

Complejos de Iridio(III) con adeninas N⁶-alquilsustituidas. Influencia de la temperatura en la coordinación por N(7) o N(9).



Marta Torres,^a Angel García-Raso,^a Juan Jesús Fiol,^a David Quiñonero,^a Antonio Frontera,^a Pere M. Deyà,^a Yolanda Lagos,^a Francisca M. Albertí,^a Miquel Barceló-Oliver^a y Elies Molins^b

P-69

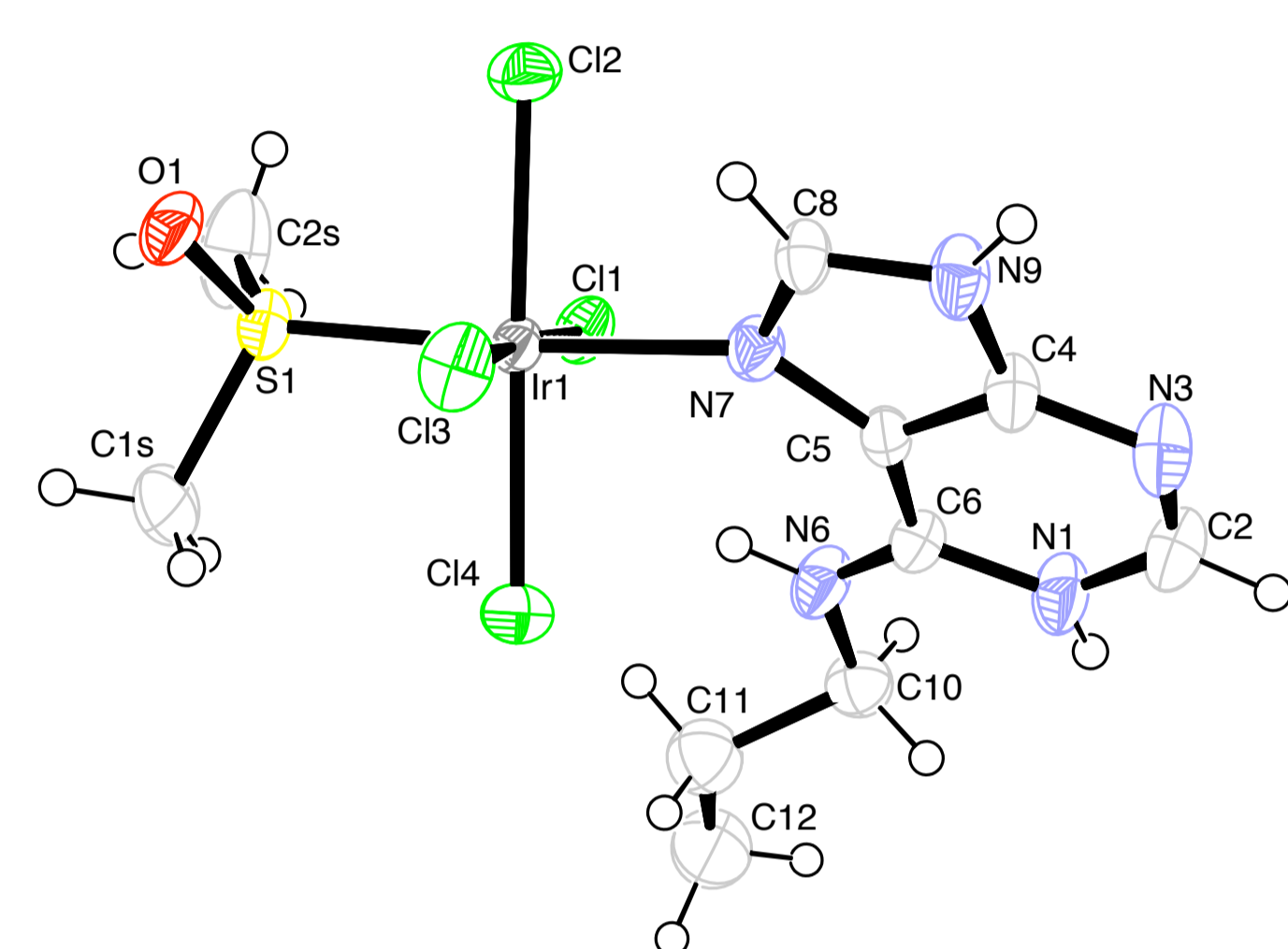
a) Departament de Química e IUNICS, Universitat de les Illes Balears, 07122 Palma de Mallorca;
b) Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Campus de la Universitat Autònoma. 08193 Cerdanyola, Barcelona.



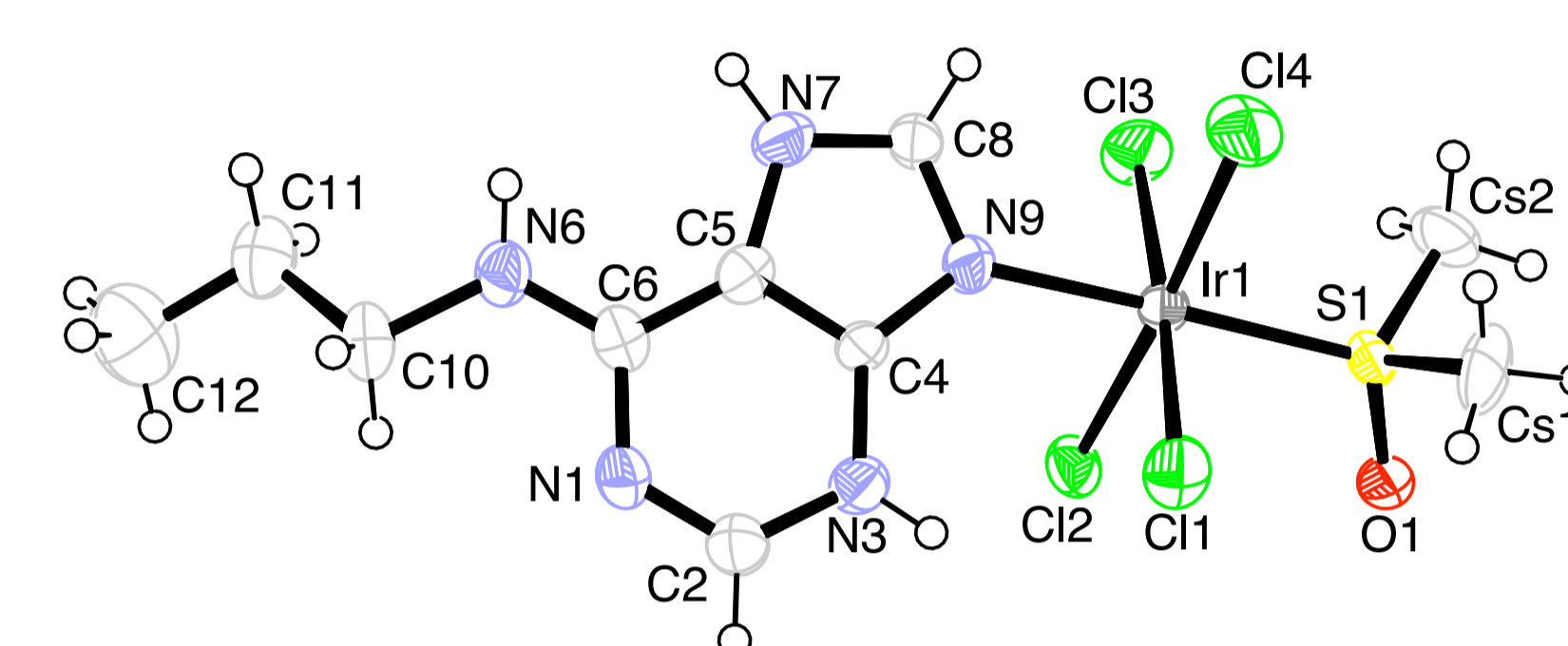
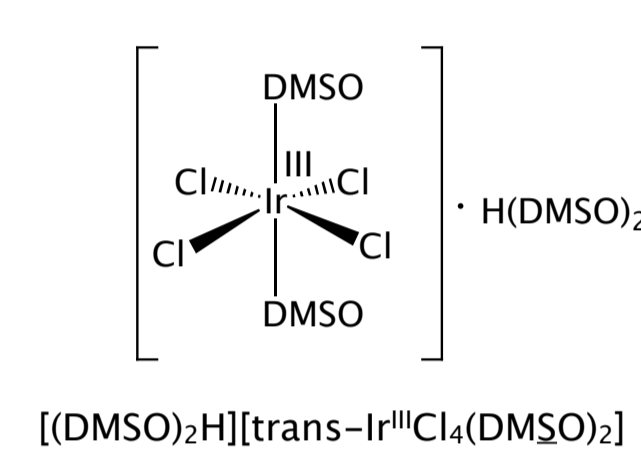
Las adeninas N⁶-alquilsustituidas constituyen análogos sintéticos de citoquininas, hormonas implicadas en el crecimiento y desarrollo de las plantas que influyen de manera activa en la división celular y la diferenciación [1]. Por otra parte, los complejos del tipo [trans-IrCl₄(DMSO)(HL)] constituyen análogos más inertes de los compuestos antimetastáticos de Ru(III): (HL)[trans-RuCl₄(DMSO)L] [2, 3]. Continuando nuestro estudio de sistemas zwitteriónicos [MCl₄(DMSO)HL] (M = Ru(III), Ir(III); L = base nitrogenada), hemos estudiado la reacción de la N⁶-propiladenina, N⁶-butiladenina, N⁶-pentiladenina y N⁶-deciladenina con el sistema [(DMSO)₂H][trans-IrCl₄(DMSO)₂].

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE Ir(III) CON ADENINAS N⁶-ALQUILSUSTITUIDAS

Controlando las condiciones de temperatura y tiempo de reacción se han conseguido aislar y caracterizar isómeros de enlace por sustitución de una molécula de DMSO por la nucleobase. En (1) la adenina se coordina via N(9) (y protonada en el N(3)) y en (2) queda unida via N(7) (y protonada en el N(1)):

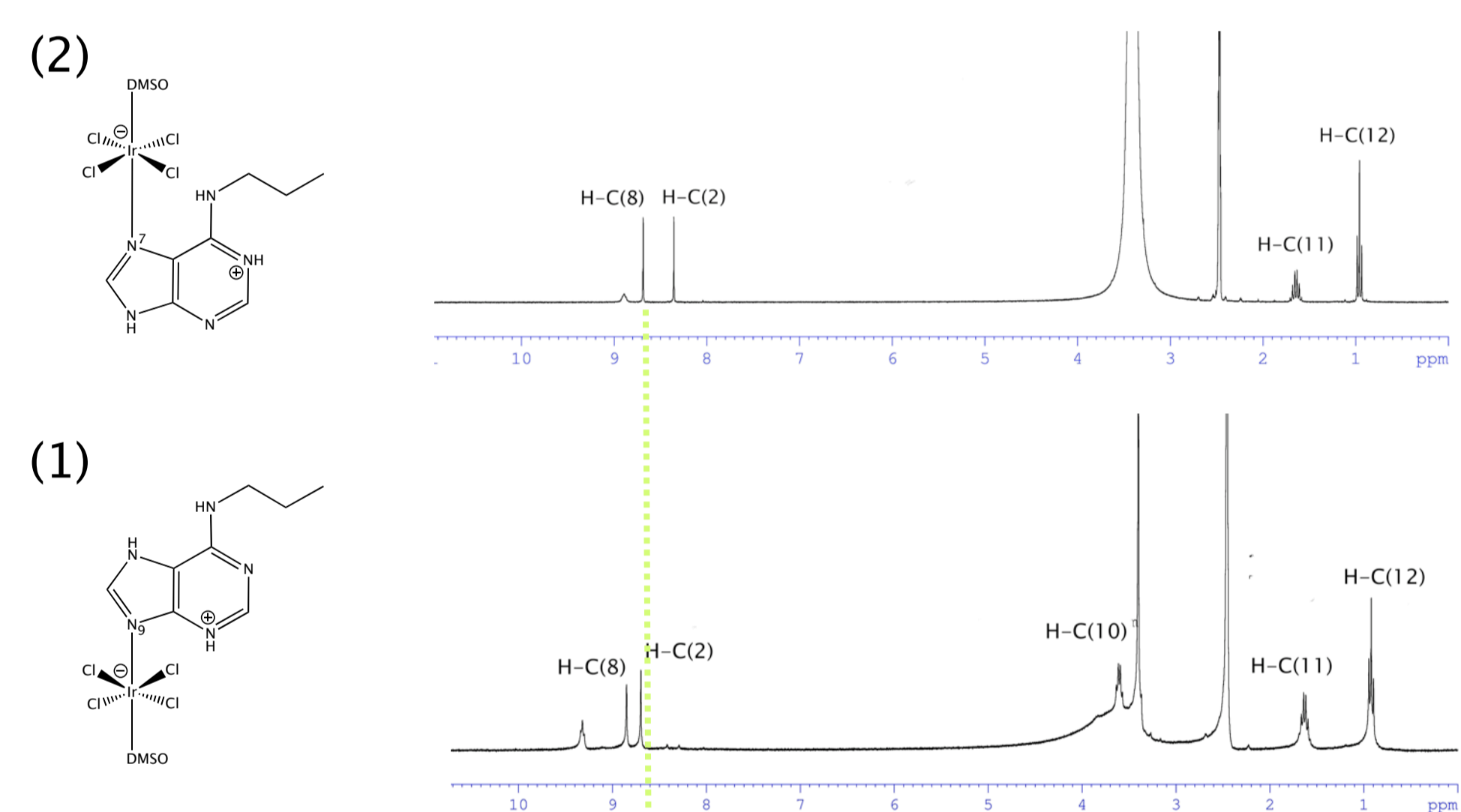


| | | | |
|-------------|-----------|-------------|----------|
| Ir(1)-N(7) | 2.116(10) | Ir(1)-S(1) | 2.246(4) |
| Ir(1)-Cl(1) | 2.362(7) | Ir(1)-Cl(2) | 2.358(7) |
| Ir(1)-Cl(3) | 2.352(7) | Ir(1)-Cl(4) | 2.338(6) |



| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Ir(1)-N(9) | 2.069(7) | Ir(1)-S(1) | 2.232(2) |
| Ir(1)-Cl(1) | 2.351(7) | Ir(1)-Cl(2) | 2.358(2) |
| Ir(1)-Cl(3) | 2.358(1) | Ir(1)-Cl(4) | 2.344(3) |

CARACTERIZACIÓN ¹H-RMN

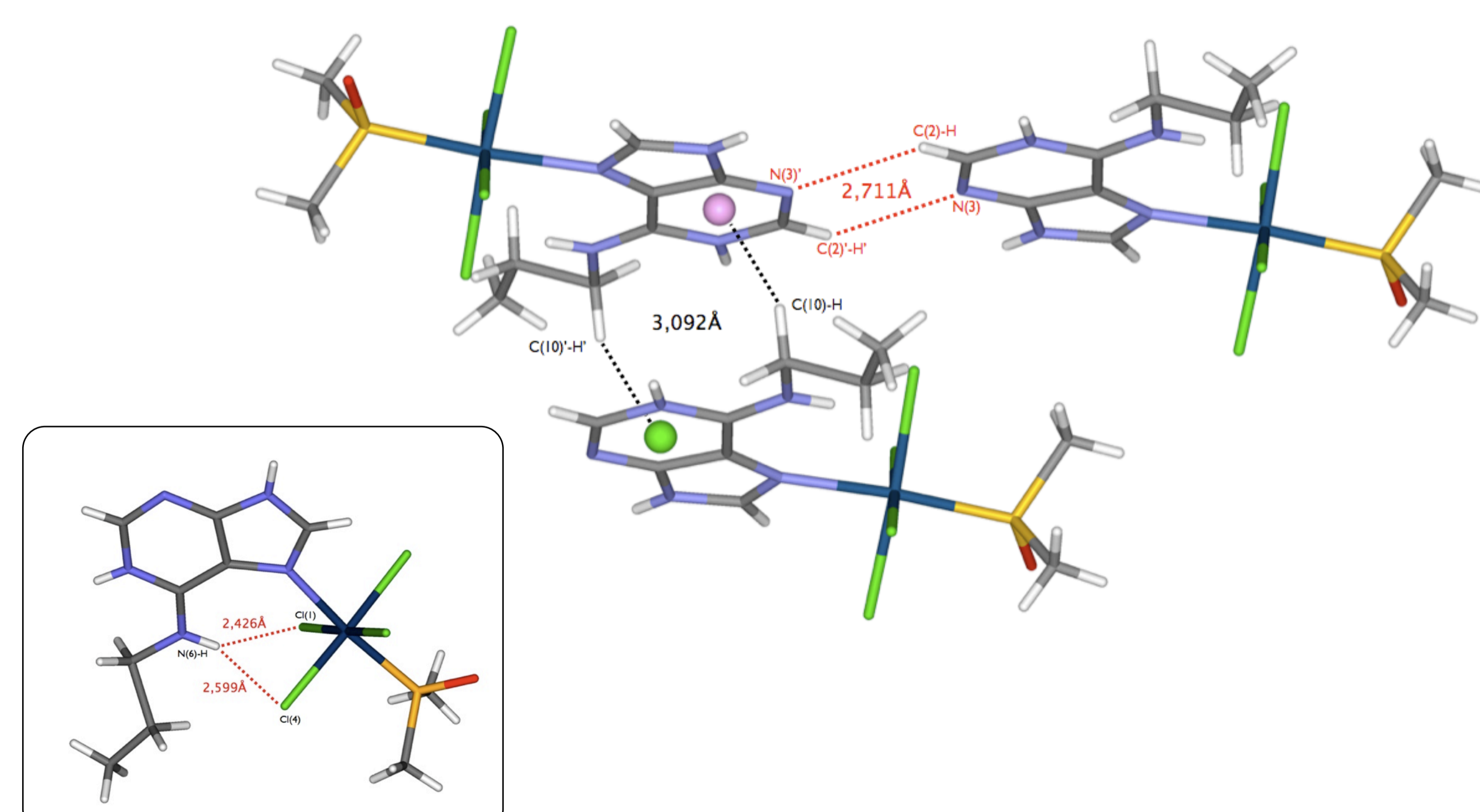
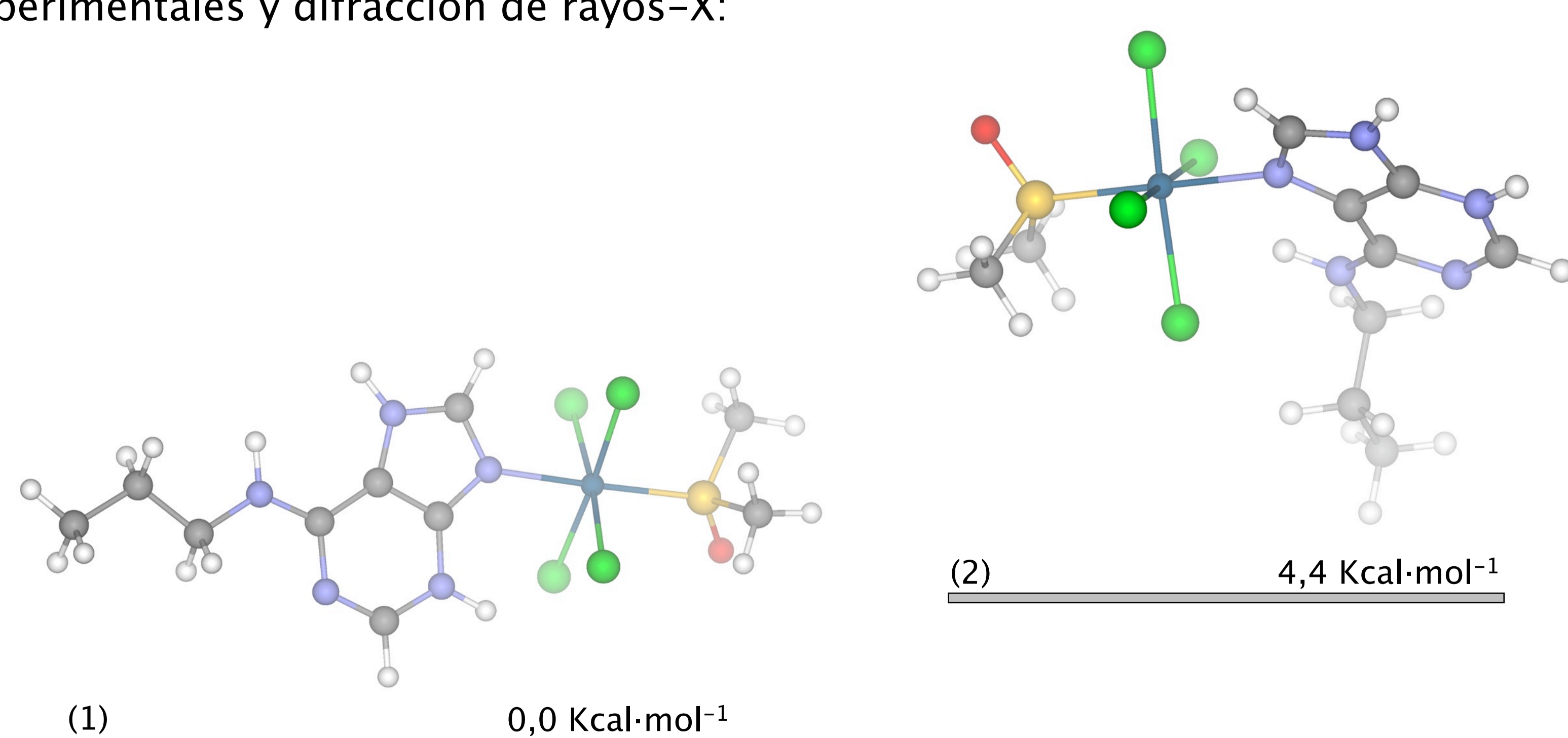
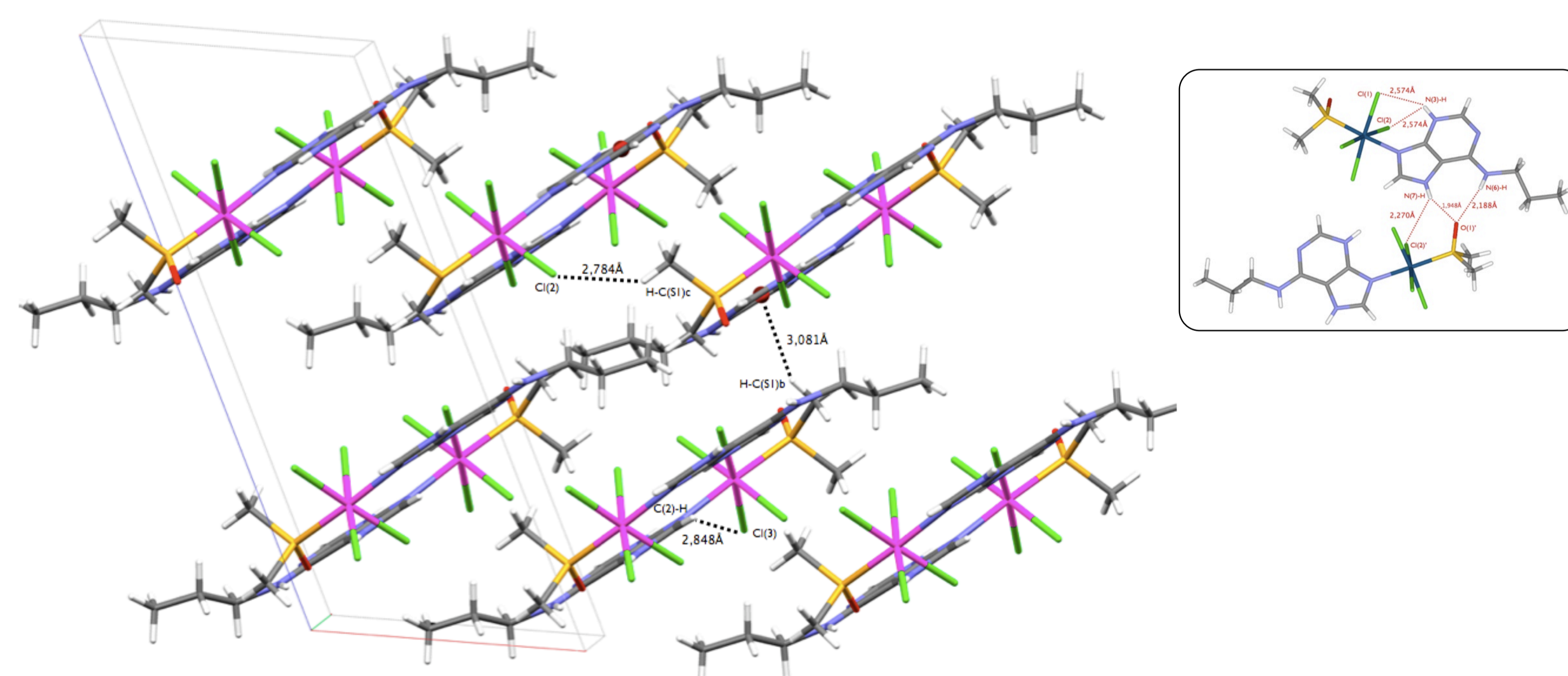


En la comparación de ambos espectros, se observa una diferencia notable en la zona aromática. El complejo coordinado por N(7) presenta mayor Δδ y además, los desplazamientos químicos aparecen a campo más alto.

| | (1) δ (ppm) | (2) δ (ppm) |
|----------|----------------|----------------|
| H-C(2) | 8,71 | 8,35 |
| H-C(8) | 8,88 | 8,69 |
| Δδ (ppm) | 0,17 | 0,44 |

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Las unidades estructurales (1) y (2) se apilan alternadamente formando láminas, observándose únicamente en el complejo (2) apareamiento entre nucleobases. A continuación se indican las principales interacciones intra e intermoleculares:



[1] A. García-Raso, C. Cabot, J.J. Fiol, L. Spichal, J. Nisler, A. Tasada, J.M. Luna, F.M. Albertí, I.V. Sibole, J. Plant. Phys. **2009**, (Artículo aceptado) JPLPH-D-08-00578.
[2] J.J. Fiol, A. García-Raso, F.M. Albertí, A. Tasada, M. Barceló-Oliver, A. Terrón, M.J. Prieto, V. Moreno, E. Molins, Polyhedron **2008**, 27, 2851.
[3] D. Griffith, S. Cecco, E. Zangrando, A. Bergamo, G. Sava, C. J. Marmion J. Biol. Inorg. Chem. **2008**, 13, 511.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU 2006-0939) y por la Direcció General de Recerca, Desenvolupament Tecnològic i Innovació del Govern Balear (Accions Especials, 2004). Y.L. agradece una Beca de Fundación Carolina. F.M.A agradece un contrato de Técnico de Investigación, financiado por la Conselleria d'Economia, Hisenda i Innovació del Govern de les Illes Balears y cofinanciado con FSE. Se agradece la colaboración en el trabajo experimental de M. M. Cànaves y K. Sánchez.