

EFNASMÍÐAR MÁLMJÓNAGRÍPANDI KIRNA

Ulrike Näser, Kristmann Gíslason and Snorri Þór Sigurðsson

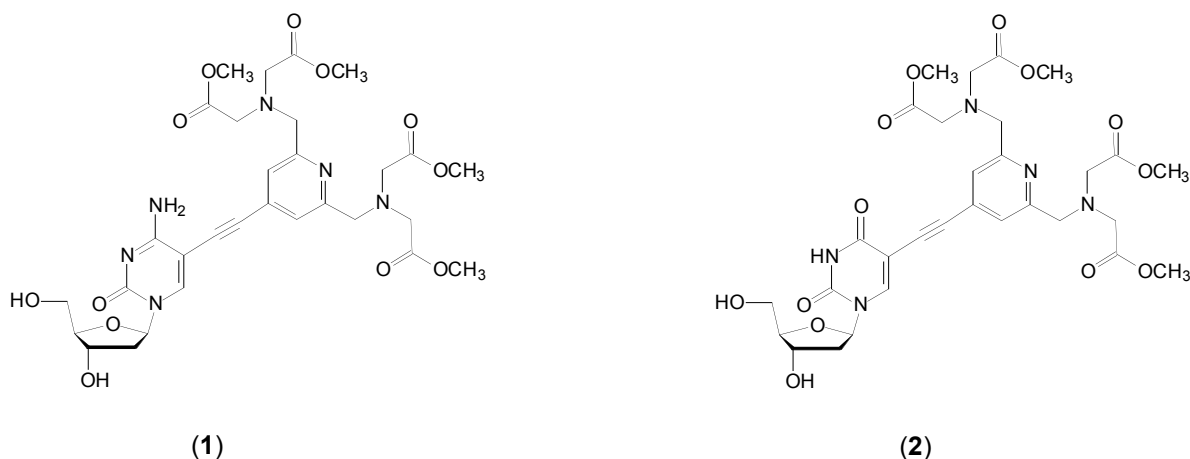
Raunvísindastofnun Háskólans, Dunhagi 3, 107, Reykjavík.

ulrike.naaser@gmx.net

Markmið þessa verkefnis var að innleiða málmjónir í ákveðnar stöður innan kjarnsýra, sem mun gera mögulegar ýmsar ólíkar lífeðlisfræðilegar rannsóknir á byggingu og virkni DNA og RNA. Í fyrsta lagi, mun innleiðing paramagnetískra málmjóna gera kleift að rannsaka byggingu kjarnsýra með electron paramagnetic resonance (EPR) spekróskopíu. Í öðru lagi, mun innleiðing lanþaníða sem chemical shift agents, leyfa athugun á bindingu minni sameinda við kjarnsýrur með NMR spekróskopíu. Í þriðja lagi, er hægt að nýta sér ljómunareiginleika kompleksa sumra lanþaníða,¹ eins og t.d. europíum og terbíum, til að ákvarða fjarlægðir í flóknum kjarnsýru sameindum með luminescence resonance energy transfer.² Í fjórða lagi, mun innleiðing þungmálma vera nytsamleg við röntgenkristalgreiningu. Í fimmta lagi, mun innleiðing málmjóna sem hafa mikið anísótropískt segulviðtak, t.d. gadólíníum, gera kleifa uppröðun kjarnsýra í stefnu segulviðs. Þetta mun leyfa ákvörðun á tvískautskúplunar leyfum (residual dipolar couplings) með NMR spekróskopíu fyrir rannsóknir á byggingu flókinna kjarnsýra.

Við viljum greina frá efnasmíðum á málmjóna griplum **1** og **2**. **1** er hliðstæða C, sem getur basaparast við G, og **2** er hliðstæða T, sem getur basaparast við A. Í þessum sameindum, mun stífur alkýn tengillinn sem tengir kirnið við gripilinn, ólíkt fyrri rannsóknum sem notað hafa hreyfanlega tengla, festa málmjónina í rúmi með tilliti til kjarnsýrunnar. Gripillinn er afleiða chelidamic sýru.³ Efnasmíði **1** fór fram í tíu skrefum með 21% heildarnýtni, og var aðalskrefið Sonogashira-líkt kúplunarhvarf⁴ milli alkýns annars vegar og gripilsins og kirkisins hinsvegar. Áhugvert er að **1** og **2** hafa einstæða flúrljómandi eiginleika sem hægt er að auka með lanþaníð jónum.⁵

Til að mynda kompleksa með viðkomandi málmjónum munu esterhópar griplana vera vatnsrofnir. Núverandi vinna miðar að því að auðkenna ólíka málmkomplexa kirknana auk þess að innleiða þá í stutta DNA strendinga.



Tilvísanir:

1. Choppin, G. R. and Fugate, G. (2003) *Mol. Phys.* 101, 935-939.
2. Xiao, M. and Selvin, P. R. (1999) *Review of Scientific Instruments* 70, 3877-3881.
3. Roy, B. C., Santos, M., Mallik, S. and Campiglia, A. D. (2003) *J. Org. Chem.* 68, 3999-4007.
4. Benniston, A. C., Chapman, G., Harriman, A., Mehrabi, M. and Sams, C. A. (2004) *Inorg. Chem.* 43, 4227-4233.
5. Takalo, H., Hemmila, U., Sutela, T. and Lutva, M. (1996) *Helv. Chim. Acta* 79, 789-802.