



CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



5 al 9 de Noviembre, 2018





CUCEI

IV Simposio de Resonancia Magnética Nuclear del Posgrado en Química



La Universidad Autónoma Metropolitana y el Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara invitan al:

IV Simposio de Resonancia Magnética Nuclear del Posgrado en Química



que se llevará a cabo en las instalaciones del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara

del 5 al 9 de Noviembre, 2018.

- Dos días de la Escuela de RMN: **"Nuclear Magnetic Resonance: a versatile tool for molecular analyses in natural sciences"**
 - Conferencias
 - Presentación de carteles de investigación
 - Sesiones de laboratorio

Conferencistas invitados:

Julio A. Alonso Martin
(U. Valladolid, España)

Gerd Buntkowsky
(U. Darmstadt, Alemania)

Fernando Cossio
(U. País Vasco, España)

Pierre Florian
(CNRS, CEMHTI, Francia)

Hans-Heinrich Limbach
(U. Libre de Berlín, Alemania)

José Ignacio Santos G.
(SGIker, España)

Ilya Shenderovich
(U. Regensburg, Alemania)

Peter Tolstoy
(U. San Petesburgo, Rusia)

Roderick Wasylshen
(U. Alberta, Canadá)

Federico del Río Portilla
(IQ, UNAM)

Shane Pawsey
(BRUKER Biospin)

Virginia Jáuregui
(BRUKER Mexicana)

Informes:
simposiomn@gmail.com
<http://simposiomn.wixsite.com/mexico>



Ex alumnii DAAD:
Acceso gratuito
a los dos primeros
días de la escuela de RMN

Comité Organizador: Brenda G Curiel O., Pierre Florian, J. Antonio Gutiérrez, Nadia B. Haro M., Fernando A. Dellamary T., Ricardo Manríquez, Francisco Méndez, Arlette Richaud, J. Ignacio Santos G., Ilya Schenderovich, Brenda Vega Ruiz, Roderick Wasylshen.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



Estimados colegas:

Es un gusto entregarles estas memorias donde colectamos algunos de los momentos compartidos durante la semana del 5 al 9 de noviembre, 2018.

Esperamos que hayan disfrutado de las interesantes y formativas ponencias en torno a las bases, desarrollo y aplicaciones de la RMN tanto en disolución como en estado sólido, que se presentaron en las diferentes instalaciones de la Universidad de Guadalajara que albergaron tanto al *Kleines Alumni Seminar (KAS)* como al *IV Simposio de Resonancia Magnética Nuclear del Posgrado en Química*.

En esta ocasión, agradecemos la participación de 98 asistentes quienes además de acudir a las ponencias impartidas por expertos nacionales e internacionales de la RMN, asistieron a los talleres de laboratorio de RMN en disolución y estado sólido, en los cuales se presentó la estructura y partes que componen a los espectrómetros de RMN como las diferencias en las sondas para el estudio de muestras en disolución o en estado sólido y metodologías para la obtención de experimentos uni y bidimensionales de rutina. También agradecemos a los patrocinadores de los eventos, quienes tuvieron a bien compartirnos información de interés respecto a la utilidad de la RMN en la industria y de las aplicaciones disponibles actualmente, para apoyar el correcto y continuo uso de la RMN en el análisis de extractos naturales y en zeolitas de interés industrial. Gracias a la interacción de los participantes con los ponentes invitados y su participación en la sesión de posters de investigación por parte de estudiantes de licenciatura y posgrado de la Universidad Autónoma Metropolitana y de Guadalajara respectivamente, se discutieron y vislumbraron nuevas alternativas para continuar con el desarrollo de sus investigaciones y dando oportunidad a colaboraciones nacionales e internacionales.

Sin más, dejamos en sus manos este recuento de las actividades de estos eventos y les reiteramos la invitación a participar en los próximos cursos pre-simposio y el V Simposio de RMN a celebrarse en la ciudad de Morelia, Michoacán.

Atentamente

Comité organizador y grupo de logística KAS y IV Simposio RMN,





CUCEI



DYNAMIC NMR SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR THE STUDY OF HYDROGEN TRANSFER AND BONDING

Hans-Heinrich Limbach

Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin, Germany

In this lecture I plan to give an introduction to use dynamic NMR spectroscopy as a tool for the study of hydrogen transfer and bonding in liquids and solids.

The following topics will be covered:

- Effects of chemical exchange on the NMR spectra of molecules in the liquid state.
- Magnetization transfer in the slow exchange regime.
- Intra- and intermolecular proton transfers.
- Hydrogen bond association and its effects on NMR chemical shifts in liquids.
- Chemical shift anisotropy in the solid state and its averaging by molecular rotational
- Diffusion.
- Dipolar NMR in the solid state and its averaging by molecular rotational diffusion.
- Quadrupolar NMR in the solid state and its averaging by molecular rotational diffusion.
- Longitudinal dipolar relaxation and its use to determine ultrafast proton transfers in organic
- Solids.
- Low-temperature NMR and slow hydrogen bond exchange.
- These topics will be demonstrated using many experimental examples.

Literature references can be found in my personal homepage at: <https://userpage.fu-berlin.de/limbach>





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



PRACTICAL BASICS OF NMR IN SOLUTION

I. G. Shenderovich

*Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg, Germany*

Ilya.Shenderovich@ur.de

This lecture represents my personal view on what you need to know to start doing structure elucidation by means of NMR. Of course, it will be just a sketch rather than a strict instruction. However, the beauty of the modern NMR is that you can start to profit from it without much understanding how it works. Gradually you can increase your income by learning the physical background of the method and doing your experiments with understanding.

I will start with a discussion of how NMR spectra depends on molecular structure. The key words here are: T1 and T2 relaxations, chemical shift, spin-spin scalar coupling, and spin systems of the first and higher orders. Then, we will learn about the social life of nuclear spins – two-dimensional NMR.

The second part of the lecture will be devoted to NMR in practice – how to do the best possible NMR sample, what solvent to choose, and how to identify the most common impurities. Finally, I will offer you a robust protocol for an effective molecular structure elucidation that will be used to discriminate between diastereomers of borneol.



IMIDAZOLES E IMIDAZOLIOS DERIVADOS DE α -AMINOÁCIDOS: SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR R.M.N.

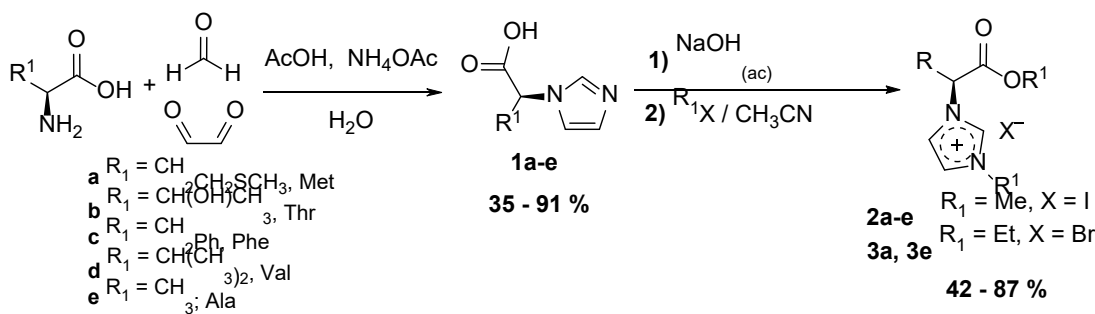
Raúl R. Quiñonez López,^{a,*} Sara A. Cortés Llamas,^a I. Idalia Rangel Salas^a

^a Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química. Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

* raul.quinonez@academicos.udg.mx

El uso de imidazoles *N*-funcionalizados como materias primas en la síntesis de sales de imidazolio¹, ha sido extenso y de gran interés, debido a que estas sales han mostrado elevada aplicabilidad como líquidos iónicos², organocatalizadores³, y precursores de carbenos *N*-heterocíclicos⁴.

En este proyecto, se describe la metodología utilizada para la síntesis de derivados asimétricos de imidazol a partir de la construcción *one-pot* del anillo utilizando α -aminoácidos disponibles comercialmente. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de imidazoles derivados de aminoácidos.

En el presente trabajo, se observó que los imidazoles derivados de (*S*)-fenilalanina presentan acoplamiento vecinales $^3J_{\text{H-H}}$ de 10.8 Hz (Figura 1) entre el hidrógeno del carbono quiral y uno de los hidrógenos del carbono bencílico, lo cual sugiere que la estructura espacial presenta una conformación *anti* y que muestra el ángulo de torsión $\text{H}_{\alpha}\text{-C}^*\text{-C-H}_{\text{bencílico}}$ cercano a 180° . Por otro lado, se describe la comprobación de la

conformación estructural para los derivados **1c** y **2c**, debido a las estructuras refinadas obtenidas a partir de estudios de Difracción de Rayos-X (DRX) de monocristal.

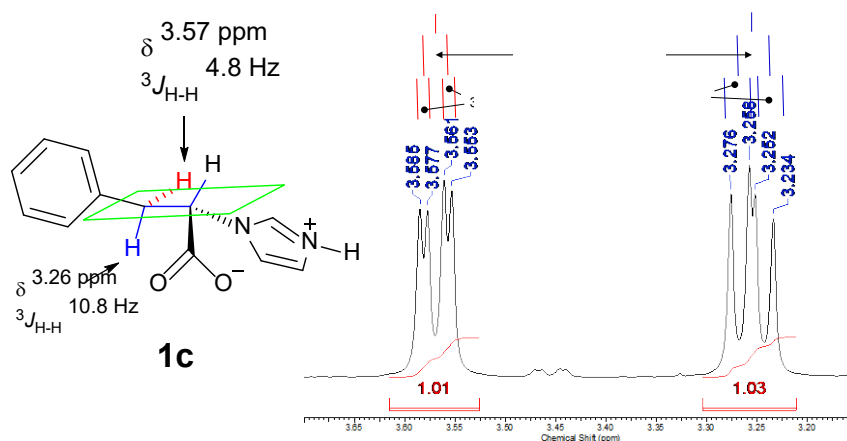


Figura 1. Relación entre el ángulo diedro y los acoplamientos vecinales de hidrógeno en el compuesto **1c**.

Referencias

1. Chen, X.; Li, X.; Hu, A.; Wang, F. Advances in chiral ionic liquids derived from natural amino acids. *Tetrahedron Asym.* 2008, 1–14.
2. Kundu, K.; Paul, B. K.; Bardhan, S.; Saha, S. K. Recent advances in bioionic liquids and biocompatible ionic liquid-based microemulsions. *Ion. Liq. Surfactant Sci. Formul. Charact. Appl.* 2015, (3), 397–445.
3. Das, S.; Santra, S.; Mondal, P.; Majee, A.; Hajra, A. *Synthesis*, 2016, 48:(9), 1269–1285.
4. Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Vincent, C. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chem. Rev.* 2010, 2705–2733.



CUCEI



SOLID-STATE-NMR AND DYNAMIC NUCLEAR POLARIZATION OF FUNCTIONAL MATERIALS

Gerd Buntkowsky* and Torsten Gutmann

*Institute of Physical Chemistry, Technical University Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8,
D-64287 Darmstadt, Germany*

In recent years Dynamic Nuclear Polarization (DNP) enhanced solid-state NMR spectroscopy has evolved into one of the most powerful characterization tools for functional materials. Its application range from classic mixed-oxide catalysts over immobilized homogeneous catalysts to bio-functionalized porous media. The presentations displays some recent applications of our groups in this fields. It is shown how DNP enhanced solid state NMR can reveal the surfaces of ALD produced silica coatings of ion-tracks etched into polycarbonate membranes [1], reveal structural and dynamic information about PEG based surfactants [2-4], reveal structural information about oxygen intake in technical MVW-catalysts for the partial oxidation of acrolein to acrylic acid [5], study the immobilization of homogeneous catalysts on silica support [6] and the detection of surface amide bonds via natural abundance ^{15}N solid-state NMR.[7,8]

References:

- [1] B. Kumari, D. John, P. Hoffmann, A. Spende, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, G. Buntkowsky, A. Andrieu-Brunsen, T. Gutmann, *Z. Phys. Chem.*, (2018), accepted for publication.
- [2] Bothe, S., Hoffmann, M., Gutmann, T., Buntkowsky, G., *J. Phys. Chem. C* 121, (2017), 27089–27097.
- [3] Hoffmann, M., Bothe, S., Gutmann, T., Buntkowsky, G., *J. Phys. Chem. C* 121, (2017), 22948–22957.
- [4] Hoffmann, M., Bothe, S., Gutmann, T., Hartmann, F., Reggelin, M., Buntkowsky, G., *J. Phys. Chem. C* 121, (2017), 2418–2424.
- [5] Thankamony, A. S. L., Knoche, S., Bothe, S., Drochner, A., Jagtap, A. P., Sigurdsson, S., Vogel, H., Etzold, B. J. M., *J. Phys. Chem. C* 121, (2017), 20857–20864.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



- [6] Liu, J., Groszewicz, P., Wen, Q., Thankamony, A. S. L., Zhang, B., Kunz, U., Sauer, G., Xu, Y., Gutmann, T., Buntkowsky, G., J. Phys. Chem. C 121, (2017), 17409-17416.
- [8] Werner, M., Heil, A., Rothermel, N., Breitzke, H., Braga Groszewicz, P., Thankamony, A. S., Gutmann, T., Buntkowsky G. Solid State NMR 72, (2015), 73-78.
- [9] Gutmann, T., Liu, J., Rothermel, N., Xu, Y., Jaumann, E., Werner, M., Breitzke, H., Sigurdsson, S. Th., Buntkowsky, G.. Chem. Eur. J. 21, (2015), 3798 – 3805.





CUCEI



APLICACIONES RMN EN ESTADO SOLIDO EN LA QUIMICA FARMACEUTICA: ESTUDIO DE POLIMORFOS EN API

José Ignacio Santos

Servicio RMN, SGIker-UPV/EHU

Centro "Joxe Mari Korta", Tolosa Hiribidea, 72, E-20018 San Sebastian

joseignacio.santosg@ehu.es

El polimorfismo se define como la capacidad de una sustancia de existir en dos o más formas cristalinas que tienen diferentes disposición y/o conformación de las moléculas en el cristal. El polimorfo más estable es el de mayor densidad de empacamiento.

En 1788 Klaproth presenta por primera vez el polimorfismo, identificando dos formas distintas para el carbonato de calcio y en 1832 Whohler y Liebig son los primeros en detectarlo en una sustancia orgánica, la benzamida.

En el área farmacéutica, en 1967, Aguiar y colaboradores demostraron la existencia de diferentes estructuras del palmitato de cloranfenicol y en 1990, Borka y Haeblian publicaron un resumen de más de 409 compuestos que presentaban polimorfismo.

Los diferentes polimorfos de una misma molécula, tienen diferentes propiedades químicas y físicas en fase sólida, pero se comportan de igual manera en disolución. Poseen diferentes propiedades como: solubilidad, densidad, punto de ebullición, entalpía de fusión, conductividad eléctrica, reactividad química y muchas otras.

Este fenómeno tiene importantes implicaciones en la industria farmacéutica ya que puede afectar a la estabilidad química y formas de dosificación del principio activo, la velocidad de absorción, procesado o manufacturación y eficacia.

Además, se presenta como un gran desafío al sistema internacional de patentes debido a que diferentes modificaciones cristalográficas de una





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



sustancia corresponden a diferentes estructuras cristalinas con propiedades físicas y químicas diferentes y por tanto, todas ellas patentables.

El polimorfismo está relacionado en todas las fases de la industria farmacéutica desde el descubrimiento del fármaco hasta su puesta en el mercado.

Diferentes técnicas de análisis se han utilizado para detectar polimorfos. Métodos térmicos de análisis tales como análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA). Microscopía electrónica. Espectroscopía Infrarroja (IR) y de Raman. Difracción de Rayos X tanto en polvo como monocristal.

En esta exposición se presentará la RMN en estado sólido, (Solid State NMR, SSNMR), como una potente herramienta para el estudio de polimorfos en compuestos farmacéuticos. Se explicará la técnica del ángulo mágico, MAS, de la polarización cruzada, CP y el desacoplamiento dipolar.

Además, se expondrán varios ejemplos de la literatura y muestras farmacéuticas. Se compararán las ventajas y desventajas con respecto a otras técnicas.

Referencias

- 1- Robin K. Harris, Roderick E. Wasylishen, Melinda J. Duer, NMR Crystallography (2009).
- 2- Robin K. Harris. J. Pharmacy and Phamacology, 59, 225-239 (2007).
- 3- P. A. Tischmack et al., J. Pharmaceut. Sci. 92, 441-474 (2003).
- 4- D. E. Bugay, Handbook of Pharmaceutical Analysis 117, 464-499 (2002).





CUCEI



EVALUACIÓN POR RMN Y DRX DE LA CRISTALINIDAD DE CELULOSA BACTERIANA OBTENIDA BAJO DIFERENTES ESTÍMULOS

Ricardo Manríquez González¹, Juan Carlos Meza Contreras¹, José Antonio Gutiérrez Ortega² y Yolanda González García¹

1. Departamento de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Km 15.5 de la Carretera Guadalajara-Nogales, Guadalajara, Jalisco 45020, México
2. Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, esq. Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco 44430, México.

rmanri@dmcyp.cucei.udg.com

Aunque la principal fuente de celulosa son los materiales lignocelulósicos, existen otras fuentes de celulosa entre las que destaca la de origen microbiano (CB). Ésta ha tomado importancia debido a sus propiedades mecánicas, gran pureza y alto grado de cristalinidad, que la hacen atractiva para diversas aplicaciones. Su síntesis puede ser relativamente controlada para un uso determinado, empleando diferentes factores nutricionales, físicos y químicos durante el proceso de fermentación, lo cual genera porcentajes variables de producción, grado de cristalinidad y diferentes alomorfos de celulosa (I α y I β) (1,2). En base en ello, el presente trabajo se enfocó en evaluar la influencia de estos factores con respecto al grado de cristalinidad de la CB obtenida y la tendencia a la formación de sus alomorfos (I α y I β). Ésta fue sintetizada por la bacteria *Komagataeibacter xylinus* en presencia de diferentes condiciones de fermentación, empleando estímulos tales como UV, campo magnético, antibiótico y NaCl. El grado de cristalinidad de la CB se determinó cuantitativamente mediante DRX siguiendo el método Rietveld (3,4) y RMN de ¹³C de sólidos a través del cálculo de las áreas de las señales relativas al carbono 4 de la unidad de anhidroglucosa en 89 ppm (región cristalina I α /I β) y en 84 ppm (I α región amorfa) (5). Las CB's obtenidas con estos tratamientos mostraron incrementos importantes en su grado de cristalinidad en DRX de 90% y en



CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



RMN de 80% con respecto a la CB control de 83 y 74%, respetivamente. Además, el análisis de la señal cristalina a 89 ppm en RMN ^{13}C dio como resultado el cálculo de la tendencia del incremento de uno de los alomorfos α o β con respecto al tratamiento utilizado; siendo el tratamiento con NaCl el que incrementa en 2 % el alomorfo α y en contraste, los tratamientos con UV y antibiótico lo reducen en 3 % con respecto a la CB control (58.8%) (6).

* English version of this work is in ref 6.

Referencias

- 1.- H. Kono, S. Yunoki, T. Shikano, M. Fijiwara, T. Erata and M.Takai; JACS, 2002, 124, 7506.
- 2.- C. Tokoh, K.Takabe, J. Sugiyama and M. Fujita; CELLULOSE, 2002, 9, 351.
3. A.D. French, M. Santiago Cintrón, Cellulose 2013, 20, 583–588.
4. A.D. French, Cellulose 2014, 21, 885–896.
- 5.- S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, Ph. A. Parilla and D. K. Johnson; BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2010, 3, 1.
6. J.C. Meza-Contreras, R. Manríquez-González, J.A. Gutiérrez-Ortega and Y. González-García; Carbohydrate Reserach 2018, 461, 51-59.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



TAUTOMERISM AND HYDROGEN BONDING IN 1,3-DIKETONES - INSIGHTS FROM SOLID-STATE NMR SPECTROSCOPY

Roderick E. Wasylshen,

*Department of Chemistry, Gunning/Lemieux Chemistry Centre, University of
Alberta, Edmonton, Alberta, T6G 2G2, Canada*

Our research has focused on ^1H , ^{13}C and ^{17}O NMR studies of several 1,3-diketones that exist as the enol tautomer in the solid state (e.g., dibenzoylmethane). The enol tautomer of these compounds are stabilized by intramolecular O--H--O hydrogen bonds, many of which are classified as low-barrier hydrogen bonds (i.e., O---O separations less than $\approx 2.5 \text{ \AA}$). We have carried out systematic one- and two-dimensional NMR experiments of dibenzoylmethane and curcumin, both of which are examples of molecules that have LBHBs. Some interesting two-bond deuterium isotope effects on the ^{13}C chemical shifts in the enol tautomer of 1,3-diketones will be presented. As well, recent results illustrating the value of solid-state NMR in characterizing two polymorphs of curcumin will be discussed (e.g., see: M.A. Matlinska, R.E. Wasylshen, G.M. Bernard, V.V. Terskikh, A. Brinkmann and V.K. Michaelis, *Crystal Growth & Design*, 2018, DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00859). Our experimental data is supplemented by plane-wave density functional theory (DFT) computations.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



BRANCHED HYDROGEN BOND STRUCTURES IN CONDENSED MATTER

I. G. Shenderovich

Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg, Germany

Ilya.Shenderovich@ur.de

Higher energy and directionality are two factors that differentiate conventional $B \cdots H-A$ hydrogen bonds (H-bonds) from van der Waals interactions, where A and B stand for oxygen, nitrogen, or a halogen. For these reasons, it is rarely a problem to predict the configuration of a simple H-bonded complex in the gas phase. The situation is different in condensed matter. In some structures the same mobile proton is shared between several proton acceptors, while in others the same proton acceptor interacts with several mobile protons at once. The former structures are called three-centered H-bonds and were reviewed in the past.[1] In this presentation I review what is known about the latter structures, that are called here branched H-bonds.

The most studied example of branched H-bond structures are complexes with fluorine. Fluorine anion can be stably coordinated to up to four proton donors.[2,3] Recently it was shown, that an increase of the number of H-bonds to the anion results only in a small decrease of the per-H-bond interaction energy.[4] Fluorine in hydrogen fluoride is not a strong acceptor for other protons but is prone to weak noncovalent interactions that affect its spectral properties.[5]

The effect under question is not unique. A $P=O$ moiety is also able to form several H-bonds at once. Specifically, when such moiety is forming the second H-bond, the associated anticooperativity is even smaller than for fluorine anion.[6] In order to highlight this feature, we have used for the $P=O$ moiety the term “ambidextrous H-bond acceptor”. Besides that, $P=O$ groups





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



are stronger H-bond accepters than carbonyl groups. Many biologically active compounds contain P=O groups. The current newsmaker, the Novichok agent, is among them. It can be expected that the specific H-bond pattern at the P=O group under study is critically important for the biological activity of the corresponding compound. Our recent results demonstrate how this pattern can be evaluated using ^{31}P NMR.

Literature

- [1] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, "Bifurcated hydrogen bonds: the-centered interactions", J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 9925-9932.
- [2] I.G. Shenderovich, S.N. Smirnov, G.S. Denisov, V.A. Gindin, N.S. Golubev, A. Dunger, R. Reibke, S. Kirpekar, O.L. Malkina., H.-H. Limbach, "Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen Bonded Clusters between F- and (HF)_n: Experiment and Theory", Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 102 (1998) 422-428.
- [3] I.G. Shenderovich, H.-H. Limbach, S.N. Smirnov, P.M. Tolstoy, G.S. Denisov, N.S. Golubev, "H/D Isotope Effects on the Low-Temperature NMR Parameters and Hydrogen Bond Geometries of (FH)₂F- and (FH)₃F- Dissolved in CDF₃/CDF₂Cl", Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 5488-5497.
- [4] S. Yu. Kucherov, S. F. Bureiko, G. S. Denisov, "Anticooperativity of FHF Hydrogen Bonds in Clusters of the Type F- \times (HF)_n, RF \times (HF)_n and XF \times (HF)_n, R = alkyl and X = H, Br, Cl", J. Mol. Struct. 1105 (2016) 246-255.
- [5] I. G. Shenderovich, "Simplified Calculation Approaches Designed to Reproduce the Geometry of Hydrogen Bonds in Molecular Complexes in Aprotic Solvents", J. Chem. Phys., 148 (2018) 124313.
- [6] E. Yu. Tupikina, M. Bodensteiner, P. M. Tolstoy, G. S. Denisov, I. G. Shenderovich, "P=O Moiety as an Ambidextrous Hydrogen Bond Acceptor", J. Phys. Chem. C, 122 (2018) 1711-1720.



CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COMO HERRAMIENTA PARA LA INVESTIGACIÓN DE MECANISMOS DE REACCIÓN

Fernando P. Cossío

Departamento de Química Orgánica I, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) y Donostia International Physics Center (DIPC), Manuel de Lardizabal 3, 20018 San Sebastián/Donostia, España

fp.cossio@ehu.es

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) permite la caracterización precisa de moléculas y macromoléculas orgánicas, organometálicas e inorgánicas, así como la determinación de parámetros estructurales y electrónicos de diversos materiales. Además, el registro de espectros de RMN de diversos núcleos a diferentes tiempos de reacción es una herramienta muy útil para determinar parámetros cinéticos y para la elucidación de mecanismos de diversas transformaciones químicas.

En la presente Ponencia se expondrán y discutirán tres ejemplos de nuevas reacciones organocatalíticas y pericíclicas cuyos mecanismos y parámetros cinéticos han sido determinados por RMN. Las técnicas utilizadas incluyen diversos marcajes isotópicos con ^{17}O y ^{18}O , así como experimentos de espectroscopía de difusión ordenada (Diffusion-Ordered Spectroscopy, DOSY) y de espectroscopía bidimensional de efecto nuclear Overhauser (2D-Nuclear Overhauser Spectroscopy, 2D-ROESY). Las reacciones estudiadas incluyen una polimerización organocatalítica y enantioselectiva





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



de L- y D-lactida,¹ una nueva reacción de ciclación organocatalítica,² una cicloadición (3+2) promovida mediante organocatálisis cooperativa³ y, finalmente, una nueva reacción de transposición sigmatrópica.⁴

1. Sanchez-Sanchez, I. Rivilla, M. Agirre, A. Basterretxea, A. Txeberria, A. Veloso, H. Sardon, D. Mecerreyes, F. P. Cossío, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 4805-4814.
2. M. De G. Retamosa, A. Ruiz-Olalla, T. Bello, A. De Cózar, F. P. Cossío, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 668-672.
3. A. Cayuelas, O. Larrañaga, V. Selva, C. Nájera, T. Akiyama, J. M. Sansano, A. De Cózar, J. I. Miranda, F. P. Cossío, Chem. Eur. J. 2018, 24, 8092-8097.
4. M. Agirre, S. Henrion, I. Rivilla, F. P. Cossío, B. Carboni, J. M. Villalgordo, F. Carreaux, 2018, manuscrito enviado.

SELF-ASSOCIATION OF POOH ACIDS IN APROTIC SOLUTIONS

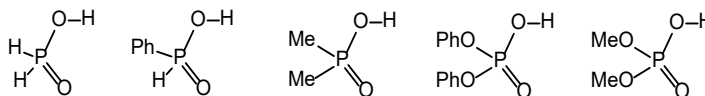
P.M. Tolstoy,¹ V.V. Mulloyarova,¹ I.S. Giba,¹ M.A. Kostin,²
G.S. Shenderovich,³ G.S. Denisov²

¹ Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Russia

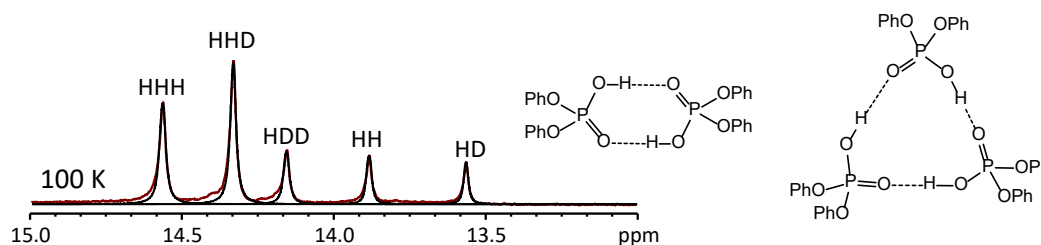
² Department of Physics, St. Petersburg State University, Russia

³ Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, Germany

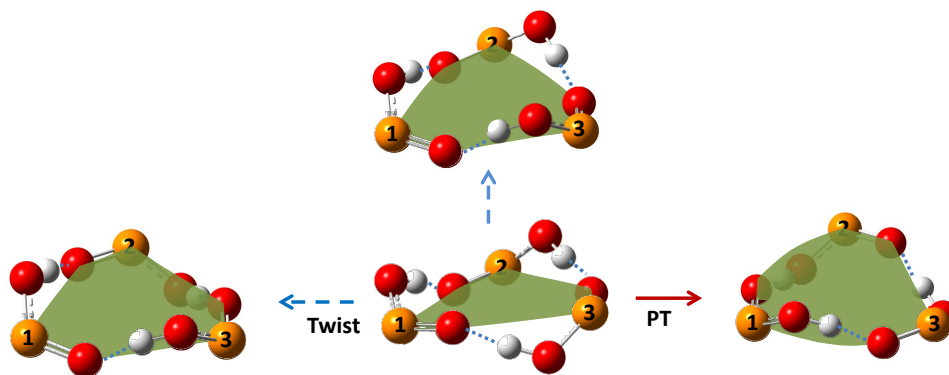
Phosphinic acids (RR'POOH) have strong tendency for self-association via hydrogen bonding [1]. In solids, depending on the size of the substituents, phosphinic acids form either infinite chains or cyclic dimers. In polar aprotic solutions cyclic dimers or cyclic trimers are formed [2]. In this work we have studied experimentally and computationally the dimerization and trimerization of the following phosphinic acids:



Self-associates were studied experimentally by low-temperature liquid-state ¹H and ³¹P NMR spectroscopy (solvent – liquefied gases CDF₃/CDF₂Cl, down to 100 K). Partial H/D substitution in the mobile proton sites allowed us to establish the stoichiometry of the complexes by considering the number and the signs of vicinal H/D isotope effects [2,3].



Computationally (B3LYP/6-311++G(d,p)) we show that due to the specific orientation of phosphorous' lone pairs the ring of H-bonds is not planar: OHO bridges do not lie in the plane of phosphorous atoms (PPP plane). We speculate that in order to make all bridging protons and all phosphorous atoms chemically equivalent (as in the experiment), the trimer undergoes a reversible triple proton transfer (PT) and also a puckering ("twist") of H-bond ring, as well as experience a conformational mobility of substituents. Examples of such motions are shown below (seen along the PPP plane):



This work was supported by RFBR grant 17-03-00590 (experiment) and 18-13-00050 (calculations).

- [1] R.E. Asfin, G.S. Denisov, K.G. Tokhadze, J. Molec. Struct. 2002, 608, 161.
- [2] C. Detering, P.M. Tolstoy, N.S. Golubev, G.S. Denisov, H.-H. Limbach, Doklady Phys. Chem. 2001, 379, 1.
- [3] V.V. Mulloyarova, I.S. Giba, M.A. Kostin, G.S. Denisov, I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy, Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 4901.



CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



APLICACIONES DE LA RMN EN ALIMENTOS: MANZANAS Y SIDRAS DEL PAÍS VASCO

José Ignacio Santos

Servicio RMN, SGiker-UPV/EHU

Centro "Joxe Mari Korta", Tolosa Hiribidea, 72, E-20018 San Sebastian

joseignacio.santosg@ehu.es

El conocimiento de la composición química de los alimentos ha sido uno de los objetivos de los químicos desde el siglo XVIII, conscientes de que dicho conocimiento era indispensable si se querían mejorar los aspectos nutricionales de la población y, con ellos, la salud y la prosperidad.

Una vez cubiertas las necesidades básicas alimenticias, el consumidor actual demanda también calidad en los productos, y la sidra no es una excepción. El reto de los productores es dinamizar el sector proyectándolo hacia el futuro con una garantía de ofrecer sidra de calidad.

Los criterios para valorar un producto deben definirse y evaluarse considerando su naturaleza. En el caso de la sidra, el valor intrínseco de la materia prima, la manzana, es el primer elemento de esa calidad. Un segundo grupo de factores incluye las diversas reacciones, favorables o no, generalmente espontáneas, que se producen después de la recolección de la manzana, y sobre las que influyen el grado de maduración y las condiciones higiénicas de manipulación. A continuación se encuentran los efectos de los tratamientos tecnológicos aplicados a la manzana y a los mostos, que modifican el producto elaborado: la sidra.

Se expondrán algunos factores que afectan a la calidad de la sidra producida en el País Vasco. Como técnicas analíticas se han utilizado las habituales en esta área de análisis de alimentos: clásicas, enzimáticas y





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



cromatografía líquido-líquido y gas-líquido. También se han desarrollado nuevas aplicaciones analíticas con la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de alta resolución en conjunción con técnicas quimiométricas para la caracterización de seis variedades de manzana.

Referencias

Use of the ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectra Signals from Polyphenols and Acids for Chemometric Characterization of Cider Apple Juices .J. Agric. Food Chem. 2006, 54, 3095–3100

Development of alcoholic and malolactic fermentations in highly acidic and phenolic apple musts. Bioresource Technology 99 (2008) 2857–2863

Cider Apples and Cider-Making Techniques in Europe and North America. Horticultural review. DOI: 10.1002/9780470380147.ch6





CUCEI



SOLID-STATE-NMR AND DYNAMIC NUCLEAR POLARIZATION OF FUNCTIONAL MATERIALS

Gerd Buntkowsky* and Torsten Gutmann

Institute of Physical Chemistry, Technical University Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, D-64287 Darmstadt, Germany

In recent years Dynamic Nuclear Polarization (DNP) enhanced solid-state NMR spectroscopy has evolved into one of the most powerful characterization tools for functional materials. Its application range from classic mixed-oxide catalysts over immobilized homogeneous catalysts to bio-functionalized porous media. The presentations displays some recent applications of our groups in this fields. It is shown how DNP enhanced solid state NMR can reveal the surfaces of ALD produced silica coatings of ion-tracks etched into polycarbonate membranes [1], reveal structural and dynamic information about PEG based surfactants [2-4], reveal structural information about oxygen intake in technical MVW-catalysts for the partial oxidation of acrolein to acrylic acid [5], study the immobilization of homogeneous catalysts on silica support [6] and the detection of surface amide bonds via natural abundance ^{15}N solid-state NMR.[7,8]

References

- [1] B. Kumari, D. John, P. Hoffmann, A. Spende, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, G. Buntkowsky, A. Andrieu-Brunsen, T. Gutmann, *Z. Phys. Chem.*, (2018), accepted for publication.
- [2] Bothe, S., Hoffmann, M., Gutmann, T., Buntkowsky, G., *J. Phys. Chem. C* 121, (2017), 27089–27097.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



- [3] Hoffmann, M., Bothe, S., Gutmann, T., Buntkowsky, G., J. Phys. Chem. C 121, (2017), 22948-22957.
- [4] Hoffmann, M., Bothe, S., Gutmann, T., Hartmann, F., Reggelin, M., Buntkowsky, G., J. Phys. Chem. C 121, (2017), 2418-2424.
- [5] Thankamony, A. S. L., Knoche, S., Bothe, S., Drochner, A., Jagtap, A. P., Sigurdsson, S., Vogel, H., Etzold, B. J. M., J. Phys. Chem. C 121, (2017), 20857-20864.
- [6] Liu, J., Groszewicz, P., Wen, Q., Thankamony, A. S. L., Zhang, B., Kunz, U., Sauer, G., Xu, Y., Gutmann, T., Buntkowsky, G., J. Phys. Chem. C 121, (2017), 17409-17416.
- [8] Werner, M., Heil, A., Rothermel, N., Breitzke, H., Braga Groszewicz, P., Thankamony, A. S., Gutmann, T., Buntkowsky G. Solid State NMR 72, (2015), 73-78.
- [9] Gutmann, T., Liu, J., Rothermel, N., Xu, Y., Jaumann, E., Werner, M., Breitzke, H., Sigurdsson, S. Th., Buntkowsky, G.. Chem. Eur. J. 21, (2015), 3798 – 3805.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



FROM WEAK TO STRONG INTERACTIONS: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES FOR SOLID-STATE NMR OF MATERIALS

Pierre Florian

CEMHTI-CNRS UPR3079,

Site Haute Température, CS 90055. 1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans cedex 2 – FRANCE

Solid-state NMR has found growing application in the field of material science. This is due to the well-known versatility of this technique as well as the on-going development of new experiments. The latter are using the numerous type of interactions present in solid-state such as J -coupling, dipolar coupling, quadrupolar couplings, etc., which are the source of structural information. At the same time those interactions can be very weak (e.g. 2J scalar couplings) or extremely strong (e.g. quadrupolar couplings) and specific strategies have to be designed to quantify them while at the same time retrieving high-resolution spectra. We will show with several examples dealing with inorganic compounds, crystalline as well as disordered, how such strategies can be implemented and the type of information one might be able to retrieve.

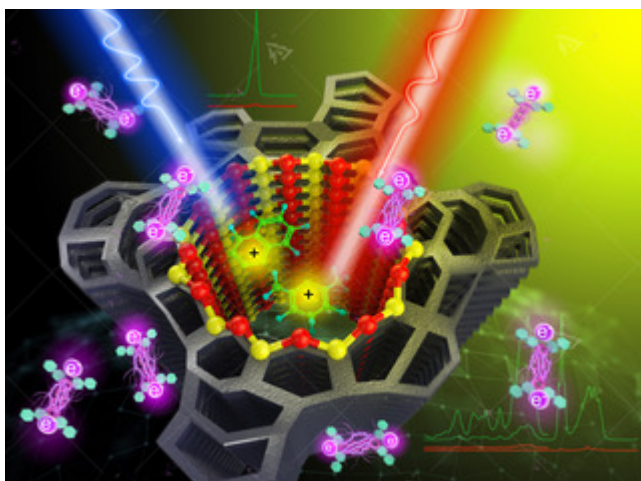


CARBOCATIONS ON ZEOLITES INVESTIGATED BY DYNAMIC NUCLEAR POLARIZATION ENHANCED SOLID-STATE NMR

Shane Pawsey Ph.D.

Bruker BioSpin

The formation of carbocation intermediates in industrially relevant acidic zeolites plays a crucial role in the reactivity, selectivity and deactivation of the heterogeneous catalytic processes. The low concentrations found in heterogeneous catalysis has made it very challenging to observe and determine the carbocation species present. In this presentation we show through a combination of ^{13}C isotopic enrichment and dynamic nuclear polarization magic angle spinning NMR spectroscopy the detection and identification of carbocations in zeolites and their interaction with surface sites.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



SOME HIGHLIGHTS FROM 50 YEARS OF HYDROGEN BOND RESEARCH BY NMR

Hans-Heinrich Limbach

*Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin,
Germany*

In 1968 I started my diploma thesis at the University of Freiburg, Germany on the determination of the hydrogen bond association of sterically hindered phenol with tetrahydrofuran using ^1H NMR spectroscopy. I was fascinated with this method which I taught myself using the NMR manual and turning all knobs of the NMR spectrometer and looking what happened. Later, I became interested in studying proton exchange reactions in and of isotopically labeled molecules, and decided to stay in Science after finishing my PhD. I looked for interesting molecular systems which exhibited double proton transfers. The goal was then to determine their kinetic HH/HD/DD isotope and tunneling effects. A sabbatical at the IBM Research laboratory at San Jose, CA, with Dr. C. S. Yannoni in 1983 and with Prof. C. B. Moore at UC Berkeley in 1984 helped me to enter solid state NMR and laser physical chemistry. After building up a research group in Freiburg I moved 1990 to the Freie Universität Berlin. There, I could broaden my interests and study the kinetics of multiple proton transfers in solids together with Prof. J. Elguero, Madrid. We succeeded to study faster proton transfers using longitudinal relaxation in the solid state. With the help of Prof. Gleb S. Denisov and Dr. N. S. Golubev we entered the field of very strong hydrogen bonds and their geometric H/D isotope effects. Prof. Denisov sent me two collaborators, Dr. I. G. Shenderovich and Dr. Peter Tolstoy which are present today. With Dr. Gerd Buntkowsky, now Professor in Darmstadt, also present, we entered the physics of soft matter in mesoporous compounds and enzymes. Finally, with Dr. Bruno Chaudret, Toulouse, we detected and interpreted huge exchange couplings in transition metal hydrides in terms of rotational tunneling processes. Also, we got interested in transition metal nanoparticles working as catalysts for hydrogenation reactions.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



In this talk, I will present some highlights of these 50 years which passed very fast. In the beginning, I had wondered whether I would have something to once I had finished my current project. That was indeed the case, assisted by interest in and communication with my students, friends and many other scientists from all over the world.

Our work has been published in a number of articles and books which can all be found in my personal homepage at <https://userpage.fu-berlin.de/limbach>.

I would like today to thank especially Dr. Ricardo Manríquez González, Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara who did his PhD with us on the structure of modified Cellulose using Solid State NMR.





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



PONENTES INVITADOS





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



Dr. Hans-Heinrich Limbach

Institut für Chemie und Biochemie,
Freie Universität Berlin

Takustraße 3, Room 05.08. 14195 Berlin

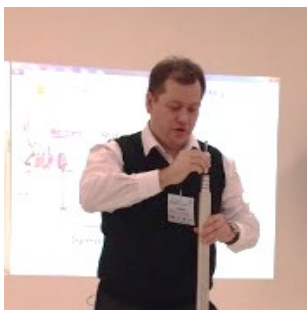
limbach@chemie.fu-berlin.de



Roderick E. Wasylishen,

Department of Chemistry, Gunning/Lemieux Chemistry
Centre, University of Alberta, Edmonton, Alberta, T6G
2G2, Canada

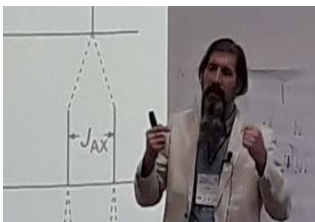
Roderick.Wasylishen@UAlberta.Ca



P.M. Tolstoy

Institute of Chemistry, St. Petersburg State University.
Universitetskiy pr. 26, 198504 Peterhof, Russia

peter.tolstoy@spbu.ru



Dr. Ilya G. Shenderovich

Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of
Regensburg

Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg, Germany

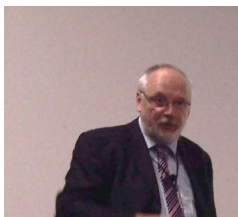
Ilya.Shenderovich@ur.de





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



Dr. Gerd Buntkowsky

Institute of Physical Chemistry, Technical University
Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, D-64287 Darmstadt,
Germany

Gerd.Buntkowsky@chemie.tu-darmstadt.de

Dr. Pierre Florian

CEMHTI-CNRS UPR3079,

Site Haute Température, CS 90055. 1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans cedex 2 – FRANCE

pierre.florian@cnrs-orleans.fr

Dr. José Ignacio

SGIker, EHU/UPV

José Ignacio

Servicio RMN,
Centro "Joxe Mari
Sebastian



Santos González

Donostia, País Vasco, España

Santos

SGIker-UPV/EHU

Korta", Tolosa Hiribidea, 72, E-20018 San

joseignacio.santosg@ehy.es



Dr. Julio A. Alonso Martín

Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid
Campus de Valladolid, Paseo de Belén, 7, 47011 –
Valladolid

jaalonso@fta.uva.es





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



Fernando P. Cossío

Departamento de Química Orgánica I, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) y Donostia International Physics Center (DIPC), Manuel de Lardizabal 3, 20018 San Sebastián/Donostia, España

fp.cossio@ehu.es

Shane Pawsey Ph.D.

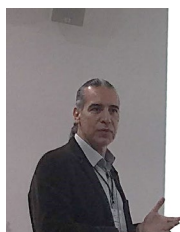
Applications Scientist
Bruker BioSpin
Billerica, USA

shane.pawsey@bruker.com



Dra. Virginia Jáuregui

Bruker Mexicana



Ricardo Manríquez González

Departamento de Madera, Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Km 15.5 de la Carretera Guadalajara-Nogales, Guadalajara, Jalisco 45020, México.

rmanri@dmcyp.cucei.udg.com



Dr. Fernando Flores Guzmán

FES-Zaragoza, UNAM
Exalumnii-DAAD





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



M. en C. Raúl Quiñones
Estudiante de posgrado
Universidad de Guadalajara
raul.quinonez@academicos.udg.mx





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



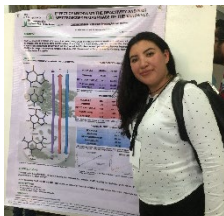
POSTER SESSION





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



EFFECT OF METHYL ON THE REACTIVITY AND NMR SPECTROSCOPY IN GAS PHASE OF THE XANTHINES

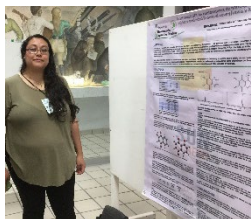
Cristina Coquis,¹ Francisco Mendez,¹ Arlette Richaud^{1*}
Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana,
unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina,
Iztapalapa, 09340, México

* avrt@xanum.uam.mx, cristynips@hotmail.com

Xanthines are groups of organic compounds that derive from purines and have a structural relationship with uric acid, which appears in the metabolic chain as a product of the transformation of xanthines. In a recent study [1] we have restated the change in the reactivity of xanthine and its methylated derivatives. In this study we will look for the spectroscopic evidence Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of the change in reactivity as a function of chemical shift (δ) calculated in the gas phase for Xanthine, Methylxanthine N7, Theobromine and Theophylline.

REFERENCES

- [1] Coquis, C., Richaud, A. & Mendez, F. *J Mol Model* (2018) 24:331. <https://doi.org/10.1007/s00849-018-3857-7>
- [2] Gaussian 05, Revision A.02, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam M, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ (2016) Gaussian, Inc., Wallingford CT,.



REACTIVIDAD DFT DE CONFORMEROS DE NAFTOQUINONA, ACIDEZ Y BASICIDAD BRONSTED-LOWRY/LEWIS Y RMN

Mayte Alarcón¹, Arlette Richaud¹, *Francisco Méndez¹
Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana,
unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina,
Iztapalapa, 09340, México * avr@xanum.uam.mx, mayte.alarcon.06@gmail.com

La Lawsonia y la Juglona, son derivados de quinonas de amplio uso cosmético y farmacéutico. Las quinonas, son compuestos presentes en la naturaleza con amplia actividad biológica debido a la reactividad conferida por sus dos carbonilos que favorecen sus propiedades ácido-base ¹por lo que pueden formar puentes de hidrógeno intra o intermoleculares, lo que impacta en la reactividad de modelos biológicos.²⁻⁴ Por otro lado, el anillo de la quinona puede experimentar procesos de óxido-reducción y su potencial óxido/reducción puede ser modulado por sustituyentes electroattractores o electrodonadores⁵.

Este trabajo presenta el estudio de los parámetros de reactividad electrónicos y protónicos de la Lawsonia y la Juglona con el objeto de encontrar una correlación de su reactividad con datos espectroscópicos. Primeramente se identifica su preferencia a comportarse como ácido/base de Bronsted-Lowry o Lewis, seguido de al análisis conjunto de los datos obtenidos con los datos de espectroscopia RMN calculada en fase gas.

REFERENCIAS

1. Hsieh, Y.J.; Lin, L.C.; Tsai, T.H. Determination and identification of plumbagin from the roots of *Plumbago zeylanica* L. by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2005, 1083, 141-145.
2. Huber, R.A. A structural basis of light energy and electron transfer in biology (Nobel Lecture). *Chem. Int.* 1986, 28, 848-869.
3. Ahmed, S.; Khan, A.Y.; Qureshi, R.; Suhani, M.S. Hydrogen bonding association in the electroreduced intermediates of benzoquinones and naphthoquinones. *Russ. J. Electrochem.* 2007, 43, 811-819.
4. Ge, Y.; Miller, L.; Ouimet, T.; Smith, D.K. Electrochemically controlled hydrogen bonding oquinones as simple redox-dependent receptors for arylureas. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 8831-8838.
5. Wolstenholm, G.E.W.; O'Conner, C.M. Quinones in Electron Transport. Ed. Churchill, London, 1962
6. Mallard, W. G., Linstrom, P. J., Eds.; *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2017 (<http://webbook.nist.gov>).
7. Gas-phase reactivity of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinones: a computational and mass spectrometry study of lapachol congeners Ricardo Vessecchi,^{a*} Flávio S. Emery,^b Sérgio E. Galembeck and Norberto P. Lopes^{a*}
8. Protophilicity index and protophilicity equalization principle: new measures of Brønsted-Lowry-Lewis acid-base interactions Francisco Méndez & Julio A. Alonso & Arlette Richaud.



EXTRACCIÓN DE ÁCIDO CARMÍNICO A PARTIR DE COCHINILLA GRANA

Lucy Rosas,¹ Paulina Calderón Cerda,¹ Roderick E. Wasylshen,²
Francisco Mendez,¹ Marcos Esparza-Schultz,¹ Arlette Richaud^{1*}
¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana,
unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa,
09340, México.
² Departamento de Química, Universidad Alberta Edmonton, AB TG6
2G2 Canadá

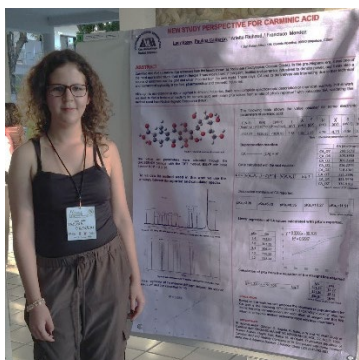
* avrt@xanum.uam.mx, dulce_camila18@hotmail.com

El Ácido Carmínico (AC) es un colorante que se extrae de la hembra de *Dactylopius Coccus* Costa, conocida como Grana Cochinilla. Por su alto rendimiento y estabilidad, es uno de los colorantes naturales de mayor uso en la industria cosmética, farmacéutica, alimentaria, textil, entre otras; principalmente en América y Europa. Actualmente, los procesos de extracción de AC presentan varios inconvenientes como: largos tiempos de extracción, bajo rendimiento (9-20%), usos de disolventes poco amigables con el medio ambiente y sobre todo, los costosos procesos para su purificación. No obstante los esfuerzos por obtener AC de alta pureza, según el método de extracción y purificación, se ha observado que el AC comercial puede contener ácido 4-aminocarmínico, carmín (su sal metálica) y en menor porcentaje grasas o ceras [1]. En particular, la pureza del AC comercial ha sido una limitante para su inclusión en productos del mercado asiático [2].

En este proyecto, se quiere desarrollar una extracción eficiente, cuyo proceso sea amigable con el medio ambiente y permita obtener ácido carmínico de alta pureza. En este poster se presentan los avances y caracterización espectroscópica de los extractos en diferentes disolventes.

REFERENCIAS

1. Dapson, R. W. (2005). A method for determining identity and relative purity of carmine, carminic acid and aminocarminic acid. *Biotechnic & Histochemistry*, 80(5-6), 201-205.
2. Miller, A., Lassek, E., Pfister, J., Klinger, R., Höbel, W., Knapp, H., ... & Schramek, N. (2016). Detection of 4-aminocarminic acid in beverages and cake glaze from the German market: a food additive not approved in the EU. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 11(2), 127-135.
3. Sugimoto, N., Kawasaki, Y., Sato, K., Aoki, H., Ichi, T., Koda, T., ... & Maitani, T. (2002). Structure of acid-stable carmine. *JOURNAL-FOOD HYGIENIC SOCIETY OF JAPAN*, 43(1), 18-23.



NEW STUDY PERSPECTIVE FOR CARMINIC ACID

Paulina Calderón, Lucy Rosas,¹ Arlette Richaud,¹
Francisco Méndez

Departamento de Química, Universidad Autónoma
Metropolitana, unidad Iztapalapa, San Rafael Atlixco No.
186, Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340, México.

* avrt@xanum.uam.mx, paulina.calce@gmail.com

Carminic acid (CA) is a natural dye extracted from the insect known as cochineal (*Dactylopius Coccus Costa*). In the pre-Hispanic era, it was one of the most appreciated natural dyes and in Europe it was widely used in the paint, textiles and ceramics industries to denote power, and it was also a source of enrichment over the gold and silver imported from the new world. These days, CA and its derivatives are interesting due to their technical and commercial applicability in the food, pharmaceutical and cosmetic industries.

Although its use expanded as dye or pigment in different industries, there is no complete spectroscopic description or chemical reactivity. In this work we seek to find a tendency of reactivity for carminic acid and obtain pKa values from a relation of pKa's reported¹ with calculated Gas Acidity (GA), validating the method used from Nuclear Magnetic Resonance (NMR)².

References

1 Hasan Atabey, Hayati Sari, Faisal N. Al-Obaid. Protonation Equilibria of Carminic Acid and Stability Constants of Its Complexes with Some Divalent Metal Ions in Aqueous Solution. *J Solution Chem* (2012) 41:793–803.

2 P. Schmitt and H. Günther, G. Hagele, R. Sake. A ¹H and ¹³C NMR Study of Carminic Acid. *ORGANIC MAGNETIC RESONANCE*, VOL. 22, NO. 7, 1984.



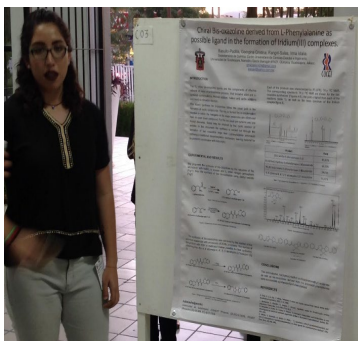
CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSE WITH IONIC FUNCTIONAL GROUPS FOR THE ELIMINATION OF COMPOUNDS WITH IONIC AND AROMATIC NATURE PRESENT IN TEQUILA VINASSES

*Carlos Gonzalez-Valerio, Nadia B. Haro-Mares, Juan C. Meza-Contreras, Jorge R. Robledo-Ortiz, Ricardo Manríquez-González**

** Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Madera Celulosa y Papel. Km. 15.5 Carretera Guadalajara-Nogales, Las Agujas, Zapopan, JAL, México.*

**glzvalerio@gmail.com,*

Vinasses are the waste from the tequila process related to environmental problems in the producing areas of this type of alcoholic beverages in Mexico. Among its chemical composition are compounds with nitrogen and of aromatic rings such as melanoidins which their chemical structure is not completely known. However, their general composition driven to aromatic and ionic nature was already reported by Theodoros (2014). The interest in these compounds lies in the characteristic color of these wastes, which has as a consequence a strong environmental impact by not allowing the passage of light in the water streams where they are discharged. Besides they are considered also responsible for the high values of chemical oxygen demand (COD). Due to melanoidin structures exhibit ionic and hydrophobic interactions, the best option for promoting the uptake of them is synthesizing materials with similar chemistry nature. In the present work, cellulose was chemically modified in order to obtain materials with ionic charges such as zwitterionic, cationic and anionic (properties conferred according to the compound used for the modification). The compounds used to confer these properties were tryptophan, N1-(3-Trimetoxisililpropyl)diethylendiamine and succinic anhydride, respectively. These synthesized materials were spectroscopically characterized and their capacity to eliminate compounds with ionic and aromatic nature present in the tequila vinasse was evaluated by means of its adsorption kinetic and maximum capacity of adsorption. Since vinasse is a complex mixture of compounds to analyze selectively the concentration of any of them, a method based on the Lambert-Beer equation and integrals system along the active UV-Vis absorption region is proposed.

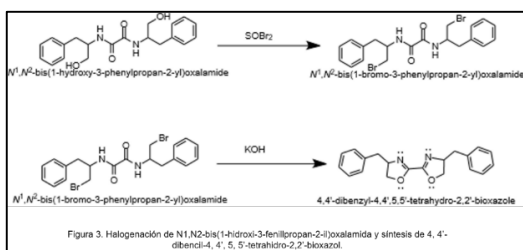


BIS-OXAZOLINAS QUIRALES DERIVADAS DE L-FENILALANINA COMO POSIBLE LIGANTE EN LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE IRIDIO (III)

Georgina Cristina Basulto Padilla*, Irma Idalia Rangel Salas*.

* Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química. Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.
georgina.basulto@alumnos.udg.mx ; iirangel@yahoo.com.mx

El aminoalcohol, bis(hidroximetil), bis (bromometil)oxalamida, como bis-oxazolina derivada de L-fenilalanina se sintetizaron con éxito. Para obtener el aminoalcohol, la síntesis implicó la reducción del aminoácido con NaBH₄ e I₂ en THF, luego esto reaccionó con dietil oxalato en tolueno, para obtener bis(hidroximetil)oxalamida. El siguiente paso fue la formación de bis(bromometil)oxalamida al hacer reaccionar la bis(hidroximetil)oxalamida con SOBr₂ en tolueno, la ciclación con KOH en metanol resultó en una bis-oxazolina. En nuestro laboratorio, estas bis-oxazolinas se están estudiando como ligandos bidentados en complejos de Iridio (III).



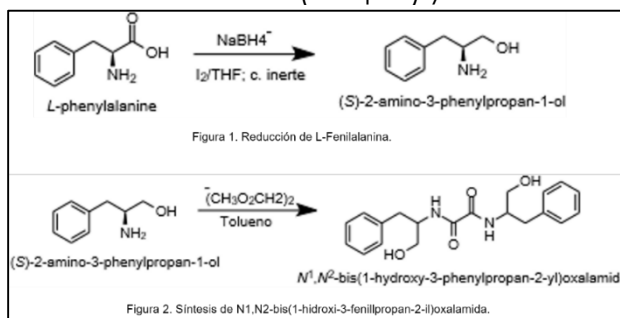
Materiales y métodos

Para la síntesis de bis-oxazolinas se propuso la reducción del aminoácido por medio de NaBH₄ en exceso (2.4 equiv) e I₂ (1 equiv) bajo condiciones inertes, en THF (figura 1), la reacción se llevó a reflujo por 18 horas.

Este aminoalcohol se neutralizó y se extrajo con CH₂Cl₂; posterior, para la síntesis de la bis-oxalamida se hizo uso del aminoalcohol resultante (2 equiv) y dietil oxalato (1

equiv) (figura 2) esta reacción se llevó a cabo en tolueno seco, por reflujo durante 5 horas, las bis(hidroximetil)oxalamidas se precipitaron con hexano.

La síntesis de bis-oxazolinas se logró mediante la reacción de la oxalamida resultante (1 equiv) con SOBr₂ en exceso



(2.2 equiv) en tolueno, la reacción se dejó 4 horas a 90°C, se neutralizó con KOH ac. y se extrajo el producto con CH₂Cl₂.

La reacción del producto con KOH en metanol por 4 horas a reflujo, hizo posible la ciclación final, obteniendo así la 4,4'-dibencil-4,4',5,5'-tetrahidro-2,2'-bioxazol (figura 3).

La caracterización de los compuestos se realizó mediante espectroscopía IR (Thermo-Scientific Nicolet iS5 equipado con accesorio ATR iD5), RMN de ¹H y ¹³C (Jeol JNM-ECA a 600.17 MHz).

Discusión de resultados

Se ha sintetizado las bis-oxazolinas derivada de fenilalanina con rendimiento del 61 %. La bis-oxazolina derivada de fenilalanina ha sido caracterizada por RMN de ¹H y ¹³C (figura 4), los cuales fueron asignados con experimentos en 2D, HMQC, HMBC y HSQC.

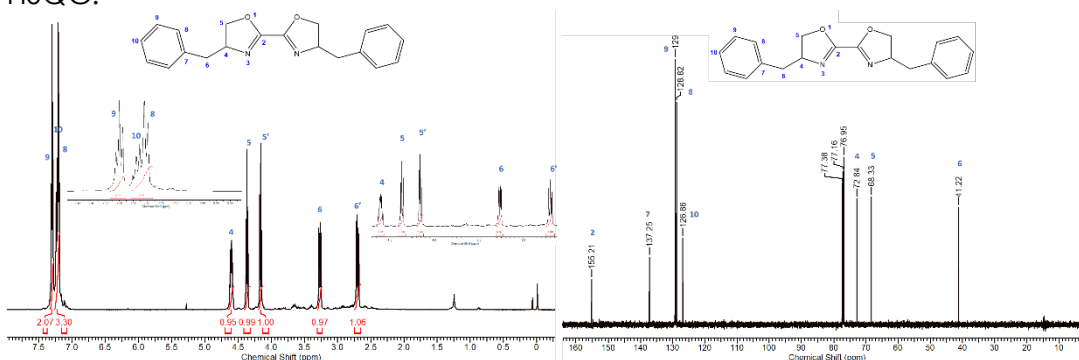
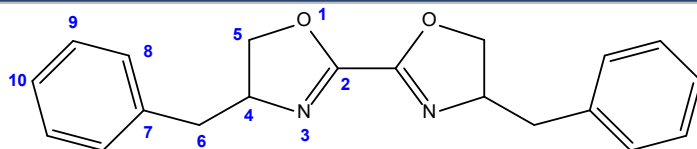


Figura 4. Espectros de RMN de ¹H y ¹³C de la bis-oxazolinas derivada de fenilalanina

Se ha sintetizado las bis-oxazolinas derivada de fenilalanina con rendimiento del 61 %. La bis-oxazolinas derivada de fenilalanina ha sido caracterizada por RMN de ¹H y ¹³C (figura 4), los cuales fueron asignados con experimentos en 2D, HMQC, HMBC y HSQC.

En la tabla 1 se resumen los datos espectroscópicos, extraídos de los espectros de RMN de ¹H y ¹³C, como características principales, cabe resaltar los hidrógenos diastereorópicos de los dos metilenos, en el anillo de oxazolinas y en el grupo bencilo, que aparecen como dobles de dobles, mientras que el hidrógeno del carbono estereogénico es la señal con mayor multiplicidad. Por otro lado, en el espectro de carbono ahora es típica la señal de C=N en 155.2 ppm, un desplazamiento a campo más alto con respecto al C=O de las oxalamidas.

Tabla 1. Datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C de la bis-oxazolinas derivada de fenilalanina



Asignación	RMN 1H (δ en ppm)	RMN 13C (δ en ppm)
2	---	155.21
4	4.60, m, 1H, H4	72.84
5	4.36, t (dd), 1H, H5a; 4.16, t (dd), 1H, H5b	68.33
6	3.27, dd, 1H, H6a; 2.70, dd, 1H, H6b	41.22
7	---	137.25
8	7.20, d, 2H, H8	128.82
9	7.30, t, 2H, H9	129.24
10	7.24, t, 1H, H10	126.86

Conclusión

Se sintetizó y caracterizó con éxito el aminoalcohol, bis(hidroximetil) y bis(bromometil)oxalamida así como bis-oxazolinas derivada del aminoácido fenilalanina. En cuanto a la formación de complejos de iridio (III) se tiene evidencias de la coordinación, debido a la presencia de señales típicas del fragmento Cp*Ir, sin embargo, es necesario confirmar las estructuras.

Referencias

- [1] X. Chen, X. Li, A. Hu, F. Wang, "Advances in chiral ionic liquids derived from natural amino acids," *Tetrahedron Asymmetry*, 19(1), 1–14, 2008.
- [2] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, C. Vincent, "Synthetic routes to N-heterocyclic carbene precursors," *Chem. Rev.*, 111, 2705–2733, 2011.
- [3] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, "Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and N-heterocyclic carbene ligands" *Chem. Comm.* 2704-2705, 2002.
- [4] G. Helmchen, A. Krotz, K.-T. Ganz, D. Hansen, "C2-Symmetric bioxazolines and bithiazolines as new chiral ligands for metal ion catalyzed asymmetric synthesis: Asymmetric hydrosilylation", *Synlett*, 257-259, 1991.
- [5] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, , "C2-Symmetric 4,4',5,5'-tetrahydrobi(oxazoles) and 4,4',5,5'-tetrahydro-2,2'-methylenebis(oxazoles) as chiral ligands for enantioselective catalysis", *Helv. Chim. Acta*, 232-240, 1991.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN POR RMN DEL DERIVADO O-GLUCOSILADO DEL ATENOLOL

Martha Patricia Llamas Parra^a, Israel Najjar Guerrero^a, Ricardo Manríquez González^b,
Fernando Antonio López Dellamary Toral^b

^a Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías,
Departamento de Química, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq. Olímpica, C.P.
44430 Guadalajara, Jalisco, México.

^b Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías,
Departamento de Madera, Celulosa y Papel, km 15.5 de la Carretera Guadalajara-
Nogales, C.P. 45220 Zapopan, Jalisco, México.

Las reacciones de glicosidación juegan un papel central dentro de la química de carbohidratos por varias razones, no solo para el estudio de los roles biológicos de los glicoconjugados, si no debido a la variabilidad y complejidad de los compuestos sintetizados unidos por enlaces glicosídicos¹.

Por tal motivo, el empleo y desarrollo de donadores glicosídicos, permite crear nuevas síntesis para la obtención de oligosacáridos, así como de glicósidos de principios activos. Con esto se busca modificar su solubilidad², influenciar en el transporte y la selectividad de los mismos, para en este sentido, mejorar su biodisponibilidad^{1, 3}.

Este trabajo forma parte de una serie de derivados O-glicosidados de los fármacos β-bloqueadores. A continuación se describe el desarrollo de una estrategia de síntesis que consistió en la activación del centro anomérico de la glucosa para obtener un derivado O-glicosidado del atenolol (figura 1).

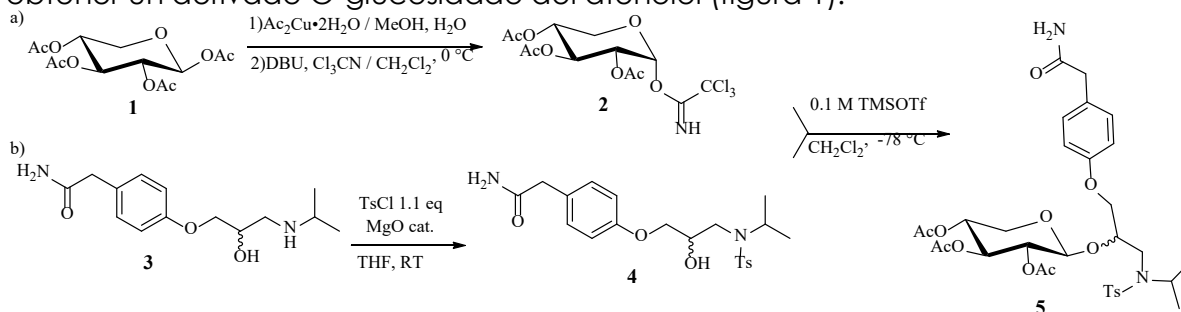


Figura 1: Ruta sintética de β-tetraacetil-O-glucopiranosil de atenolol N-tosilado. Cada uno de los pasos de la síntesis fue monitoreado por cromatografía en capa fina y se hizo la caracterización estructural de los productos sintetizados mediante (Resonancia Magnética Nuclear) RMN con un equipo JEOL modelo ECA-600 de 600 MHz.



CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



En el análisis en RMN de ^1H del β -tetraacetil-O-glucopiranosil de atenolol N-tosilado, se observó un doblete a δ 5.93 ppm con una $J = 6.8$ Hz, que corresponde a un desplazamiento de protón anomérico en posición α , con lo cual se evidencia un enlace β -glicosídico^{4,5}. Además, esto se corroboró con un análisis de RMN de ^{13}C al encontrar una señal a δ 97.06 ppm. Si bien, los carbonos anoméricos presentan desplazamientos más hacia las 100 ppm, posiblemente el enlace O-glicósido se encuentra en una posición con una interacción estérica considerable, al encontrarse en cercanía al anillo aromático del grupo tosilo, viéndose como un ligero fenómeno de protección del protón anomérico en esta posición.

De esta manera mediante el uso del análisis espectroscópico de RMN, fue posible demostrar la formación del enlace O-glicosídico del β -tetraacetil-O-glucopiranosil de atenolol N-tosilado, abriendo la posibilidad del desarrollo de otros derivados glicosídicos a partir de fármacos β -bloqueadores.

Referencias

- 1.- Kapoor, V. K., Kaur, A. (2013). Drug-Glycosidation and Drug Development, Mini-Reviews Med. Chem. 13 (4) 584–596.
- 2.- Pellissier, H. (2005). Use of O-glycosylation in total synthesis, Tetrahedron. 61 (12) 2947–2993.
- 3.- Fernández, C., Nieto, O., Rivas, E., Montenegro, G., Fontenla, J.A., Fernández-Mayoralas, A. (2000). Synthesis and biological studies of glycosyl dopamine derivatives as potential antiparkinsonian agents, Carbohydr. Res. 327 (4) 353–365.
- 4.- Tiwari, P., Misra, A.K. (2006). Selective removal of anomeric O-acetate groups in carbohydrates using $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$, Tetrahedron Lett. 47 (4) 3573–3576.
- 5.- Timmons, S.C., Jakeman, D.L. (2007). Stereoselective Chemical Synthesis of Sugar Nucleotides via Direct Displacement of Acylated Glycosyl Bromides, Org. Lett. 9 (7) 1227–1230.



SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE LA PUREZA ANOMÉRICA DE 1,2,3,4,6-PENTA-O-ACETIL α -D-GLUCOPIRANOSA Y 1,2,3,4,6-PENTA-O-ACETIL β -D-GLUCOPIRANOSA MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 1H

Israel Najjar-Guerrero¹, Martha P. Llamas- Parra¹, Ricardo Manríquez González², Fernando A. López Dellamary- Toral².

¹ Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq. Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

² Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, km 15.5 de la Carretera Guadalajara-Nogales, C.P. 45220 Zapopan, Jalisco, México

najarguerrero@hotmail.com

En la glicoquímica es de vital importancia conocer la estereoquímica de los centros quirales de un carbohidrato principalmente el C-1 debido a que, por ejemplo existen enzimas como la α -amilasa que únicamente hidrolizan los enlaces α 1 \rightarrow 4 presentes en el almidón, sin embargo no pueden hacerlo con enlaces β 1 \rightarrow 4 presentes en la celulosa.

En este trabajo se presentan dos rutas de síntesis estereoselectivas: Síntesis 1- 1,2,3,4,6-penta-O-acetil α -D-glucopiranososa a partir de α -D-glucopiranososa, anhídrido acético y cloruro de zinc.¹ Síntesis 2- 1,2,3,4,6-penta-O-acetil β -D-glucopiranososa a partir de β -D-glucopiranososa, anhídrido acético y acetato de sodio² y se utilizó Resonancia Magnética Nuclear 1H para determinar la estereoquímica de C-1, además de la proporción de cada anómero obtenido en cada ruta.

La estereoquímica de C-1 se determinó mediante la constante de acoplamiento $J_{1,2}$. Los hidrógenos presentes en el anómero α presentan un acoplamiento vecinal axial-ecuatorial presentando un doblete con $J_{1,2}=3.44$ Hz mientras que en el anómero β se presenta un acoplamiento vecinal axial-axial presentando un doblete con $J_{1,2}=8.25$ Hz.³ Para determinar la proporción de cada anómero se comparó el área bajo la curva correspondiente a los H1 de cada anómeros presente.

Referencias:

- 1.- Hudson C., Dale J. A Comparison of the Optical Rotatory Powers of the Alpha and Beta forms of Certain Acetylated Derivates of Glucose. J Am Chem Soc. 1915;37(5):1264-1270. doi:10.1021/ja02170a025.
- 2.- Mann TD, Mosher JD, William F. Preparation of Sucrose Octacetate-A Bitter-Tasting Compound. J Chem Ed. 1992;69(1):668-669.
- 3.-Metin B. Basic 1H- and 13C-NMR Spectroscopy. Elsevier; 2005.



CUCEI

IV Simposio de Resonancia Magnética Nuclear

del Posgrado en Química





CUCEI

IV Simposio de
**Resonancia
Magnética Nuclear**
del Posgrado en Química



COMITÉ ORGANIZADOR

Dr. Ricardo Manríquez González
Representante local

Dr. Fernando Dellamary Toral
Universidad de Guadalajara

Dra. Brenda Vega Ruiz
Univ. Guadalajara

M. en C. Nadia B. Haro Mares
Univ. Guadalajara

M. en C. José Antonio Gutiérrez
Univ. Guadalajara

M. en C. Brenda G. Curiel O.
Univ. Guadalajara

Dr. Francisco Méndez Ruiz
UAM-Iztapalapa

Dra. Arlette Richaud
UAM-Iztapalapa

Dr. Roderick Wasylisen
Universidad de Alberta, Canadá

Dr. Ilya Schenderovich
Universidad de Regensburg, Alemania

Dr. José Ignacio Santos González
SGIker-UPV/EHU, País Vasco, España

