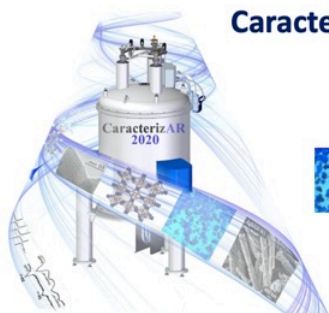


**CaracterizAR 2020 – Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de septiembre de 2020**

**“Libro de Resúmenes”**





**CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de Septiembre de 2020**



**.UBA**farmacia y bioquímica  
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA

## **CaracterizAR 2020**

### **Autoridades**

Dra. Albertina Moglioni (Directora del IQUIMEFA-UBA-CONICET)  
Dra. Cristina Arranz (Decana de la Facultad de Farmacia y Bioquímica - UBA)

### **Comité Editorial y Organizador**

Dr. Juan Manuel Lázaro Martínez (IQUIMEFA-UBA-CONICET)  
Dra. Yamila Garro Linck (IFEG-UNC-CONICET)  
Dr. Guillermo Javier Copello (IQUIMEFA-UBA-CONICET)  
Dra. Manuela García (IMBIV-UNC-CONICET)

### **Compilación y Revisión**

Dr. Juan Manuel Lázaro Martínez (IQUIMEFA-UBA-CONICET)

### **Ilustrador**

Leonel Garro Linck (IFEG-UNC-CONICET)

**Datos de contacto:** [caracterizar2020@gmail.com](mailto:caracterizar2020@gmail.com)

ISBN 978-987-86-6400-2



ISBN 978-987-86-6400-2

<https://doi.org/10.5281/zenodo.4035190>

página 2 de 176



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

### 1er Encuentro Virtual

9 al 11 de Septiembre de 2020



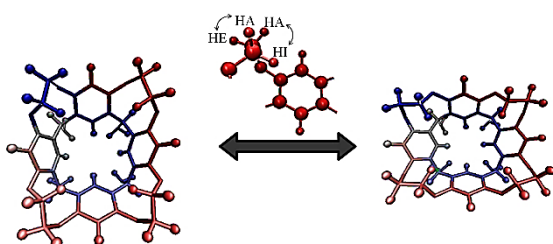
#### Nueva propuesta para la determinación de estructuras en solución: combinación de espectros de RMN experimentales y calculados (GIAO), NOE cuantitativo y Dinámica Molecular

Dafne Saporito<sup>1</sup>, Gabriela L. Borosky<sup>2</sup>, Manuela E. García<sup>3</sup>, Marcelo Puiatti<sup>1</sup>, María T. Baumgartner<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INFIQC - Dpto. Química Orgánica (FCQ, UNC), Cba., Arg. <sup>2</sup> INFIQC - Dpto. Química Teórica y Computacional, (FCQ, UNC), Cba., Arg.

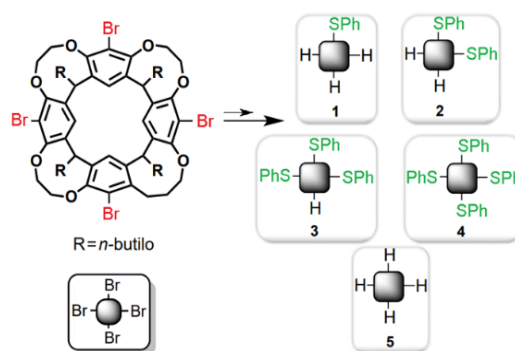
<sup>3</sup> IMBIV - Dpto. Química Orgánica, (FCQ, UNC), Cba., Arg. dsaporito@unc.edu.ar

Compartimos la primera aplicación de Dinámica Molecular (DM) combinada con NOE cuantitativo (efecto Nuclear de Overhauser) y espectros de RMN experimentales y calculados para demostrar la interconversión en solución de resorcinarenos sustituidos (Fig. 1).



**Figura 1.** Proceso de interconversión conformacional de cavitando con puentes etilénicos.

Los cambios de geometría en estructuras basadas en resorcinarenos se reportaron para macrociclos multi-sustituidos.<sup>1</sup> Los cavitandos de tipo “velcrando” han demostrado rotaciones parciales, pero solo a nivel de sustituyentes.<sup>2</sup> Los macrociclos sintetizados (Fig. 2) con un puente etilénico en su borde superior, presentan una simetría  $C_{4v}$  (cuadrado) según los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y una  $C_{2v}$  (rectangular) en la geometría optimizada por DFT.<sup>1</sup> Para demostrar que ese perfil se debe a un proceso de interconversión en solución, se adquirió un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a baja temperatura ( $-45^\circ\text{C}$ ), sin embargo, los resultados no fueron concluyentes.



**Figura 2.** Cavitandos analizados.

A partir de resultados de simulaciones de DM se plantea que la interconversión entre los conformeros es posible a temperatura ambiente. Sin embargo, esta interconversión por la rotación de los puentes, es más factible en los compuestos con número par de sustituyentes, ya que las estructuras resultantes tienen la misma energía. Al combinar las técnicas mencionadas, comprobamos que las moléculas con número par de sustituyentes (**2**, **4** y **5**) presentan un excelente ajuste entre el *promedio* de los corrimientos químicos calculados (GIAO-RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ )<sup>3</sup> y el espectro experimental. Además, se corresponden las distancias medidas por experimentos de NOE cuantitativo con las *promediadas* de la geometría optimizada. Por otro lado, en el caso de **1** y **3**, hay un muy buen ajuste con el isómero más estable (sustituyentes en el lado largo del rectángulo, fig. 1), estructura mayoritaria en solución.

En conclusión, mediante una combinación de técnicas experimentales y teóricas se pudo demostrar un proceso de interconversión en solución de difícil determinación.

**Palabras Clave:** Interconversión estructural, Dinámica Molecular, NOE cuantitativo, GIAO-RMN.

#### Referencias y agradecimientos:

1- N. Kodiah Beyeh, J. Aumanen, A. Åhman, M. Luostarinen, H. Mansikkamäki, M. Nissinen, J. Korppi-Tommola, K. Rissanen, New J. Chem. 2007, 31, 370–376.

2- W. J. Ong, F. Bertani, E. Dalcanale, T. M. Swager, Synthesis 2017, 49, 358-364.

3- K. Wolinski, F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 8251-8260.

Agradecemos al Instituto de Química del Rosario (IQUIR, CONICET-UNR) por las mediciones de RMN a baja temperatura y al Prof. Roberto R. Gil (Universidad Carnegie Mellon, Pensilvania, EEUU) por los experimentos de NOE cuantitativo.