

การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine กับ รูทีเนียม(III)

COMPLEX FORMATION BETWEEN 3-(2'-THIAZOLYLAZO)-2,6-DIAMINOPYRIDINE WITH RUTHENIUM(III) ION

รตนนท์ โชติมา, วราภรณ์ พาราสุข และ อภิสิต สงสะเสน

Ratanon Chotima, Waraporn Parasuk and Apisit Songsasen

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, 10900

บทคัดย่อ: 3-(2'-Thiazolylazo)-2,6-Diaminopyridine (TADAP) สามารถเกิดพันธะกับไอออนของรูทีเนียม(III) เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีน้ำตาลเข้มในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 จากการศึกษาด้วยวิธีของ Job และการวัดความนำไฟฟ้าพบว่า มีอัตราส่วนระหว่างโลหะต่อลิแกนด์เท่ากับ 1:2 มีค่าคงที่ความเสถียรเท่ากับ 7.48×10^{10} และสามารถทำนายโครงสร้างของสารเชิงซ้อนได้ด้วย $^1\text{H-NMR}$ และ FTIR นอกจากนี้ยังทำการศึกษาลักษณะงานในการเกิดสารเชิงซ้อน และความเสถียรของโครงสร้างโดยการคำนวณทางคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธี Density Functional B3LYP พบว่าพลังงานการเกิดสารเชิงซ้อนที่มีอัตราส่วนระหว่างโลหะกับลิแกนด์เป็น 1:2 มีค่าเท่ากับ 337×10^3 kcal/mol ซึ่งจะมีความเสถียรของโครงสร้างมากกว่าสารเชิงซ้อนที่มีอัตราส่วนเป็น 1:1

Abstract: 3-(2'-Thiazolylazo)-2,6-Diaminopyridine (TADAP) forms a brown complex with ruthenium(III) ion in phosphate buffer pH 7.0. The stoichiometry of the complex was verified to be 1:2 (Ru(III):TADAP) by Job's method and conductivity measurement. The stability constant which calculated from Job's method was 7.48×10^{10} . From computational calculation using Density Functional Theory, B3LYP, the formation energy of 1:2 complex is 337×10^3 kcal/mol, indicate higher stability than the 1:1 complex.

Introduction: 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine (TADAP) is a thiazolylazo dye which can form complex with various precious metal ions such as Palladium(II), Gold(III), Platinum(IV) and Ruthenium(III). In this work, the complex between TADAP and Ruthenium(III) ion has been prepared. The stoichiometry of the complex were also studied by both practical and theoretical methods.

Methodology: The ligand 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine(TADAP) was synthesized from diazotization of 2-aminothiazole and coupling with 2,6-diaminopyridine. This ligand was crystallized in ethanol:water (3:1). Stoichiometry of the complex between Ru(III) and TADAP was determined by Job's method and conductivity measurement. The conductivity of mixtures of Ru(III) and TADAP was measured at various ratio.

The structure of Ru(III)-TADAP complex was determined by $^1\text{H-NMR}$ and FTIR. Geometries of complexes were then constructed and fully optimized for the formation energy at B3LYP level of theory using 6-31G* basis set for all atoms and SDD basis set with Stuttgart/Dresden electron core potential for Ru atom.

Results, Discussion and Conclusion: The stoichiometry of the complex was verified to be 1:2 (Ru(III):TADAP) by continuous variation method and conductivity measurement. The stability constant of the complex which calculated from continuous variation method was

7.48×10^{10} . IR and ^1H -NMR spectrum are shown in figure 1 and 2, respectively, indicate that TADAP might be a tridentate ligand with N-thiazole, N-azo and N-amino donor atoms as shown in figure 3.

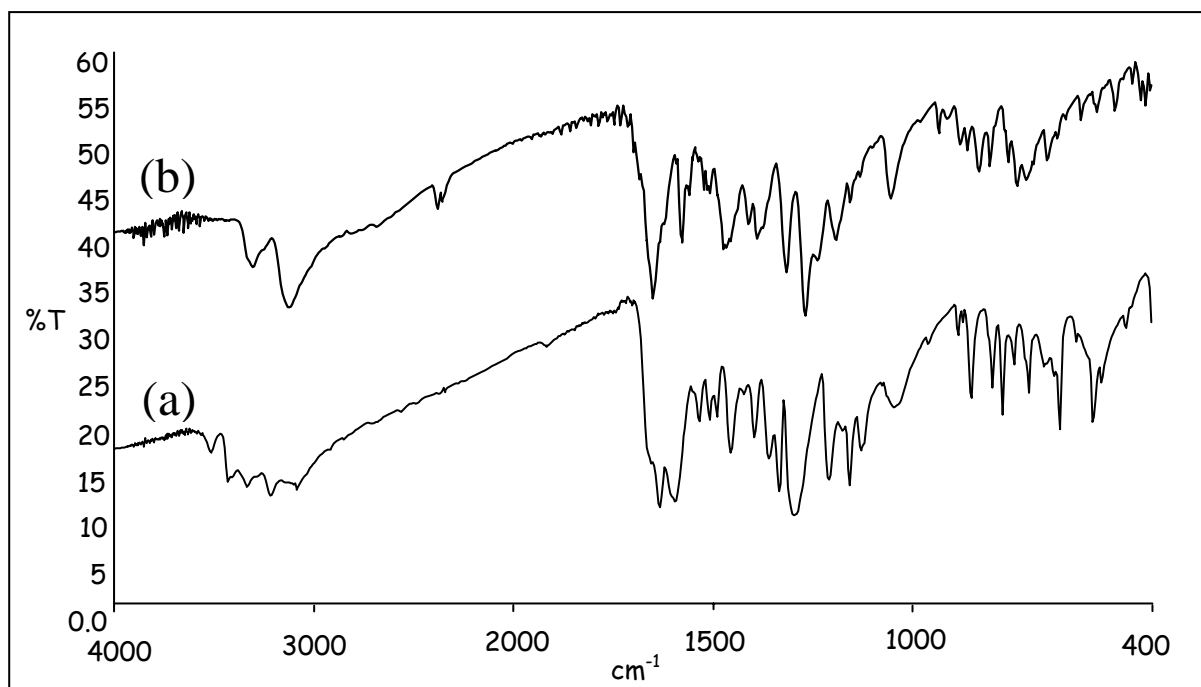


Figure 1 IR spectrum of (a) TADAP and (b) Ru(III)-TADAP complex

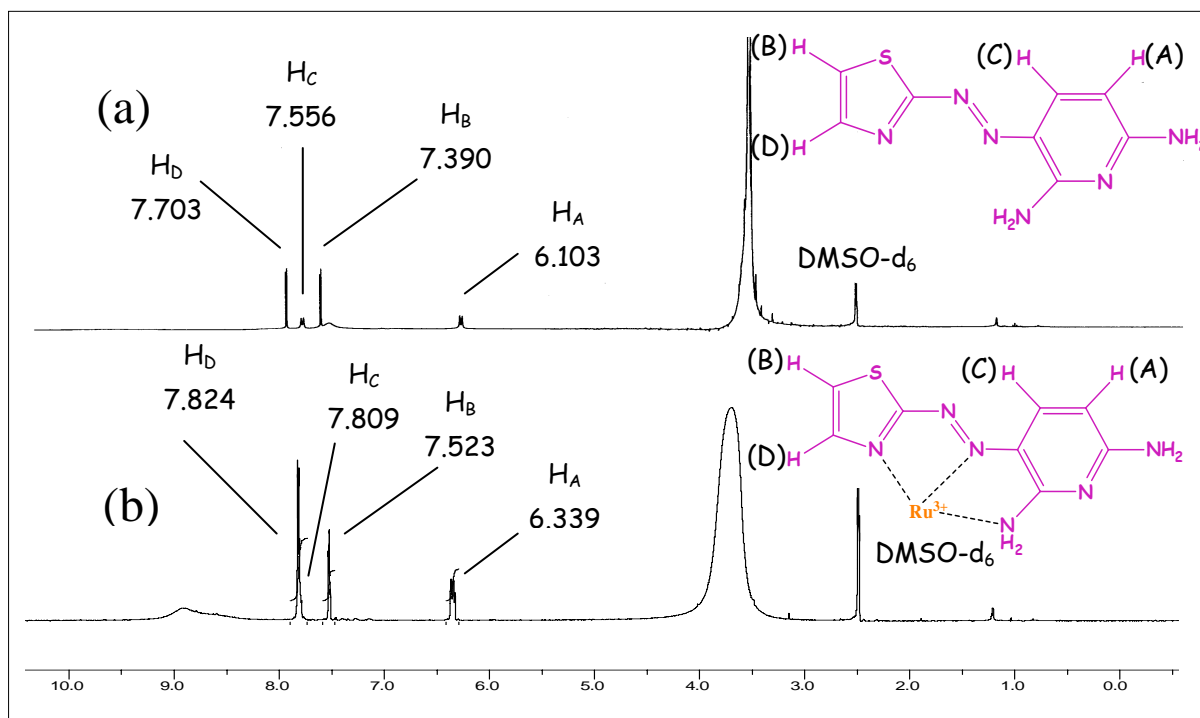


Figure 2 ^1H -NMR spectrum of (a) TADAP and (b) Ru(III)-TADAP complex

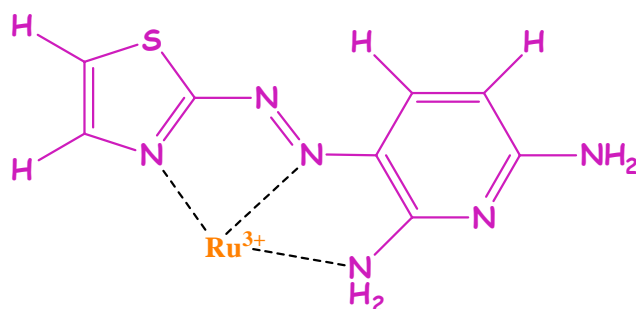


Figure 3 Donor atoms of TADAP molecule in the complex

From computational calculation using Gaussian03, the structure of 1:2 complex (Ru(III):TADAP) has formation energy of 337×10^3 kcal/mol. The optimized structure was shown below in figure 4.

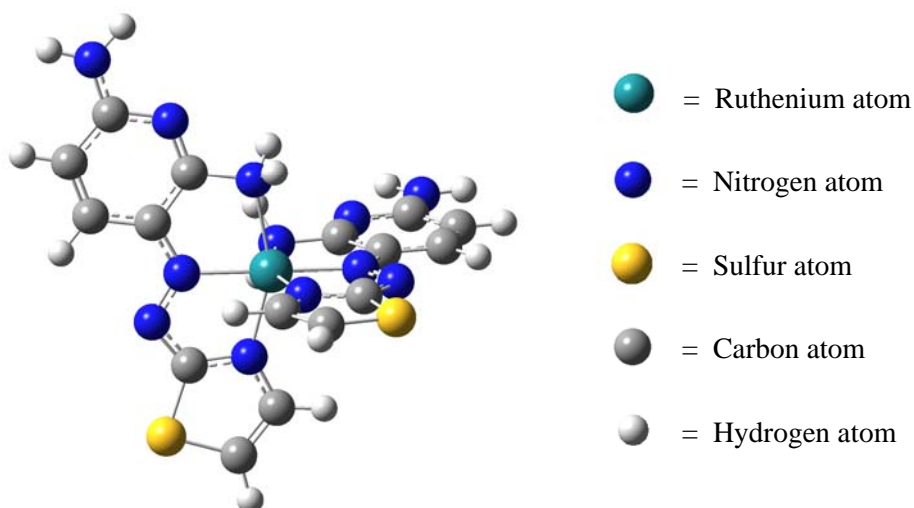


Figure 4 Optimized structure of Ru(III)-TADAP complex (1:2)

In the future work, more information in binding modes and properties between complex and DNA via spectroscopic method, as well as computational investigation will be reported.

References:

1. Garcia F.M., V.D. Gonzalez and C.R.G. Tallo, *Microchemical J.*, 1982, **27(2)**, 194-199.
2. Hao Y. M. and Shen H. X., *Analytica Chimica Acta*. 2000, **422(2)**, 159-166.

Keywords: ruthenium(III), 3-(2'-Thiazolylazo)-2,6-Diaminopyridine

Acknowledgements: We would like to thank Center for Innovation Chemistry : Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) and the Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST) for financial support and facilities.