

手性双核 Salen 配合物的合成与谱学性质

袁瑞娟 阮文娟* 朱必学 南 晶 朱志昂

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 双核 Salen 配合物 单核 Salen 配合物 谱学性质
分类号: O614.33

分子识别和不对称催化是当今科研两大前沿课题。手性 Salen 配合物以氮原子、氧原子为配位点与生物环境比较接近, 并且配位环境可以改变, 在分子识别领域引起了人们的广泛兴趣^[1-3]。作为不对称催化剂, Salen 配合物以其结构简单、配合物种类多样化、合成路线简单、催化剂易于回收利用等优点, 越来越受到科学家的青睐, 被广泛应用于烯烃环氧化^[4]、酯化^[5]、硫氧化^[6]、不对称 α -氨基酸的合成^[7]等各类反应。但是文献报道的多是单核配合物, 双核和多核的配合物比较少, 本文以 (*R,R*)-环己二胺、水杨醛、4,4'-(1,10-癸氧基)水杨醛(**1a**)或 4,4'-(1,6-己氧基)水杨醛(**1b**)为原料合成了两种未见报道的新型双 Salen 配体 **L₁(2a)**和 **L₂(2b)**, 在此基础上, 又分别合成了铜、镍、锰 6 个双核金属配合物, 并对其谱学性质进行研究, 为以后的识别和催化研究打下了基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇、乙醇、三氯甲烷、丙酮、水杨醛、*L*(+)-酒石酸盐、碳酸钾、正己烷、正庚烷均为分析纯试剂, 1,6-二溴己烷、醋酸铜、醋酸镍、醋酸锰为化学纯试剂, 环己二胺外消旋体、1,10-二溴癸烷从 ACROS ORGANICS 购买。(1*R*,2*R*) 环己二胺酒石酸盐根据文献^[8]合成, 2,4-二羟基苯甲醛根据文献^[9]合成。

元素分析采用 PE-240 元素分析仪, 测定 C、H、N 的含量。红外光谱为 Bio-Rad 135 FT-IR 光谱仪 (400~4 000 cm^{-1}), 采用 KBr 压片法摄谱。Mercury

Vx300 核磁共振仪 (300 MHz), 以 TMS 为内标, CDCl_3 作溶剂。UV-Vis 采用日立 UV-3000 型紫外可见分光光度计 (200~700 nm), CHCl_3 为溶剂。圆二色谱采用 JASCO-715 型光谱仪 (200~700 nm), CHCl_3 为溶剂。

1.2 合 成

1.2.1 4,4'-(1,10-癸氧基)水杨醛(**1a**)和

4,4'-(1,6-己氧基)水杨醛(**1b**)的合成^[10]

以 **1a** 的合成为例。取 2.78 g (20 mmol) 2,4-二羟基苯甲醛, 2.0 g (20 mmol) 碳酸氢钾, 3 g (10 mmol) 1,10-二溴癸烷于圆底烧瓶中, 加入 140 mL 丙酮, 加热回流 140 h。蒸去溶剂后, 固体用水洗 2 遍, 经硅胶柱分离提纯 (二氯甲烷:石油醚=1:2~1:0), 所得产品用乙醇重结晶, 得到白色针状晶体。合成路线见图 1。

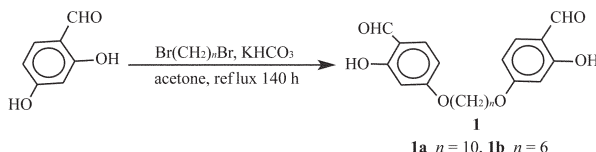


图 1 二醛 **1a** 和 **1b** 的合成

Fig.1 Synthesis of dialdehydes **1a** and **1b**

1.2.2 配体 **L₁(2a)**和 **L₂(2b)**的合成

以配体 **2a** 的合成为例。在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 2.78 g (10 mmol) (1*R*,2*R*) 环己二胺酒石酸盐, 2.83 g (20 mmol) 碳酸钾, 20 mL 蒸馏水, 20 mL 乙醇, 加热回流 5 h, 用三氯甲烷萃取 (5×10 mL), 合并有机层, 用无水硫酸钠干燥。过滤后, 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下, 向上述溶液中缓慢滴加 1.2 g (10 mmol) 水杨醛的三氯甲

收稿日期:2003-09-26。收修改稿日期:2003-12-24。

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

* 通讯联系人。E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

第一作者: 袁瑞娟, 女, 24 岁, 硕士; 研究方向: 手性分子识别与不对称催化。

烷溶液,反应 48 h。然后加入 2 g(5 mmol) **1a**,室温反应 12 h。蒸去溶剂,经硅胶柱纯化(乙醚:石油醚=1:2~2:1),得到黄色片状固体。

1.2.3 配合物的合成

1.2.3.1 铜配合物 **3** 的合成

取相应的配体 1 mmol 溶于 1 mL 三氯甲烷中,加入 4 mmol $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mL 甲醇,室温反应 4 h,有固体生成,过滤后,水洗, CH_2Cl_2 -正己烷重结晶,得到蓝色固体。

1.2.3.2 镍配合物 **4** 的合成

取相应的配体 1 mmol 溶于 1 mL 三氯甲烷中,加入 4 mmol $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 mL 甲醇,加热回流

6 h,过滤后,水洗, CH_2Cl_2 -正己烷重结晶,得到橙色固体。

1.2.3.3 锰配合物 **5** 的合成

取相应的配体 1 mmol 溶于 1 mL 三氯甲烷中,加入 4 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 mL 甲醇,加热回流 4 h,然后加入 4 mmol NaCl,继续回流 4 h,蒸去溶剂,水洗, CH_2Cl_2 -正己烷重结晶,得到棕色固体。

配体及配合物的合成见图 2, 配体和配合物的颜色、产率、元素分析见表 1。

1.2.4 单 Salen 配体 **6** 及其铜配合物 **7** 的合成
参照文献^[10],它们的分子结构见图 3。

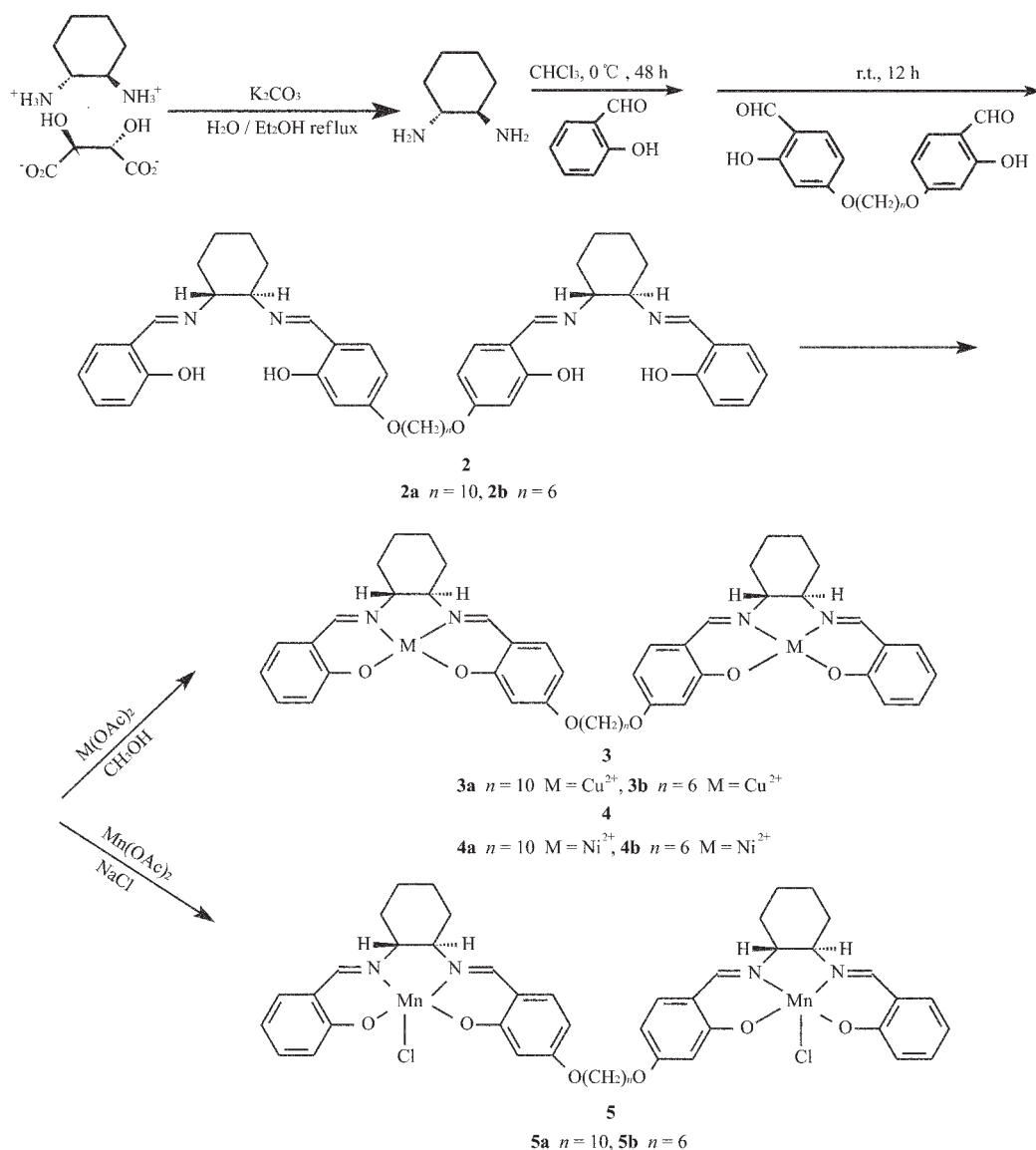


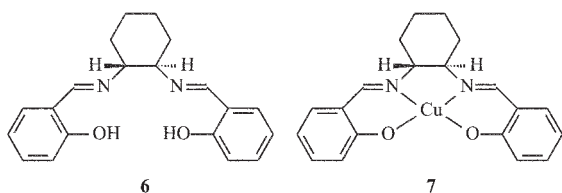
图 2 配体和配合物的合成

Fig.2 Synthesis of ligands and complexes

表 1 配体和配合物的产率、颜色和元素分析

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

compound	molecular formula	yield / %	color	elemental analytical value (calcd.)		
				C / %	H / %	N / %
2a	C ₅₀ H ₆₂ O ₆ N ₄	25	yellow	73.56(73.66)	6.87(7.67)	7.15(6.87)
2b	C ₄₆ H ₅₄ O ₆ N ₄	20	yellow	72.62(72.79)	7.21(7.17)	7.38(7.76)
3a	C ₅₀ H ₅₈ O ₆ N ₄ Cu ₂ ·H ₂ O	85	blue	62.33(62.81)	6.07(6.33)	6.03(5.86)
3b	C ₄₆ H ₅₀ O ₆ N ₄ Cu ₂	80	blue	62.65(62.64)	5.65(5.71)	6.23(6.35)
4a	C ₅₀ H ₅₈ O ₆ N ₄ Ni ₂ ·2H ₂ O	80	orange	62.33(62.27)	6.36(6.47)	6.02(5.81)
4b	C ₄₆ H ₅₀ O ₆ N ₄ Ni ₂	80	orange	63.34(63.30)	5.78(5.70)	6.42(6.08)
5a	C ₅₀ H ₅₈ O ₆ N ₄ Mn ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O	75	brown	58.67(58.43)	6.97(6.08)	6.14(5.45)
5b	C ₄₆ H ₅₀ O ₆ N ₄ Mn ₂ Cl ₂	70	brown	59.05(59.05)	5.18(5.39)	5.82(5.99)

图 3 配体 **6** 和配合物 **7** 的分子结构Fig.3 Molecular structure of ligand **6** and complex **7**

2 结果与讨论

2.1 核磁共振谱

从表 2 可以看出,配体 **2a**、**2b** 与 **6** 相比,有明显不同。主要表现在羟基氢和偶氮甲烷基氢上,**6** 是全对称的,羟基氢和偶氮甲烷基氢均为单峰,而配体 **2a**、**2b** 均是由 2 个不对称的 Salen 单元组成,这种不对称性使得每个 Salen 单元的羟基氢和偶氮甲烷基氢分别处在不同的环境中,所以峰出现在两处。由于桥联氧的作用,使得双 Salen 配体与其连接的苯环

表 2 配体 **2a**、**2b** 和 **6** 化学位移Table 2 ¹H NMR Chemical Shift (ppm) of the Ligands **2a**, **2b** and **6**(Solvent: CDCl₃)

	2a	2b	6
OH	13.80(s, 2H) 13.37(s, 2H)	13.79(s, 2H) 13.35(s, 2H)	13.32(s, 1H)
CH=N	8.25(s, 2H) 8.09 (s, 2H)	8.25(s, 2H) 8.09(s, 2H)	8.25(s, 2H)
Ar-H	7.26~6.77(m,10H) 6.34~6.28(m, 4H)	7.27~6.76(m,10H) 6.34~6.28(m, 4H)	6.75~7.21(m, 8H)
O-CH ₂	3.90(t, 4H)	3.91(t,4H)	
N-CH	3.28~3.26(m, 4H)	3.31~3.26(m, 4H)	3.34(m, 2H)
CH ₂	1.93~1.29(m,32H)	1.93~1.24(m,24H)	1.91~1.41(m, 8H)

上的氢化学位移较单 Salen 配体向高场移动。另外,配体 **2a**、**2b** 相比,除在化学位移 1~2 ppm 范围内饱和烷基氢个数有差别外,核磁谱基本上完全一致,说明桥联链长的长短对氢的化学位移影响不大。3.9 ppm 左右的峰是桥联链与氧相连的亚甲基氢。

2.2 红外光谱

红外光谱采用 KBr 压片,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内摄谱。配体及配合物的部分红外特征吸收峰及其归属见表 3。

配合物与相应的配体相比, $\nu_{C=N}$ 产生了明显的红移,这是由于形成配合物后,C=N 中的氮原子与金属离子配位,C=N 上的电荷通过氮原子被拉向金属离子^[12],使得 C=N 之间的电荷密度减小,键力常数减小, $\nu_{C=N}$ 向低波数移动。此外,受金属离子的影响,苯环上 C=C 骨架伸缩振动也发生了明显的红移(50 cm⁻¹ 左右)。另外,形成金属配合物后,与配体的差别还表现在 M-N 和 M-O 键的形成^[13],不同链长的同种金属配合物相比, ν_{M-N} 和 ν_{M-O} 基本一致。双 Salen 配体与单 Salen 配体相比,主要的红外吸收峰差异很小,这说明组成双 Salen 配体的两个 Salen 单元之间相互作用很小。另外,不同链长的配合物与配体相比, ν_{C-H} 发生了几个波数的移动,其余红外吸收峰基本上一致,这说明链长对配体及配合物的红外吸收影响很小。配体 **2a**、**2b** 在 1 220 cm⁻¹ 和 1 040 cm⁻¹ 附近出现了 ν_{C-O-C} 伸缩和反伸缩振动峰,各种配合物在 1 220 cm⁻¹ 和 1 020 cm⁻¹ 处也出现了 ν_{C-O-C} 伸缩和反伸缩振动峰。

2.3 电子吸收光谱(UV-Vis)和圆二色光谱(CD)

从表 4 中可以看出,配体 **2a** 和 **2b** 的电子吸收光谱峰位置以及 ϵ 值基本上相同,桥联链长的长短

表 3 配体及其配合物的部分红外特征吸收峰
Table 3 Selected Infrared Spectra of Ligands and Complexes (cm⁻¹)

compound	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	Ph ring $\nu_{\text{C=C}}$	CH ₂ $\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$
2a	2 930.0(s)	1 629.4(s)	1 579.0(s)	1 381.4(m)	1 146.6(s)	1 120.7(s)	1 223.6(s)		
	2 852.9(s)			1 340.6(s)			1 038.2(s)		
2b	2 934.6(s)	1 629.3(s)	1 578.4(s)	1 381.0(m)	1 146.9(s)	1 117.3(s)	1 221.6(s)		
	2 856.9(s)			1 339.7(s)			1 040.2(s)		
6	2 932.5(s)	1 630.0(s)	1 580.2(s)	1 377.9(m)	1 150.7(s)	1 117.6(s)			
	2 858.7(s)			1 344.7(s)					
3a	2 928.4(s)	1 625.3(s)	1 526.5(s)	1 389.0(m)	1 147.6(s)	1 119.8(s)	1 218.8(s)	563.0(m)	460.7(m)
	2 853.0(s)	1 604.7(s)		1 349.2(s)			1 024.4(s)	509.9(w)	421.4(w)
3b	2 932.3(s)	1 624.6(s)	1 525.7(s)	1 389.1(m)	1 147.1(s)	1 120.3(s)	1 218.8(s)	561.6(m)	460.8(m)
	2 856.4(s)	1 604.8(s)		1 348.8(s)			1 023.6(s)	509.5(w)	419.6(w)
7	2 935.1(s)	1 632.9(s)	1 540.1(s)	1 389.2(m)	1 149.8(s)	1 125.6(s)	1 219.2(s)	563.0(m)	460.6(w)
	2 855.9(s)	1 603.0(s)		1 342.7(s)			1 021.5(s)	504.8(w)	415.3(m)
4a	2 925.2(s)	1 605.1(s)	1 525.5(s)	1 385.0(m)	1 146.8(s)	1 118.9(s)	1 225.9(s)	567.0(m)	449.4(m)
	2 851.8(s)			1 343.5(s)			1 023.7(s)	528.4(w)	
4b	2 933.0(s)	1 607.9(s)	1 530.0(s)	1 386.5(m)	1 147.6(s)	1 121.0(s)	1 226.7(s)	566.9(m)	452.3(m)
	2 858.0(s)			1 345.4(s)			1 024.5(s)	529.3(w)	
5a	2 930.2(s)	1 601.0(s)	1 529.7(s)	1 384.7(m)	1 149.3(s)	1 123.6(s)	1 225.6(s)	568.5(m)	463.2(w)
	2 855.7(s)			1 345.5(s)			1 021.8(s)	513.7(w)	426.7(w)
5b	2 933.0(s)	1 600.6(s)	1 528.4(s)	1 390.0(m)	1 149.2(s)	1 223.0(s)	1 225.8(s)	567.5(m)	463.3(w)
	2 855.0(s)			1 345.3(s)			1 021.3(s)	513.8(w)	419.0(w)

表 4 配体及配合物紫外吸收光谱和圆二色光谱数据
Table 4 UV-Vis and CD Spectra Data of Ligands and Complexes

compound	UV-Vis	CD
	$\lambda / \text{nm} (10^{-4}\epsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}))$	$\lambda / \text{nm} (\Delta\epsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}))$
2a	240(3.96), 258(4.04), 280(3.39),	254(63.9), 278(-7.4)
	312(3.33), 386(0.29)	291(1.2), 322(-84.8)
2b	241(3.97), 258(4.09), 280(3.16),	256(70.8), 273(-11.2)
	312(3.31), 386(0.30)	285(-2.5), 322(87.2)
6	256(2.45), 318(0.97)	248(20.1), 265(-12.2), 282(-1.4), 325(-16.9)
3a	248(7.73), 278(5.27),	280(-45.1), 349(33.7), 383(-58.1)
	355(3.07), 556(0.067)	474(2.4), 595(-3.4)
3b	246(7.13), 278(4.88)	278(-41.8), 350(32.0), 384(-54.3)
	355(2.85), 558(0.058)	474(2.4), 595(-3.5)
7	240(4.03), 277(2.63),	275(-28.1), 357(12.9), 393(-23.2)
	366(1.07), 564(0.037)	471(1.6), 593(-0.7),
4a	261(9.81), 308(2.88),	306(-18.5), 368(-3.2), 406(-17.0)
	400(1.63), 500(0.047)	472(2.3), 515(-2.9)
4b	263(10.83), 308(3.35)	306(-20.1), 369(-3.4), 406(-18.6)
	400(1.81), 500(0.048)	472(2.7), 515(-0.3)
5a	248(6.52), 300(3.32),	328(-15.5), 365(-5.5), 411(-15.7),
	400(1.07), 482(0.32)	471(-0.6), 501(-2.0)
5b^a	—	—

^aThe spectra of **5b** can not be measured because it un-solution in CHCl₃.

对它们的紫外吸收影响很小,240~280 nm 之间的谱带为苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,311 nm 附近的谱带为偶氮甲基 C=N $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,386 nm 谱带为 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰。双 Salen 与单 Salen 配体相比,电子吸收光谱形状基本上一致,只是双 Salen 配体苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁有 3 个吸收峰,而单 Salen 配体苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁却只有 1 个峰,可能是由于双 Salen 配体每个 Salen 单元的不对称性使苯环所处的环境不同,因而导致电子跃迁比较复杂。与单 Salen 配体相比,由于桥联氧的作用,使 C=N 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁谱带发生蓝移。这说明双 Salen 配体的电子吸收在出峰位置上表现的是单 Salen 配体的性质,这种性质也体现在它们的铜配合物上。

形成配合物以后,苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收谱带都减少,这可能是由于形成配合物后,金属离子与两个苯环形成一个更大的共轭体系,使得不同苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁趋向一致。配合物与配体相比,相应的吸收峰都发生了红移,这是由于金属离子在 O-N-N-O 的平面内以刚性键 N-M-N 相连,限制了平面内电子的重排^[14],使分子中共轭成分增加,从而发生了红移。

对于 Salen 类型的配体和配合物,有偶氮甲基和苯环两个很强的 $\pi-\pi^*$ 跃迁发色团,它们的 CD 谱是由分子轨道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^[15]。另外,环己二胺的构型决定配体及配合物的手征性为负,即负 Cotton 效应出现在低能级,正 Cotton 效应出现在高能级^[15]。

配体 **2a** 和 **2b** 的 CD 谱基本一致。以 **2a** 为例,312 nm 处的电子吸收在 CD 谱上裂分为 322 nm (-84.8) 和 291 nm (1.2) 一对 Cotton 效应峰,258 nm 处的电子吸收裂分为 278 nm (-7.4) 和 254 nm (63.9) 一对 Cotton 效应峰(图 4)。

3a 和 **3b** 的 CD 谱也基本一致。以 **3a** 为例,555 nm 处的弱电子吸收是 $d-d$ 跃迁,在 CD 谱上裂分为 595 nm (3.4) 正和 474 nm (-2.4) 负的 Cotton 效应。355 nm 的电子吸收认为是 $n-\pi^*$ 跃迁导致,在 CD 谱上裂分为:383 nm (-58.1) 和 349 nm (33.7) 一对 Cotton 效应峰。比较双核铜配合物与单核铜配合物 **7** 的电子吸收光谱,峰形很相似,只是双核铜配合物 $n-\pi^*$ 跃迁(355 nm)较单核铜配合物(366 nm)蓝移 11 nm,这是由于桥联氧的吸电子作用所致,相应的在 CD 谱中,双核配合物的 Cotton 裂分也较单核配合物蓝

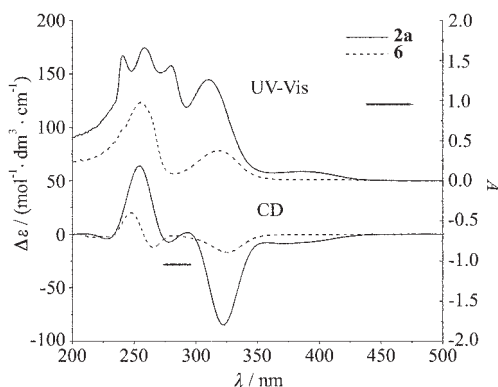


图 4 配体 **2a** 和 **6** 的 UV-Vis 谱和 CD 谱

Fig.4 UV-Vis and CD spectra of ligands **2a** and **6**

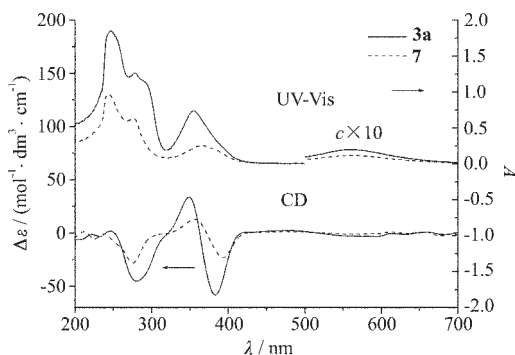


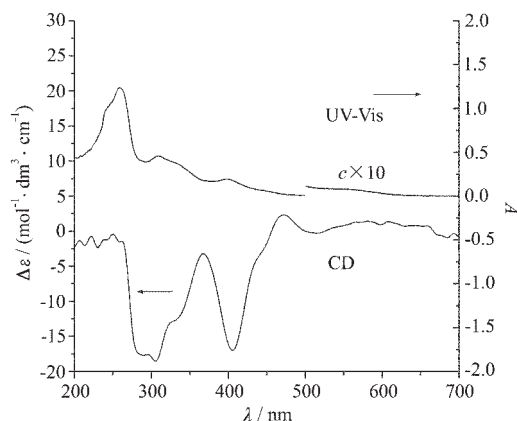
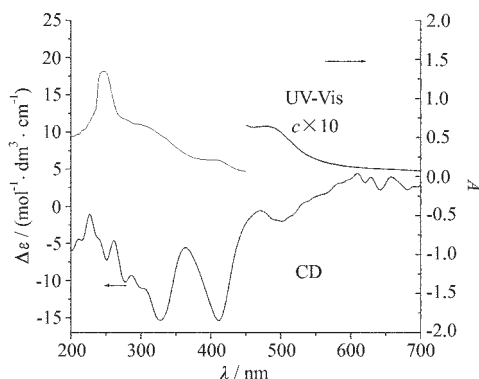
图 5 配合物 **3a** 和 **7** 的 UV-Vis 谱和 CD 谱

Fig.5 UV-Vis and CD spectra of **3a** and **7**

移。比较电子吸收光谱 $\epsilon_{\max}$ 和 Cotton 效应的振幅,有近似 2 倍的关系,这也说明双核配合物的电子吸收在出峰位置上表现的是单核配合物的性质,但峰的强度是 2 个单核配合物的叠加(图 5)。

对于镍配合物 **4a** 和 **4b**,它们的电子吸收和 CD 光谱峰形和强度也基本上相同,以 **4a** 为例,400 nm 处的吸收峰认为是 $n-\pi^*$ 电荷跃迁引起的,在 CD 谱上裂分为 406 nm (-17.0) 和 368 nm (-3.2),另外电子吸收光谱在 500 nm 附近有一肩峰,认为是 $d-d$ 跃迁引起的,在 CD 谱上裂分为 515 nm (-2.9) 和 471 nm (2.3) 的正负 Cotton 效应。CD 谱上在 306 nm 附近有一宽的负 Cotton 效应,认为是 261 nm、308 nm 及 320 nm 附近肩峰裂分产生(图 6)。

对于锰配合物 **5a** 和 **5b**,它们的 CD 谱基本一致。以 **5a** 为例,482 nm 附近的吸收认为是 $d-d$ 跃迁引起的,在 CD 谱上裂分为 501 nm (-2.0) 和 471 nm (-0.6) 一对 Cotton 效应。400 nm 附近的电子吸收峰是 $n-\pi^*$ 荷移跃迁引起的,在 CD 谱上裂分为 411 nm

图6 配合物 **4a** 的 UV-Vis 谱和 CD 谱Fig.6 UV-Vis and CD spectra of **4a**图7 配合物 **5a** 的 UV-Vis 谱和 CD 谱Fig.7 UV-Vis and CD spectra of **5a**

(-15.7)和 365 nm(-5.5)一对 Cotton 效应。247.6 nm 的电子吸收峰和 300 nm 附近的峰是 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,在 CD 谱上表现为 328 nm(-15.5)负的 Cotton 效应(图 7)。

参 考 文 献

[1] Mizuno T., Takeuchi M., Shinkai S. *Tetrahedron*, **1999**,**55**, 9455.

- [2] Mizuno T., Yamamoto M., Takeuchi M., Shinkai S. *Tetrahedron*, **2000**,**56**,6193.
- [3] Mulliez E., Fontecave M. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**,**185**~**186**,76.
- [4] (a)Nessan J. K., Ivan J. L., Cormac T. D., Adrian M. D., Claudine B., Declan G. G. *Tetrahedron Letters*, **2002**,**43**, 2107.
(b)Rukhsana I. K., Noor-ul H. K., Sayed H. R., Abdi S. T. et al. *Tetrahedron Letters*, **2002**,**43**,2665.
- [5] Boyapati M. C., Manne P. L., Kantam B. et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**,**168**,69.
- [6] Bunnai S., Tsutomu K. *Tetrahedron Letters*, **2001**,**42**,8333.
- [7] Yuri N. B., Michael N., Tatiana D. C., Nikolai S. I., Victor I. M. *Tetrahedron*, **2001**,**57**,2491.
- [8] Larrow J. F., Jacobsen E. N. *J. Org. Chem.*, **1994**,**67**,303.
- [9] SONG Hong-Rui(宋宏锐) *Huaxue Shiji*(Chemical Reagents), **1994**,**16**(4),252.
- [10]Cerrada L., Pinol M., Serrano L. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer. Chem.*, **1996**,**34**,2603.
- [11]ZHANG Yu-Ling(张玉玲), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LI Ying(李 瑛), NAN Jing(南 晶), ZHU Zhi-Ang(朱志昂) *Huaxue Xuebao*(Acta Chim. Sinica), **2003**,**61**(2),186.
- [12]JIN Dou-Man(金斗满), ZHU Wen-Xiang(朱文祥) *Study Method of Coordination Chemistry*(配位化学研究方法), Beijing: Science Press, **1996**,p126.
- [13]ZHANG Yu-Ling(张玉玲), RUAN Wen-Juan(阮文娟), HU Guo-Hang(胡国航), ZHU Zhi-Ang(朱志昂) *Wuji Huaxue Xuebao*(Journal of Inorganic Chemistry), **2002**,**18**(9),902.
- [14]Downing R. S., Urbach F. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**,**91**, 5977.
- [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 Tecnology University Press, **1993**,p235.

Synthesis and Spectra Properties of Chiral Dinuclear Salen Complexes

YUAN Rui-Juan RUAN Wen-Juan* ZHU Bi-Xue NAN Jing ZHU Zhi-Ang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Six novel chiral dinuclear Salen complexes $[\text{Cu}_2\text{L}_1\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3a**), Cu_2L_2 (**3b**), $\text{Ni}_2\text{L}_1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4a**), Ni_2L_2 (**4b**), $\text{Mn}_2\text{Cl}_2\text{L}_1\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**5a**), $\text{Mn}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (**5b**)] have been synthesized (L_1 and L_2 are chiral dimeric Salen ligands with different chain length which were synthesized from (*R,R*)-diaminocyclohexane, salicylaldehyde, 4,4'-(1,10-decanoxy)salicylaldehyde, 4,4'-(1,6-hexyloxy)salicylaldehyde). These compounds were characterized by elemental analysis, ^1H NMR, FT-IR, UV-Vis and CD spectra. The FT-IR, UV-Vis and CD spectra were discussed and compared with those of monomeric ligand and complex in detail. It was found that the spectra properties of compounds of different chain length were almost alike, and the properties of dimeric and monomeric compound were similar too. Furthermore Cotton effect and Cotton split of CD spectra of these chiral compounds were explained by the exciton interaction theory. It seemed that the direction of Cotton split depend on the configuration of diaminohexane. (*R,R*)-diaminohexane determine the chirality of Salen compounds as negative, and the positive and negative component of Cotton split lie at higher and lower energy respectively.

Keywords: **dinuclear Salen complex** **mononuclear Salen complex** **spectra property**