

Salen型配合物的合成与应用：研究进展与展望

李金国*, 高露露

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2024年3月7日; 录用日期: 2024年6月19日; 发布日期: 2024年6月29日

摘要

Salen型配合物作为一种重要的金属有机配合物, 在过去的几十年里得到了广泛的研究和应用。由于其独特的结构和化学性质, Salen型配合物在许多领域都展现出显著的应用潜力, 尤其是在化学传感、发光和染料降解等方面, Salen型配合物已经取得了重要的研究进展。随着Salen型配合物研究的深入其应用领域将不断拓展, 为环境保护、疾病治疗以及可持续发展等领域提供更多的选择。因此, 对Salen型配合物的合成方法、结构与性能关系以及应用技术进行系统研究具有重要的理论和实践意义。

关键词

Salen型配合物, 合成, 应用, 研究进展

Synthesis and Application of Salen-Type Complexes: Research Progress and Prospects

Jinguo Li*, Lulu Gao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Mar. 7th, 2024; accepted: Jun. 19th, 2024; published: Jun. 29th, 2024

Abstract

Salen-type complexes, as a significant class of metal-organic complexes, have received extensive research and application over the past few decades. Due to their unique structures and chemical properties, Salen-type complexes have demonstrated considerable potential in numerous fields, particularly in chemical sensing, drug delivery, and dye degradation, where they have achieved significant research progress. With the deepening research on Salen-type complexes, their appli-

*通讯作者。

cation areas will continue to expand, providing more options for environmental protection, disease treatment, and sustainable development. Therefore, systematic research on the synthesis methods, the relationship between structure and properties, and application technologies of Salen-type complexes is of significant theoretical and practical importance.

Keywords

Salen-Type Complexes, Synthesis, Applications, Research Progress

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Salen 型配合物是一种重要的金属有机配合物, 其研究始于 20 世纪 60 年代, 至今已经取得了许多重要的进展。Salen 型配合物由 Salen 配体与过渡金属离子组成, 具有独特的结构和化学性质, 使其在许多领域都展现出显著的应用潜力。在化学传感方面, Salen 型配合物在检测金属离子[1]、生物分子[2]等方面具有高度的选择性和灵敏性, 为环境监测、生物医学研究等领域提供了更多的传感工具。在抗菌方面[3][4], 由于 Salen 型配合物的独特结构和化学性质, 使其能够与细菌的细胞膜相互作用, 从而破坏细菌的细胞壁和膜结构, 导致细菌死亡。在降解染料方面[5], Salen 型配合物在染料降解和废水处理方面具有广泛的应用潜力, 为环境保护和可持续发展提供了更多的选择。

随着 Salen 型配合物研究的深入, 其应用领域将不断拓展。可以进一步研究 Salen 型配合物的结构和性能关系, 以设计出具有更高选择性和灵敏性的化学传感器; 可以探索 Salen 型配合物在抗菌的应用, 以实现更有效的控制; 可以研究 Salen 型配合物在更广泛的环境污染治理方面的应用, 以实现更高效的保护。总之, Salen 型配合物在未来仍具有广泛的研究价值和应用潜力。

2. Salen 型配合物的结构

Salen 型配合物是一类由 Salen 配体与过渡金属离子形成的配合物。Salen 配体通常由一分子二胺和两个分子的醛, 通过脱水缩合而得, 具有两个亚胺氮原子、两个来自于醛的其它取代基以及两个轴向配位点。Salen 型配合物的结构特点是配位点经常位于同一平面内, 这使得过渡金属与配体首先成平面配位, 留下轴向的两个配位点与辅助配体配位。一般情况, Salen 型配体以及 Salen 型配体衍生物主要以四配位形式与过渡金属离子或典型金属离子配位。例如, Salen 型配体与镍(II) [6][7]、铜(II) [8]、钴(II) [9]等配位形成四核配合物, 而与锌(II) [10]、铁(III) [11]、锰(III) [12]、铬(III) [13]、钛(IV) [14]等配位且阴离子存在下合成五配位、六配位、八配位的配合物。

3. Salen 型配体及配合物的合成

将 2-羟基-6-异丙基-3-甲基苯甲醛(0.356 g, 2 mmol)和 1-2-二胺乙烷(0.060 g, 1 mmol)与甲醇(30 ml)在 70°下回流 2 小时合成 H_2L_1 。将 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.322g, 1.31 mmol)溶解在 25 ml 甲醇溶液加入 1.5 g H_2L_1 进行搅拌, 反应 6~8 小时; 然后过滤出沉淀物, 用甲醇洗涤并在真空下干燥, 得到锰的配合物。用 $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 用同样的方法得到钴、镍和铜配合物。配体和配合物的合成方法如图 1 所示[15]。

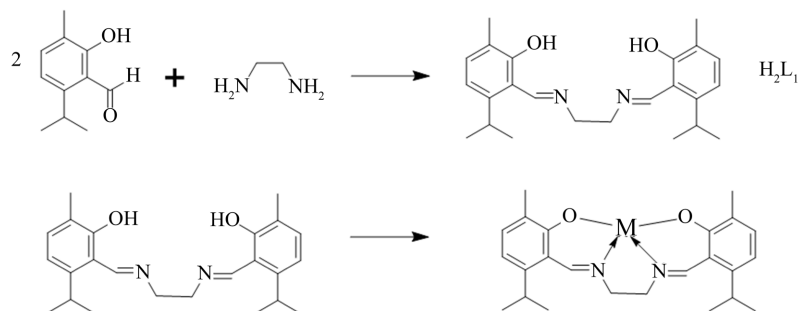


Figure 1. Synthesis of H_2L_1 and its metal complexes $M = Mn, Co, Ni, Cu$
图 1. H_2L_1 及其金属配合物的合成 $M = Mn, Co, Ni, Cu$

将 1,2-二胺环己烷(0.114 g, 1 mmol)和 4-(二乙基氨基)-2-羟基苯甲醛(0.386 g, 1 mmol)溶于甲醇(25 ml), 在 75° 下回流 4 小时合成 H_2L_2 。将配体 H_2L_2 与 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 和 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, 溶解在甲醇中, 搅拌 2~4 小时得到沉淀物, 用冷的甲醇洗涤并在真空下干燥得到相应的铜和镍的配合物, 配体和配合物的合成如图 2 所示[15]。

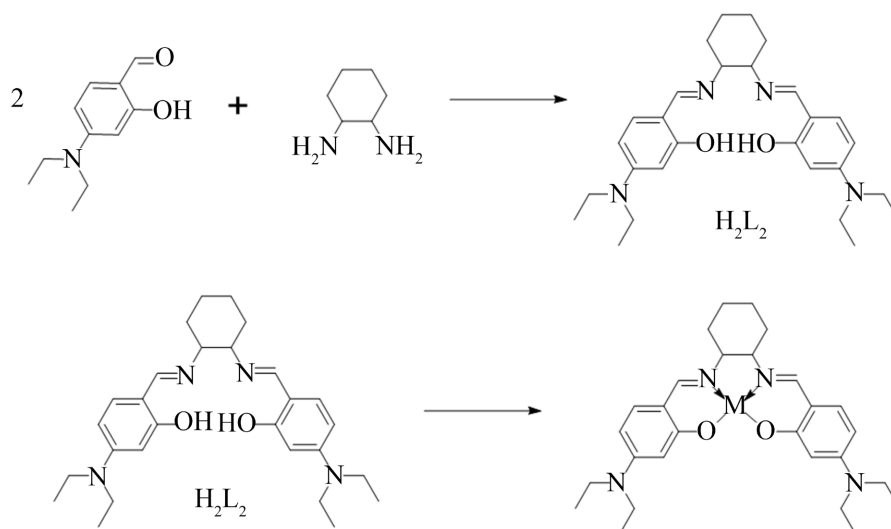


Figure 2. Synthesis of H_2L_2 ligand and its Cu, Ni metal complexes
图 2. H_2L_2 配体及其 Cu, Ni 金属配合物的合成

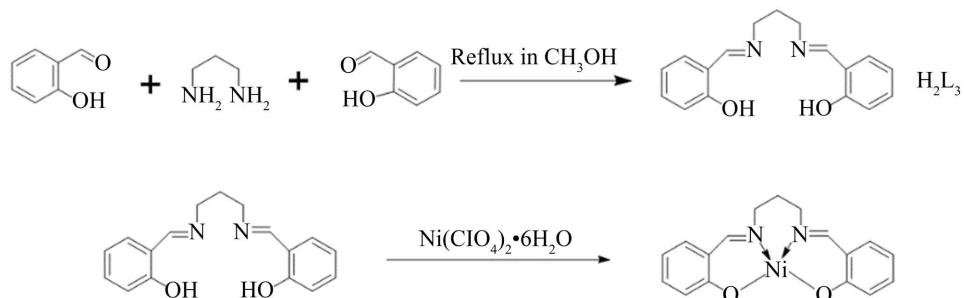


Figure 3. Synthesis of H_2L_3 ligand and synthesis of Ni metal complexes
图 3. H_2L_3 配体的合成及其 Ni 金属配合物的合成

将 1,2-二胺苯(0.108 g, 1 mmol)和 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛(0.304 g, 2 mmol)溶于甲醇(30 ml), 在 65° 下

回流 8 小时合成配体 H_2L_3 。将配体 H_2L_3 与 $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 共同溶解在甲醇中并在常温搅拌 6 小时左右得到沉淀物, 用冷的甲醇洗涤沉淀物并在真空下干燥得到镍的配合物, 配体和配合物的合成如图 3 所示 [16]。

将 1,3-二胺丙烷(0.074 g, 1 mmol)和 2-羟基苯甲醛(0.244 g, 2 mmol)溶于甲醇(30 ml), 在 75° 下回流 4 小时合成配体 H_2L_4 。将 $Ce(OAc)_3 \cdot 5H_2O$ (77.8 mg, 0.20 mmol)溶液甲醇(10 mL)加入 H_2L_4 (112.8 mg, 0.40 mmol)溶液中二氯甲烷(10 mL), 并让混合溶液在室温下搅拌 12 小时。在此期间, 反应混合物的颜色由橙红色变为棕黑色。通过二乙醚在室温下缓慢扩散到滤液中, 在大约 3 天内得到了 1 的黑色晶体。用同样的方法, 在搅拌 2 小时之后, 向该溶液中, 加入 NH_4PF_6 (65.2 mg, 0.40 mmol), 并在室温下搅拌 12 小时。大约 3 天内得到配合物 3。用上述配合物 1 合成的方法可以得到配合物 2, 配体 H_2L_4 和配合物的合成如图 4 所示 [17]。

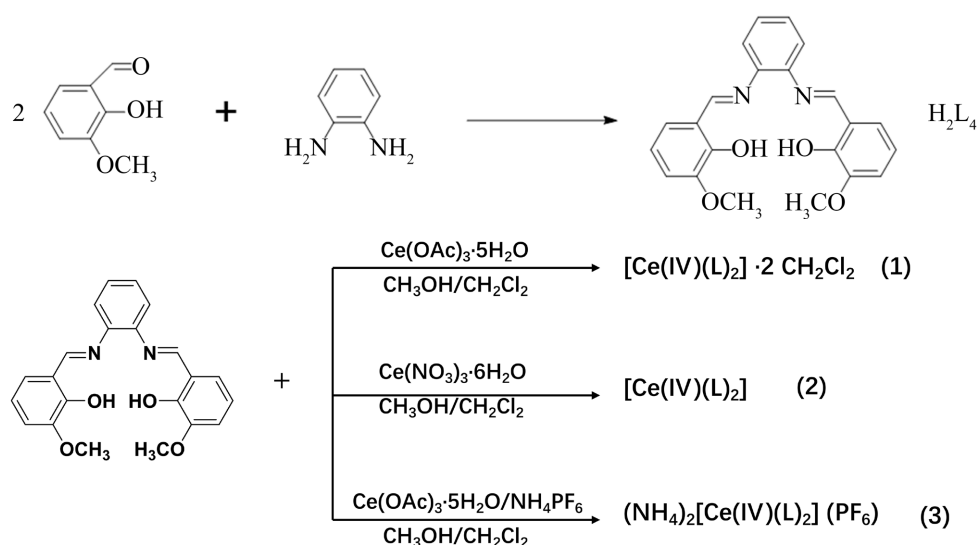


Figure 4. Synthesis of H_2L_4 ligand and cerium metal complex
图 4. H_2L_4 配体及铈金属配合物的合成

Salen 型配合物的合成通常包括以下几个步骤:

1) 制备 Salen 配体:

Salen 型配体的合成方法大体一致, 因为都是将二胺和醛溶解在甲醇或者乙醇溶液中, 按照摩尔比为 1:2 的量反应, 温度区间设置与席夫碱反应温度一致, 用油浴锅回流 6~8 小时, 温度恢复到室温。过滤出粗产物, 用冷的甲醇或者乙醇洗涤粗产物, 洗涤 3~4 次。在真空干燥箱内烘干, 得到纯的 Salen 型配体。

2) 金属离子与 Salen 配体的反应:

将合成的 Salen 配体与金属盐(如钴、铜、锌、镉等的盐)反应, 形成相应的 Salen 型配合物。

反应条件可以根据金属离子的性质和所需的配合物结构进行调整, 例如 pH、温度、反应时间等。

3) 分离和纯化:

反应完成后, 通过过滤、洗涤和干燥等步骤分离得到 Salen 型配合物。纯化过程可能包括重结晶、色谱分离等方法, 以确保得到高纯度的配合物。

4) 结构表征:

使用各种光谱学方法和化学分析技术(如核磁共振(NMR)、质谱(MS)、红外光谱(IR)、X 射线晶体学等)对合成的 Salen 型配合物进行结构表征。通过结构表征, 确认配合物的组成、配位方式和立体结构。

需要注意的是, Salen 型配合物的合成方法可能因金属离子和所需配合物性质的不同而有所差异。研究者可以根据具体需求和目标, 选择合适的合成方法和条件。

4. Salen 型配合物的性质及应用

4.1. 抗菌活性

Bouchra Es-Sounni 及其同事[18]的研究表明, 他们合成的 Salen 型配合物具有显著的抗菌活性(见图 5 所示), 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有良好的抑制效果。他们在浓度为 20 mg/mL 时, 对配体 H_2L 及其金属配合物(ZnL 、 CuL 、 $FeLCl_2$ 、 $CoLCl_2$ 和 NiL)进行了抑菌活性试验。从中可以看出, CoL 和 ZnL 配合物对金黄色葡萄球菌的抑制效果最为显著, 抑制区分别为 10 ± 0.3 和 12 ± 0.3 mm。相比之下, CuL 和 $FeLCl_2$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用较弱, 抑制区分别为 8 ± 0.2 和 9 ± 0.1 mm。而游离配体 H_2L 和 NiL 配合物对这两种细菌均没有显示出抑制效果。

此外, 其他研究也探讨了 Salen 型配体及其金属配合物的抗菌活性。例如, Mohamed 等[19]研究了 Salen 型配体 $Co(salen)Cl_2$ 对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抗菌活性, 发现其对多种细菌具有显著的抑制作用。类似地, Elouard 等[20]合成了 Salen 型配体 $Ni(salen)Cl_2$, 并研究了其对细菌和真菌的抑制效果, 结果显示对细菌有一定的抑制作用。这些研究结果均支持了 Salen 型配合物在抗菌领域的潜在应用。综上所述, Salen 型配体及其金属配合物具有一定的抗菌活性[21], 对不同类型的细菌表现出不同的抑制效果。未来的研究可以进一步探索这些配合物的抗菌机制, 以及如何优化其结构以提高抗菌活性。

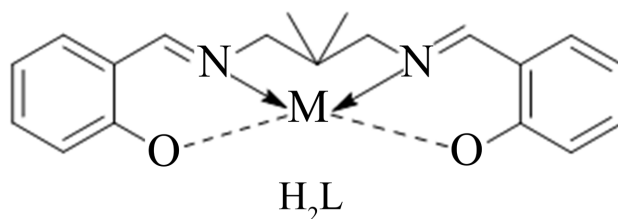


Figure 5. H_2L type complex $M = Zn, Cu, Fe, Co, Ni$
图 5. H_2L 型配合物 $M = Zn, Cu, Fe, Co, Ni$

4.2. 传感应用

Eunice Y.-L. Hui 等人[22]提出检测水中焦磷酸盐(PPi)的方法, 该方法基于金属-salen 配合物的分解。他们系统地研究了这种新型的 PPi 响应荧光探针的结构优化。筛选 8 种不同的邻胺二胺结合 8-甲酰基-7-羟基香豆素, 合成了一组新颖的香豆素[23]-salen $Fe(III)$ 配合物, 图 6 所示。研究发现, 以乙二醇和 1,2-丙二胺为骨架的香豆素-salen $Fe(III)$ 配合物具有出色的 ppi 传感性能(检测限分别为 3.15×10^{-6} M 和 2.81×10^{-6} M)。

对比分析其他相关研究, 可以提供更多的背景信息和对这一研究成果的深入理解。例如, 其他研究可能集中在不同的金属-Salen 配合物对于 PPi 的识别和传感性能上。Kumar 等[24]报道了基于 Salen 型配体的金属配合物在检测生物分子如 DNA、蛋白质和磷酸盐方面的应用。他们的研究表明, 这些配合物具有良好的选择性和灵敏度。

此外, Wang 等[3]研究了 Salen 型配体及其金属配合物在环境监测中的应用, 特别是在检测水中的污染物方面。他们的研究发现, Salen 型配体及其金属配合物可以作为一种有效的传感器, 用于检测水中的重金属离子和有机污染物。

这些研究结果表明, Salen 型配体及其金属配合物在传感领域具有广泛的应用潜力。未来的研究可以

进一步探索这些配合物在其他生物分子检测和环境监测方面的应用, 并优化其结构和性能, 以提高检测灵敏度和选择性。

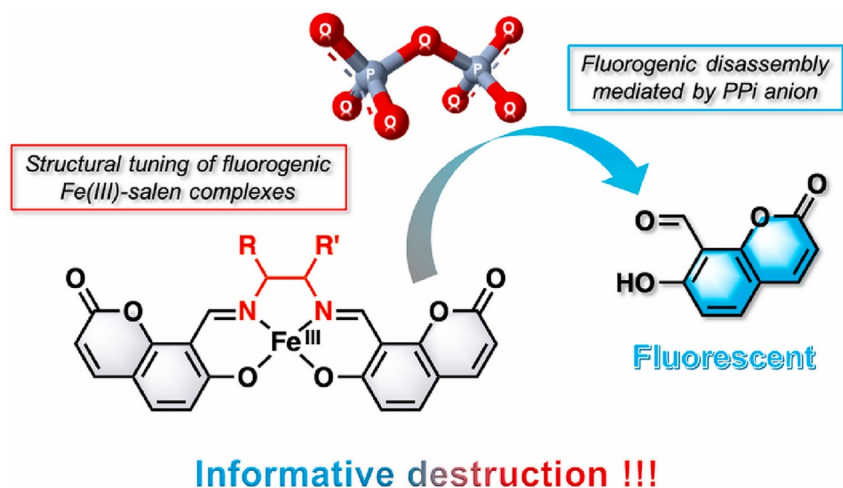


Figure 6. Complex structure and reaction principle
图 6. 配合物结构及反应原理

4.3. 发光性能

Seon Hee Lee 等人[25]合成了 Salen 型铟配合物并通过核磁共振光谱和元素分析对其进行了表征。单晶 X 射线分析证实了配合物的固态结构, 在铟的中心呈现方形金字塔几何形状。配合物 1~7 的紫外/可见吸收光谱表现出明显的分子内电荷转移(ICT)跃迁[26] [27], 这种跃迁依赖于各种取代基的引入, 如图 7 所示。因此, 这些配合物的发射光谱几乎覆盖了整个可见区域($\lambda_{em} = 455\sim 622\text{ nm}$),

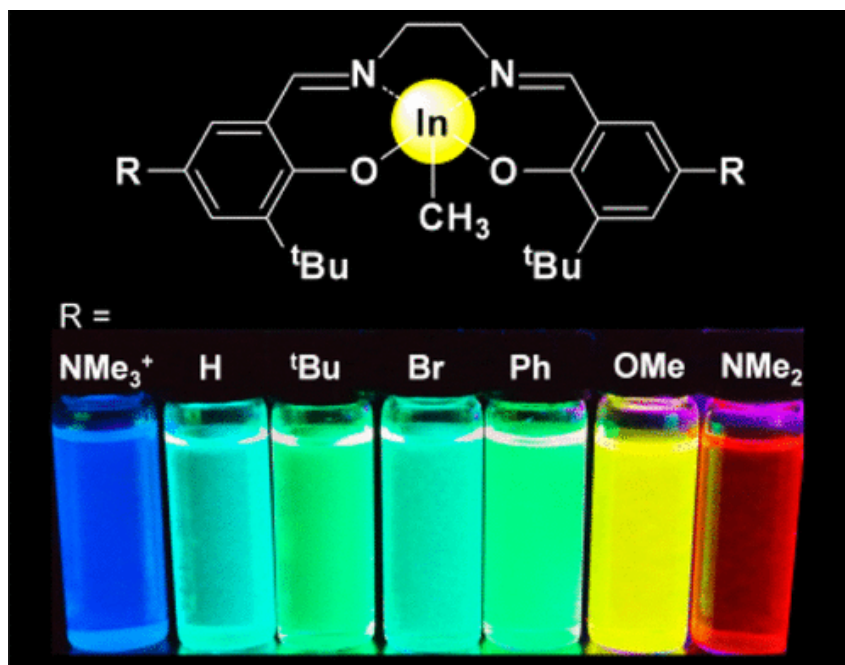


Figure 7. Indium complex and luminescent color
图 7. 铟配合物及发光颜色

4.4. 降解染料

Shuyu Li 等[28]人合成了一系列由 Salen 配体和铜的配合物, 并将其包封在沸石的超笼中。这些配合物通过各种光谱化学和物理化学技术与 DFT 计算进行了很好的研究。以游离配合物和包封配合物为催化剂, 以 H_2O_2 为氧化剂, 降解亚甲基蓝[29] [30] [31]。配位点 N_2O_2 与 N_4 的交替使催化活性增强, 这是由于游离配合物的分子平面度增加和氧化态降低所致。此外, 由于电子效应和沸石的空间约束, 包封的配合物表现出几何、光学和催化性能[32] [33] [34]的改变。与所研究的其它包封催化剂相比[35] [36] [37] [38] [39], 该包封配合物在中性条件下对有机染料的降解具有较高的催化效率, 并具有良好的抗自由基清除剂性能。包封的 CuL2-Y 和 CuL3-Y 配合物与 N_4 位点配位(图 8 所示), 与溶液中的游离配合物相比, 具有更强的催化活性和可回收性, 这对多相催化剂的设计具有重要意义。

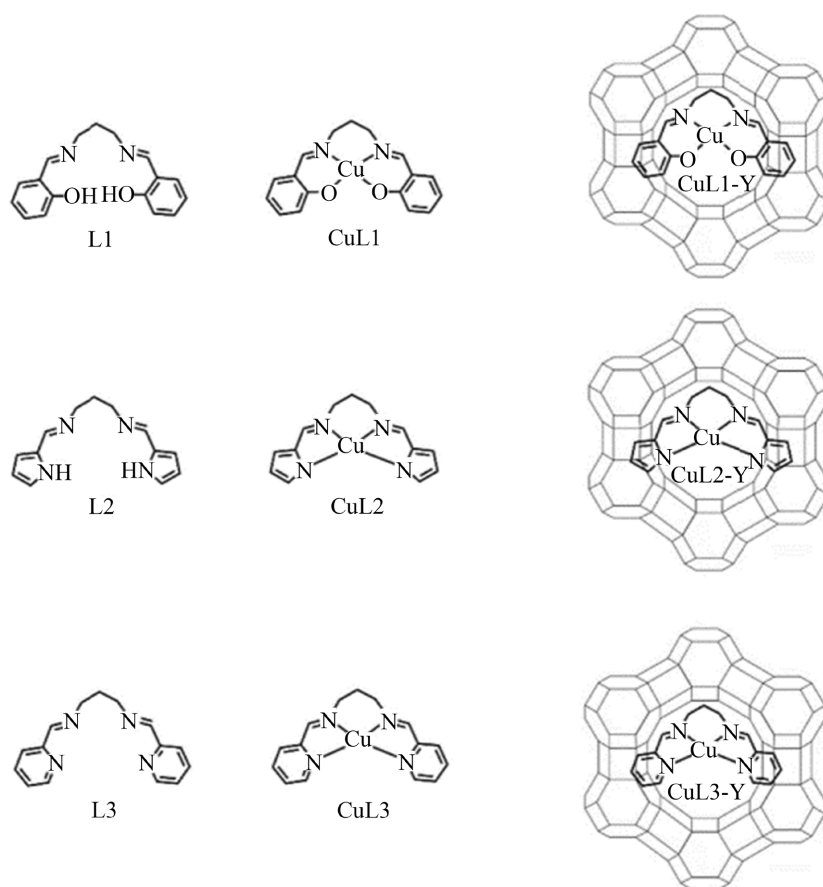


Figure 8. Encapsulated CuL1-Y , CuL2-Y , and CuL3-Y complexes

图 8. 包封的 CuL1-Y 、 CuL2-Y 和 CuL3-Y 配合物

5. 结论与未来

本文介绍了 Salen 型配体及 Salen 型配合物的合成并对 Salen 型配合物的应用进行了总结概括。Salen 型配合物作为一种重要的金属有机配合物, 在其独特的结构和化学性质使得 Salen 型配合物在许多领域都展现出显著的应用潜力。尤其是在抗菌活性、化学传感、发光和染料降解等方面, Salen 型配合物已经取得了重要的研究进展。

未来研究可以关注以下几个方面:

- 1) 合成方法的创新: 开发新的合成方法以实现 Salen 型配合物的可控合成, 提高其产率和纯度。
 - 2) 结构与性能关系的研究: 深入研究 Salen 型配合物的结构特征与其在各个领域的应用性能之间的关系, 为设计新型 Salen 型配合物提供理论指导。
 - 3) 应用技术的拓展: 探索 Salen 型配合物在化学传感、药物传递、染料降解等领域的潜在应用, 为实际问题提供有效的解决方案。
 - 4) 环境友好型 Salen 型配合物的研发: 关注环保问题, 研究开发环境友好型 Salen 型配合物, 以减少对环境的不利影响。
 - 5) 生物活性 Salen 型配合物的设计: 研究设计具有生物活性的 Salen 型配合物, 如抗肿瘤、抗菌、抗病毒等方面的应用。
- 总之, Salen 型配合物在当前和未来的研究和应用中将继续保持重要地位, 为解决实际问题提供更多的可能性。

参考文献

- [1] Sharma, S.K., Kaur, N., Singh, J., *et al.* (2016) Salen Decorated Nanostructured ZnO Chemosensor for the Detection of Mercuric Ions (Hg^{2+}). *Sensors and Actuators B: Chemical*, **232**, 712-721. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.017>
- [2] Puglisi, R., Pappalardo, A., Gulino, A., *et al.* (2018) Supramolecular Recognition of a CWA Simulant by Metal-Salen Complexes: The First Multi-Topic Approach. *Chemical Communications*, **54**, 11156-11159. <https://doi.org/10.1039/C8CC06425C>
- [3] Ali, S., Ara, T., Danish, M., *et al.* (2020) Tin(IV) Complexes with Salen Type Schiff Base: Synthesis, Spectroscopic Characterization, Crystal Structure, Antibacterial Screening and Cytotoxicity. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **45**, 889-898. <https://doi.org/10.1134/S1070328419120017>
- [4] Ali, S.H., Al-Redha, H.M.A., Sachit, B.A., *et al.* (2020) Synthesis, Characterization, Theoretical Studies, and Antimicrobial/Antitumor Potencies of Salen and Salen/Imidazole Complexes of Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II), Al (III) and La (III). *Applied Organometallic Chemistry*, **34**, e5912.
- [5] Shi, R., Zhang, Z. and Luo, F. (2020) N-Doped Graphene-Based CuO/WO₃/Cu Composite Material with Performances of Catalytic Decomposition 4-Nitrophenol and Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, **121**, Article ID: 108246. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108246>
- [6] Jone Kirubavathy, S., Velmurugan, R., Tamilarasan, B., *et al.* (2016) Synthesis, Characterization, Single-Crystal XRD, and Biological Evaluation of Nickel(II) Salen Sulfadiazine Complex. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **46**, 1751-1758. <https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137038>
- [7] Tomczyk, D., Bukowski, W., Bester, K., *et al.* (2017) The Mechanism of Electropolymerization of Nickel(II) Salen Type Complexes. *New Journal of Chemistry*, **41**, 2112-2123. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03635J>
- [8] McKee, M.L. (2022) Exploring the Reaction Mechanism of C-H Oxidation by Copper-Salen Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, **30**, 4969-4980. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c03344>
- [9] Wan, S., Li, M., Zhang, Z., *et al.* (2020) Reversible Light-Driven Magnetic Switching of Salen Cobalt Complex. *Science China Chemistry*, **63**, 1191-1197. <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9786-8>
- [10] Consiglio, G., Oliveri, I.P., Failla, S., *et al.* (2019) On the Aggregation and Sensing Properties of Zinc(II) Schiff-Base Complexes of Salen-Type Ligands. *Molecules*, **24**, Article 2514. <https://doi.org/10.3390/molecules24132514>
- [11] Liang, Y., Duan, R.L., Hu, C.Y., *et al.* (2017) Salen-Iron Complexes: Synthesis, Characterization and Their Reactivity with Lactide. *Chinese Journal of Polymer Science*, **36**, 185-189. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2068-0>
- [12] Moncol, J. and Izakovič, M. (2017) Structurally Diverse and Phase Transitions of Manganese(III) Salen Complexes. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **73**, 1240-1240. <https://doi.org/10.1107/S2053273317083346>
- [13] Nagasawa, S., Fujiki, S., Sasano, Y., *et al.* (2021) Chromium-Salen Complex/Nitroxyl Radical Cooperative Catalysis: A Combination for Aerobic Intramolecular Dearomative Coupling of Phenols. *The Journal of Organic Chemistry*, **86**, 6952-6968. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.12924005.v1>
- [14] Duan, R., Qu, Z., Pang, X., *et al.* (2017) Ring-Opening Polymerization of Lactide Catalyzed by Bimetallic Salen-Type Titanium Complexes. *Chinese Journal of Chemistry*, **35**, 640-644. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600580>
- [15] Bendre, R.S., Tadavi, S.K. and Patil, M.M. (2018) Synthesis, Crystal Structures and Biological Activities of Transition

- Metal Complexes of a Salen-Type Ligand. *Transition Metal Chemistry*, **43**, 83-89. <https://doi.org/10.1007/s11243-017-0196-y>
- [16] Das, L.K., Bhunia, P., Gomila, R.M., *et al.* (2023) Influence of Non-Covalent Interactions on the Coordination Geometry of Ni(II) in Ni(II)-M(II) Complexes (M = Zn and Hg) with a Salen-Type N₂O₂ Schiff Base Ligand and Thiocyanate Ion as the Coligand. *CrystEngComm*, **25**, 1393-1402. <https://doi.org/10.1039/D2CE01632J>
- [17] Chen, C., Chen, H., Yan, P., *et al.* (2013) Structure and Electrochemistry of Salen Type Cerium (IV) Complexes Tuned by Multifunctional Counterions. *Inorganica Chimica Acta*, **405**, 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.05.014>
- [18] Es-Sounni, B., *et al.* (2022) Synthesis, Characterization, Antioxidant and Antibacterial Activities of Six Metal Complexes Based Tetradentate Salen Type Bis-Schiff Base. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **13**, Article 333. <https://doi.org/10.33263/BRIAC134.333>
- [19] Es-Sounni, B., *et al.* (2012) Synthesis and Antibacterial Activity of Some Schiff Bases and Their Metal Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, **65**, 141-150.
- [20] Mohamed, N.B., *et al.* (2010) Antibacterial Activity of Some Schiff Bases and Their Metal(II) Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, **63**, 113-122.
- [21] Elouard, T., *et al.* (2011) Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Schiff Bases and Their Nickel(II) Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, **64**, 107-116.
- [22] Hui, E.Y.L., *et al.* (2016) Structural Optimization of Coumarin-Based Salen Fe(III) Complexes for the Detection of Pyrophosphate. *Analyst*, **141**, 5366-5375.
- [23] Kumar, S., *et al.* (2017) Salen Type Schiff Bases and Their Metal Complexes: Application in the Detection of Biological Macromolecules. *Journal of Inorganic Organometallic Chemistry*, **17**, 107-117.
- [24] Wang, Y., *et al.* (2015) Salen Type Ligands and Their Metal Complexes for Environmental Monitoring: A Review. *Journal of Environmental Monitoring*, **17**, 343-356.
- [25] Baecker, D., Sesli, Ö., Knabl, L., *et al.* (2020) Investigating the Antibacterial Activity of Salen/Salophene Metal Complexes: Induction of Ferroptosis as Part of the Mode of Action. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **209**, Article ID: 112907. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112907>
- [26] Pires, A. S., Batista, J., Murtinho, D., *et al.* (2020) Synthesis, Characterization and Evaluation of the Antibacterial and Antitumor Activity of Halogenated Salen Copper (II) Complexes Derived from Camphoric Acid. *Applied Organometallic Chemistry*, **34**, e5569. <https://doi.org/10.1002/aoc.5569>
- [27] Hui, E.Y.L., Tay, D.W.P., Richard, J.A., *et al.* (2022) Structural Investigation of Fe(III)-Salen Complexes as “Turn-On” Fluorogenic Probes for Selective Detection of Pyrophosphate Ions. *Dyes and Pigments*, **207**, Article ID: 110708. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110708>
- [28] Li, S., Liu, M., Liu, Q., *et al.* (2022) Zeolite Encapsulated Cu(II)-Salen Complexes for the Catalytic Degradation of Dyes in a Neutral Condition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **648**, Article ID: 129153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129153>
- [29] Al-Zaban, M.I., Mahmoud, M.A. and AlHarbi, M.A. (2021) Catalytic Degradation of Methylene Blue Using Silver Nanoparticles Synthesized by Honey. *Saudi Journal of Biological Sciences*, **28**, 2007-2013. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.01.003>
- [30] Fan, L., Zhu, H., Wang, K., *et al.* (2023) Study on the Degradation of Methylene Blue by Cu-Doped SnSe. *Molecules*, **28**, Article 5988. <https://doi.org/10.3390/molecules28165988>
- [31] Zubrik, A., Jáger, D., Mačingová, E., *et al.* (2023) Spontaneous Degradation of Methylene Blue Adsorbed on Magnetic Biochars. *Scientific Reports*, **13**, Article No.: 14773. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-39976-9>
- [32] Fan, Y., Li, J., Ren, Y., *et al.* (2017) A Ni(Salen)-Based Metal-Organic Framework: Synthesis, Structure, and Catalytic Performance for CO₂ Cycloaddition with Epoxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, 4982-4989. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700871>
- [33] Huang, K., Wang, Z. and Wu, D. (2018) Synthesis of Nickel Lysine Salen Complex and Its Catalytic Performance for Styrene Epoxidation. *Kinetics and Catalysis*, **59**, 283-289. <https://doi.org/10.1134/S0023158418030060>
- [34] Mierzejewska, M., Łępicka, K., Kalecki, J., *et al.* (2022) Ni(OH)₂-Type Nanoparticles Derived from Ni Salen Polymers: Structural Design toward Functional Materials for Improved Electrocatalytic Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 33768-33786. <https://doi.org/10.1021/acsmami.2c06147>
- [35] Wang, R., Kuwahara, Y., Mori, K., *et al.* (2020) Improvement of the Water Oxidation Performance of Ti, F Co-Modified Hematite by Surface Modification with a Co(Salen) Molecular Cocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 21613-21622. <https://doi.org/10.1039/D0TA07119F>
- [36] Nuñez-Dallos, N., Posada, A.F. and Hurtado, J. (2017) Coumarin Salen-Based Zinc Complex for Solvent-Free Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Tetrahedron Letters*, **58**, 977-980.

- <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.01.088>
- [37] Lee, S.H., Shin, N., Kwak, S.W., *et al.* (2017) Intriguing Indium-Salen Complexes as Multicolor Luminophores. *Inorganic Chemistry*, **56**, 2621-2626. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02797>
- [38] Panja, S.K., Dwivedi, N. and Saha, S. (2016) Tuning the Intramolecular Charge Transfer (ICT) Process in Push-Pull Systems: Effect of Nitro Groups. *RSC Advances*, **6**, 105786-105794. <https://doi.org/10.1039/C6RA17521J>
- [39] Gao, H., Gao, Y., Wang, C., *et al.* (2018) Anomalous Effect of Intramolecular Charge Transfer on the Light Emitting Properties of BODIPY. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 14956-14965. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13444>