Universitat de les Illes Balears

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Preparación de la N^6-bencil-N^6-metiladenina ($BAPC_1$) y estudio de su capacidad complejante con Zn(II)

Cristina Ibáñez Rodríguez

Grau de Química

Any acadèmic 2016-17

DNI de l'alumne: 43228149V

Treball tutelat per Ángel García Raso
Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:
N^6-bencil-N^6-metiladenina, zinc, citoquininas, difracción de rayos X

ÍNDICE

RESUMEN ..... **pág. 2**

1. PARTE TEÓRICA ..... **pág. 3**

1.1. Citoquininas ..... pág. 3

1.2. Zinc ..... pág. 6

1.3. Interacciones moleculares débiles ..... pág. 9

2. OBJETIVOS ..... **pág. 12**

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL ..... **pág. 13**

3.1. Determinaciones físicas ..... pág. 13

3.2. Síntesis de la N^6-bencil-N^6-metiladenina ..... pág. 14

3.3. Síntesis complejo de Zn(II): $[(N^9\text{-}ZnCl_3)(N^3\text{-}H)\text{-}BACP_1]\cdot H_2O$ ..... pág. 14

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ..... **pág. 15**

4.1. Síntesis de los productos ..... pág. 15

4.2. Estructuras cristalográficas ..... pág. 16

4.3. Espectroscopia infrarroja ..... pág. 23

4.4. Espectrometría de masas (ESI-HRMS) ..... pág. 24

5. CONCLUSIONES ..... **pág. 26**

6. ANEXO ..... **pág. 27**

6.1. Datos cristalográficos ..... pág. 27

6.2. Espectroscopia ^{1}HRMN ..... pág. 28

6.3. Análisis termogravimétricos ..... pág. 28

6.4. Difractograma de polvo ..... pág. 29

RESUMEN

En la presente Memoria se prepara la N^6-bencil-N^6-metiladenina ($BAPC_1$) y se efectúa su caracterización estructural. Asimismo se realiza la síntesis y caracterización espectroscópica y estructural, mediante difracción de rayos X, de un complejo de este ligando con Zn(II): $[(N^9\text{-}ZnCl_3)(N^3\text{-}H)\text{-}BAPC_1]\cdot H_2O$ ($ZnBAPC_1\cdot H_2O$). El estudio de la estructura cristalina del $BAPC_1$ pone de manifiesto que ésta se genera gracias a interacciones de apilamiento (*stacking)* pirimidina···imidazol complementadas por interacciones CH···π. Por otra parte, en el complejo obtenido, la esfera de coordinación del Zn(II) es tetraédrica distorsionada formada por tres Cl y una adenina unida a través de N^9 y protonada en N^3. Esta interacción Zn-N^9 no es común en otros complejos de Zn(II) con derivados tipo citoquinina, ya que se produce a través de N^7. Esta importante diferencia, unión a través de N^9 y no N^7, podría ser debido a la presencia del metilo en N^6. La estructura cristalina del complejo $ZnBAPC_1\cdot H_2O$ se forma mediante enlaces de hidrogeno que implican la molécula de agua presente e interacciones CH···π.

1. PARTE TEÓRICA

1.1. Citoquininas[1]

Las citoquininas son hormonas vegetales implicadas en el crecimiento y desarrollo vegetal de la siguiente forma[2]:

- En la división celular estimulando la citocinesis (proceso de separación y segmentación del citoplasma que tiene lugar durante la última fase de la mitosis).
- En la expansión celular promoviendo no sólo la elongación de la célula sino también el agrandamiento general, estimulando de este modo el crecimiento radial del tejido del tallo.
- En la diferenciación tisular son imprescindibles. Se ha comprobado, en cultivos de callos de tabaco, que con suministros bajos de citoquininas el tejido permanece como un callo amorfo indiferenciado. Asimismo, es muy importante la relación entre dos grupos de hormonas vegetales, citoquininas y auxinas (ej. ácido indolacético) ya que relaciones citoquinina/auxina elevadas conducen a la producción de brotes pero no de raíces, mientras que si la proporción es baja, sólo se producen raíces.
- Aumentan la resistencia a factores adversos como altas o bajas temperaturas y ciertas enfermedades.

Desde el punto de vista químico, las citoquininas (CK) naturales son adeninas N^6-sustituidas (*Figura 1*).

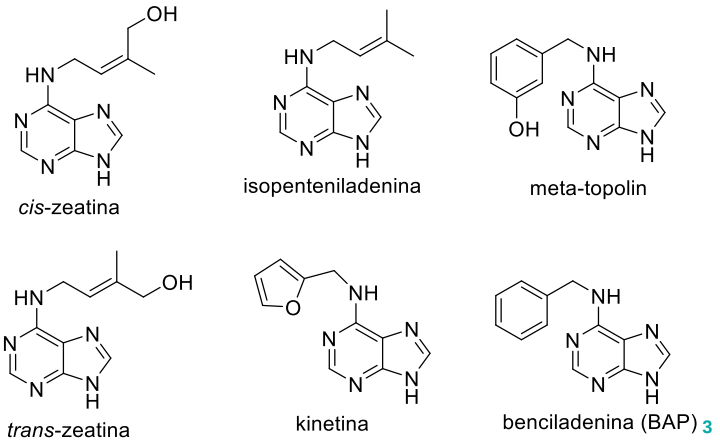


Figura 1. Ejemplos de citoquininas naturales[4]: zeatina cis y trans, benciladenina, kinetina, m-topolin e isopenteniladenina

[1] Azcon-Bieto, J., Talon, M. (2008) *Fundamentos de fisiología vegetal*. Madrid. Ed. McGraw-Hill, 2ª ed.
[2] Shah, R. (2016). *Cytokinins: Structure and Biosynthesis | Plant Hormones*. Biology Discussion. Recuperado de http://www.biologydiscussion.com/plants/hormones-plants/cytokinins-structure-and-biosynthesis-plant-hormones
[3] La adenina se denomina también 6-aminopurina, de ahí que la benciladenina pueda llamarse bencilaminopurina y las siglas BAP. Lo mismo sucede con el derivado del que se habla posteriormente, la (N^6,N^6)-bencilmetilaminopurina cuyas siglas son $BAPC_1$ y que también puede formularse como N^6-bencil-N^6-metiladenina.
[4] Sakakibara, H. (2006). *Cytokinins: Activity, biosynthesis, and translocation*. Annu. Rev. Plant Biol. **57**, 431-449

La adenina es la 6-aminopurina, siendo el anillo de purina uno de los heterociclos nitrogenados más abundantes en la naturaleza. Así, sus derivados están ampliamente representadas en los seres vivos: adenina y guanina son constituyentes fundamentales del ADN y el ARN; el ATP, "almacén" de energía celular; el sistema redox NAD^+/NADH... También son frecuentes los derivados mono- o polimetilados, constituyentes de los tRNA, como por ejemplo la N-metiladenina[5] (*Figura 2*).

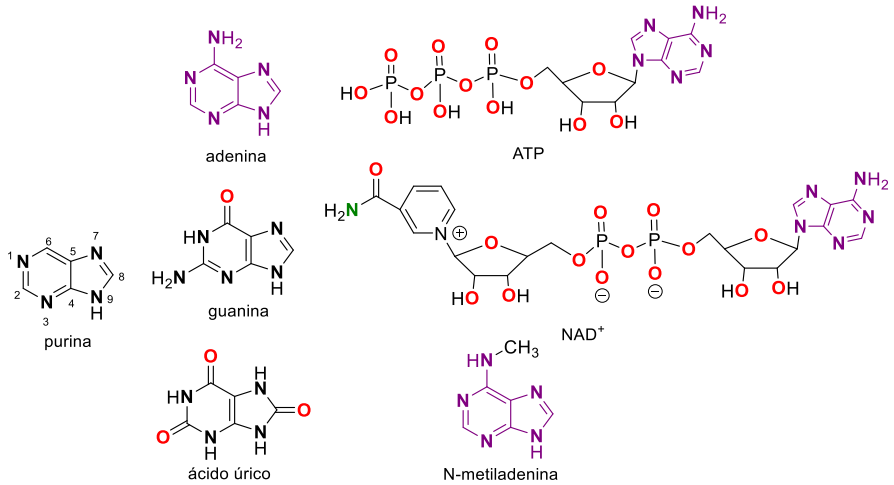


Figura 2. Ejemplos de derivados de purina presentes en los sistemas biológicos

Las citoquininas naturales más abundantes suelen presentan en la posición N^6 una cadena lateral de naturaleza isoprenoide. Un ejemplo que ilustra su biosíntesis sería el correspondiente a la *trans*-zeatina que se genera por N^6-prenilación de la adenosina 5'-fosfato (en forma de AMP, ADP o ATP) con dimetilalildifosfato mediante la acción de las adenosina fosfato-isopentenil transferasas (IPT). A continuación se hidrolizan a nucleósidos y, finalmente a bases libres. El último paso corresponde a la oxidación alílica de la cadena isoprenoide (*Figura 3*).

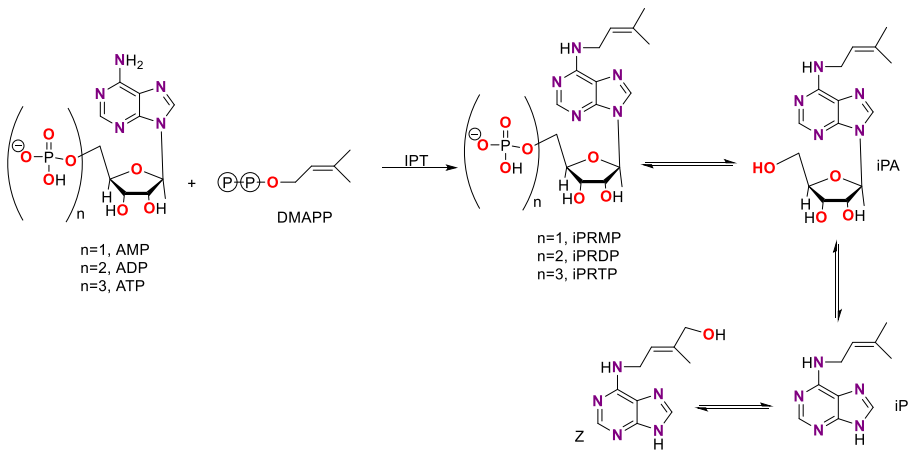


Figura 3. Esquema de la ruta biosíntetica de la zeatina (Z). Dimetilalildifosfato (DMAPP); ribósidos mono-, di- y trifosfato de la isopentenil adenina (iPRMP, iPRDP, iPRTP); isopentenil adenosina (iPA); isopentenil adenina (iP)

[5] Albertí, F.M. (2008). *Complejos con ligandos derivados de purinas y pirimidinas N-sustituidas e iones metálicos de transición: Contribución a la Química Bioinorgánica y a la Arquitectura Molecular*. Capítulo 6. Tesis Doctoral, UIB

También pueden provenir mediante alquilación seguida de hidrólisis de los tRNA contribuyendo a la formación de citoquininas libres.

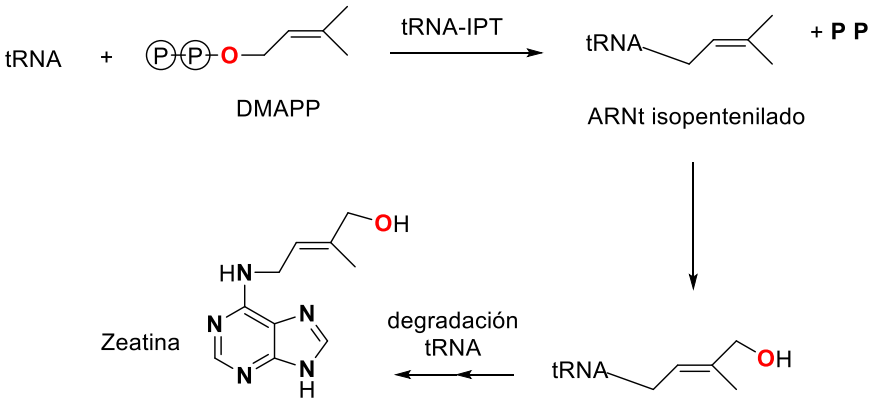


Figura 4. Mecanismo propuesto para la biosíntesis de la zeatina a partir del ARNt. Dimetilalildifosfato (DMAPP); adenosina fosfato-isopentenil transferasas (IPT)

Las citoquininas, además de estar implicadas en los procesos de control del crecimiento de brotes y hojas, también parecen estar involucradas en el control de la senescencia de las hojas.[1] La aplicación exógena de citoquininas a hojas escindidas retrasa la senescencia, y en algunas especies incluso producen el reverdecimiento de hojas amarillentas.

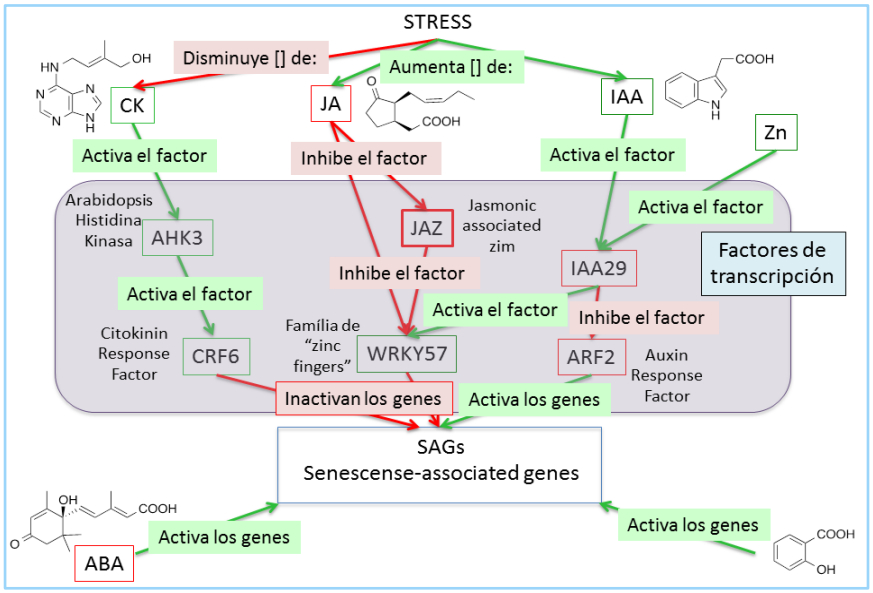


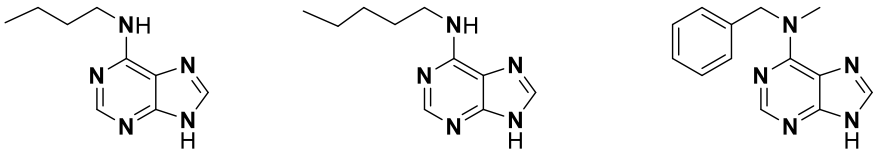
Figura 5. Influencia de las hormonas vegetales y del Zn en la senescencia foliar. (CK = citoquininas, JA = jasmonatos, IAA = ácido indolacético, una auxina)

A partir de la *Figura 5* se puede comprender cómo las citoquininas están relacionadas con el proceso de senescencia (caracterizado por un aumento de las especies de oxígeno reactivas (ROS) y un cambio en el equilibrio redox[6] que termina con la muerte celular programada). Las citoquininas activan el factor de

[6] Rogers, H.J. (2012). *Is there an important role for reactive oxygen species and redox regulation during floral senescence?* Plant Cell Environ. **35**, 217–233

transcripción AHK3 que a su vez activará el CRF6 provocando la inactivación de los genes involucrados en la senescencia[7]. Asimismo, la inhibición de la senescencia puede llevarse a cabo aumentando las concentraciones de ácido indolácetico (IAA) y/o de Zn(II), de este modo, se activa el gen IAA29 que activará el factor de transcripción WRKY57 ocasionando la inactivación de los genes involucrados en la senescencia. Además, inhibiría el factor ARF2 (el cual activa la senescencia) que se traduce en la inhibición de la senescencia.[8]

Debido a la importancia de estas hormonas, se han estudiado muchos análogos de citoquininas ya que pueden servir como herramientas para entender la relación entre estructura y actividad de las mismas. En este contexto, en un artículo previo de nuestro grupo de investigación[9], se puso de manifiesto la actividad citoquinina de ciertos derivados de N^6-alquiladeninas ($AdeC_4$, $AdeC_5$ y $BAPC_1$) (*Figura 6*).



$AdeC_4$ $AdeC_5$ $BAPC_1$

Figura 6. Derivados de N^6-alquiladeninas con actividad citoquinina

1.2. Zinc[10,11]

El zinc es un elemento esencial que juega un papel importante en un gran número de reacciones enzimáticas, además de participar en la transcripción genética y actuar como regulador en la neurotransmisión. Se encuentra en el grupo 12 de la Tabla Periódica y su único estado de oxidación estable es +2 de modo que es difícil su participación en procesos de oxidación y reducción directos (cambio de estado de oxidación del Zn) en sistemas biológicos.

El Zn(II) es un catión d^{10} de tamaño pequeño y un ácido de Lewis "frontera". Estas características marcan su química de coordinación puesto que con la capa d completa no presenta energía de estabilización del campo del cristal y, en consecuencia, no se determina ninguna preferencia de estereoquímica en sus complejos de coordinación. Además, su pequeño radio de 0.69Å favorece índices bajos de coordinación con flexibilidad para adoptar geometrías entre tetraédricas y de octaedro distorsionado (dependiendo del tamaño y la carga de los ligandos).

---

[7] Zwack, P.J., Robinson, B.R., Risley, M.G., Rashotte, A.M. (2013). *Cytokinin Response Factor 6 negatively regulates leaf senescence and is induced in response to cytokinin and numerous abiotic stresses.* Plant Cell Physiol. **54**, 971-981

[8] a) Lim P.O., Lee I.C., Kim J., Kim H.J., Ryu J.S., Woo H.R., Nam, H.G. (2010). *Auxin response factor 2 (ARF2) plays a major role in regulating auxin-mediated leaf longevity.* J. Exp. Bot. **61**, 1419-1430

b) Yang G., Inoue A., Takasaki H., Kaku H., Akao S., Komatsu S. (2005). *A proteomic approach to analyse auxin- and zinc-responsive protein in rice.* J. Prot. Res. **4**, 456-463

[9] García-Raso, A., Cabot, C., Fiol, J.J., Spíchal, L., Nisler, J., Tasada, A., Luna, J.M., Albertí, F.M., Sibole, J.V. (2009) *Cytokinin activity of disubstituted aminopurines in Amaranthus*. J. Plant Physiology, **166**, 1529-1536

[10] Casas, J.S., Moreno, V., Sánchez, Á., Sánchez, J.L, Sordo, J. (2002). *Química Bioinorgánica*. Madrid: Ed. Síntesis.

[11] Broadley, M.R., White, P.J., Hammond, J.P., Zelko, I., Lux, A. (2007). *Zinc in plants*. *New Phytol.*, **173**, 677-702

Estas características de flexibilidad facilitan su reactividad, influyendo de forma positiva en la cinética de las reacciones que cataliza. Por otro lado, su carácter "frontera" permite su unión a átomos dadores tanto "duros" como "blandos" formando fuertes enlaces covalentes con O, N y S.

Después del hierro, el zinc es el segundo metal de transición más abundante en los organismos en los que puede **realizar papeles catalíticos, actuar como estabilizador estructural, poseer un papel regulador en metaloproteínas,** como por ejemplo los dedos de Zn ("zinc fingers") que regulan la expresión genética y, además, tiene un **papel importante como regulador en la neurotransmisión**.

Cabe destacar que tiene su propia homeostasis lo cual quiere decir que posee mecanismos específicos de absorción, transporte y almacenamiento con el fin de regular su propia biodisponibilidad. El zinc se ingiere oralmente a través de la dieta y su absorción puede ser mediante proteínas transportadoras o por difusión pasiva. Tras su absorción en el intestino, es transportado a través de la sangre mediante su unión a la albumina. Gracias a proteínas transportadoras específicas, el zinc puede atravesar las membranas celulares y, ya en el interior de la célula, su concentración será regulada por metalotioneínas y metaloproteínas. La mayor parte del Zn se excreta mediante las heces.

Asimismo, es el único metal presente en todas las clases de enzimas conocidas. Las enzimas de Zn son intracelulares y poseen una función enzimática y reactividad determinadas por la geometría y características del enlace formado entre los ligandos del complejo y el Zn (II). En dichas enzimas, como se ha comentado anteriormente, este ión metálico puede realizar funciones catalíticas, estructurales o reguladoras[11,12]:

- Estructural. Ligado a 4 residuos de Cys y sin interacción entre el Zn y moléculas de agua. El Zn en esta zona determina el plegamiento adecuado de la proteína. Un ejemplo de este tipo está presente en la *isoleucina ARNt ligasa* (una ligasa) que activa la isoleucina con su ARN de transferencia específico (*Figura 7*).

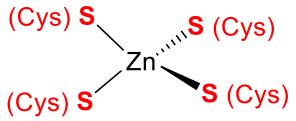


Figura 7. Centro estructural de zinc en la isoleucina ARNt ligasa

- Catalítico. Suelen encontrarse presentes residuos de His y, además el Zn(II) interacciona con átomos oxígeno-dadores (ej. residuos de Asp o Glu y H_2O). Como se indica en la *Figura 8*, existen diversos enzimas en donde el Zn juega un papel catalítico como, por ejemplo, en la *fosfomanosa isomerasa* (una isomerasa) que permite la transformación de la D-manosa 6-fosfato a D-fructosa

[12] Coleman, J.E. (1998). *Zinc enzymes*. Curr. Opin. Chem. Biol. **2**, 222-234

6-fosfato, la *carboxipeptidasa* (una hidrolasa) que hidroliza el enlace peptídico terminal (especialmente si el aminoácido C-terminal tiene un grupo aromático) y la *ADN polimerasa* (una transferasa) que cataliza la síntesis de la nueva cadena de ADN.

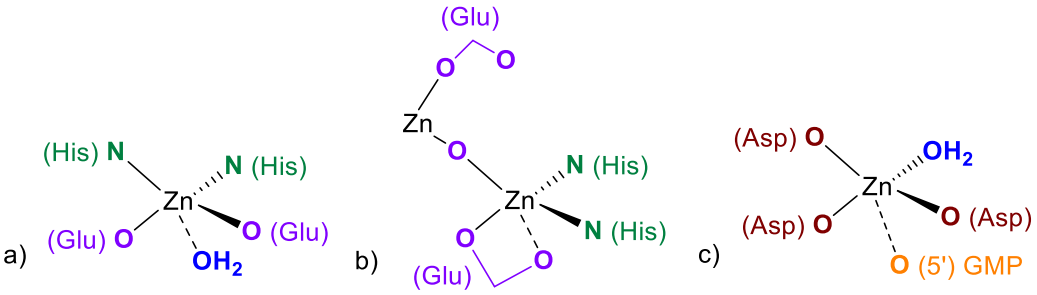


Figura 8. Centros activos: a) fosfomanosa isomerasa; b) carboxipeptidasa; c) ADN polimerasa

Un ejemplo de enzima en la que se puede encontrar dos centros de zinc que desarrollan distintos papeles es en la *alcohol deshidrogenasa* (una oxidorreductasa) que oxida alcoholes primarios a aldehídos. Uno es estructural mientras que el otro cumple una función catalítica (*Figura 9*):

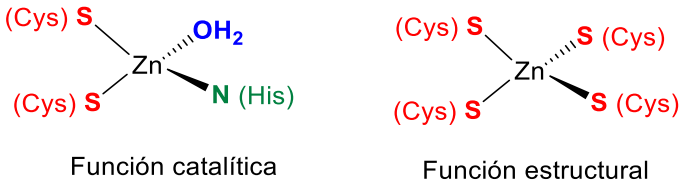


Figura 9. Centros de zinc en la enzima alcohol deshidrogenasa: uno presenta actividad catalítica mientras que el otro es estructural.

- Cocatalítico. Por ejemplo, en la superóxido dismutasa (SOD) (una oxidorreductasa) que se encarga de catalizar la dismutación del anión radical superóxido a oxígeno y peróxido de hidrogeno, en donde el Zn(II) "colabora" en la actividad redox del Cu(II). El Zn se liga a través de residuos de His y Asp y, una de las histidinas actúa de conexión con el otro ión metálico.

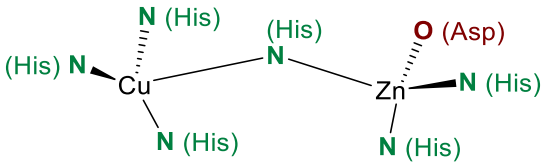


Figura 10. Centro activo de la Cu-Zn superóxido dismutasa

Por otra parte, el Zn(II) es también un nutriente esencial para las plantas cuya deficiencia provoca una reducción importante en la síntesis de proteínas y almidón[11]. Asimismo, como ya se ha comentado en el apartado anterior, también se encuentra relacionado con la senescencia foliar realizando tanto un papel regulador como por su presencia en las enzimas involucradas en dicho proceso (*Figura 3*).

1.3. Interacciones moleculares débiles

Para la comprensión de la estructura cristalina es necesario conocer y entender las interacciones moleculares débiles que están presentes en el cristal y que son responsables de su estructura tridimensional.

- Enlace de hidrógeno[13]

Este tipo de interacción implica un enlace de tres centros con dos electrones que puede ser representado por XH···A, donde XH es un grupo donador de hidrógeno que requiere cierto grado de polaridad (como, por ejemplo, O-H, N-H e incluso C-H). La especie A es un grupo aceptor de hidrógeno, es decir, puede ser un átomo o un anión muy electronegativo, aunque se debe destacar que no es imprescindible ya que basta que A disponga de densidad de carga negativa para que tenga lugar la interacción anteriormente representada.

Asimismo, se deben considerar las propiedades ácido/base de XH y A puesto que el enlace de hidrógeno también puede ser entendido como una transferencia del átomo de hidrógeno desde $X^{\delta-}$ hacia $A^{\delta-}$.

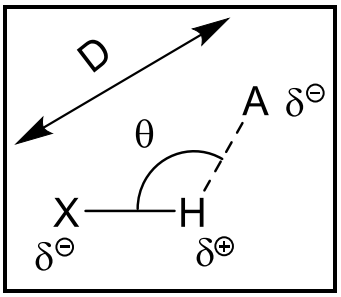


Figura 11. Representación enlace de H

El enlace de hidrógeno es, por tanto, una interacción **reversible y direccional** que posee su valor de energía máximo con un ángulo de 180º entre las especies implicadas. Como se muestra en la *Tabla 1*, este valor de energía se ve afectado significativamente por pequeñas variaciones del ángulo de enlace formando enlaces de menor energía y, consecuentemente, más débiles.

Tabla 1. Clasificación y características de los diferentes tipos de enlaces de hidrógeno

	Fuerte	Moderado	Débil
Interacción	Fuertemente covalente	Mayoritariamente electrostática	Electrostática
Longitud de enlace	H···A = X-H	H···A > X-H	H···A >> X-H
Longitud (Å) de enlace H···A	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
Distancia (Å) X···A	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	> 3,2
Ángulo Θ (°)	170 -180	> 130	> 90
Energía (kcal/mol)	**15 -40**	**4 - 15**	**< 4**

[13] a) Steiner, T. (2002). *The Hydrogen Bond in the Solid State*. Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48-76
b) Grabowski, S.J. (2011). *What is the covalency of hydrogen bonding?* Chem. Rev. **111**, 2597-2625

Como puede deducirse de los datos de la tabla adjunta, el carácter electrostático y la covalencia de la interacción nos determinan la fortaleza del enlace de hidrógeno. Así, los más débiles son de naturaleza electrostática y su fortaleza va aumentando a medida que se va convirtiendo en una interacción más covalente. Esto está muy relacionado con el ángulo Θ X···H-A (*Figura 11*).

- Interacciones π-π o de apilamiento (*stacking*)[14]

Implica una interacción de carácter débil (máx. 10 kcal/mol) entre las nubes electrónicas de los orbitales π en anillos aromáticos, normalmente, uno rico y otro pobre en electrones. A pesar de ser considerada una interacción de tipo dispersiva en gran parte viene determinada por fuerzas electrostáticas. Puede describirse esta asociación como una transferencia de carga, aunque cabe destacar que se han encontrado interacciones entre anillos de similar densidad de carga electrónica en los orbitales π, proporcionando interacciones más débiles. Además, la estabilidad de la interacción se puede ver afectada por la presencia de heteroátomos y sustituyentes en los anillos aromáticos. Asimismo, se produce una repulsión entre anillos perfectamente apilados lo que provoca, en general, una desviación de la alineación de dichos anillos.

Se pueden encontrar tres tipos de disposición entre anillos diferentes:

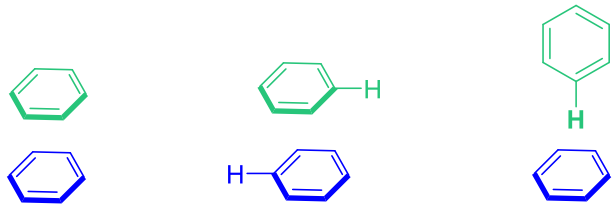


Figura 12. Diferentes disposiciones de los anillos aromáticos implicados en interacciones π-π

- Interacciones anión-π[15]

Se produce entre un anión y un anillo aromático pobre en electrones. Es una interacción no covalente de carácter, principalmente, electrostático con valores que oscilan entre 5 y 10 kcal/mol. La fuerza de la interacción está influenciada por la carga y tamaño del anión, así como por la naturaleza de los sustituyentes del anillo aromático.

---

[14] a) Schneider, H.J. (2009). *Binding Mechanisms in Supramolecular Complexes*. Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 3924-3977

b) Sokolov, A.N., Friscic, T., MacGilicray, R.R. (2006). *Enforced Face-to-Face Stacking of Organic Semiconductor Building Blocks within Hydrogen-Bonded Molecular Cocrystals*. J. Am. Chem. Soc. **128**, 2806-2807

[15] a) Frontera, A., Gamez, P., Mascal, M., Mooibroek, T.J., Reedijk, J. (2011). *Putting anion-π interactions into perspective*. Angew. Chem. Int. Ed. **50,** 9564-9583

b) Quiñonero, D., Garau, C., Rotger, C., Ballester, P., Costa, C., Deyà, P.M. (2002). *Anion-π Interactions: Do They Exist?* Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 3389-3392

La direccionalidad, debido a la falta de simetría electrónica del anillo, es variable pudiendo encontrarse diferentes disposiciones del anión respecto al anillo aromático como se muestra en la *Figura 13*.

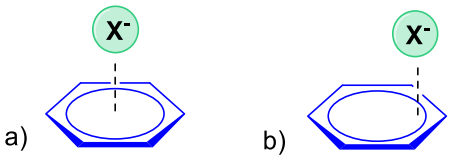


Figura 13. Disposiciones correspondientes a la interacción anión-π. a) el anión centrado sobre el anillo aromático; b) el complejo σ, donde un par de electrones libres del anión interaccionan con el orbital π^* del anillo aromático.

- Interacciones catión-π[15]

Se produce entre un catión y un anillo aromático rico en electrones. Implica un interacción no covalente de carácter, principalmente, electrostático. De manera análoga a la interacción anión-π, la fortaleza del enlace está influenciada por la carga y tamaño del catión y las características concretas de los sustituyentes del anillo aromático.

Del mismo modo, la direccionalidad es variable y se pueden encontrar distintas disposiciones del catión respecto al anillo aromático.

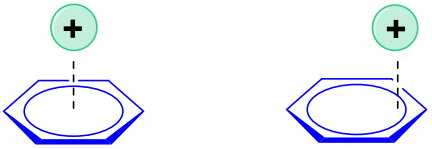


Figura 14. Disposiciones de la interacción catión-π

2. OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Grado se enmarca dentro de las líneas de investigación que desarrolla el Grupo de Química Bioinorgánica y Bioorgánica. Nos proponemos la preparación del ligando N^6-bencil-N^6-metiladenina ($BAPC_1$) e iniciar un estudio posterior de su química de coordinación con iones metálicos del bloque d, en concreto, se estudiará la coordinación del $BAPC_1$ con Zn(II).

Concretamente se pretenden los siguientes objetivos:

- Realizar un resumen de la importancia del ión Zn(II) en los sistemas biológicos.
- Conocer la información existente acerca de la N^6-bencil-N^6-metiladenina ($BAPC_1$) a partir de una búsqueda bibliográfica en bases de datos especializadas (por ejemplo, SciFinder …)
- Preparación del $BAPC_1$ a partir de la bibliografía previa y su caracterización mediante técnicas espectroscópicas (IR , ^{1}H-RMN)
- Síntesis y caracterización espectroscópica y estructural de complejos $ZnBAPC_1$.

Si se obtuvieran monocristales adecuados para la difracción de rayos X se completaría este Trabajo Fin de Grado con el estudio de las interacciones responsables de la formación de su estructura cristalina. Con este fin, utilizaría un programa no empleado en las asignaturas del Grado de Química y de amplio uso en este campo, el *Mercury*[16].

[16] Es un programa de acceso libre facilitado por el CCDC (Cambrigde Crystallographic Data Centre)

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Determinaciones físicas

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron en fase sólida mediante pastillas de KBr, empleando un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 en el intervalo de frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1}.

Los espectros de resonancia nuclear (RMN) de ^1H se llevaron a cabo en un Bruker AMX 300. Los desplazamientos químicos fueron referenciados con DMSO (^1H-RMN, δ(DMSO) = 2,50 ppm)

La espectrometría de masas de alta resolución con ionización por electrospray (ESI-HRMS) se ha llevado a cabo en un AUROSPECT 3000, utilizando etanol como disolvente y patrones para determinar las masas exactas.

Los análisis termogravimétricos se han obtenido en una termobalanza DSC-TGA con un TA Instruments SDT Q60, en atmosfera de aire y con un incremento de temperatura de 10ºC/min hasta una temperatura de 800ºC.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos con un difractómetro Bruker Enraf Nonius CAD4, utilizando una radiación MoKα monocromática (λ=0,71073 Å). La estructura se resolvió mediante métodos directos utilizando *SHELXL-97*[17] y fue refinada por el método de mínimos cuadrados usando el mismo programa. Todos los átomos distintos de hidrógeno se refinaron de manera anisotrópica y los átomos de hidrógeno fueron introducidos en posiciones calculadas. El modelo usado fijó la vibración isotrópica térmica para átomos de hidrógeno de 1,2-1,5 veces el coeficiente U_{iso} de los átomos a los que se encuentran enlazados[18].

El estudio de las estructuras cristalográficas se llevó a cabo con el programa informático *Mercury*[16]. Los datos cristalográficos más representativos, así como un resumen de los parámetros de refinamiento se muestran en el *Anexo 6.1* de esta Memoria.

[17] Sheldrick, G.M. (2008). *A short history of SHELX*. Acta Cryst. A**64**, 112-122

[18] La resolución de la estructura fue realizada por el profesor Elies Molins (Institut de Ciència de Materials de Barcelona)

3.2. Síntesis de la N^6-bencil-N^6-metiladenina

La síntesis del N^6-bencil-N^6-metiladenina, $BAPC_1$, se lleva a cabo mediante un procedimiento ya descrito[5, 19]:

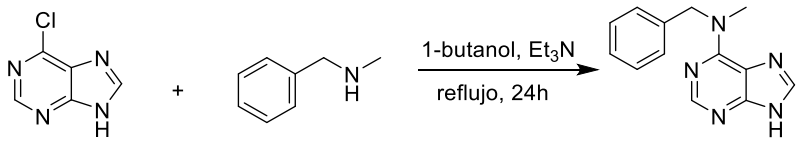


Figura 15. Síntesis de N^6-bencil-N^6-metiladenina

1 g (6,4 mmol) de 6-cloropurina y 0,8 mL (6,4 mmol) de N-bencilmetilamina se añaden a 30 mL de 1-butanol y 3 mL de trietilamina. A continuación, la suspensión resultante se calienta a reflujo durante 24 horas. Posteriormente, se deja enfriar durante una hora obteniéndose un precipitado grisáceo. Seguidamente, se filtra a vacío y el sólido resultante se limpia con agua caliente (2x10 mL) y acetona caliente (2x10 mL) y se deja secar. Se obtienen 1,07 g (72%) de un sólido blanco. Se pueden obtener cristales, aptos para rayos X, mediante recristalización en EtOH o agua.

- **IR** (cm^{-1}): 3063br w, 2940br m, 2803br m, 1577vs, 1523w, 1450m, 1339m, 1307m, 1257m, 941s, 875w, 648m
- **^{1}H-RMN** (DMSO): 13,0 br s [1H, N9-H], 8,2 s [1H, C2-H], 8,1 s [1H, C8-H], 7,3 m [5H,C_6H_5], 5,3 br s [2H, C11-H], 3,4 br s [3H, C10-H][20]

3.3. Síntesis del complejo de Zn(II): $[(N^9\text{-}ZnCl_3)(N^3\text{-}H)\text{-}BAPC_1]\cdot H_2O$

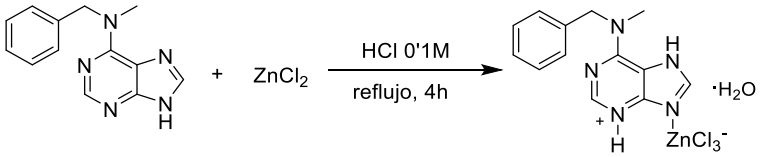


Figura 16. Síntesis complejo de Zn(II)

0,24 g (1 mmol) de $BAPC_1$ y 0,14 g (1 mmol) de $ZnCl_2$ se añaden a 30 mL de HCl 0,1M. A continuación, la suspensión resultante se calienta a reflujo durante 4 horas. Posteriormente, se filtra en caliente. A la semana se observa un aceite de marrón amarillento en el que acaban apareciendo cristales 3-5 días después. Se obtienen 0,09 g (20%) de cristales prismáticos amarillentos. El producto experimenta una pérdida de masa entre 20 y 100ºC correspondiente a la pérdida de una molécula de agua por fórmula (exp. 3,68; teo. 4,21%)

- **IR** (cm^{-1}): 3045vs, 3165s, 2806br, 1636vs, 1613s, 1574s, 1492m, 1452m, 1433vs, 1402s, 1344m, 1357m, 1190m, 923m, 879w
- **Análisis elemental** (%): Encontrado: C, 36,41; H, 3,64; N, 16,02. Calculado para $C_{13}H_{16}Cl_3N_5OZn$: C, 36,31; H, 3,75; N, 16,29.

[19] García-Raso, A., Fiol, J.J., Bádenas, F., Tasada, A., Solans, X., Font-Bardia, M., Basallote, M.G., Máñez, M.A., Fernández-Trujillo, M.J., Sánchez, D. (2003). *Synthesis, equilibrium studies and structural characterization of the Zn(II) complexes with trimethylene-N6,N6'-bisadenine.* J. Inorg. Biochem. **93** 141-151

[20] Queda oculta por la señal correspondiente al H_2O. Se puede observar adicionando una gota de DCl al tubo de resonancia.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de los productos

La síntesis de la N^6-bencil-N^6-metilamina procede, con un buen rendimiento (72%), a través de un mecanismo de sustitución nucleófila aromática sobre la 6-cloropurina, utilizando N-bencilmetilamina como nucleófilo[21].

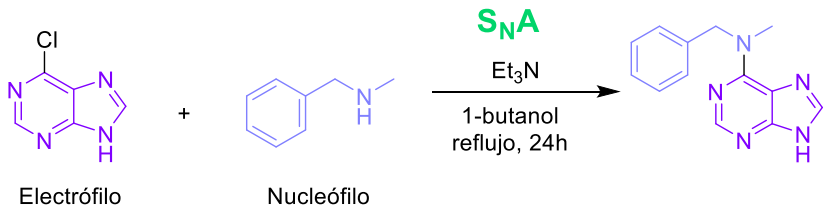


Figura 17. Esquema de reacción para obtener la N^6-bencil-N^6-metilamina

Por lo que se refiere a la síntesis del complejo formado entre el $BAPC_1$ y $ZnCl_2$ apareció un aceite de color marrón amarillento y, finalmente, se obtuvieron cristales con un rendimiento del orden de 20%. El rendimiento es bajo, pero no se ha optimizado por falta de tiempo. Es de destacar la dificultad de la obtención de monocristales útiles para difracción de rayos X ya que, generalmente, suele formarse material microcristalino homogéneo[22]. Los cristales resultan difíciles de limpiar lo que conlleva, en la práctica, a recogerlos individualmente haciendo uso de un pincel, dejándolos secar en papel de filtro que absorbe los restos del aceite presente que pudiera haber en el cristal.

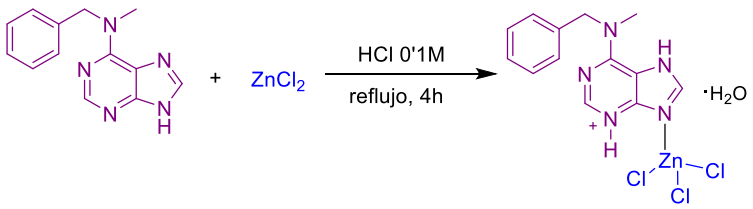


Figura 18. Esquema de reacción para la obtención del complejo $ZnBAPC_1$

[21] También se prepararon los correspondientes clorhidrato y nitrato del $BAPC_1$, obteniéndose sólidos microcristalinos no aptos para difracción de rayos X. Se optó, por tanto, centrar los esfuerzos en la síntesis del complejo de $ZnBAPC_1 \cdot H_2O$.

[22] Se ha comprobado que el espectro de rayos X de polvo de este material policristalino y el correspondiente a los monocristales es idéntico (ver *Anexo 6.4.*)

4.2. Estructuras cristalográficas

N^6-bencil-N^6-metiladenina

Aunque la N^6-bencil-N^6-metiladenina ya había sido previamente sintetizada, no se disponían de monocristales aptos para difracción de rayos X que se pudieron conseguir durante el desarrollo de la presente Memoria. El ORTEP se muestra en la *Figura 19* y las distancias y ángulos de enlace se indican en la *Tabla 2*.

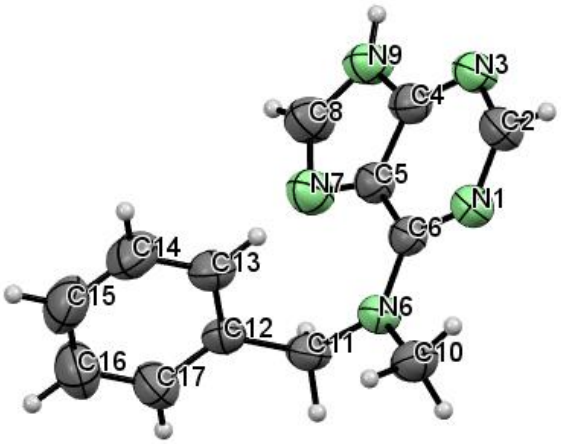


Figura 19. ORTEP del ligando N^6-bencil-N^6-metiladenina

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos de enlace de la N^6-bencil-N^6-metiladenina

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos de enlace
N(1) - C(2)	1,340 (3)	C(2)-N(1)-C(6)	118,80 (18)
N(1) - C(6)	1,344 (2)	C(2)-N(3)-C(4)	110,39 (16)
N(3) - C(2)	1,335 (3)	C(6)-N(6)-C(11)	122,59 (16)
N(3) - C(4)	1,344 (2)	C(6)-N(6)-C(10)	120,76 (17)
N(6) - C(6)	1,359 (2)	C(11)-N(6)-C(10)	116,36 (16)
N(6) - C(11)	1,448 (2)	C(8)-N(7)-C(5)	103,84 (17)
N(6) - C(10)	1,461 (3)	C(8)-N(9)-C(4)	105,98 (17)
N(7) - C(8)	1,312 (3)	N(3)-C(2)-N(1)	129,56 (19)
N(7) - C(5)	1,386 (3)	N(3)-C(4)-N(9)	126,83 (17)
N(9) - C(8)	1,357 (3)	N(3)-C(4)-C(5)	127,07 (18)
N(9) - C(4)	1,365 (3)	N(9)-C(4)-C(5)	106,10 (18)
C(4) - C(5)	1,392 (3)	N(7)-C(5)-C(4)	109,89 (17)
C(5) - C(6)	1,421 (3)	N(7)-C(5)-C(6)	133,65 (17)
C(11) - C(12)	1,520 (3)	C(4)-C(5)-C(6)	116,46 (18)
C(12) - C(17)	1,372 (3)	N(1)-C(6)-N(6)	117,13 (17)
C(12) - C(13)	1,383 (3)	N(1)-C(6)-C(5)	117,70 (17)
C(13) - C(14)	1,386 (3)	N(6)-C(6)-C(5)	125,16 (18)
C(14) - C(15)	1,361 (3)	N(7)-C(8)-N(9)	114,20 (2)
C(15) - C(16)	1,378 (4)	N(6)-C(11)-C(12)	114,41 (16)
C(16) - C(17)	1,374 (3)	C(17)-C(12)-C(13)	118,40 (2)

Como se puede observar (*Figura 20*) la adenina y el fenilo son casi ortogonales (82,5º).

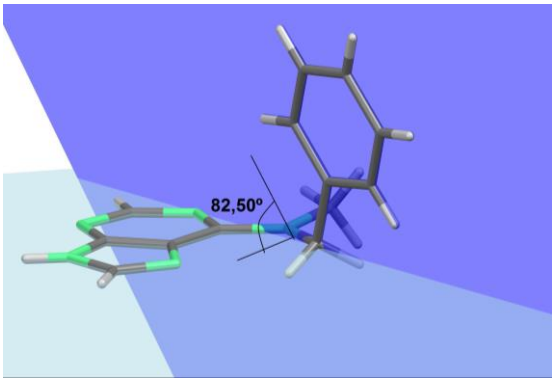


Figura 20. Disposición de la adenina y el grupo fenilo del bencilo

La estructura se genera a partir de dímeros de $BAPC_1$ mediante un tándem de enlaces de H [dist. (ang.): N9-H···N3 = 2,15Å (166º)]. Asimismo, se observa que los fenilos se van disponiendo de forma alternada por arriba y por debajo del plano (*Figura 21*).

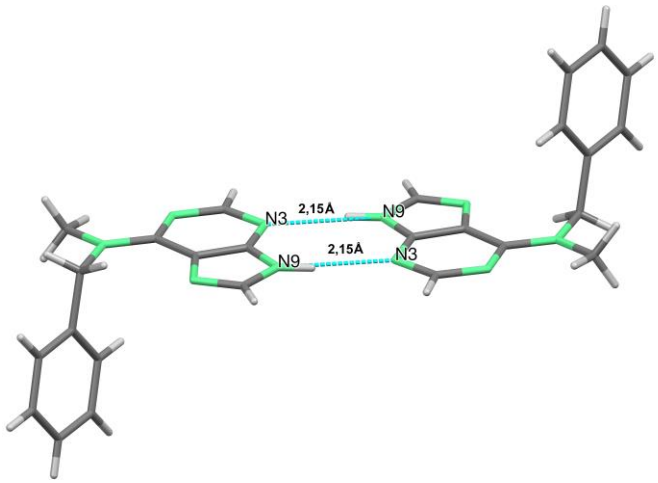


Figura 21. Unidad dimérica responsable de la estructura del $BAPC_1$

A partir de estas unidades diméricas se van formando cadenas monodimensionales mediante interacciones C8-H···π (C12-C13-C14) = 2,83Å (*Figura 22*).

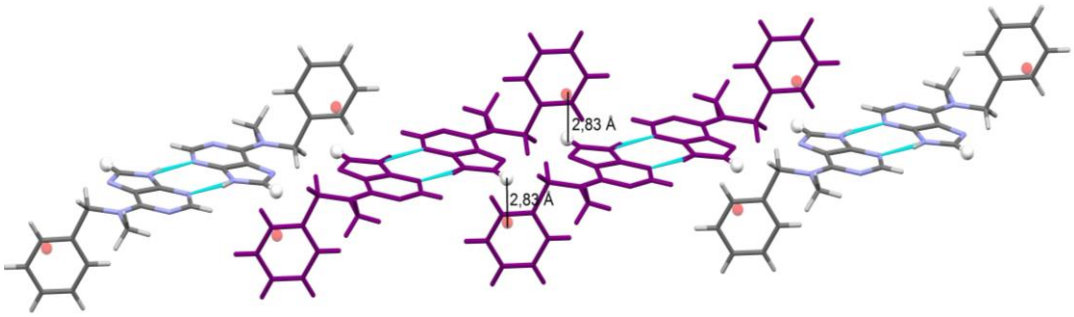


Figura 22. Cadena de dímeros de $BAPC_1$

Asimismo, las cadenas monodimensionales se unen entre sí formando planos mediante un tándem de interacciones C-H···π entre los grupos N-metilo y fenilo [CH_3···π (C12-C16-C17) = 3,17Å]. Como en las unidades diméricas, los grupos fenilo se alternan arriba y abajo con relación al plano medio que incluye los dímeros de adenina (*Figura 23*).

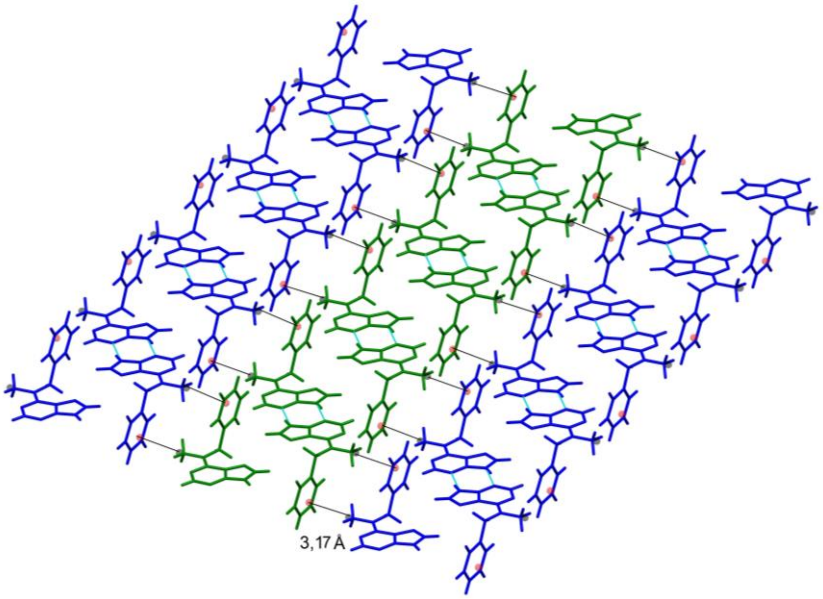


Figura 23. Formación de un plano con moléculas de N^6-bencil-N^6-metiladenina

Asimismo, cada adenina interacciona con una unidad dimérica adyacente a través de interacciones de *stacking* pirimidina···imidazol (3,37Å) complementadas mediante interacciones CH···π que implican a los hidrógenos de los carbonos sp^3, situados en α al N exocíclico, con los anillos heterocíclicos de otras adeninas contiguas [CH_3···pirimidina (2,72Å) y CH_2···imidazol (3,13Å)] lo que da origen a la estrucura 3D del $BAPC_1$. En cambio, los grupos fenilos parecen no estar implicados en la génesis de la red cristalina (*Figura 24*).

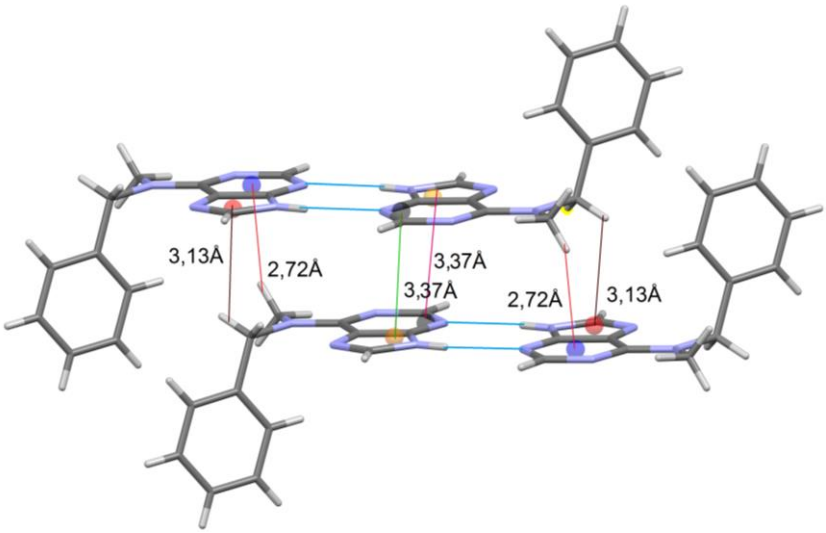


Figura 24. Interacciones entre dos dímeros de $BAPC_1$ para formación de la estructura tridimensional. π(pirimidina)···π (imidazol) (3,37Å), ($C_{bencílico}$)H··· π(N7-C8-N9) (3,13Å) y N-CH_3···π(N1–C2–N3–C4–C5–C6) (2,72Å)

Una representación 3D de la N^6-bencil-N^6-metiladenina se muestra en la *Figura 25*.

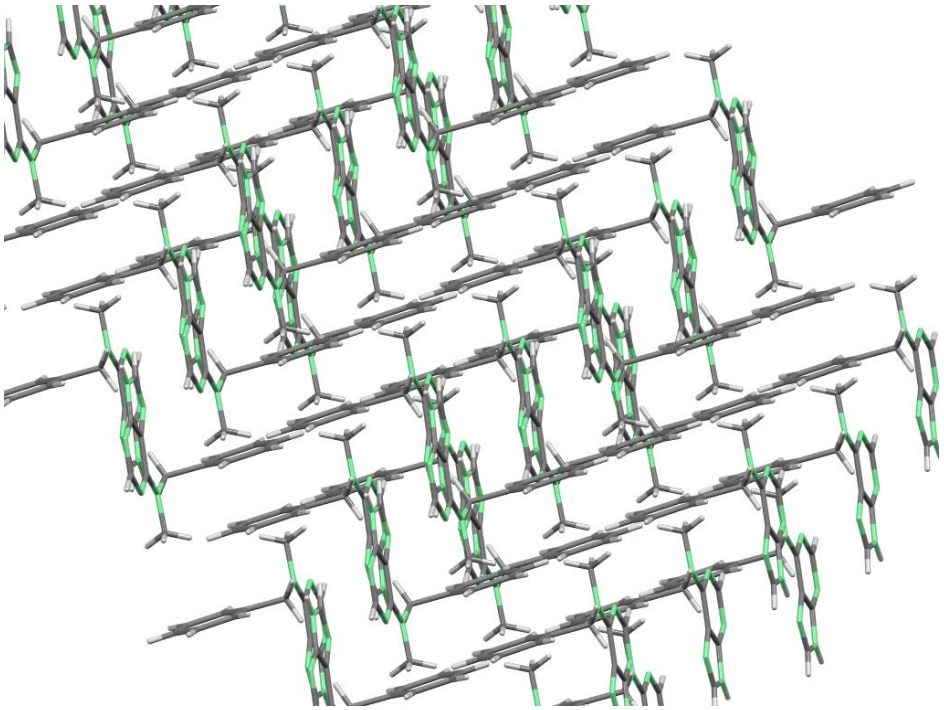


Figura 25. Estructura tridimensional de la N^6-bencil-N^6-metilamina según el eje b

Complejo $ZnBAPC_1 \cdot H_2O$

El ORTEP correspondiente al complejo $ZnBAPC_1 \cdot H_2O$ se muestra en la *Figura 26*. Como puede apreciarse, el entorno del ión metálico es tetraédrico distorsionado ocupando tres Cl y una "adenina" protonada las cuatro posiciones de coordinación. Las distancias y ángulos de la esfera de coordinación del zinc se indican en la *Tabla 3*. La adenina protonada en N^3, probablemente debido a la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular [dist. (ang.): N7-H···Cl1 = 2,51Å (148º)]. La coordinación a través de N^9 es inusual. No se observa en complejos similares de $ZnCl_3^-$ con adenina (CADENZ02[23a]) ni con otras N^6-alquiladeninas análogas, tales como la kinetina (N6-furilmetil) (ALEWUK[23b]), la N^6-(4-fluorobencil) (GUHLEB[23c]) y la N^6-isopenteniI (WUNAQ[23d]).

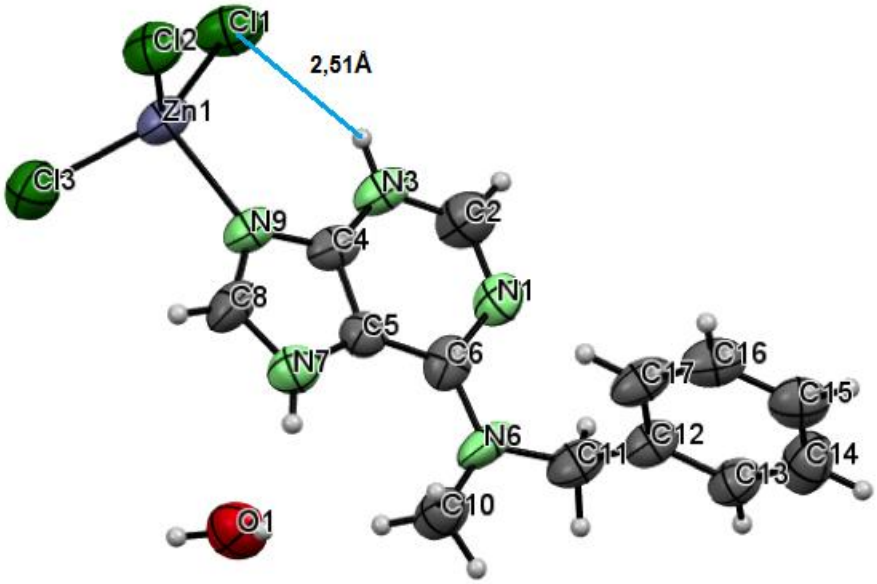


Figura 26. ORTEP del complejo de Zn(II) y N^6-bencil-N^6-metiladenina

En general, las distancias de enlace del ligando no se modifican significativamente al formarse el complejo. No obstante, los ángulos entre átomos situados en la periferia del ión metálico y del entorno de protonación varían significativamente, apreciándose un incremento en C(2)-N(3)-C(4) (aprox. +7º) y N(9)-C(4)-C(5) (aprox. +5º) y una disminución en N(3)-C(4)-C(5) (aprox. -5º) y C(8)-N(9)-C(4) (aprox. -3º) lo que se puede interpretar como una readaptación de la molécula al entorno de coordinación-protonación (*Tabla 3*)[24].

[23] a) Muthiah, P.T., Mazumdar, S.K., Chaudhuri, S. (1983). *Metal ions-nucleobases interactions: preparation and crystal structures of trichloroadeninium zinc(ii)(form ii) and a similar zinc complex of arprinocid [6-amino-9-(2-chloro-6-fluorobenzyl)purine].* J.Inorg.Biochem. **19**, 237-246
b) Novotna, R., Popa, I., Travnicek, Z. (2011). *Zinc(II) chlorido complexes of protonated kinetin and its derivatives: Synthesis, properties and X-ray structure of [Zn(Hkinetin)Cl_3]·kinetin*. Inorg.Chim.Acta **365**, 113-118
c) Travnicek, Z., Novotna, R., Marek, J., Popa, I., Sipl, M. (2011). *Transformations of the natural cytokinin N6-isopentenyladenine in aqueous acidic media: structural aspects*. Org.Biomol.Chem. **9**, 5703-5713
d) Travnicek, Z., Marek, J. (2009). *X-ray structural characterizations of the reaction products between ZnCl2 and 6-benzylaminopurine derivates in different acidic conditions*. J. Mol. Struct. **933**, 148-155

[24] Los ángulos correspondientes al $BAPC_1$ se indican en la *Tabla 2*.

Tabla 3. Distancias y ángulos de la esfera de coordinación del Zn(II)

Esfera de coordinación			
Enlace	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos (º)
Zn(1)-N(9)	2,056(9)	N(9)-Zn(1)-Cl(2)	112,50(3)
Zn(1)-Cl(2)	2,227(3)	N(9)-Zn(1)-Cl(3)	100,70(3)
Zn(1)-Cl(3)	2,233(4)	Cl(2)-Zn(1)-Cl(3)	111,06(15)
Zn(1)-Cl(1)	2,246(4)	N(9)-Zn(1)-Cl(1)	102,30(3)
		Cl(2)-Zn(1)-Cl(1)	110,59(15)
		Cl(3)-Zn(1)-Cl(1)	118,92(15)
Entorno de coordinación			
Enlace	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos (º)
N(9)-C(4)	1,356(15)	C(8)-N(9)-C(4)	103,00(9)
N(9)-C(8)	1,326(14)	C(2)-N(3)-C(4)	117,40(10)
N(3)-C(4)	1,332(14)	N(9)-C(4)-C(5)	111,50(11)
N(3)-C(2)	1,356(15)	N(3)-C(4)-C(5)	122,40(11)

Para formar la estructura, cada unidad compleja se une a sus contiguas a través de enlaces de hidrógeno donde está implicada la molécula de agua vía N7-H···O-H···Cl [dist. (ang.): N7H···O = 2,73Å (157º); O-H···Cl2 = 2,26Å (164º); O-H···Cl3 = 2,35Å (149º)]. Estas moléculas de agua permiten asimismo la formación de dobles cadenas tal y como se muestra en la *Figura 27*. Además, la cadena doble se encuentra reforzada por el interacciones C-H···O [dist. (ang.): CH_3···O(H_2O) = 3,26Å (121º)] y C-H···Cl [(C8)H···Cl3 = 2,74Å (144º), CH_3···Cl1 = 2,67Å (167º)].

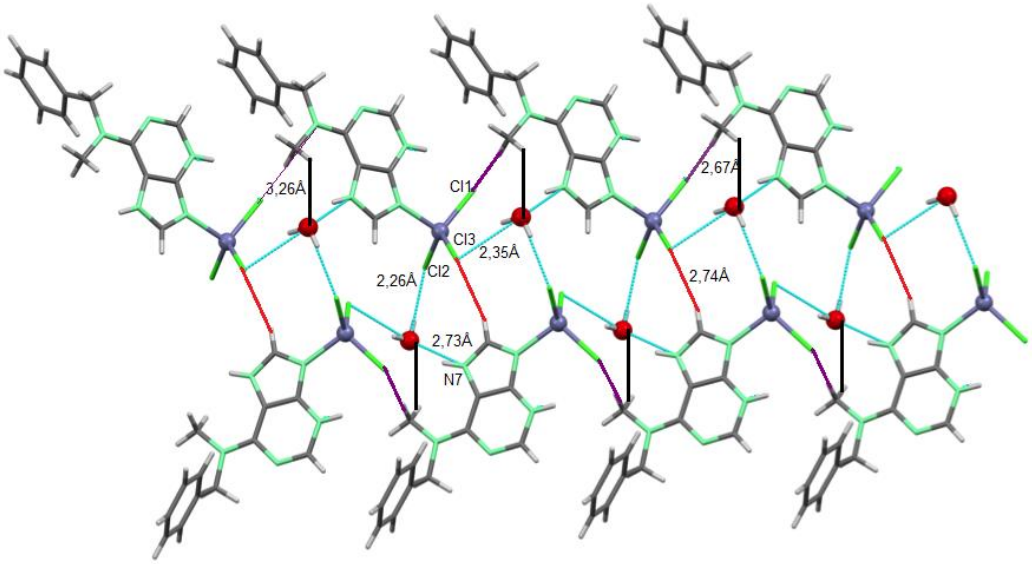


Figura 27. Formación de la cadena doble del complejo de $ZnBAPC_1$. CH_3···O (3,26Å), (C8)H···Cl3 (2,74Å), CH_3···Cl1 (2,67Å)

Asimismo, estas dobles cadenas se unen entre sí mediante interacciones CH···π entre grupos fenilo de distintos dímeros (3,39Å) (*Figura 28*).

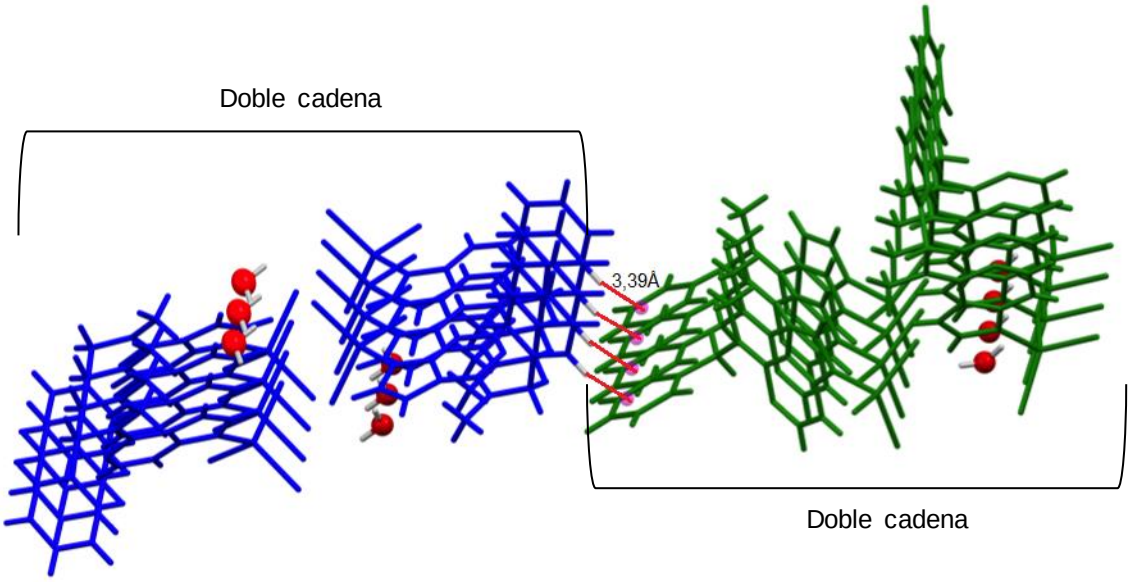


Figura 28. Unión entre cadenas doble mediante interacciones C13-H···π(C13-C14-C15)

Estas interacciones dan origen a la estructura tridimensional del complejo $ZnBAPC_1$ en la que se pueden reconocer zonas polares donde se ubican cloros y moléculas de agua y otras partes donde se acumulan restos orgánicos.

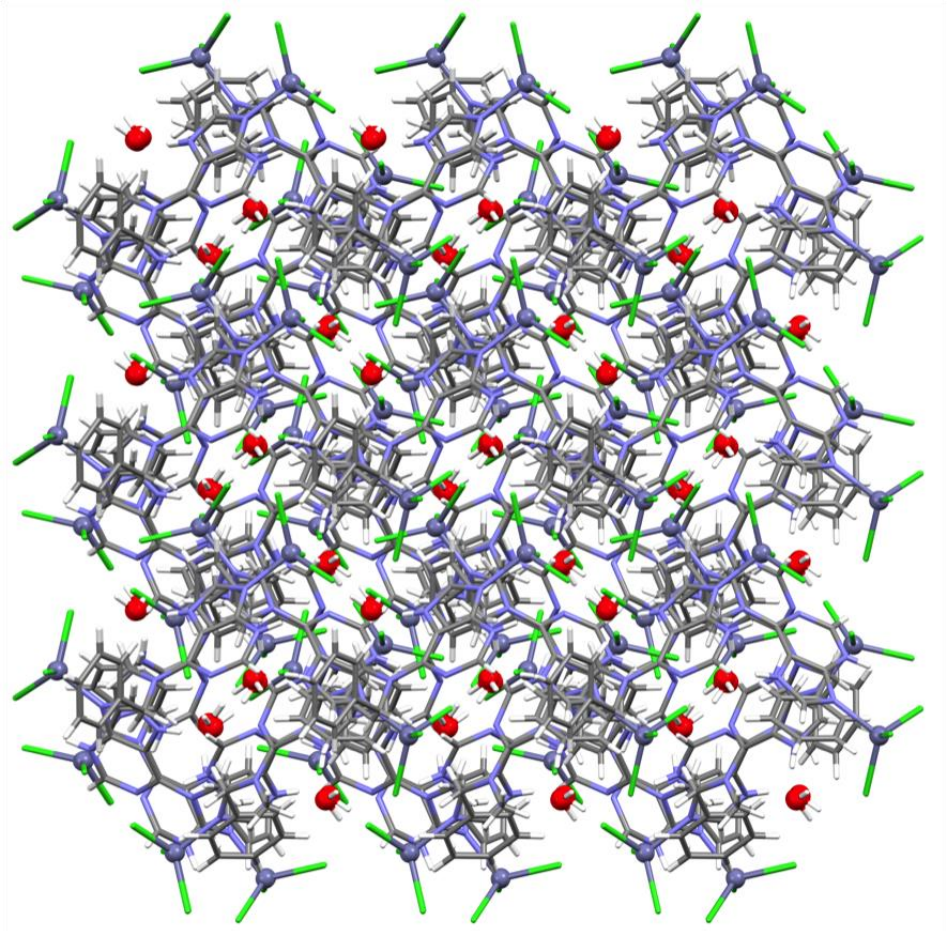


Figura 29. Estructura tridimensional del complejo $ZnBAPC_1$ según en el eje b

4.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros IR del ligando y del complejo preparado con zinc en el presente trabajo se muestran en la *Figura 30*:

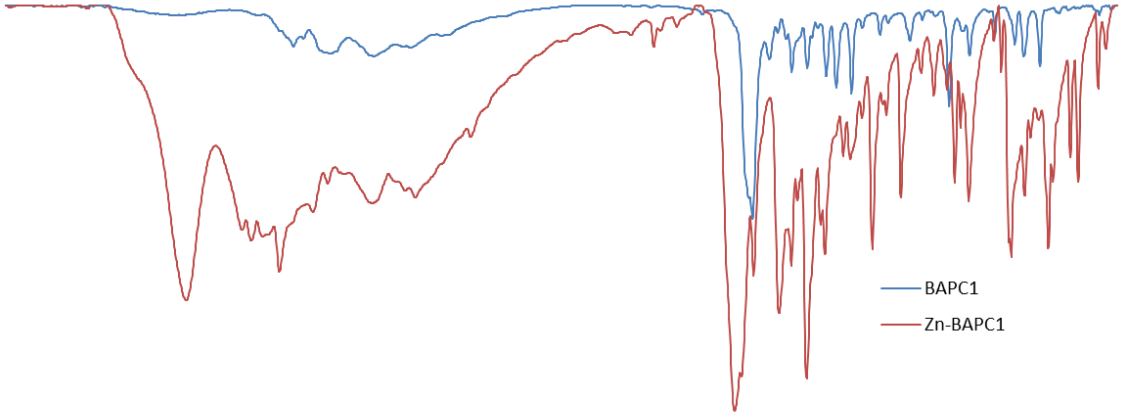


Figura 30. Representación de los espectros de IR del $BAPC_1$ (azul) y del complejo $ZnBAPC_1$ (rojo)

La asignación de bandas es difícil ya que se compara el ligando neutro con el correspondiente complejo en donde el anillo de adenina está protonado. No obstante, las características más significativas son la protonación del anillo de la adenina (desplazamiento de la banda situada a 1578 cm^{-1} hasta el valor de 1636 cm^{-1} ($\Delta\nu$= 58 cm^{-1})) y la aparición de dos bandas (1492m y 1403s) que son prácticamente inexistentes en el $BAPC_1$.

Aunque no se puede extraer información acerca de la coordinación al Zn(II) es de mencionar que el patrón de bandas (*Tabla 4*) es similar al del complejo de (N^6,N^6)-dibutiladenina con Ru(II)[25] lo que permite sugerir una forma de coordinación similar.

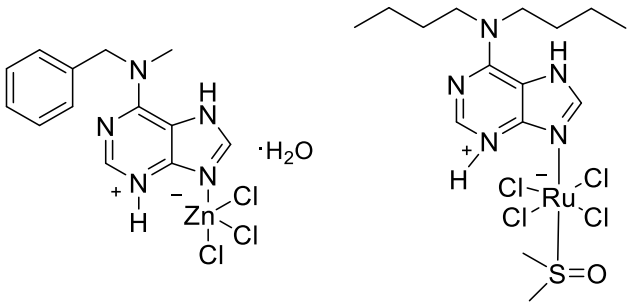


Figura 31. Representación complejos $[N9\text{-}(ZnCl_3)(N^3\text{-}H)\text{-}BAPC_1]\cdot H_2O$ y $[Ru^{III}Cl_4(DMSO)[H\text{-}(N^6,N^6\text{-dibutyladenine})]]$

[25] Fiol, J.J., García-Raso, A., Albertí, F., Tasada, A., Barceló, M., Terrón, A., Prieto, M.J., Moreno, V., Molins, E. (2008). Ruthenium(II) complexes with modified nucleobases: N^6-substituted adenines. Polhyedron 27, 2851-2858

Tabla 4. Bandas de absorción de IR del complejo $[N^9\text{-}(ZnCl_3)(N^3\text{-}H)\text{-}BAPC_1]\cdot H_2O$ y del complejo $[Ru^{III}Cl_4(DMSO)[H\text{-}(N^6,N^6\text{-}dibutyladenine)]]$

Complejo	Bandas (cm^{-1})
$[N9\text{-}(ZnCl_3)(N^3\text{-}H)\text{-}BAPC_1]\cdot H_2O$	1636s, 1613s, 1574m, 1492s, 1452m, 1402s, 1344m
$[Ru^{III}Cl_4(DMSO)[H\text{-}(N^6,N^6\text{-}dibutiladenina)]]$	1635s, 1607s, 1562m, 1483s, 1460m, 1402m, 1350m

4.4. Espectrometría de masas (ESI-HRMS)

El cálculo de la masa exacta del complejo obtenido se llevó a cabo mediante la técnica de espectrometría de masas ESI-HRMS tanto para iones positivos como negativos.

En los resultados de ESI-HRMS positivo sólo se detecta un pico a 240,1323 que se trata del ligando protonado.

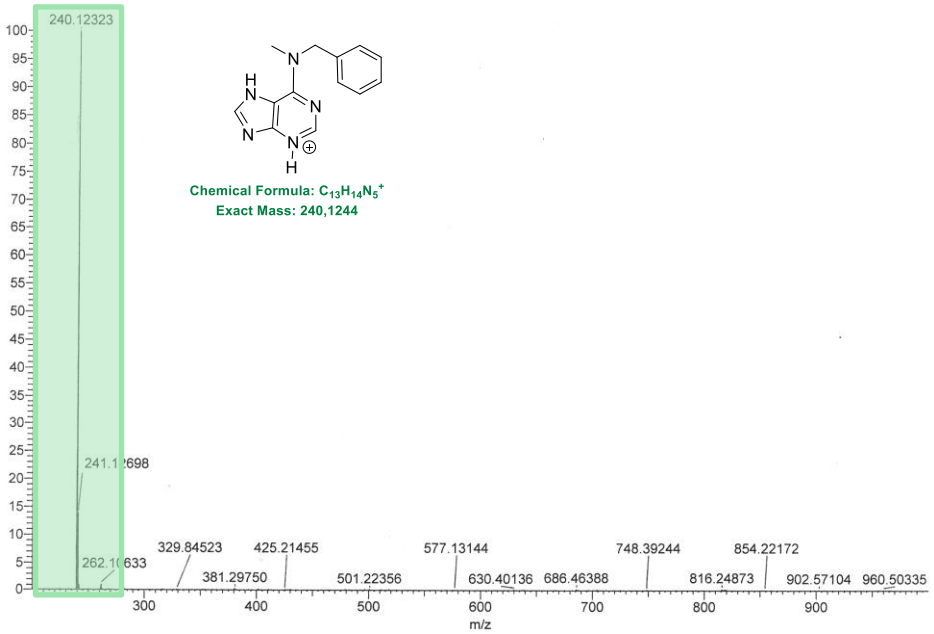


Figura 32. Espectro ESI-HRMS del $ZnBAPC_1$ en disolución etanólica

En cambio, en los resultados obtenidos de ESI-HRMS negativo, además del ligando en forma aniónica, se aprecian tres grupos de picos que presentan un patrón isotópico propio de la presencia de varios Cl. Se ha conseguido la masa exacta de estas tres señales y una posible asignación coherente con la estructura del complejo $ZnBAPC_1$ (*Tabla 5*).

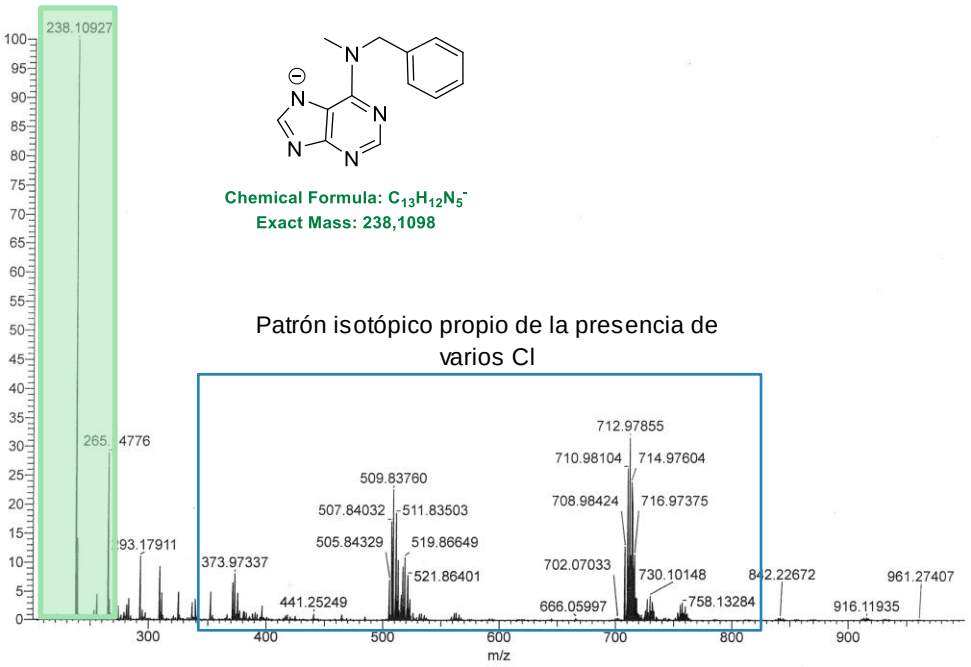
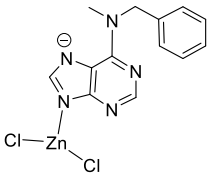
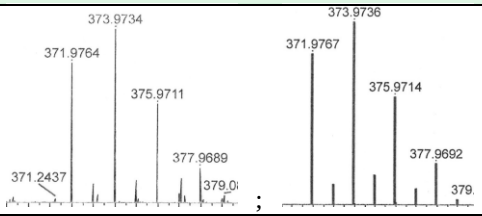
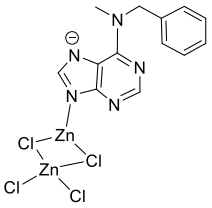
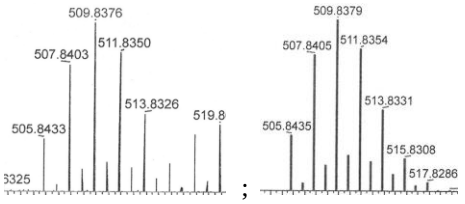
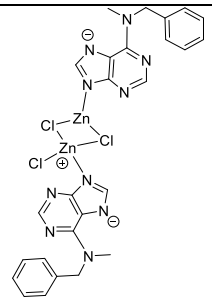
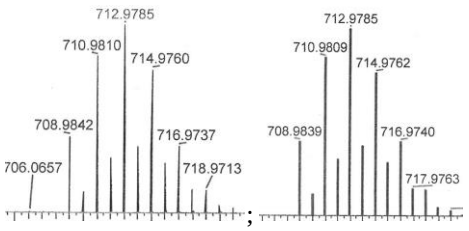


Figura 33. Espectro ESI-HRMS del $ZnBAPC_1$ en disolución etanólica

Como se puede ver en la *Figura 33*, la especie mayoritaria es el ligando en forma aniónica cuya masa exacta es 238,1093. Por otra parte, también aparecen tres picos correspondientes a especies con diversos Cl (*Tabla 5*).

Tabla 5. Especies con Cl propuestas en el ESI-HRMS negativo correspondiente $ZnBAPC_1$[26]

Especies propuestas	Masas	Patrón espectroscópico (experimental; teórico)
	Exp: 371,9764 Teo: 371,9767 Δδ= -0,82	
	Exp: 505,8433 Teo: 505,8435 Δδ= -0,52	
	Exp: 708,9842 Teo: 708,9839 Δδ= 0,37	

[26] En todos los casos, los errores correspondientes a las masas exactas son inferiores, en valor absoluto, a 5ppm calculados a partir de $ppm=[(m_{teo}-m_{exp})/m_{exp}]\cdot 10^6$

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se han extraído de este Trabajo Fin de Grado son las que se muestran a continuación:

- Se ha preparado y caracterizado, por técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X, la N^6-bencil-N^6-metiladenina.
- Se ha sintetizado y caracterizado, mediante técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X, el complejo $[N^9\text{-}ZnCl_3(N^3\text{-}H\text{-}(BAPC_1))]\cdot H_2O$ no descrito en la bibliografía.
- Se ha realizado el estudio de la estructura cristalográfica del ligando, a partir de la cual se puede concluir que las interacciones que posibilitan su estructura tridimensional son los enlaces de hidrógeno entre N9H···N3, las interacciones de *stacking* pirimidina···imidazol y las interacciones CH···π.
- Se ha realizado el estudio de la estructura cristalográfica del complejo $ZnBAPC_1\cdot H_2O$, a partir de la cual se llega a la conclusión que las interaccciones responsables de la formación de su estructura tridimensional son los enlaces de hidrogeno que implican la molécula de agua e interacciones CH···π.

A título personal, realizar este trabajo me ha permitido:

- Utilizar bases de datos especializadas no utilizadas anteriormente como, por ejemplo SciFinder, así como manejar programas informáticos no utilizados durante el Grado, como el Mercury, indispensable para el estudio de la estructura tridimensional del ligando y complejo sintetizados.
- Aplicar a mis resultados experimentales técnicas instrumentales de determinación ya estudiadas como IR, rayos X.
- Con la perspectiva del trabajo llevado a cabo, se me ocurren nuevos objetivos a desarrollar, la optimización de las condiciones de síntesis del complejo $ZnBAPC_1$, la realización de bioensayos de la posible actividad antisenescencia del $ZnBAPC_1$ y la síntesis de nuevos complejos con otros metales del bloque d aún no estudiados (por ejemplo Cd(II) y Ag(I)).

6. ANEXO

6.1. Datos cristalográficos

Tabla 6. Datos cristalográficos del ligando y del complejo de Zn(II)

Empirical formula	**$C_{13}H_{13}N_5$**		**$C_{13}H_{16}Cl_3N_5OZn$**	
Formula weight	239.28		430.03	
Temperature	293(2) K		293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic		Tetragonal	
Space group	P -1		P 43 21 2	
Unit cell dimensions	a = 5.510(3) Å	α= 74.402(19)°	a = 8.3744(19) Å	α= 90°
	b = 9.780(16) Å	β= 87.62(4)°	b = 8.3744(19) Å	β= 90°
	c = 11.502(4) Å	γ = 80.22(2)°	c = 50.43(4) Å	γ = 90°
Volume	588.3(4) $Å^3$		3536(3) $Å^3$	
Z	2		8	
Density (calculated)	1.351 Mg/m^3		1.615 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.087 mm^{-1}		1.851 mm^{-1}	
F(000)	252		1744	
Crystal size	0.45 x 0.15 x 0.15 mm^3		0.42 x 0.36 x 0.27 mm^3	
Theta range for data collection	1.838 to 24.969°		1.615 to 25.014°	
Index ranges	-6≤h≤6, -11≤k≤11, 0≤l≤13		0≤h≤9, 0≤k≤9, -60≤l≤60	
Reflections collected	2189		7344	
Independent reflections	2076 [R(int) = 0.0234]		3093 [R(int) = 0.060]	
Completeness to theta = 25.242°	97.1 %		99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2076 / 0 / 164		3093 / 3 / 217	
Goodness-of-fit on F2	1.049		1.070	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1208		R1 = 0.0627, wR2 = 0.1256	
R indices (all data)	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1329		R1 = 0.1142, wR2 = 0.1445	
Largest diff. peak and hole	0.177 and -0.194 $e.Å^{-3}$		0.335 and -0.383 $e.Å^{-3}$	

6.2. Espectroscopia ¹HRMN del BAPC₁

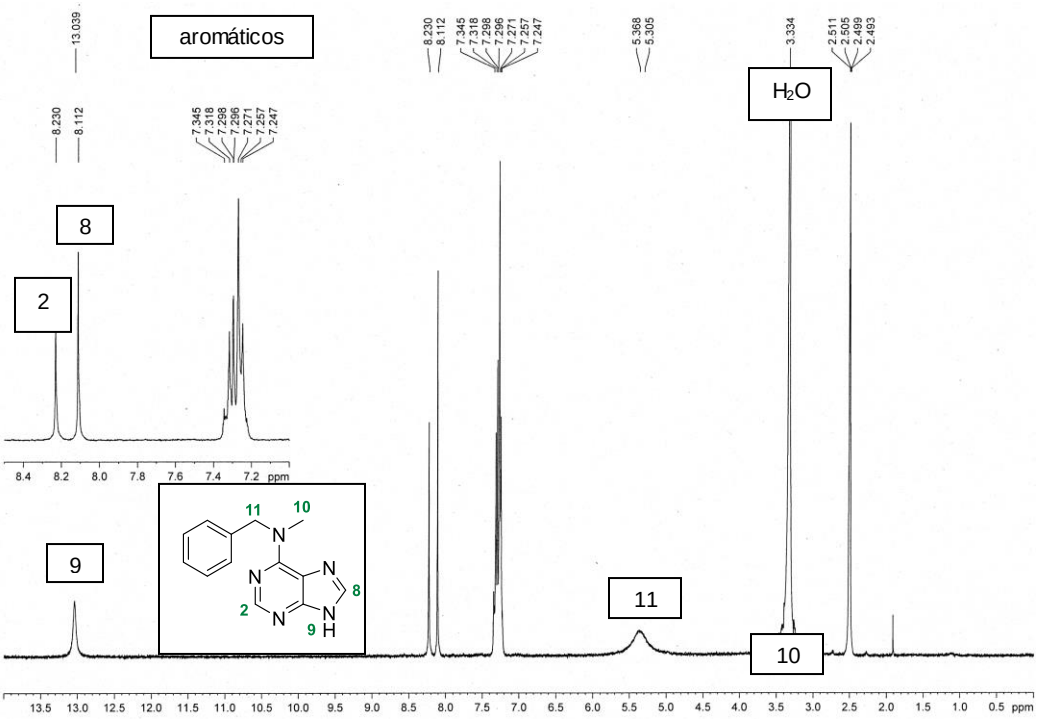


Figura 34. Espectro 1H-RMN de la N⁶-bencil-N⁶-metiladenina[27]

6.3. Análisis termogravimétrico del ZnBAPC₁·H₂O

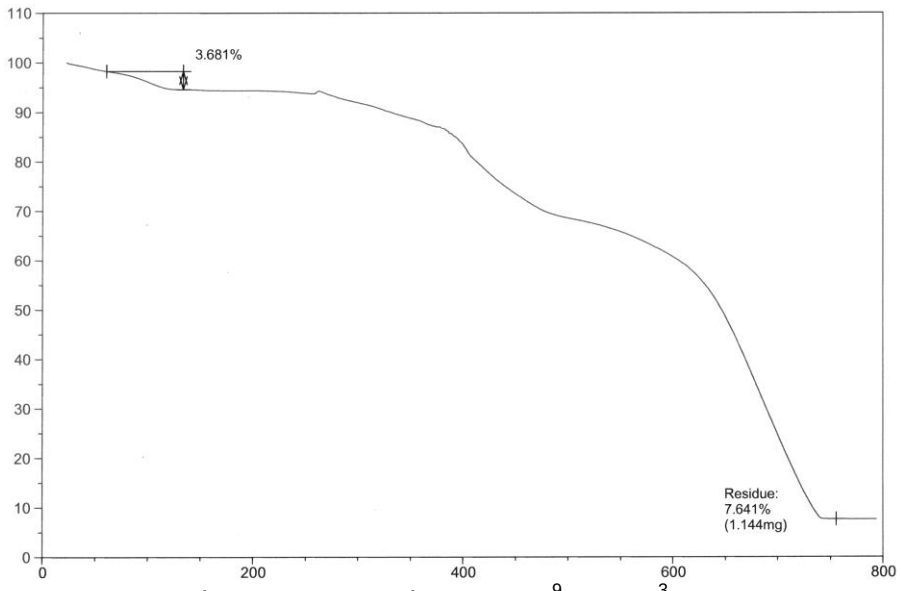


Figura 35. Análisis termogravimétrico del [N⁹-ZnCl₃(N³-H-(BAPC₁))]·H₂O

Entre 50º-120ºC hay una pérdida de peso asignable a una molécula de H_2O por fórmula (3,68%; 4,21%).

[27] Con la adición de unas gotas de DCl al tubo de resonancia se puede apreciar la señal correspondiente al H(C10).

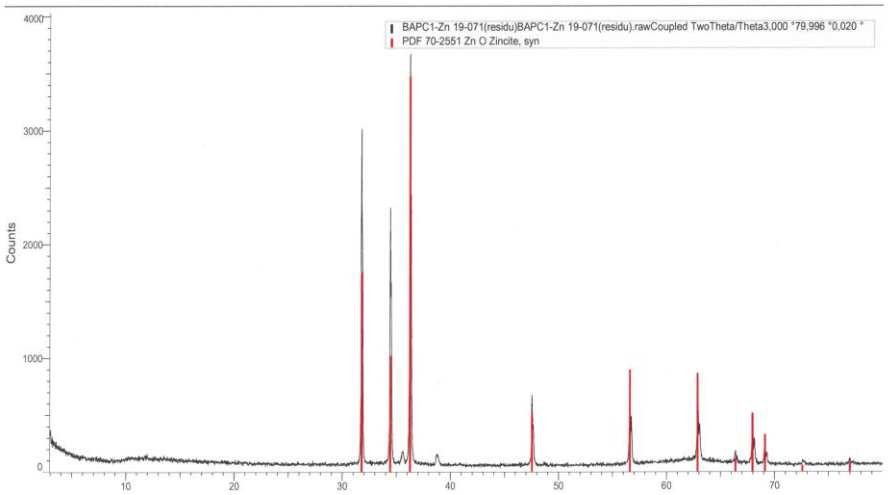
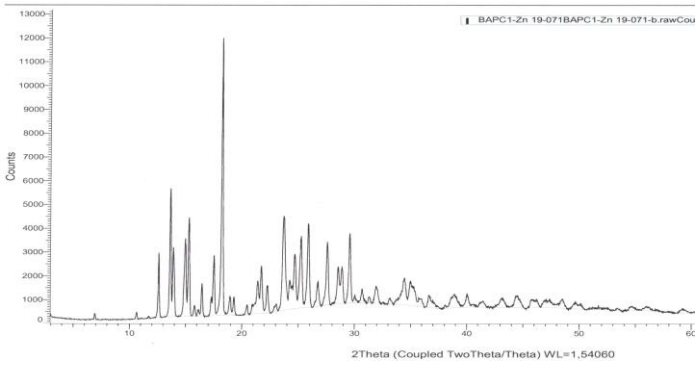


Figura 36. Difractograma de polvo del residuo

Por otra parte, el residuo corresponde al ZnO esperado tal y como se indica en la *Figura 36* al comparar el difractograma de rayos X de polvo del residuo obtenido (negro) con una muestra de ZnO (rojo). No obstante, el residuo es mucho menor del esperado, probablemente debido a la formación de compuestos de Zn volátiles ($ZnCl_2$ P_{eb}= 756ºC)

6.4. Difractograma de polvo del $ZnBAPC_1 \cdot H_2O$

a)



b)

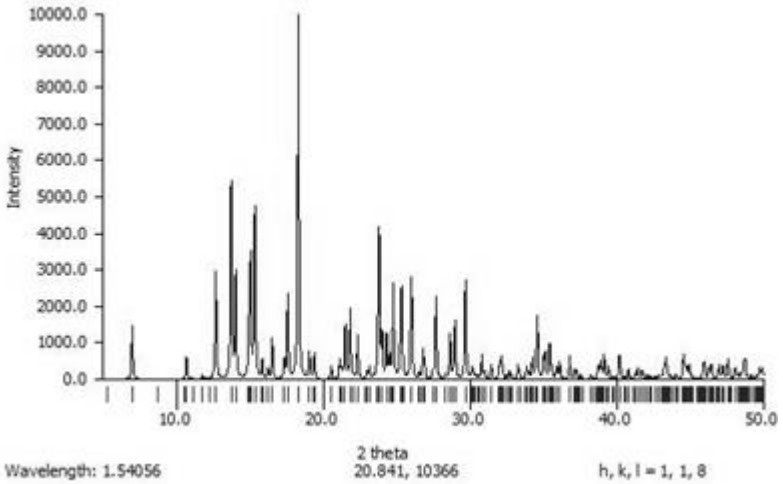


Figura 37. Difractograma de polvo a) experimental y b) teórico del complejo $ZnBAPC_1$