

IR I UV/VIS KARAKTERIZACIJA SINTETIZIRANOG Ru(III) SALICILALDEHID KOMPLEKSA*Mejra Bektašević^{1**}, Emira Kahrović²(ORIGINALAN NAUČNI RAD)
UDK 546.96+542.9:543.42¹Biotehnički fakultet, Univerzitet u Bihaću, Bihać, Bosna i Hercegovina²Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, Bosna i Hercegovina

Zadnjih 30 godina su sintetizirani mnogi Ru(III) kompleksi sa Schiff-ovim bazama, koji pored antitumorskih, pokazuju antimikrobne i katalitičke osobine. Cilj ovog rada je bio da se sintetizira Ru(III) salicilaldehid kompleks, koji bi mogao poslužiti kao prekursor u sintezi Ru(III) kompleksa sa Schiff-ovim bazama. Kompleks je sintetiziran direktnom reakcijom $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, salicilaldehida i trietilamina, pri molskom omjeru 1:1:1. Nakon izoliranja kompleksa, izvršena je njegova karakterizacija IR i UV/VIS spektroskopskim metodama. Dobijeni rezultati pokazuju da se salicilaldehid ponaša kao bidentatni (O,O) anjonski ligand. Koordinacijom salicilaldehida preko dva donorska atoma kisika ispunjen je uslov da sintetizirani kompleks može poslužiti kao polazno jedinjenje u sintezi Ru(III) kompleksa sa Schiff-ovim bazama.

Ključne reči: Ru(III) kompleksi, Schiff-ove baze, IR i UV/VIS spektroskopske metode**Uvod**

Metali i njihovi spojevi igraju važnu ulogu u medicinskoj anorganskoj hemiji. Razvoj ove moderne discipline započinje u drugoj polovini dvadesetog veka, otkrićem antitumorskih osobina cisplatina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [1,2]. Kako se ni upotrebom platina(II) cisplatina analoga nisu izbegla ograničenja, kao što su: nuspojave kod pacijenata uzrokovane nedostatkom selektivnosti lekova, razvoj rezistentnosti prema lekovima od strane tumorskih stanica, ograničen broj vrsta kancera na koje deluju, razvijen je novi koncept u dizajniranju lekova baziranih na platini, ruteniju i drugim prelaznim metalima [3]. To je doveo do sinteze, ispitivanja i upoređivanja mehanizma aktivnosti brojnih kompleksnih spojeva koji sadrže prelazne metale, od kojih kompleksi rutenija najviše obećavaju. Većina kompleksa rutenija, neovisno o ligandima vezanim za jon rutenija, pokazuju antitumorsku aktivnost i relativno nisku citotoksičnost, čime odgovaraju zahtevu za više terapijske doze [4].

Biološka aktivnost Schiff-ovih baza se ogleda kroz antibakterijsko, antifungalno i antitumorsko delovanje [5]. Neki kompleksi prelaznih metala sa Schiff-ovim bazama su biološki aktivni, imaju antibakterijsko delovanje, koriste se kao radiofarmaceutski agensi ili kao antikanceri, kao sistemski modeli za biološke makromolekule, te kao prenosnici molekularnog kisika [6]. Kompleksi rutenija sa Schiff-ovim bazama su našli svoju ulogu kao katalizatori, te

u biološkoj primeni [7,8]. Značajnu ulogu imaju i Ru(III) kompleksi sa Schiff-ovim bazama izvedeni iz salicilaldehida.

Jedna od metoda sinteze metalnih kompleksa sa Schiff-ovim bazama je direktna reakcija primarnog amina sa ranije pripremljenim kompleksom metala sa salicilaldehidom [9]. U sintezi metalnih kompleksa sa Schiff-ovim bazama moguće je koristiti i obrnut redosled, kod kojeg prethodno pripremljen kompleks metala i primarnog amina reaguje sa ketonom ili aldehidom.

Jedan od ciljeva ovog rada je bio da se ispituju uslovi sinteze Ru(III) kompleksa sa salicilaldehidom, kao polazne supstance u sintezi kompleksnog jedinjenja Ru(III) sa Schiff-ovim bazama. Jedino u slučaju kada salicilaldehid nastupa kao bidentatni (O,O) anjonski ligand, sintetizirani kompleks može poslužiti kao prekursor u sintezi Ru(III) kompleksa sa Schiff-ovim bazama. Nakon sinteze rutenij salicilaldehidnog kompleksa, njegova karakterizacija je izvršena pomoću IR i UV-VIS spektroskopskih metoda.

Eksperimentalni deo

U radu su korištene polazne supstance nabavljene iz komercijalnih izvora, bez prethodnog prečišćavanja: $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (HIMEDIA, Ru content = 39 %), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

*Rad saopšten na X Simpozijumu „Savremene tehnologije i privredni razvoj“ sa međunarodnim učešćem, Leskovac, 22. i 23. oktobar 2013. godine

**Adresa autora: Mejra Bektašević, Biotehnički fakultet, Luke Marjanovića bb, 77000 Bihać, Bosna i Hercegovina

E-mail:mejra_b@yahoo.com

Rukopis primljen: 23. jula 2013. godine

Rad prihvaćen: 05. septembra 2013. godine

(Merck, 1,17 kg/L), $(C_2H_5)_3N$ (Laboratory BDH Reagent, 0,726-0,728 kg/L), KBr (Merck), apotransferin (Sigma, 97 %), BSA bovine serum albumin (Sigma, 30 %).

Sinteza kompleksa je izvršena direktnom reakcijom $RuCl_3 \times 3H_2O$ i salicilaldehida (SalH) u prisustvu trietilamina (Et_3N), koji su uzeti u molском odnosu 1:1:1.

$RuCl_3 \times 3H_2O + SalH + Et_3N \rightarrow RuCl_2Sal \times 3H_2O + Et_3NHCl$
Izvagano je 0,30 grama (1,15 mmol) prethodno sprasenog $RuCl_3 \times 3H_2O$, koji je potom kvantitativno prenesen u balon i rastvoren bez zagrevavanja u 10 mL apsolutnog alkohola. U 0,12 mL SalH (1,15 mmol) dodano je 0,16 mL Et_3N (1,15 mmol). Smesa SalH i Et_3N je dodana rastvoru $RuCl_3 \times 3H_2O$ u apsolutnom alkoholu. Došlo je do zamučivanja uz izlučivanje supstance. Rastvor je zagrevan uz refluks na temperaturi od 70-75 °C, tokom dva sata. Zagrevanjem rastvor menja boju iz smeđe u zelenu. Nakon 24 h nastavljeno je zagrevanje, uz refluks, na temperaturi od 70-75 °C, tokom šest sati. Nije uočena promena boje.

Izlučivanje produkata je vršeno koncentriranjem, othlapljivanjem, te metodom difuzije para. Dobijeni rastvor je koncentriran do polovine prvobitnog volumena

vakuumskom destilacijom, na temperaturi od 40 °C, u trajanju od 20 minuta. Nastala tamna želatinozna masa, je hlađena u smesi led/ $CaCl_2$. Probe rastvorljivosti su rađene u različitim rastvaračima (Tabela 1). Za dobijanje monokristala, metodom difuzije para, korišteni su sistemi rastvarača: aceton, dietil eter i apsolutni alkohol, petrol eter. Karakterizacija supstanci dobijenih sintezom izvršena je snimanjem njihovih IR spektara u području od 400-4000 cm^{-1} , metodom KBr pastile, na instrumentu Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR. UV/VIS spektari su snimljeni na instrumentu Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS.

Rezultati i diskusija

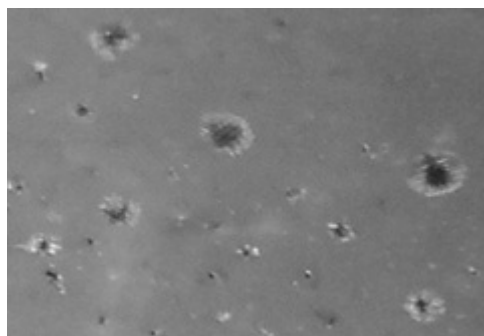
Produkat dobijen sintezom se dobro rastvara polarnim rastvaračima. Othlapljivanjem rastvarača nastaju filmovi zelene boje, osim kod smese EtOH/MeOH rastvora, gde je došlo do izlučivanja supstance u obliku zelenih kristala (Slika 1).

Tabela 1. Ispitivanje produkta sinteze

Table 1. Testing of the product of the synthesis

rastvarač		rastvorljivost produkta	boja rastvora	uočena promena boje	promena po othlapljivanju rastvarača
dihlor metan	CH_2Cl_2	DR*	zelena	BP	ZF
etanol	EtOH	DR	smeđa	zelena	ZF
metanol	MeOH	DR	crvena	zelena	ZF
etanol/ metanol	EtOH/MeOH	DR	smeđa	zelena	ZK

*Legenda: DR-dobra rastvorljivost, BP-bez promene, ZF-zeleni film, ZK-zeleni kristali



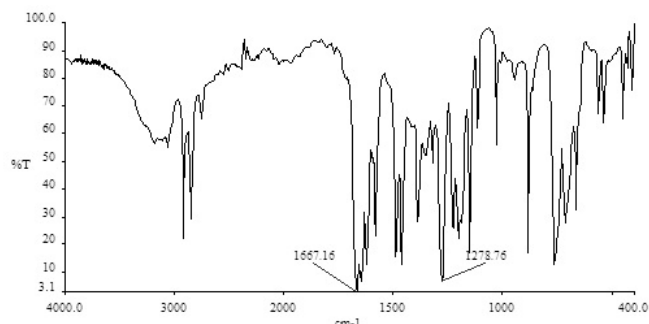
Slika 1. Zelene kristale iz EtOH/MeOH

Figure 1. Green crystals from EtOH/MeOH

Metodom difuzije para formirani su želatinozni, zeleni filmovi; nije došlo do izoliranja supstance.

Da bi se moglo utvrditi da li je u izlučenim supstancama došlo do koordinacije salicilaldehida, odnosno do formiranja Ru(III) salicilaldehydskih kompleksa, kao i da bi se moglo ustanoviti da li je salicilaldehyd koordiniran kao

monodentatni ili bidentatni ligand, snimljen je njegov IR spektar (Slika 2).



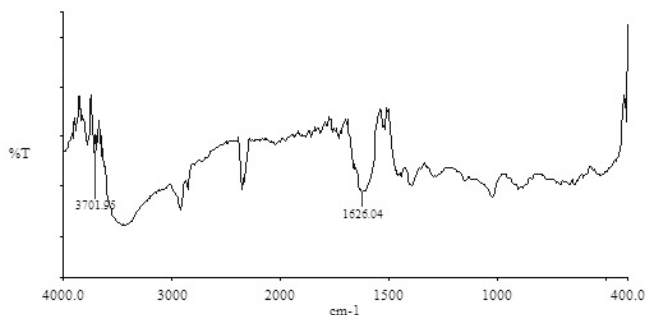
Slika 2. IR spektar salicilaldehida

Figure 2. IR spectrum of salicylaldehyde

Snimljeni IR spektar salicilaldehida (Slika 2) pokazuje da u području apsorpcije izoliranih -OH grupa fenolnih jedinjenja, od 3550-3500 cm^{-1} nema apsorpcije. Odsustvo ovih apsorpcija ukazuje na prisutnost vodikove veze u

SalH. Vrlo jaka vodikova veza može prouzročiti nestanak apsorpcijske trake kod hidroksialdehida [10]. Istežuće C-O vibracije se u alkoholima i fenolima manifestuju pojavom jakih apsorpcijskih traka u području od 1300-1000 cm^{-1} [10]. ApSORPCIJA istežuće vibracije C-O na spektru se očituje pojavom apsorpcijske trake sa maksimum na 1278 cm^{-1} . Na spektru, u području apSORPCIJE karbonilne grupe, prisutna je apSORPCIJSKA traka na 1667 cm^{-1} .

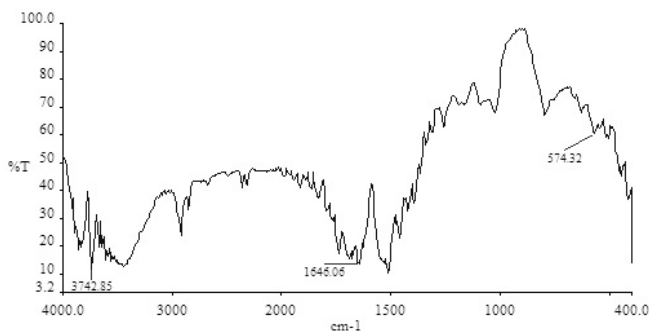
Snimljen je IR spektar rastvora dobijenog sintezom, čije je sprrašivanje izvršeno dodatkom petrol etera (Slika 3).



Slika 3. IR spektar dobijenog rastvora
Figure 3. IR spectrum of the obtained solution

Kod alkohola se apSORPCIJA -OH grupe očituje pojavom široke apSORPCIJSKE trake u području oko 3600 cm^{-1} , dok je kod fenola ova apSORPCIJA pomerena prema nižim talasnim brojevima za 50 do 100 cm^{-1} [10]. Spektar uzorka pokazuje apSORPCIJU u području izoliranih -OH grupa na 3701 cm^{-1} , traka je oštra, slabog intenziteta. S obzirom na područje apSORPCIJE, moguće je da ove apSORPCIJE potiču od nagrađenog alkoholnog solvata. Kako spektar ne pokazuje prisustvo vodikove veze, moguće je da su molekule alkohola uklopljene u kristalnu rešetku nastalog jedinjenja. Na spektru se vidi apSORPCIJSKA traka $>\text{C}=\text{O}$ grupe, koja se u odnosu na apSORPCIJU karbonilne grupe kod salicilaldehida, uočava u području nižih talasnih brojeva i javlja se na 1626 cm^{-1} . Pomeranje apSORPCIJE $>\text{C}=\text{O}$ grupe prema nižim talasnim brojevima, govori o njenom slabljenju, pa je moguće da je koordinacija salicilaldehida izvršena preko iste.

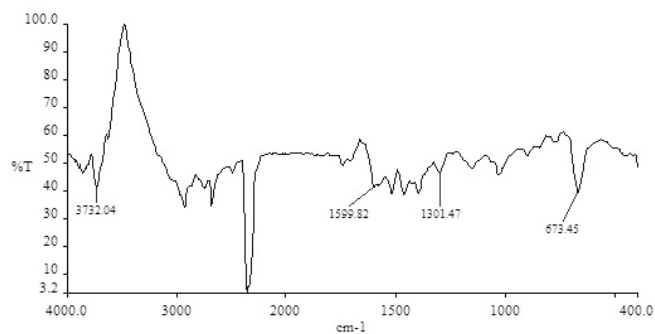
IR spektar kristala izlučenih iz EtOH/MeOH rastvora pokazuju slične apSORPCIJSKE trake (Slika 4), kao i prethodni spektar.



Slika 4. IR spektar kristala
Figure 4. IR spectrum of crystals
ApsORPCIJSKA traka na 3742 cm^{-1} ukazuje na postojanje

izolirane -OH grupe. Spektar ne ukazuje na postojanje vodikove veze. Kao i kod prethodnog uzorka, moguće je da se radi o alkoholnom solvatu. Na spektru se apSORPCIJA karbonilne grupe javlja na 1646 cm^{-1} . Pomak apSORPCIJE karbonilne grupe od 21 cm^{-1} prema nižim talasnim brojevima ukazuje na to da je koordinacija izvršena preko iste. ApsORPCIJSKA traka na 574 cm^{-1} može se pripisati Ru-O istežućim vibracijama [11].

Nakon sušenja pod vakuumom, ponovo je snimljen IR spektar zelenih kristala (Slika 5).

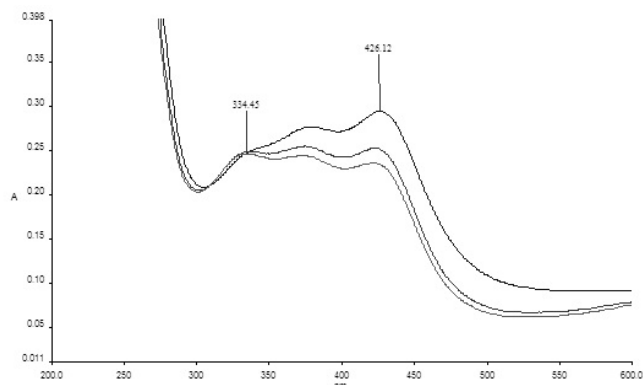


Slika 5. IR spektar kristala nakon sušenja
Figure 5. IR spectrum of crystals after drying

U području apSORPCIJE izoliranih -OH grupa na spektru se vidi apSORPCIJSKA traka na 3732 cm^{-1} , slabog intenziteta. Na spektru se apSORPCIJSKA traka karbonilne grupe javlja na 1599 cm^{-1} . U odnosu na apSORPCIJU karbonilne grupe salicilaldehida, ova apSORPCIJSKA traka je za 68 cm^{-1} pomerena prema nižim talasnim brojevima. To pomeranje ukazuje na koordinaciju salicilaldehida preko karbonilne grupe. ApsORPCIJSKA traka sa maksimum apSORPCIJE na 1301 cm^{-1} ukazuje na postojanje istežućih C-O vibracija, koje su u odnosu na istežuće C-O vibracije kod salicilaldehida za 23 cm^{-1} pomerene prema većim vrednostima talasnih brojeva. Povećanje energije potrebne za ove vibracije ukazuje na jačanje C-O veze, što može značiti koordinaciju preko fenolnog kisika, budući da je O-H jedna od najjačih kovalentnih veza, pa deprotonacijom fenolnog kisika dolazi do jačanja C-O veze. ApsORPCIJSKA traka na 673 cm^{-1} može se pripisati Ru-O istežućim vibracijama [11,12].

Koordinacija preko fenolnog kisika je potvrđena pomakom apSORPCIJE C-O prema većim talasnim brojevima i izostankom apSORPCIJSKE trake -OH grupe [13,14]. Pomak apSORPCIJE C-O vibracija prema većim vrednostima odgovara istovremenom jačanju elektronske gustoće ovih veza i koordinacije atoma kisika na metalni centar. Ovi podaci se dobro slažu sa podacima za Ru(III) komplekse slične strukture [15].

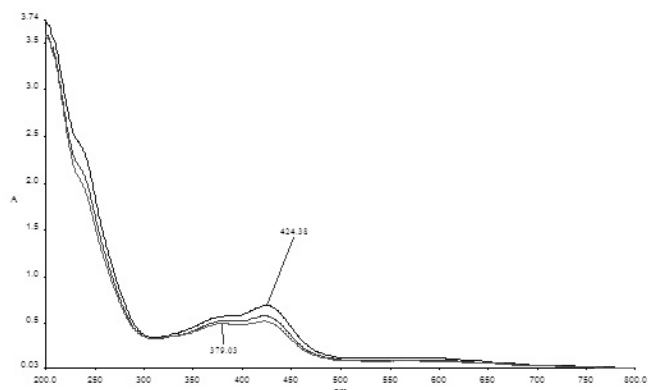
Snimljen je UV/VIS spektar rastvora dobijenog sintezom, kvalitativno, u EtOH/H₂O, pri omeru rastvarača 1:1, tokom 20 minuta (Slika 6).



Slika 6. UV/VIS spektar hidrolize dobijenog rastvora
Figure 6. UV/VIS spectrum of hydrolysis of the obtained solution

UV/VIS spektar pokazuje široku apsorpciju u području 300-450 nm sa relativno slabo izraženim apsorpcijskim maksimumima na 426 i 382 nm. Ove apsorpcije se mogu pripisati prenosu naboja ligand-metal ($Ru \leftarrow Cl$, $Ru \leftarrow O$). Nakon 20 minuta i dalje se vide maksimumi. Hidroliza je nešto sporija nego kod $RuCl_3 \times 3H_2O$ što je u dobrom slaganju sa koordinacijom $SalH$ [11].

Snimljen je UV/VIS spektar hidrolize izoliranih zelenih kristala iz MeOH/EtOH. Hidroliza je praćena kvalitativno, u EtOH/ H_2O (1:1), svakih 10 minuta u trajanju od pola sata (Slika 7).



Slika 7. UV/VIS spektar hidrolize kristala
Figure 7. UV/VIS spectrum of hydrolysis of the crystals

Spektar pokazuje široku apsorpciju u području 300-450 nm sa relativno slabo izraženim apsorpcijskim maksimumima na 424 i 380 nm, koji su prisutni i nakon pola sata, što bi moglo značiti postojanje koordiniranog salicilaldehida [12]. Snimljeni spektralici na spektar $RuCl_3 \times 3H_2O$, međutim hidroliza je sporija.

Zaključak

Mnogi kompleksi rutenija sa Schiff-ovim bazama, kao i njihova primena u medicinske, farmaceutske svrhe, te za katalizu različitih hemijskih reakcija su opisani u literaturi. S obzirom da je razvijeno nekoliko metoda za sintezu metalnih kompleksa sa Schiff-ovim bazama, koje

se uglavnom zasnivaju na reakcijama metalnih soli sa Schiff-ovim bazama, u ovom radu je ispitana mogućnost sinteze $Ru(III)$ salicilaldehid kompleksa, koji bi poslužio za sintezu $Ru(III)$ kompleksa sa Schiff-ovim bazama, izvedenim iz salicilaldehida. Osnovna hipoteza je bila da salicilaldehid mora nastupati kao bidentatni (O,O) anjonski ligand sa koordinacijom $Ru(III)$ kroz fenolni kisik, jakom (kratkom) vazom i slabom vezom kroz karbonilni kisik. Slabo vezivanje kroz karbonilni kisik, $M \leftarrow O$, osnovna je pretpostavka za formiranje azometinske grupe u reakciji salicilaldehidato $Ru(III)$ kompleksa sa aminom. Rezultati dobiveni IR spektroskopijom daju očite dokaze o načinu vezivanja salicilaldehida na $Ru(III)$ kroz fenolni kisik. Veza C-O(H) se skraćuje u slučaju koordinacije C-O(Ru), što rezultira pomicanjem njene apsorpcije prema višim frekvencijama. Pomak apsorpcije C-O vibracija dobivenih produkata za 23 cm^{-1} prema većim vrednostima talasnih brojeva potvrđuje formiranje C-O(Ru). IR spektri dobivenih produkata pokazuju pomak apsorpcije karbonilne grupe prema nižim vrednostima talasnih brojeva od 41 do 68 cm^{-1} , što ukazuje na slabu interakciju sa $Ru(III)$. Time ova veza postaje pogodno mesto za nukleofilni napad amina. Na osnovu rezultata istraživanja provedenih u okviru ovoga rada može se zaključiti da sintetizirani $Ru(III)$ salicilaldehid kompleks može poslužiti kao pogodan prekursor za sintezu $Ru(III)$ kompleksa sa Schiff-ovim bazama.

Literatura

- [1] L. E. Rikans, T. Yamano, Mechanisms of cadmium-mediated acute hepatotoxicity, *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 14 (2) (2000) 110-117.
- [2] A. Bergamo, G. Sava, Ruthenium complexes can target determinants of tumour malignancy, *Dalton Transactions*, 13 (7) (2007) 1267-1272.
- [3] P. J. Bernard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, D. A. Day, Mitochondrial permeability transition induced by dinuclear gold(I)-carbene complexes: potential new antimitochondrial antitumour agents, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (2004) 1642-1647.
- [4] I. Kostova, Ruthenium Complexes as Anticancer Agents, *Current Medicinal Chemistry*, 13 (9) (2006) 1085-1107.
- [5] S. Arulmurugan, H. P. Kavitha, B. R. Venkatraman, Biological activities of Schiff base and its complexes, *Rasayan J. Chem.* 3 (3) (2010) 385-340.
- [6] P. A. Vigato, S. Tamburini, The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004) 1717-2128.
- [7] C. M. Che, J. S. Huang, Schiff-Base Ligands and Their Application in Stereoselective Organic Transformations, *Coordination Chemistry Reviews*, 242 (2003) 97-113.
- [8] M. J. Clarke, Ruthenium metallopharmaceuticals, *Coordination Chemistry Reviews*, 232 (1) (2002) 69-93.
- [9] P. Pfeiffer, Die Aufbauprinzipien der inneren Komplexsalze, *Angewandte Chemie*, 53 (9/10) (1940) 93-98.
- [10] B. H. Stuart, Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004, p. 77.
- [11] E. Kahrović, M. Bektašević, E. Turkušić, Ruthenium (III) Chloride complex with Salicylaldehyde: Synthesis, characterization and interaction with albumin and DNA,

- Technics Technologies Education Management, 6 (2011) 692-697.
- [12] A. S. El-Tabl, M. I. Ayad, Synthesis and Spectroscopic Characterization of Some New Ruthenium(III) Complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry, 33 (3) (2003) 369–385. [13] S. H. Abo El Fetoh, [13] A. E. Eid, A. T. Abd El-Kareem, M. A. Wassel, Physico-analytical Studies on Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Complexes, Journal of Materials Science & Technology, 14 (5) (1998) 434-440.
- [14] R. Prabhakaran, V. Krishnan, K. Pasumpon, D. Sukanya, E. Wendel, C. Jayabalakrishnan, H. Bertagnolli, K. Natarajan, Preparation, spectral characterization, electrochemistry, EXAFS, antibacterial and catalytic activity of new ruthenium (III) complexes containing ONS donor ligands with triphenylphosphine/arsine, Applied Organometallic Chemistry, 20 (3) (2006) 203–213.
- [15] A. Ourari, K. Khelafi, D. Djouhra Aggoun, G. Gilles Bouet, M. A. Khan, Synthesis, Characterization, and Electrochemical Study of Tetradentate Ruthenium-Schiff Base Complexes, Advances in Physical Chemistry, (2011) 1-11.

Summary

IR AND UV/VIS CHARACTERISATION OF SYNTHESIZED Ru(III) SALICYLALDEHYDE COMPLEX

Mejra Bektašević¹, Emira Kahrović²

(ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER)
UDK 546.96+542.9:543.42

¹Biotechnical Faculty, University of Bihać, Bihać, Bosnia and Herzegovina

²Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

In the last 30 years many Ru(III) complexes with Schiff bases have been synthesized. Those complexes possess the anticancer, antimicrobial and catalytic activity. The aim of this work was to synthesise Ru(III) salicylaldehyde complex, which could serve as a precursor in the synthesis of Ru(III) complexes with Schiff bases. The complex was synthesized by a direct reaction of $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, triethylamine and salicylaldehyde, in the molar ratio of 1:1:1. After isolating the complex, its characterization was made by IR and UV/VIS spectroscopic methods. The results show that salicylaldehyde is bidentate (O,O) anionic ligand. By coordination of salicylaldehyde through two donor atoms of oxygen, a condition for the synthesized complex being a starting compound in the synthesis of Ru(III) complexes with Schiff bases was fulfilled.

Keywords: Ru(III) complexes, Schiff bases, IR and UV/VIS spectroscopic methods