

新冠醚桥联手性双核 Salen 配合物的合成及谱学性质

高峰 阮文娟* 李晓丽 陈嘉媚 朱志昂

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 手性双核 Salen 冠醚桥连 合成 谱学性质
分类号: O614.81 O614.121 O614.7+11

Salen类金属 Schiff 碱配合物在近 20 年中得到了广泛的发展和应用, 它在不对称催化方面显示了极高的应用价值。如在不对称环氧化^[1]、不对称氮杂环丙烷化^[2]、内消旋环氧化物不对称开环^[3]、外消旋化合物的水解动力学拆分^[4]等方面有广泛的应用。另外 Salen 配合物为氮原子、氧原子与金属离子配位的结构, 与生物环境比较接近, 在分子识别领域^[5]也引起人们的兴趣。以往报道中研究的多是单核配合物, 而双核和多核配合物却相对较少, 且多是采用单链 CH_2 、 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CO}_2$ 等脂肪链连接^[6]。本文采用双 $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 链, 分别从一个 Salen 的两侧与另一个 Salen 的两侧连接, 形成冠醚桥连的双核 Salen 配体 **3**(H_4L)。实验证明, 配体 **3** 除了原有 Salen 结构的 N_2O_2 空腔可与 d 区金属离子配合形成配合物 **4** (M_2L , $\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$; $\text{M}'_2\text{LCl}_2$, $\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$), 新形成的冠醚结构的 O_{10} 空腔也可与碱金属和碱土金属配合形成配合物 **5**($\text{H}_4\text{BaL}(\text{ClO}_4)_2$)。不同金属及不同配位点对配合物性质的影响是不同的, 因此我们详细研究了配体 **3** 及其配合物 **4** 和 **5** 红外光谱、电子吸收光谱和圆二色光谱的性质, 为我们对这类新型配合物进行分子识别和催化性能的研究打下基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一缩二乙二醇, 对甲苯磺酰氯 (TsCl), NaH , $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 无水 FeCl_3 , $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiCl , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

甲醇, 乙醇, 四氢呋喃, 异丙醚为分析纯试剂, 未经进一步处理。吡啶, 二甲基亚砜(DMSO), 三氯甲烷, 使用前均按照手册进行处理^[7]。2,3-二羟基苯甲醛为进口试剂(97%), 经 CHCl_3 -硅胶(200~300 目)柱层析。(R,R)-1,2-环己二胺-(+)-酒石酸盐按文献^[8]方法合成。

^1H NMR 采用 Mercury Vx300 核磁共振仪(300 MHz)记录, TMS(四甲基硅烷)作为内标; 圆二色光谱采用 JASCO-715 型圆二色光谱仪测定; 质谱采用快原子轰击法在 VGZAB-HS 质谱仪上测定; 红外光谱采用 KBr 压片法在 Bio-Rad 135 傅立叶变换红外光谱仪上, $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定; 元素分析在 Perkin-Elmer 240 元素分析仪上进行; 电子吸收光谱(UV-Vis)采用日立 UV-3000 紫外-可见分光光度计, 在 $700\sim200\text{ nm}$ 范围内测定, 溶剂为二甲基亚砜。

1.2 合成

化合物 **1**: 在 100 mL 干吡啶中加入 19 mL 一缩二乙二醇, 冰水浴中搅拌, 加入 76 g 对甲苯磺酰氯, 继续在冰水浴中搅拌 4 h。反应完毕加入 200 mL 水, 产生白色晶体, 过滤, 固体用乙醇重结晶, 得白色针状晶体 71 g, m.p. $86\sim87\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[9] $85.5\sim87\text{ }^\circ\text{C}$)。

化合物 **2**: 按文献^[10,11]方法合成。m.p. $75\sim76\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.^[10] $75\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR(CDCl_3) δ (ppm): 10.96(s, 2H, OH), 9.94(s, 2H, CHO), 7.26~6.90(m, 6H, ArH), 4.27~4.24(m, 4H, ArOCH_2), 4.01~3.98(m, 4H, OCH_2)。

配体 **3**: (R,R)-1,2-环己二胺酒石酸盐(0.246 g,

收稿日期:2003-07-15。收修改稿日期:2003-10-28。

国家自然科学基金(No.20171024, No.20271030), 天津市自然科学基金(No.023604011)及教育部留学回国人员科研基金(No.)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

第一作者: 高峰, 男, 25 岁, 硕士研究生, 研究方向: 手性分子识别及不对称催化。

1 mmol), 无水 K_2CO_3 (0.276 g, 1 mmol) 与 10 mL 水, 10 mL 甲醇, 回流 4 h, 冷却(液 **a**)。向 30 mL 甲醇回流液中同时滴加液 **a** 和 10 mL 二醛 **2** (0.346 g, 1 mmol) 的四氢呋喃溶液, 滴加 1 h, 继续回流 1 h。蒸出甲醇和四氢呋喃, 产生黄色固体, 过滤, 固体用水洗, 真空干燥。

配合物 **4a**: 84.9 mg (0.1 mmol) 配体 **3** 的 5 mL

CHCl_3 溶液中滴加 98.0 mg (0.2 mmol) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 5 mL 甲醇溶液, 回流 4 h, Mn^{2+} 完全氧化成 Mn^{3+} [12], 加入 33.9 mg (0.8 mmol) LiCl , 搅拌 1 h。反应完毕, 将反应液浓缩至 5 mL, 加入 25 mL 异丙醚产生沉淀, 过滤, 固体用甲醇洗, 真空干燥。

配合物 **4b~4e**: 84.9 mg (0.1 mmol) 配体 **3** 的 5 mL CHCl_3 溶液中分别滴加 0.2 mmol 相应的金

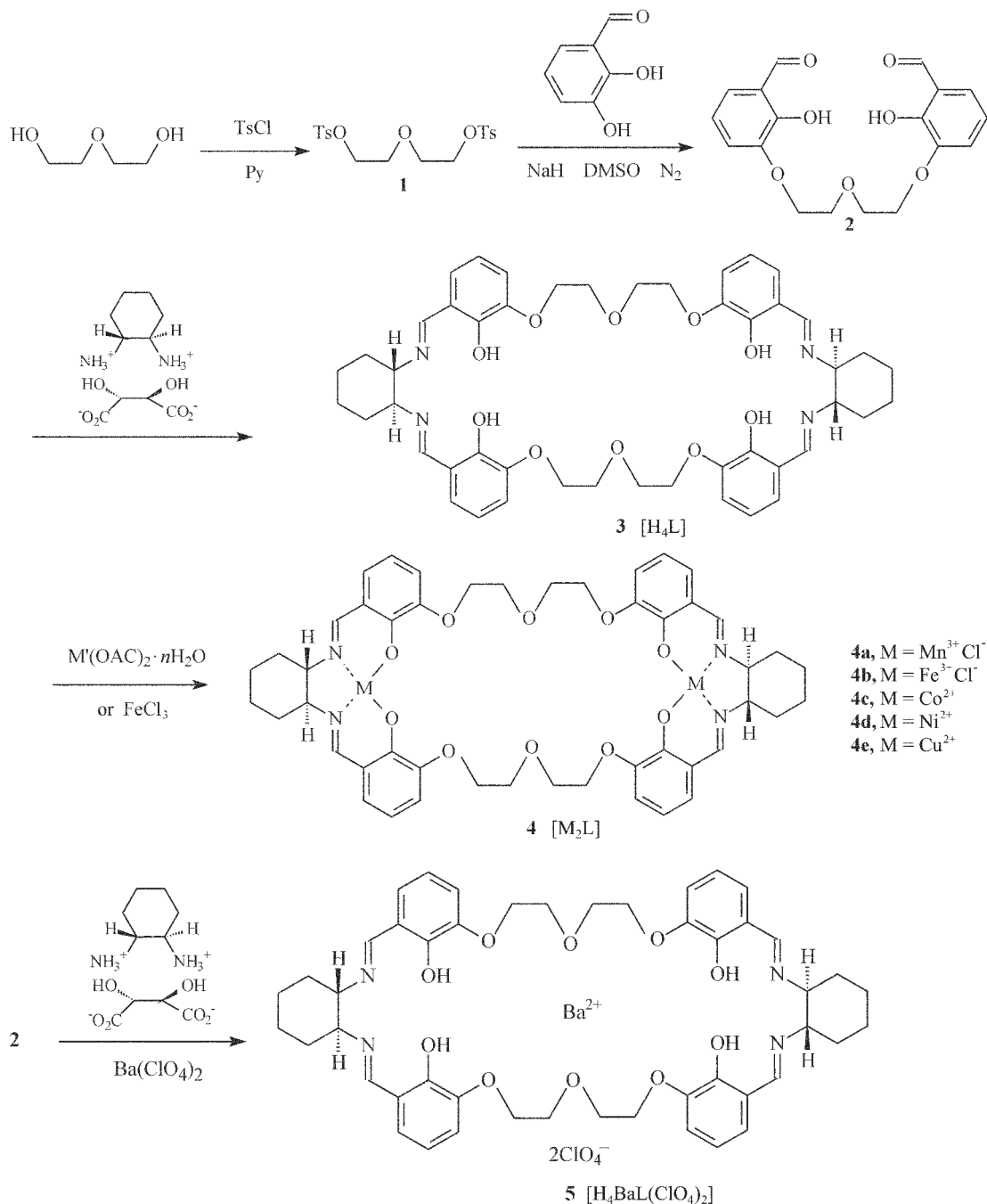


图1 配合物的合成路线

Fig.1 Synthesis route of the complexes

属盐(无水 FeCl_3 , $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的 5 mL 甲醇溶液,搅拌 4 h。反应完毕,将反应液浓缩至 5 mL,加入 25 mL 异丙醚产生沉淀,过滤,固体用甲醇洗,真空干燥。

配合物 **5**: (*R,R*)-1,2-环己二胺酒石酸盐 (0.246 g, 1 mmol), 无水 K_2CO_3 (0.276 g, 1 mmol) 与 10 mL 水, 10 mL 甲醇, 回流 4 h, 冷却(液 **b**)。向 93.0 mg (0.5 mmol) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 50 mL 甲醇回流液中同时滴加液 **b** 和 10 mL 二醛 **2** (0.346 g, 1 mmol) 的四氢呋喃溶液, 滴加 1 h, 产生黄色固体, 继续回流 1 h, 冷却过滤得黄色固体, 固体用甲醇洗, 真空干燥。

2 结果与讨论

2.1 配合物物理性质及组成

由表 1 数据可以看出, 配体 **3** 和配合物 **4** 的元素分析数据与计算值吻合。配合物 **5** 除了元素分析数据之外, 质谱(FAB)分析结果显示出了明显的分子离子峰 ($m/e=1\ 185$), 证明 Ba^{2+} 确实与配体 **3** 形成了配合物, 也证明了配体 **3** 确实是二胺与二醛按 2:2 缩合的产物。事实上, 本文应用的二醛 **2** 的 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ($n=2$) 链, 在长度上并不足以弯曲到使两个醛基可以同时与一个二胺的两个氨基缩合, 只有当 $n \geq 3$, 且有 Ba^{2+} 充当模板的情况下, 才会有二胺与二醛按 1:1 缩合的产物^[13]。

2.2 核磁共振谱(^1H NMR)

图 2、图 3 分别给出了配体 **3** 和配合物 **5** 的 ^1H NMR 图。配体 **3** 的 ^1H NMR(CDCl_3) δ (ppm): 13.86 (s, 4H, OH), 8.21 (s, 4H, N=CH), 6.65~6.91 (m, 12H, ArH), 4.16~4.19 (m, 8H, ArOCH₂), 3.94~3.97 (m, 8H, OCH₂), 3.26~3.29 (m, 4H, 环己环上手性 H), 1.85~

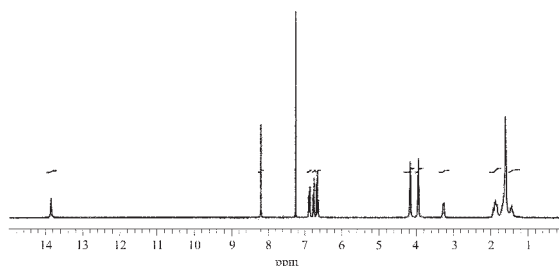


图 2 配体 **3** 的 ^1H NMR 图

Fig.2 ^1H NMR spectrum of ligand **3**

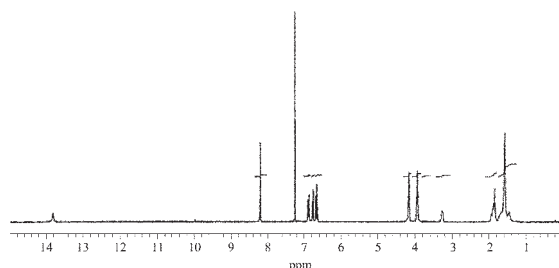


图 3 配合物 **5** 的 ^1H NMR 图

Fig.3 ^1H NMR spectrum of complex **5**

1.94 (m, 16H, 环己环上非手性氢)。配合物 **5** 的 ^1H NMR(CDCl_3) δ (ppm): 13.82 (s, 4H, OH), 8.21 (s, 4H, N=CH), 6.91~6.64 (m, 12H, ArH), 4.16~4.19 (m, 8H, ArOCH₂), 3.93~3.97 (m, 8H, OCH₂), 3.26~3.29 (m, 4H, 环己环上手性 H), 1.83~1.94 (m, 16H, 环己环上非手性氢)。

从图上可以看出, 没有出现反应物 **2** 在 10.96 ppm 和 9.94 ppm 的羟基和醛基信号, 而在 8.21 ppm 产生了 N=CH 的信号, 说明化合物 **2** 完全反应, 生成了 Schiff 碱结构的配体 **3**。由于配合物 **5** 结构中的 Ba 离子只与 O 原子有配位作用, 它的核磁谱与配体 **3** 的核磁谱极其相似, 只有与 O 原子距离近的 H 的化学位移才有微小变化。由于配合物 **4** 受溶解

表 1 配合物的产率、颜色、元素分析数据

Table 1 Data of Yield, Color and Elemental Analysis of Complexes

	formula	yield / %	color	elemental analysis (calcd.) / %		
				C	H	N
3	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_{10}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	79.0	yellow	65.97(66.43)	6.78(6.69)	6.70(6.46)
4a	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Mn}_2\text{Cl}_2$	62.4	brown	55.71(56.21)	5.01(5.11)	5.41(5.46)
4b	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Fe}_2\text{Cl}_2$	56.3	red brown	55.72(56.11)	5.08(5.10)	5.40(5.45)
4c	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Co}_2$	73.4	brown	59.41(59.88)	5.42(5.44)	5.80(5.82)
4d	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Ni}_2$	77.8	red brown	59.26(59.88)	5.44(5.45)	5.82(5.85)
4e	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cu}_2$	73.5	brown	58.72(59.31)	5.36(5.39)	5.72(5.76)
5	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	58.6	yellow	45.15(45.85)	4.32(5.13)	4.28(4.46)

性和结构中金属离子磁性的影响,¹H NMR 谱中没有很好的化学位移信号,而是出现了一些展宽的质子峰^[14]。

2.3 红外光谱

红外光谱数据见表 2。配体 **3** 和配合物 **4**、**5** 的谱图中,在 1 700 cm⁻¹ 附近未观测到酮基(C=O)的振动峰,而在 1 650~1 610 cm⁻¹ 范围内有很强的 C=N 伸缩振动峰产生,说明 Schiff 碱结构的形成。配合物 **4** 与配体 **3** 相比分别在 580~550 cm⁻¹ 和 480~420 cm⁻¹ 范围内增加了两个中等偏弱的峰,分别为 M-O 和 M-N 键的特征振动峰,不同金属的 M-O 和 M-N 键的振动峰位置差别不大。配合物 **5** 与配体 **3** 相比,仅在 621.3 cm⁻¹ 处多出一个中等偏弱的峰,因此确定这个峰为 Ba-O 键的特征振动峰。

2.4 电子吸收光谱(UV-Vis)和圆二色光谱(CD)

CD 是研究手性物质的有力方法,它和 UV-Vis 同是检测电子吸收能量的,差别在于 UV-Vis 是检测右旋光和左旋光吸收能的平均值,而 CD 是检测右旋光和左旋光吸收能的差值,因此手性化合物

UV-Vis 谱上峰的强度和相应的 CD 上峰的强度没有必然的联系,但是峰的位置却密切相关。

为了研究本文所合成的新化合物的电子吸收光谱性质及化合物结构中手性基团对电子吸收光谱的影响,我们记录了配体 **3** 和配合物 **4**、**5** 在 200~700 nm 区域内,5×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 DMSO 溶液中的 UV-Vis 谱和在 200~600 nm 区域内,相同浓度 DMSO 溶液中的 CD。配体 **3** 和配合物 **4**、**5** 在 UV-Vis 谱上吸收峰位置和强度(lgε,摩尔消光系数的对数)及其在 CD 上的裂分情况列为表 3。

在配体 **3** 和配合物 **4**、**5** 的 UV-Vis 谱中,在 260~280 nm,320~340 nm 处都出现了很强的吸收峰,配合物 **4** 还在 400~500 nm 之间出现一较宽的弱的吸收谱带。260~280 nm 之间的谱带是苯环的 π-π* 跃迁引起的,320~340 nm 之间的谱带为偶氮甲烷基的 π-π* 跃迁引起的,而金属配合物在 400~500 nm 之间的吸收谱带一般认为是 d-d 跃迁引起的。对 Salen 类配体和配合物,有苯环和偶氮甲烷基这两个很强的 π-π* 跃迁发色团,它们的 CD 是由分

表 2 配合物的主要红外特征吸收峰
Table 2 Infrared Spectra of the Complexes

	3	4a	4b	4c	4d	4e	5
Ph, ν _{C-H}	3 058.6(w)	3 059.2(w)	3 059.6(w)	3 056.2(w)	3 055.1(w)	3 052.9(w)	3 058.7(w)
CH ₂ , ν _{C-H}	2 929.1(m)	2 929.9(m)	2 935.0(m)	2 934.0(m)	2 931.8(m)	2 929.3(m)	2 927.7(m)
	2 858.3(m)	2 860.2(m)	2 862.1(m)	2 862.7(m)	2 861.3(m)	2 859.4(m)	2 857.3(m)
ν _{C=N}	1 627.2(vs)	1 620.6(vs)	1 612.8(vs)	1 638.2(vs)	1 620.6(vs)	1 625.2(vs)	1 627.6(vs)
Ph, ν _{C=C}	1 590.2(m)	1 550.4(m)	1 552.2(m)	1 557.9(m)	1 546.8(m)	1 543.3(m)	1 538.5(m)
	1 466.1(s)	1 468.0(s)	1 467.5(s)	1 471.5(s)	1 472.9(s)	1 469.9(s)	1 467.5(s)
CH ₂ , δ _{C-H}		1 443.7(s)	1 447.7(s)	1 449.3(s)	1 451.0(s)	1 443.0(s)	1 419.0(s)
	1 419.9(m)	1 392.6(s)	1 393.7(s)		1 384.7(m)	1 385.0(s)	
	1 346.5(w)	1 344.0(s)	1 345.8(s)	1 321.0(m)	1 323.4(s)	1 346.6(s)	1 347.2(w)
		1 309.5(s)	1 310.3(s)		1 296.0(m)	1 319.6(s)	
Ph-O, ν _{C-O}		1 284.9(s)	1 287.1(s)			1 292.8(s)	
	1 251.2(s)	1 250.3(s)	1 252.0(s)	1 245.8(s)	1 248.1(s)	1 244.0(s)	1 250.3(s)
CH ₂ O, ν _{C-O}	1 174.9(m)	1 178.6(m)	1 178.2(m)	1 177.6(m)	1 177.1(m)	1 175.8(m)	1 174.6(m)
	1 132.0(m)	1 122.8(m)	1 128.7(m)	1 124.8(m)	1 125.4(m)	1 123.8(m)	1 129.5(m)
ν _{C-N}	1 080.2(s)	1 082.2(s)	1 085.6(s)	1 087.8(s)	1 087.6(s)	1 084.5(s)	1 079.0(s)
	1 012.1(m)	1 020.5(m)	1 021.2(m)	1 034.7(m)	1 039.7(m)	1 027.1(m)	
ν _{Ba-O}							621.3(m)
ν _{M-O}		565.4(m)	566.3(w)	566.5(m)	567.0(m)	561.9(m)	
		542.4(m)	539.2(w)	540.2(w)	547.7(w)	542.1(w)	
ν _{M-N}		470.2(m)	465.9(w)	457.1(w)	478.5(w)	465.9(w)	
		434.9(m)	430.4(w)		450.0(m)	424.7(w)	

表 3 配体及其配合物的电子吸收光谱和圆二色光谱数据
Table 3 UV-Vis and CD Spectra Data of Ligands and Complexes

compound	UV-Vis data λ / nm ($\lg(\varepsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}))$)	CD data λ / nm ($\Delta\varepsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$)
3	268.6(4.444), 332.8(4.010), 419.0(3.236)	260(+8.0), 281(-42.5), 333(-28.0), 416(-2.1), 423(-2.0)
4a	268.2(4.434), 296.0(4.165), 338.0(4.302), 402.0(3.643)	260(+3.3), 279(-38.2), 325(-31.3), 428(-2.6)
4b	273.2(4.562), 327.8(4.230), 521.4(3.645)	259(+5.5), 288(-25.3), 369(-17.4), 482(-0.4), 537(+3.4)
4c	270.4(4.622), 334.4(4.409) 381.0(3.989), 462.0(3.814)	267(+5.9), 284(-13.8), 299(-17.0), 350(-14.1), 421(-8.7), 524(+9.5)
4d	269.8(4.519), 297.8(4.352), 340.8(4.579), 412.6(4.049)	266(+1.9), 286(-26.8), 295(-26.3), 356(-12.1), 412(-14.7), 474(+1.8)
4e	289.6(4.734), 369.8(4.431), 560.6(3.041)	284(+4.7), 301(-54.1), 360(+4.9), 400(-85.8), 474(+5.1), 580(-4.3)
5	284.0(4.409), 337.4(4.265), 412.0(3.312)	289(-51.4), 311(-71.5), 274(+4.2), 350(-65.9)

子轨道的不互相交叠的发色团偶极相互作用产生的,可以运用激发态手征性方法解释它们的 CD^[15]。

例如配合物 **4e**(图 4),在 UV-Vis 光谱上的吸收峰分别在 289.6 nm (苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁), 369.8 nm (偶氮甲基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁) 和 560.6 nm ($d-d$ 跃迁) 处。按照圆二色光谱的基本原理^[16],理想的情况下,相邻的一对正负 Cotton 效应裂分对应的中心位置应该是 UV-Vis 光谱上的一个吸收峰的位置。我们看到 3 个 UV-Vis 吸收峰在图 4 的 CD 谱上确实裂分为 284 nm (+4.7), 301 nm (-54.1), 360 nm(+4.9), 400 nm(-85.8), 474 nm(+5.1), 580 nm(-4.3) 处的 6 个 Cotton 效应。从表 3 其他数据看出,大部分电子吸收谱

带都确实对应着一对正负 Cotton 效应。

然而,实际上观测到的 CD 光谱有时也会出现单一取向或者并不对称的情况,这是由于电子耦合跃迁后,显示在高低能区域的旋光强度互相交叠,使旋光强度在某一方向上增强,某些方向减弱,甚至消失。从表 3 数据看出,有些跃迁在 CD 上只有负 Cotton 效应,而没有相应的正 Cotton 效应的裂分,这是由于环己环立体结构使得金属配合物发生由平面构型到四面体构型的一个有限扭曲,结果使 Salen 结构中两个苯环不共平面,但近乎平行,使得两个苯环的跃迁偶极矩也互相平行,因而使 Cotton 效应不产生正负裂分,而(R,R)环己二胺决定了整个配体的手征性为负,因此 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生负的 Cotton 效应^[17]。

参 考 文 献

- [1] Nesson J. K., Ivan J. L., Cormac T. D., Adrian M. D., Claudine B., Declan G. G. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 2 107.
- [2] Ho C. M., Lau T. C., Kwong H. L., Wong W. T. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1999**, 2 411.
- [3] Joseph M. R., Jacobsen E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2 687.
- [4] Li L. S., Wu Y. K., Hu Y. J., Xia L. J., Wu L. J., Wu Y. L. *Tetrahedron: Asymm.*, **1998**, *9*, 2 271.

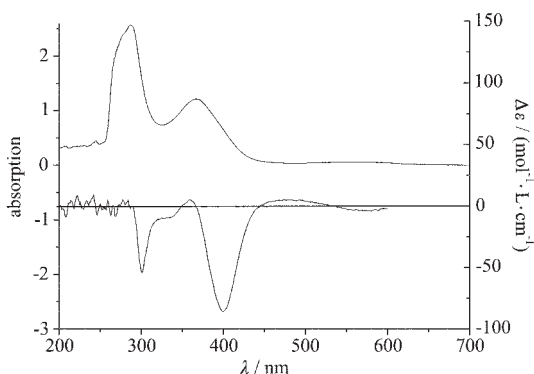


图 4 配合物 **4e** 的电子吸收光谱和圆二色光谱图

Fig.4 CD and UV-Vis spectra of complex **4e**

- [5] Mulliez E., Fontecave M. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **55**, 9 455.
- [6] Konsler R. G., Karl Jörn, Jacobsen E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 10 780.
- [7] Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R., Translation by SHI Yu (时雨) *Purification of Laboratory Chemicals* (实验室化学药品的提纯方法), Beijing: Chemical Industry Press, Second Edition, **1987**, p126, p126.
- [8] Galsbol F., Steenbol P., Sondergaard S. *Acta Chem. Scan.*, **1972**, **26**, 3 605.
- [9] Burdon I. J., Coxon A. C., Stoddart J., Wheatley C. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1977**, 222.
- [10] van Veggle F. C. J. M., Bos M., Harkema S., van de Bovenkamp H., Verboom W., Reedijk J., Reinholdt D. N. *J. Org. Chem.*, **1991**, **56**, 225.
- [11] Brianese N., Casellato U., Tamburini S., Tomasin P., Vigato P. A. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, **293**, 178.
- [12] Larrow J. F., Jacobsen E. N., Gao Yun, Hong Yaping, Nie Xiaoyi, Zepp C. M. *J. Org. Chem.*, **1994**, **59**, 1 939.
- [13] van Veggle F. C. J. M., Bos M., Harkema S., Verboom W., Reinholdt D. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, **28**(6), 746.
- [14] ZHANG Yu-ling (张玉铃), RUAN Wen-Juan (阮文娟), HU Guo-Hang (胡国航), ZHU Zhi-Ang (朱志昂) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(9), 902.
- [15] YOU Tian-Ba (尤田耙) *Modern Study Method of Chiral Compounds* (手性化合物的现代研究方法), Hefei: Chinese Science and Technology University Press, **1993**, p235.
- [16] Bosnich B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, **90**, 627.
- [17] ZHANG Yu-Ling (张玉铃), GAO Feng (高峰), RUAN Wen-Juan (阮文娟), ZHU Zhi-Ang (朱志昂), CHEN Yun-Ti (陈荣梯) *Chinese Journal of Chemistry*, **2001**, **19**, 1 296.

Synthesis and Spectra Properties of Novel Crown Ether Bridged Chiral Dinuclear Salen Complexes

GAO Feng RUAN Wen-Juan* LI Xiao-Li CHEN Jia-Mei ZHU Zhi-Ang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Five novel chiral dinuclear Salen complexes M_2L ($M = Fe^{3+}Cl^-$, $Mn^{3+}Cl^-$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) and Ba^{2+} -crown ether complex $H_4BaL(ClO_4)_2$ were synthesized. The complexes were synthesized by reaction between ligand **3** (H_4L) and corresponding metal salts ($FeCl_3$, $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, $Ba(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$). The chiral two discrete Salen ligand **3** was condensed from 3,3'-[Oxybis(2,1-ethanedioxy)]bis(2-hydroxybenzaldehyde) and (*R,R*)-1,2-diamino-cyclohexane. The structure of complexes is two discrete Salen unit bridged with crown ether from two sides. We found that ligand **3** had three complex cites. The two N_2O_2 cavities can found complexes with *d*-metals (compound **4**), while the O_{10} cavity can found complex with alkali metals and alkaline-earth metals (compound **5**). The compounds were characterized by elemental analyses, 1H NMR, Mass-spectra, FT-IR, UV-Vis and CD spectra. The FT-IR, UV-Vis and CD spectra property of complexes were minutely analyzed.

Keywords: chiral dinuclear salen crown ether bridged synthesis spectra property