

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های بیس (β -کتوایمین) نیکل (II)

استاد راهنما:

دکتر رسول وفازاده

دکتر علی‌رضا گرجی

پژوهش و نگارش:

سارا انصاری

مهر ماه 91

تقدیرم به:

خدای باری که گنج گنجینه و مادی خدا کار نصیبم ساخته تا در سید درخت پبار و جودشمن بیایم و از ریش آنما شاخ و برگ کنگه ایم بودشمن در راه کرب عام و دوازش تلاش نمایم.

والدینی که بودشمن تاج افتخاری ارست بر سرم و نامشمن و این ارست بر دوزم.

به نام پدر

بوسه ای بیدزد، درستی را

تباکنده میروا و محکم کنفدا رتواری پیکیز یریتن را

به نام مادر

بوسه ای بیدزد، درستی را

نگه غنبار خنک روزگار را و یراب مکنند روح تشنه را...

تقدیرم به:

ظراوت احساس بر سرم، بهترین بهدم زندگی

کوساید هر بلاتشنگ کلیم ارست، او که اروه صبر و تملک بودمکلات یریر ابرایم ل نرود.

تقدیر و تشکر:

ای برتی بخش، وجود مرا بر نگه داشتی و ان شکر نیزت ذره ذره وجودم برای تو نزدیک شدن به تو می شد.

ای در مد کن تا دانه اش اندکم فتح یابد برای خردی کله بر غم و زحمتی برای الهی بتی نه قضاست بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعاقباً ساختن زندگی خود و دیگران.

حال که تو ذوق جرح آوری و تندی این جبهه و صدرا یافتیم بر خود و اجانبی نمی توانی عزیزانی که در طی این جبهه پیش از ما بنامی ویاری شان بهره علم کوشش و قدردانی کنم و برای ایشان از درگاه

پروردگار مهربان آرزوی سعادت و پیروزی نمایم.

از اساتید راهنمای ارجمند جناب آقایان دکتر مرادول و خازنده و علما کرامی که با صد در راه نامی نه فقط به ملت ما زنده و رهنمودهای بی دینشان در پیشروان پیمان نامه سعی تمام مبذول

داشتند، کمال تشکر را دارم.

از دوران چهرم که زجرت باز خوانی و داوری این جبهه و صدرا به جبهه داشتند، صبر یارانه تشکر و قدردانی می نمایم.

از کلیه اساتید گرامی که در دوران تحصیل ایشان کتب فیض نر دوم، تشکر می نمایم.

سارا انصاری

مهرماه ۱۳۹۱

چکیده:

در این پایان نامه تعداد پنج کمپلکس از نوع $[\text{Ni}(\text{N-substituted-salicydenaminato})_2]$ ، با لیگاندهای باز شیف (L^1-L^5) سنتز و به وسیله IR و روش‌های آنالیز عنصری شناسایی شده است. ساختار حالت جامد سه کمپلکس (1-3) به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین شده است. این کمپلکس‌ها ساختار تک هسته‌ای چهار کوئوردینه مسطح مربعی کمی انحراف یافته با هندسه ترانس $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{O}_2)]$ نشان می‌دهند. زاویه‌های اطراف نیکل مرکزی مقدار کمی از 90° انحراف نشان می‌دهند. زاویه‌های کی‌لیتی N-Ni-O بزرگ‌تر از 90° هستند در حالی که زاویه‌های غیر کی‌لیتی N-Ni-O کوچک‌تر از 90° هستند. مطالعات کریستالوگرافی یک اثر فضایی-الکترونی نشان می‌دهد به دلیل این که نیمه Br و CH_3 با فضای کوئوردیناسیون تماس کافی ندارد.

فصل اول

مقدمه

1-1- مقدمه

ایمین‌ها که به بازهای شیف¹ معروف هستند از اواسط قرن نوزدهم شناخته شدند. از کمپلکس‌های فلزی سنتز شده با ایمین‌ها در مدل سازی سیستم‌های زیستی، کاتالیست‌ها، بررسی خواص مغناطیسی و ساختارهای جدید شیمیایی استفاده می‌کنند [1]. بازهای شیف به عنوان لیگاند حلقه ساز² برای به دست آوردن پلیمرهای کریستالی مایع، کمپلکس‌های فلزی به عنوان رادیودارو در درمان سرطان و به عنوان سیستم‌های مدل برای بزرگ مولکول‌های³ بیولوژیکی استفاده می‌شوند [2].

علت دیگر اهمیت بسیار زیاد بازهای شیف خواص فیزیولوژیکی و فارماکولوژی آن‌ها است. این ترکیبات خواص ضد ویروسی و ضد باکتریایی شناخته شده‌ای دارند [3]. علاوه بر این بازهای شیف در استخراج لانتانیدهای سه ظرفیتی [4]، تهیه الکترودهای انتخاب‌گر در اندازه‌گیری یون-های کلر، تیوسیانات و ید با استفاده از غشاء PVC نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [5].

1-2- خواص و کاربرد کمپلکس‌های باز شیف

کمپلکس‌های باز شیف کایرال به عنوان کاتالیزورهای مناسب برای برخی از واکنش‌های آلی [6] و همچنین به عنوان کاتالیزور برای فعال شدن مولکول‌های کوچک استفاده می‌شوند [7]. برخی کمپلکس‌های باز شیف به علت داشتن خواص مشابه پورفیرین‌ها، توانایی حمل اکسیژن را دارند. کمپلکس‌های کبالت می‌توانند این خاصیت را از خود نشان دهند. با کشف پدیده جذب برگشت پذیر اکسیژن در بازهای شیف کبالت (II) توسط تسوماکی⁴، مطالعه وسیعی در دو جهت علمی و صنعتی بر روی این ترکیب‌ها انجام شد [8]. امروزه رشته‌های تحقیقاتی مربوط به کمپلکس‌های باز شیف بسیار گسترش یافته و موضوعات متنوعی را در بر می‌گیرد که شامل ترکیبات آلی فلزی و جنبه‌های مختلفی از بیوشیمی معدنی است [9]. زمینه‌های تحقیقاتی

¹ Schiff bases

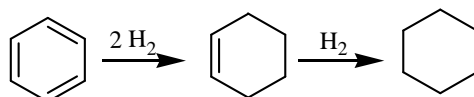
² Chelate

³ Macro molecules

⁴ Tsumaki

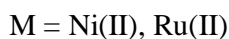
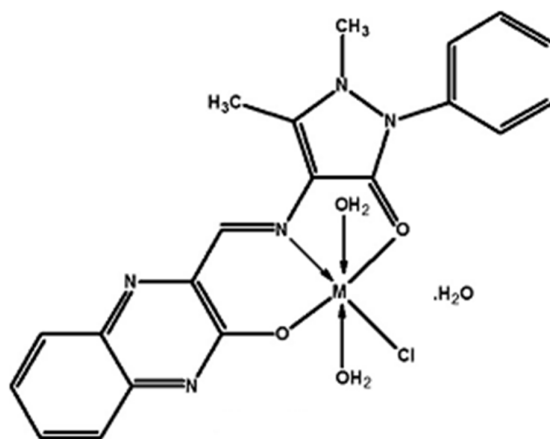
کمپلکس‌های باز شیف فلزی به علت توانایی بالقوه و کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف بین رشته‌ای شامل بیوشیمی معدنی، بیوتجزیه و شیمی مغناطیسی بسیار وسیع است [6].

هیدروژنه کردن ترکیبات آروماتیک و تبدیل آن‌ها به ترکیبات آلیفاتیک از واکنش‌های مهم با پتانسیل کاربرد بالا در صنعت شیمی است. از آن‌جا که ترکیبات آروماتیک مانند بنزن و تعدادی از ترکیبات پلیمری در سوخت‌ها و حلال‌ها سلامت انسان را به خطر می‌اندازند، از کمپلکس‌های باز شیف Ni(II) و Ru(II) به عنوان کاتالیزور برای احیاء کلی و جزئی بنزن استفاده می‌شود [10].



شکل 1-1: واکنش کاهش حلقه بنزن

در شکل 2-1 ساختار یکی از این کمپلکس‌های احیا کننده مشخص شده است.



شکل 2-1: ساختار کاتالیزور کاهنده کلی و جزئی بنزن

1-3-3- روش‌های سنتز کمپلکس‌های باز شیف

از آن‌جا که بازهای شیف آزاد همیشه پایدار نیستند، کمپلکس‌های بسیاری از بازهای شیف با انجام واکنش تراکمی در حضور یون فلز سنتز می‌گردند. این یک روش بسیار متداول برای آماده‌سازی کمپلکس‌های باز شیف است [۱۱،۱۲].

به طور کلی دو روش برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف وجود دارد:

(1) سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.

(2) سنتز هم‌زمان با تشکیل کمپلکس¹.

1-3-3-1 روش سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس

این روش شامل تهیه و خالص‌سازی لیگاند و سپس تشکیل کمپلکس با یون فلزی مناسب است. از محاسن این روش نسبت به روش قالب² این است که لیگاند را می‌توان به وسیله تکنیک‌های خالص‌سازی متداول در شیمی آلی خالص کرد. در صورتی که در روش تمپلیت وجود هر یک از واکنش‌گرهای اولیه به صورت ناخالص منجر به محصول فرعی می‌شود. به علاوه لیگاند آزاد را می‌توان به وسیله تکنیک‌های متداول شناسایی نمود. طیف‌های مختلف به دست آمده برای لیگاند آزاد معمولاً کمک بزرگی در تفسیر طیف کمپلکس‌های مربوطه می‌کنند.

1-3-3-2 روش سنتز باز شیف هم‌زمان با تشکیل کمپلکس

در این روش تشکیل باز شیف و سنتز کمپلکس‌های آن با یون فلزی به طور هم‌زمان صورت می‌گیرد. این روش را تمپلیت می‌نامند.

نکته مهمی که در روش تمپلیت باید به آن توجه کرد اندازه یون فلزی به کار رفته است.

اهمیت اندازه یون فلزی تا حدی است که گاهی با واکنش دهنده‌های یکسان ولی یون‌های فلزی با

¹In situ synthesis

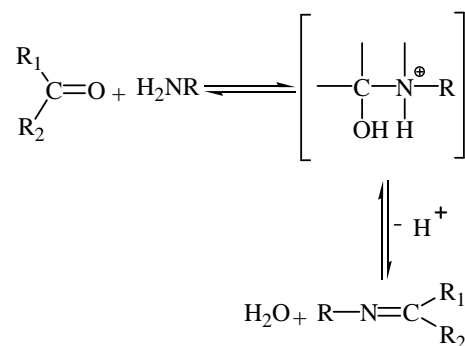
²Template

اندازه‌های متفاوت دو کمپلکس با ساختار کاملاً متفاوت به دست می‌آید. این روش معمولاً برای سنتز کمپلکس‌های بزرگ حلقه مناسب‌تر است. علت این موضوع پلیمره شدن مواد واکنش دهنده در غیاب یون فلزی است. اگرچه کمپلکس‌های باز شیف فوق را در محلول‌های بسیار رقیق می‌توان تهیه کرد ولی بازده این واکنش‌ها معمولاً پایین بوده و نیاز به زمان نسبتاً طولانی دارد. البته مواردی را می‌توان یافت که بدون حضور یون فلزی، ابتدا بزرگ حلقه با راندمان نسبتاً بالا تهیه شده و سپس کمپلکس مورد نظر ساخته شده است. از طرف دیگر برخی کمپلکس‌های یون فلزی بزرگ حلقه سنتز شده‌اند بدون این که سنتز لیگاندهای آن‌ها گزارش شده باشد [۱۳، ۱۴].

1-4- سنتز باز شیف

ترکیبات ایمینی که دارای فرمول کلی $R'R''C=NR$ هستند، برای اولین بار توسط هوگو شیف⁷ در سال 1860 گزارش و به این نام معروف شده‌اند [1].

لیگاندهای باز شیف یکی از متداول‌ترین لیگاندها در شیمی کوئوردیناسیون محسوب می‌شوند. سنتز این ترکیبات از واکنش تراکمی برگشت‌پذیر بین آمین‌ها و گروه‌های کربونیل طی دو مرحله انجام می‌گیرد. مرحله اول از طریق تشکیل حدواسط کربینول آمین پیش می‌رود و در مرحله دوم با حذف یک ملکول آب از این حدواسط محصول باز شیف با پیوند دوگانه کربن-نیتروژن تولید می‌شود که در شکل 1-3 نشان داده شده است [15].



شکل 1-3: واکنش کلی تهیه لیگاند باز شیف

هر دو مرحله به وسیله اسید کاتالیز می‌شوند. علاوه بر این، مرحله دوم را می‌توان به وسیله بازها نیز کاتالیز نمود. در صورت عدم حضور اسید و باز، مولکول آب هر دو نقش را ایفا می‌کند. فاکتورهای متعددی نظیر pH، طبیعت استخلاف‌های روی گروه کربونیل و یا بخش‌های آمینی و غلظت کاتالیزگرهای اسیدی یا بازی می‌تواند سنتز این ترکیبات را تحت تاثیر قرار دهد [16]. آلدئیدهای آروماتیک تحت شرایط ملایم و درجه حرارت نسبتاً کم در یک حلال مناسب یا بدون حلال واکنش می‌دهند. در مورد کتون‌های آروماتیک درجه حرارت بالا، زمان طولانی واکنش، استفاده از یک کاتالیزور مناسب و حذف آب به محض تشکیل آن لازم است.

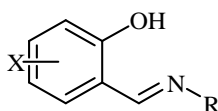
⁷Hugo Sch iff

استفاده از کاتالیزورهای اسیدی فقط برای آلدهیدها و کتون‌هایی که به آسانی در محیط اسیدی به ساختار آلدولی تبدیل نمی‌شوند، مناسب است. از جمله کاتالیزورهای اسیدی می‌توان به اسیدهای غیر پروتونی غلیظ مانند $ZnCl_2$ ، BF_3 و $POCl_3$ اشاره نمود.

5-1- بازهای شیف حاوی سالیسیل آلدهید (بازهای شیف سالیسیدینی)⁸

این دسته از بازهای شیف با اتم‌های دهنده N و O به عنوان یکی از مهم‌ترین لیگاندهای شناخته شده در شیمی کوئوردیناسیون محسوب می‌شوند. معمول‌ترین آن‌ها β -کتوایمین‌ها (مشتق شده از β -دی‌کتون‌ها) و سالیسیل آلدیمین‌ها (مشتق شده از سالیسیل آلدهیدها) هستند که به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند. گرابس⁹ و همکارانش گزارش کرده‌اند که کمپلکس‌های خنثی $Ni(salicylaldiminato)_2$ می‌توانند به عنوان کاتالیست‌های فعالی برای پلیمریزه کردن اتیلن به کار روند [۱۷،۱۸].

از سال 1950 کمپلکس‌های بنیادی از قبیل $M(X-Sal-NR)_2$ و $M(X-Sal-NR)_3$ که X-Sal-NR باز شیف دو دندان‌ای است (شکل 4-1) سنتز شدند و مورد بررسی قرار گرفتند [19].



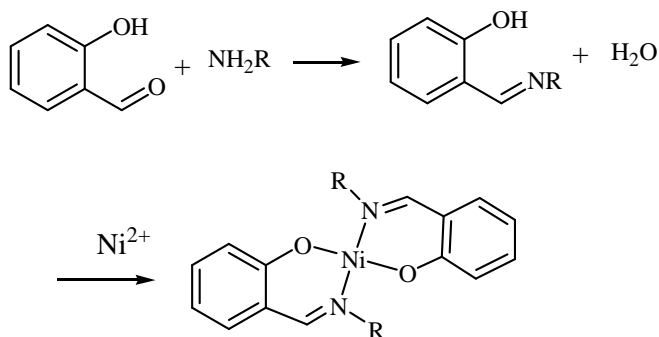
شکل 4-1: باز شیف دو دندان‌ه NO

به طور کلی، سالیسیل آلدهید با توجه به گروه هیدروکسی موقعیت ارتو، از لیگاندهای کی‌لیت ساز قوی است و می‌تواند به بیشتر فلزات واسطه کوئوردینه شود. آلکیل آمین‌های نوع اول با سالیسیل آلدهید لیگاندهای ایمینی دو دندان‌ای تشکیل می‌دهند. اگر R گروه n -پروپیل باشد،

⁸Salicyden Schiff bases

⁹ Grabs

با یون‌های فلزی Ni^{2+} و Cu^{2+} کمپلکس‌های مسطح مربعی تشکیل می‌دهد [20]. واکنش لیگاند باز شیف سالیسیدینی با یون نیکل (II) را در شکل 1-5 مشاهده می‌کنید.



شکل 1-5: واکنش لیگاند باز شیف سالیسیدینی با یون نیکل (II)

در صورتی که R گروه حجیم‌تر ایزوپروپیل باشد، در محصول، ساختار مسطح ترانس و چهار وجهی در حالت تعادل‌اند و چنانچه R گروه ترشیو-بوتیل باشد به علت ممانعت فضایی 95٪ محصول ساختار چهاروجهی دارد [20].

6-1- اثرات فضایی بر ساختار کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه‌ای

تاثیر گروه‌های استخلافی روی اتم نیتروژن ایمینی باز شیف بر ساختار کمپلکس‌های $\text{M}(\text{X-Sal-NR})_2$ با بررسی خواص مغناطیسی و ایزومری ساختاری کمپلکس‌های $\text{Ni}(\text{II})$ و $\text{Cu}(\text{II})$ مورد مطالعه قرار گرفته است. کمپلکس‌های بیس (N-آلکیل) یا بیس (N-آریل-سالیسیدین آمیناتو) نیکل (II)، $\text{Ni}(\text{Sal-NR})_2$ اساساً در حالت جامد دارای ساختار مسطح مربعی چهار کوئوردینه هستند، با این وجود ویلیس¹⁰ و ملور¹¹ در سال 1974 متوجه شدند که این کمپلکس‌ها در حلال کلروفرم تا حدی پارامغناطیس می‌شوند [21، 22]. منشا پارامغناطیس بودن غیر عادی در حلال‌های غیر کوئوردینه توجه بسیاری از شیمیدانان را به خود جلب کرد [23]. با مطالعات

¹⁰Willis
¹¹Mellor

گسترده توسط گروه پژوهشی ساکونی¹² و هولم¹³، مشخص شد که رفتار کمپلکس‌های Ni(II) در حلال‌های غیر کوئوردینه را می‌توان با معادله تعادلی زیر نشان داد [24-26].

چهاروجهی (پارامغناطیس) \longleftrightarrow مسطح (دیامغناطیس) \longleftrightarrow تجمعی (پارامغناطیس)

این تعادل‌ها بسته به نوع حلال، غلظت و دما به سمت راست یا چپ جابه‌جا می‌شود. ساختار تجمعی در Ni(II)، شش کوئوردینه است. در کمپلکس‌های دو هسته‌ای نیکل، یون Ni(II)، پنج کوئوردینه می‌باشد. جداسازی گونه‌های ایزومری و تجمعی کمپلکس Ni(II) امکان‌پذیر است. در اواخر سال 1950 کمپلکس $Ni(X-Sal-NR)_2$ با $R = Me$ و $X = H, 5-Br, 5-Cl$ با بیش از یک ساختار جداسازی شد که یکی ساختار مسطح دیامغناطیس و دیگری تجمعی پارامغناطیس بود [27-29].

در مطالعات انجام شده در مورد پارامغناطیس بودن محلول این کمپلکس‌ها، مشخص شد که ساختار کمپلکس‌های $Ni(X-Sal-NR)_2$ به‌طور قابل توجهی به استخلاف حجیم R روی اتم نیتروژن ایمین و تا حد کمتری به استخلاف حلقه X بستگی دارد. به عنوان مثال با $R = t\text{-Butyl}$ ازدحام فضایی زیادی ایجاد شده که باعث ایجاد ساختار چهاروجهی در کمپلکس‌های با فرمول $Ni(X-Sal-NR)_3$ می‌شود. اثرات فضایی ناشی از آلکیل‌های شاخه‌دار که حدواسط میان گروه‌های $t\text{-Bu}$ حجیم و $n\text{-Alkyl}$ هستند، از قبیل $R = iso\text{-Pr}$ نشان داده که Ni(II) دارای ساختار «شبه چهاروجهی» و شامل دوگروه مسطح سالیسیلیدین آمینات است که زاویه دووجهی 82 درجه دارد [30، 31].

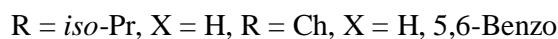
در دهه 60 و 70 به‌طور گسترده‌ای کمپلکس‌های $Ni(X-Sal-NR)_2$ که R آلکیل با استخلاف در موقعیت α و گروه‌های سیکلو هگزیل بود مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که پیکربندی مختلفی از چهاروجهی تا مسطح چهارکوئوردینه در حالت جامد می‌تواند وجود داشته باشد. همچنین مشخص شده که جفت‌های ایزومری برخی از کمپلکس‌های Ni(II) را می‌توان به صورت بلورهای مجزا به‌دست آورد [32، 33].

¹² Sacconi

¹³ Holm

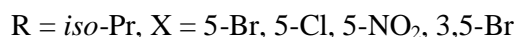
در رابطه با جداسازی ایزومرها، کمپلکس‌های با فرمول $Ni(X-Sal-NR)_2$ که در آن $R = iso-Pr$, Ch (سیکلوهگزان Ch) است می‌توان به سه دسته A، B و C تقسیم نمود [32-34].

(A) فقط یک ساختار چهاروجهی قابل جداسازی است:

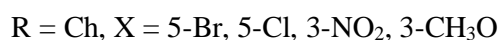
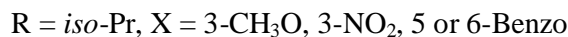


ساختار چهاروجهی با حرارت به ساختار مسطح تبدیل نمی‌شود.

(B) فقط یک ساختار مسطح قابل جداسازی است:



(C) هر دو ساختار مسطح و چهاروجهی را می‌توان به دست آورد:



با بالا رفتن دما، در دمای خاصی ساختار مسطح به چهاروجهی تبدیل می‌شود.

کمپلکس‌های $Ni(X-Sal-NR)_2$ که $R = n-Pr, n-Bu$ است، چهار کوئوردینه مسطح مربعی

هستند. اگر $R = Et$ باشد کمپلکس در دو شکل بلوری وجود دارد، یکی به صورت کمپلکس

چهاروجهی (مونوکلینیک) انحراف یافته با زاویه دووجهی $35/7^\circ$ و دیگری (اورتورومبیک) دارای دو

مولکول مستقل است که به ترتیب دارای زوایای دووجهی $7/4^\circ$ و $11/4^\circ$ هستند و از نظر ساختار

هندسه تفاوت کمی دارند [24-26].

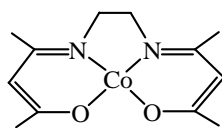
7-1- نام‌گذاری بازهای شیف

معمولا بازهای شیف را به صورت اختصاری نام‌گذاری می‌کنند، که این نام اختصاری از

ترکیب آلدهید یا کتون پیش‌ساز آن‌ها گرفته شده است.

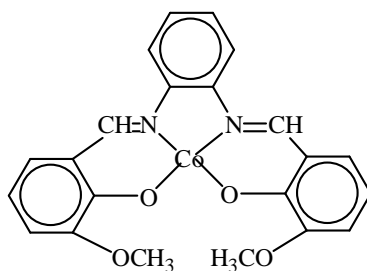
در زیر چند نمونه کمپلکس‌های باز شیف همراه با علامت اختصاری لیگاندهای آن ذکر

شده است.



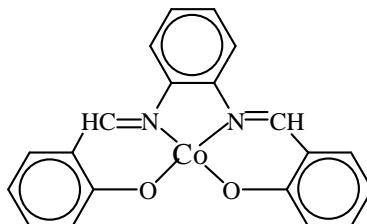
شکل 6-1:

N,N'-Bis(acetylaceton)ethylenediamine (ACAC)



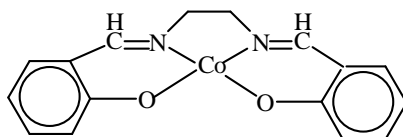
شکل 7-1:

N,N'-Bis(salicylidene)-2,6(aminoethyl)pyridine (SALEP)



شکل 8-1:

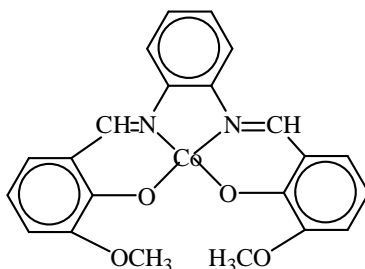
N,N'-Bis(salicylidene)-o-Phenylenediimine (SALOPHEN)



شکل 9-1:

N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediimine (SALEN)

چنانچه استخلافی بر روی ترکیب باز شیف وجود داشته باشد، این استخلاف به اول نام اختصاری باز شیف اضافه می‌شود.



شکل 10-1:

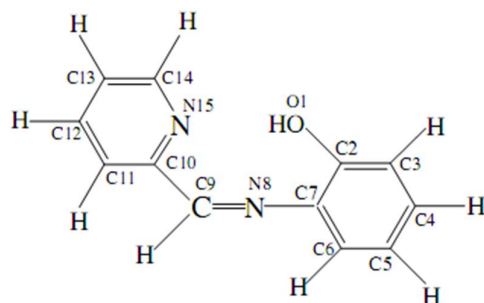
Bis(3-methoxysalicylaldehyde)-o-phenylenediiimine (3-MeSalophen)

8-1-8-1- کمپلکس‌های نیکل (II) با بازهای شیف دو، سه و چهار دندانه‌ای

کمپلکس‌های نیکل توجه بسیاری را در دهه گذشته به خود معطوف داشته است، زیرا آن‌ها نقش مهمی در بیوشیمی معدنی و سیستم‌های آنزیمی دارند. در ابتدا تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه و چهار دندانه نیکل (II) را بررسی می‌کنیم ولی از آن‌جا که هدف اصلی در این پایان‌نامه سنتز کمپلکس‌های دو دندانه NO نیکل (II) است بیشتر توجه خود را به بررسی این دسته از کمپلکس‌ها معطوف می‌نماییم.

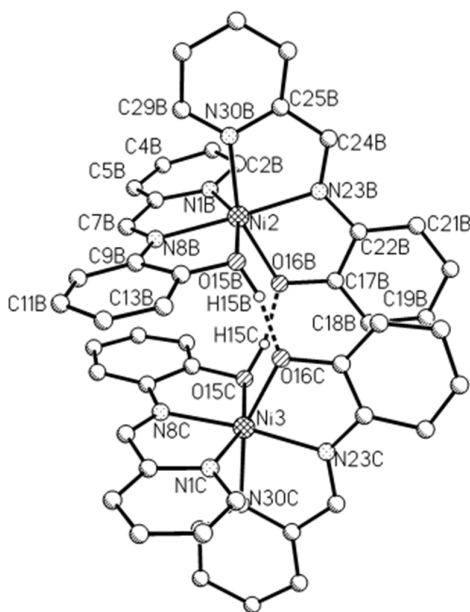
1-8-1-1- کمپلکس نیکل با لیگاند باز شیف سه دندانه‌ای N_2O

از واکنش پیریدین-2-کربوکسالدئید و 2-آمینوفنول به نسبت مولی 1:1 لیگاند سه دندانه‌ای HL با نام [N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine] سنتز می‌شود، (شکل 11-1) که پس از اضافه کردن $Ni(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ کریستال‌های هگزاگونال سبز رنگ $[Ni(HL)(L)] \cdot (ClO_4)_2 \cdot 0.16(H_2O)$ حاصل می‌شود.

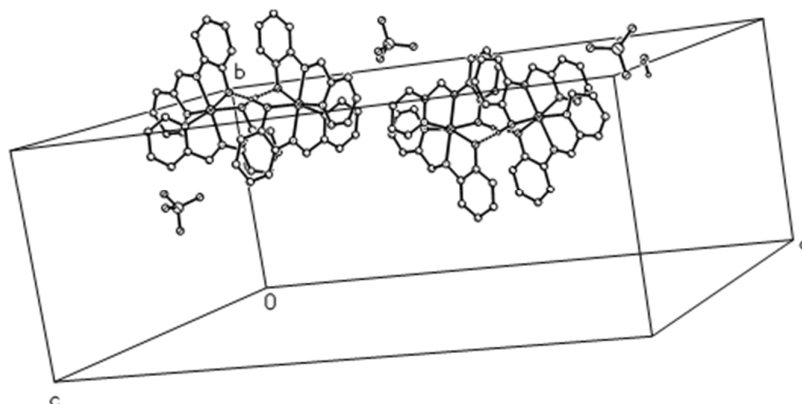


شکل 1-11: ساختار لیگاند [N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine]

پس از بررسی ساختار کریستالی کمپلکس توسط پراش اشعه ایکس، مشخص شده است که در ساختار مولکولی آن سه مولکول کریستالی مستقل در واحد نامتقارن، (شکل 1-12 و 1-13) (اتم‌های نشان دار شده A، B و C) همراه با سه آنیون پرکلرات و نیمی از یک مولکول آب وجود دارد. در شکل 1-12 نمی‌توانیم جزئیات را به‌طور کامل نشان دهیم. در شکل 1-13 نیز مولکول B و C نشان داده شده است. کمپلکس ذکر شده دارای پیوند هیدروژنی بین مولکولی بین مولکول‌های A، B و C است.



شکل 1-12: ساختار مولکولی کمپلکس $[Ni(HL)(L)].(ClO_4).0.16(H_2O)$

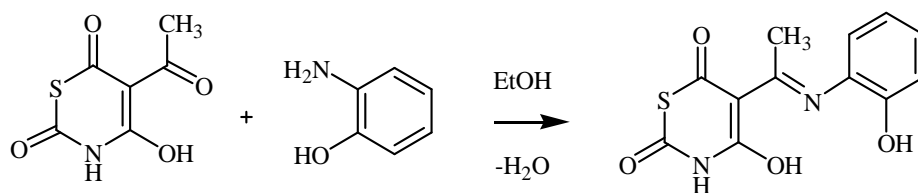


شکل 1-13: نمای سه بعدی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{L})].(\text{ClO}_4).0.16(\text{H}_2\text{O})$

در این کمپلکس دو لیگاند سه دندانهای باز شیف به یون نیکل (II) در ساختار هشت وجهی به صورت کمربندی کوئوردینه شده است [35].
 پس از بررسی و مطالعه طیف فلوئورسانس کمپلکس فوق، به این نتیجه رسیدند که غیرفلوئورسانس است.

1-8-2- کمپلکس‌های فلزی با لیگاند باز شیف NO_2

باز شیف سه دندانهای که طی واکنش زیر تهیه می‌شود با یون‌های فلزی $\text{Co}(\text{II})$ ، $\text{Ni}(\text{II})$ ، $\text{UO}_2(\text{II})$ ، $\text{VO}(\text{IV})$ ، $\text{Cd}(\text{II})$ به خوبی نمک‌های مس (II) واکنش داده و کمپلکس‌هایی با ساختار مسطح مربعی، چهاروجهی و هشت‌وجهی تولید می‌نماید.



شکل 1-14: واکنش تشکیل لیگاند سه دندان

4-hydroxy-5-[N-(2-hydroxyphenyl)ethanidoyl]-2H-1,3-thiazine-2,6(3H)-dione

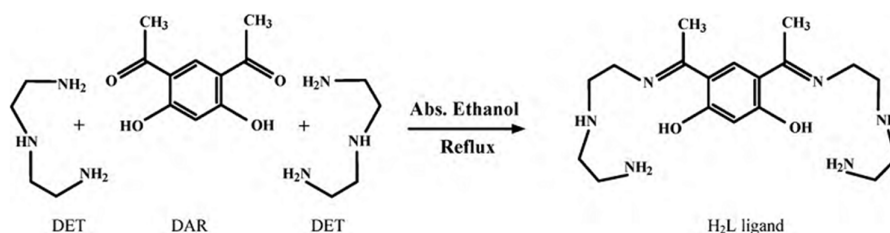
پس از بررسی این کمپلکس‌ها مشاهده کردند که آن‌ها دارای خواص ضد میکروبی هستند و نتایج زیر را گزارش کردند:

1- کمپلکس‌های سنتز شده دارای فعالیت ضد میکروبی در مقابل میکروارگانسیم‌ها هستند در حالی که لیگاند چنین فعالیتی را از خود نشان نمی‌دهد، و این موضوع خاصیت چربی دوستی بیشتر کمپلکس را نسبت به لیگاند آزاد نشان می‌دهد.

2- بیشتر کمپلکس‌های سنتزی فعالیت بسیار خوبی در مقابل *P. vulgaris* به عنوان باکتری گرم منفی و *C. albicans* به عنوان گونه قارچی دارد [36].

1-8-3- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه‌ای N₃O

سنتز لیگاند باز شیف چهار دندانه‌ای N₃O در شکل 1-15 مشخص شده است. این لیگاند با یون‌های Ni(II)، Zn(II)، Co(II)، Cu(II) و Fe(III) وارد واکنش می‌شود و کمپلکس‌های تک هسته‌ای باز شیف تولید می‌نماید.



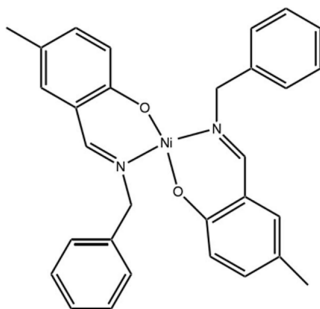
شکل 1-15: واکنش تشکیل لیگاند چهار دندانه H₂L

کمپلکس نیکل (II) این ترکیب ساختار مربع مسطح، کمپلکس روی (II) ساختار چهاروجهی و کمپلکس‌های مس (II)، کبالت (II) و آهن (III) ساختار هشت وجهی تشکیل می‌دهند. خواص ضد میکروبی لیگاند فوق و کمپلکس‌های مربوط در مقابل تعدادی از گونه‌های میکروارگانسیم گزارش شده است. به عنوان مثال کمپلکس نیکل (II) فعالیت ضد باکتری و کمپلکس آهن (III) از خود فعالیت ضد قارچی نشان می‌دهند [37].

4-8-1: کمپلکس نیکل با باز شیف دو دندانہ ای

Bis{2-[(E)-benzyliminomethyl]-4-methyl-phenolato- κ^2N,O }nickel(II)

از اضافه کردن نیکل(II) کلرید به محلول اتانول شامل لیگاند 2-(E)-[بنزیل ایمینو(متیل)]-4-متیل فنول کمپلکس چهار کوئوردینه نیکل، حاصل می شود (شکل 1-16). لیگاند کوئوردینه شده در این ترکیب از واکنش فنیل متان آمین و 5-متیل سالیسیل آلدهید به نسبت (1:1) سنتز شده است. در این ترکیب اتم مرکزی Ni^{2+} در ساختار هندسی مسطح مربعی به وسیله دو اتم دهنده نیتروژن و دو اتم دهنده اکسیژن حاصل از دو مولکول لیگاند کی لیت دو دندانہ فوق کوئوردینه شده است [38].



شکل 1-16: ساختار کمپلکس

Bis{2-[(E)-benzyliminomethyl]-4-methyl-phenolato- κ^2N,O }nickel(II)

5-8-1 - کمپلکس

Bis[1-(2-hydroxyethyliminomethyl)-2-naphtholato- κ^2N,O]nickel(II)

کمپلکس نیکل(II) دیگری، با فرمول بسته $[Ni(C_{13}H_{12}NO_2)_2]$ که ساختار آن در شکل 17-1 مشخص شده است، به وسیله واکنش لیگاند باز شیف مشتق شده از 2-هیدروکسی-1-نفتالدهید و 2-اتیل آمین با $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ سنتز شده است. واحد نامتقارن شامل دو مولکول مستقل با هندسه مشابه می باشد. لیگاند باز شیف از دو سر نیتروژن ایمین و اکسیژن فنول