_0$  为自由 Cu(II) 离子的旋轨偶合参数;  $K_{\parallel}$  和  $K_{\perp}$  分别为平行和垂直于  $z$  轴方向的轨道约化参数<sup>[7]</sup>.  $K_{\parallel} = \alpha\beta_1$ ,  $K_{\perp} = \alpha\beta$ , 其中  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta$  分别代表配合物金属离子与配体  $\sigma$  成键、平面内  $\pi$  成键及平面外  $\pi$  成键的能力。由于该配合物的配位体没有合适的轨道与  $d_{xy}$  形成平面内  $\pi$  键, 所以设  $\beta_1 = 1$ <sup>[7]</sup>. 上式中  $E(^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g})$  和  $E(^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g)$  均为 Cu(II) 的 d-d 跃迁能<sup>[7]</sup>, 对本文合成的三个配合物其值为 18382(**1**), 18726(**2**), 18416 cm<sup>-1</sup>(**3**) (见电子光谱部分), 对于自由 Cu(II),  $\lambda_0 = -828$  cm<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>, 由上式求得的各参数值列于表 3。由配合物 **1**, **2**, **3** 的  $\alpha$ ,  $\beta$  值说明 Cu(II) 与配

体的成键能力比较强.

根据配位场理论, 可以用下式求出  $\mu_{\text{eff}}$  的理论值<sup>[3]</sup>:  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3 - 8\lambda/\Delta E_1 - 4\lambda/\Delta E_2}$ . 对于本文合成的配合物,  $\Delta E_1$  为  $E(^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g})$ ,  $\Delta E_2$  为  $E(^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g)$ ,  $\lambda \simeq \lambda_0 = -828 \text{ cm}^{-1}$ . 计算结果,  $\mu_{\text{eff}}$  理论值(1,  $1.74 \times 10^{-23}$ ; 2,  $1.74 \times 10^{-23}$ ; 3,  $1.74 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ )与实测值(1,  $1.67 \times 10^{-23}$ ; 2,  $1.78 \times 10^{-23}$ ; 3,  $1.78 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ )基本符合. 即用三种不同测试手段所得结果都一致, 说明对电子光谱的指派是合理的, 并且三个配合物具有相似的结构.

### 参 考 文 献

- [1] Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. (Ed.), "Magnet-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", NATO ASI Series, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1985, 463.
- [2] Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 4063.
- [3] 张智勇, 廖代正, 姜宗慧, 郝松琪, 王耕霖, 姚心侃, 王宏根, 中国科学(B)辑, 1990, 580.
- [4] Zhang, Z.-Y.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Hao, S.-Q.; Yao, X.-K.; Wang, H.-G.; Wang, G.-L.; *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 173, 201.
- [5] Liu, Z.-M.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Wang, G.-L., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1991, 21, 289.
- [6] 廖代正, 张智勇, 姜宗慧, 王耕霖, 高等学校化学学报, 1991, 12, 724.
- [7] Mohan, M.; Kumar, M., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1982, 12, 860.
- [8] 上野景平, "キレート化学(2)(構造篇 II)", 南山堂, 东京, 1976, p. 405.

## Synthesis and Structure of Binuclear Cu(II)-Zn(II) Complexes with *N*, *N'*-Bis(3-aminopropyl) oxamido Copper (II)

Liu, Zong-Ming Jiang, Zong-Hui Liao, Dai-Zheng Wang, Geng-Lin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Yao, Xin-Kan Wang, Hong-Gen

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin, 300071)

### Abstract

From the planar monomeric fragment Cu(oxpn), where oxpn is *N*, *N'*-bis(3-aminopropyl) oxamido, we have synthesized three complexes, namely [Cu(oxpn)Zn(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O(1, bpy=2, 2'-bipyridyl), [Cu(oxpn)Zn(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(2, phen=1, 10-phenanthroline), [Cu(oxpn)Zn(NO<sub>2</sub>-phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(3, NO<sub>2</sub>-phen=5-nitro-1, 10-phenanthroline). The crystal structure of 2 has been determined. Crystal data for 2: monoclinic, space group *P2*/*n*, *a*=1.5061(3), *b*=1.2924(3), *c*=2.2802(3) nm,  $\beta$ =108.42(2)°, *V*=4.1869 nm<sup>3</sup>, *Z*=4, *D<sub>m</sub>*=1.409 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu$ =12.812 cm<sup>-1</sup>, *F*(000)=1812. The final *R* and *R<sub>w</sub>* values are 0.093 and 0.099 respectively. It is shown that complexes have extended oxamidobridged structure and consist of Cu(II) in a square planar environment and Zn(II) in a distorted octahedral environment. The cation symmetry is closed to *C*<sub>2v</sub>. In addition, the absorption bands have been assigned to be d-d transitions and charge transitions. The EPR spectra and effective magnetic moments of these complexes are also discussed.