

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL  
DE CETOXIMAS Y ALDONONITRILOS  
PERACETILADOS



**DOLORES VELASCO CASTRILLO**

Departament de Química Orgànica  
Divisió de Ciències Experimentals i Matemàtiques  
Universitat de Barcelona

IV. ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LOS DERIVADOS  
PAAN / PAKO.

## 1. INTRODUCCION.

En este punto de nuestro trabajo disponíamos información sobre el comportamiento cromatográfico (CG, HPLC) de los PAAN / PAKO y la espectrometría de masas nos permitía determinar aspectos estructurales como tipo de derivado, peso molecular, etc. La cromatografía líquida nos había resultado menos resolutive de lo que habíamos deseado pero, con todo, nos permitía ciertas separaciones que reiterándolas en columnas y condiciones distintas nos pueden permitir separar pequeñas cantidades de los componentes de una mezcla compleja de azúcares. La pureza de estos compuestos así separados se podía determinar con facilidad por CG y, simultáneamente, hacer un estudio por EM. En los casos en que disponíamos de patrones, ello era suficiente para reconocer al azúcar en cuestión (o su derivado), pero ello no era así en los casos contrarios, es decir, cuando no se disponía de patrones, pues como es sabido las técnicas cromatográficas y la espectrometría de masas no son adecuadas en general, para el estudio estructural general de los azúcares, dado que no se puede establecer una relación directa entre el espectro de masas o los datos cromatográficos y la estereoquímica de la molécula estudiada. Por ello precisábamos algún tipo de técnica que nos diera los datos estructurales necesarios para poder realizar la asignación estereoquímica. Tal técnica creímos, y seguimos creyendo, que podría ser la resonancia magnética nuclear, ya que, como es bien sabido, informa no sólo sobre la constitución del

sistema sino también acerca de la disposición espacial relativa de las distintas partes de la molécula, en especial cuando se trabaja con sistemas rígidos. En sistemas flexibles, para los que existe un equilibrio conformacional en disolución, es necesario la realización de un análisis conformacional previo para poder extraer información configuracional. Refiriéndonos a la RMN- $^1\text{H}$ <sup>214</sup>, para una configuración determinada, a partir de la estimación de las conformaciones presentes en disolución y de sus poblaciones asociadas, se puede evaluar las constantes de acoplamiento vecinales ponderadas mediante uso de una ecuación de tipo Karplus. La contrastación de estas predicciones con los valores observados puede conducir a la determinación de la configuración del sistema analizado. Este es el planteamiento hecho para la determinación de la estereoquímica de los derivados lineales acetilados de los azúcares PAAN y PAKO, para los que hemos estudiado sus espectros de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$ .

Por razones de extensión del estudio planteado, el estudio de resonancia magnética nuclear lo hemos aplicado extensivamente sólo a los aldononitrilos peracetilados, pues sólo sobre ellos hemos realizado el estudio conformacional teórico por aplicación de la Mecánica Molecular, como veremos más adelante.

Para facilitar la lectura del texto, en la figura 4-1 reproducimos las proyecciones de Fischer de las aldosas de 4, 5 y 6 átomos de carbono.



## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Existe un trabajo de RMN-<sup>1</sup>H realizado por Binkley<sup>1</sup> y colaboradores sobre la determinación de las constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos en los tetra-O-acetil-D-pentononitrilos, utilizando dimetilsulfóxido-d<sub>6</sub> como disolvente. Sweeting<sup>215</sup> determina las  $\delta_i$  y  $J_i$  de los aldononitrilos peracetilados de configuración mano, gluco, galacto y arabino en solución de piridina-d<sub>5</sub> y/o deuterio-cloroformo. Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamientos determinados por Sweeting para el tetra-O-acetil-D-arabinonitrilo en solución de piridina-d<sub>5</sub> difieren ligeramente de los valores obtenidos por Binkley para el mismo compuesto en DMSO-d<sub>6</sub> (Tabla 4-1).

## 3. EFFECTO DEL DISOLVENTE.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H para todos los aldononitrilos peracetilados los hemos registrado con un aparato Varian XL-200 y en disolución de deuteriocloroformo. A fin de comprobar el efecto del disolvente en los desplazamientos químicos y en las constantes de acoplamiento para estos sistemas se registraron, para los compuestos de configuración arabino y xilo, sus espectros de RMN-<sup>1</sup>H en deuteriocloroformo, en acetona-d<sub>6</sub> y en DMSO-d<sub>6</sub>. De esta manera se puede evaluar la importancia de la polaridad del disolvente en el equilibrio conformacional de dichos compuestos. Asimismo estos espectros nos sirven como punto de referencia al comparar nuestros valores con aquellos encontrados en la

bibliografía y determinados en disolventes distintos al  $\text{CDCl}_3$  (Tabla 4-2).

Los valores espectroscópicos hallados por nosotros para la configuración gluco en  $\text{CDCl}_3$  (Tabla 4-7) coinciden plenamente con los valores dados en la bibliografía<sup>215</sup> para el mismo compuesto en el mismo disolvente (Tabla 4-3). Al comparar nuestros valores experimentales en  $\text{CDCl}_3$  para las configuraciones arabino, gluco, mano y galacto (Tablas 4-6 y 4-7) con los dados por Sweeting en piridina- $d_6$  (Tabla 4-3) se observa una buena concordancia de las constantes de acoplamiento ( $\Delta J_i = \pm 0.8 \text{ Hz}$ ) y un corrimiento en general de las señales hacia campos más bajos al registrarse los espectros en piridina ( $\Delta \delta_i = \pm 0.9 \text{ ppm}$ ).

Comparando los espectros de los compuestos de configuración xilo y arabino en los disolventes citados (deuteriocloroformo, acetona- $d_6$  y  $\text{DMSO-}d_6$ ) (Tabla 4-2) observamos que en cuanto al desplazamiento químico existe un corrimiento del orden de  $\pm 0.2 \text{ ppm}$ , siendo la variación comunmente encontrada<sup>216,217</sup> al comparar con dos disolventes  $\Delta \delta_i = \pm 0.3 \text{ ppm}$ . En cuanto a las constantes de acoplamiento, los cambios observados se hallan dentro del margen  $\pm 0.4 \text{ Hz}$  para el caso de la configuración arabino, observándose cambios mayores para la configuración xilo entre los que hay que destacar el valor de la constante de acoplamiento del protón del carbono en  $\alpha$  al grupo nitrilo, que pasa de tener un valor de  $5.9 \text{ Hz}$  en  $\text{CDCl}_3$  a  $4.20 \text{ Hz}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ . Para esta última configuración nuestros resultados en  $\text{DMSO-}d_6$

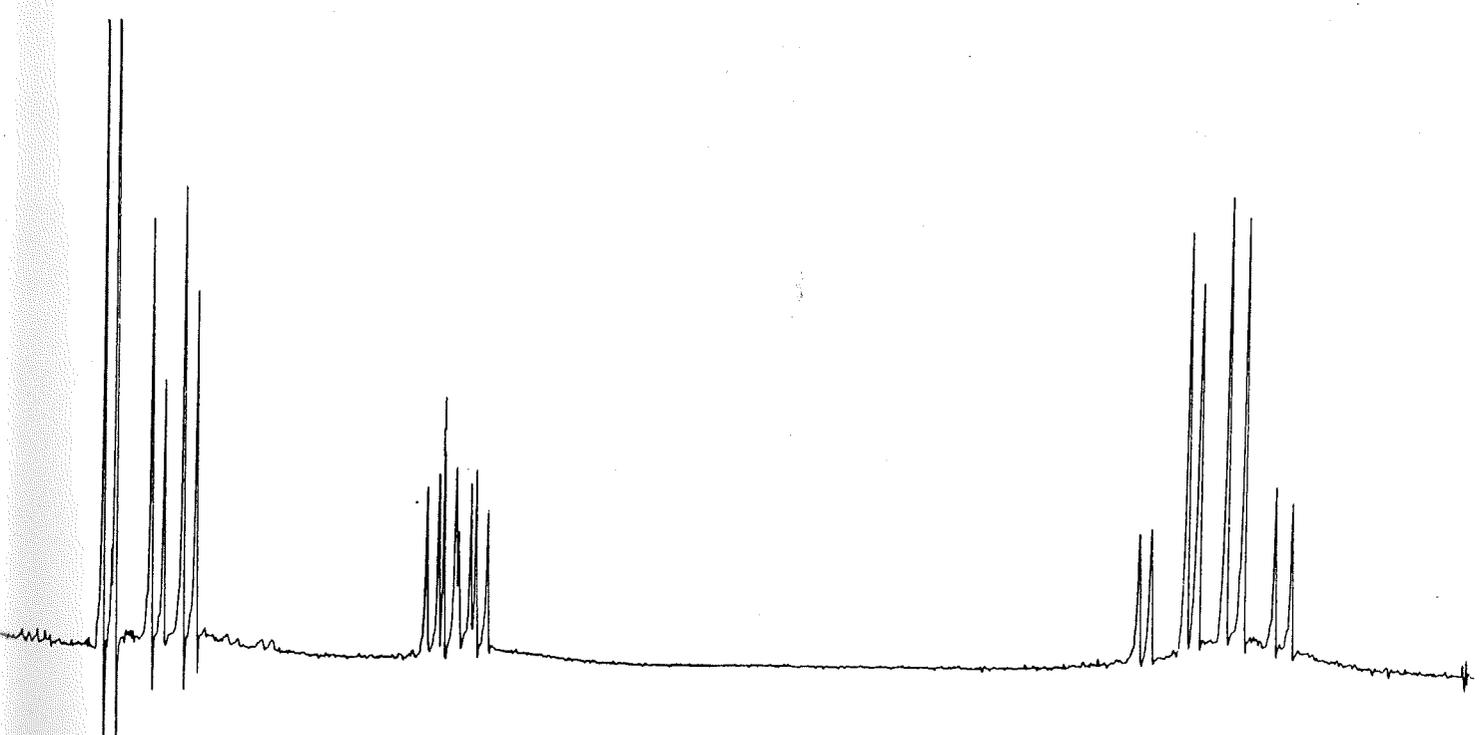
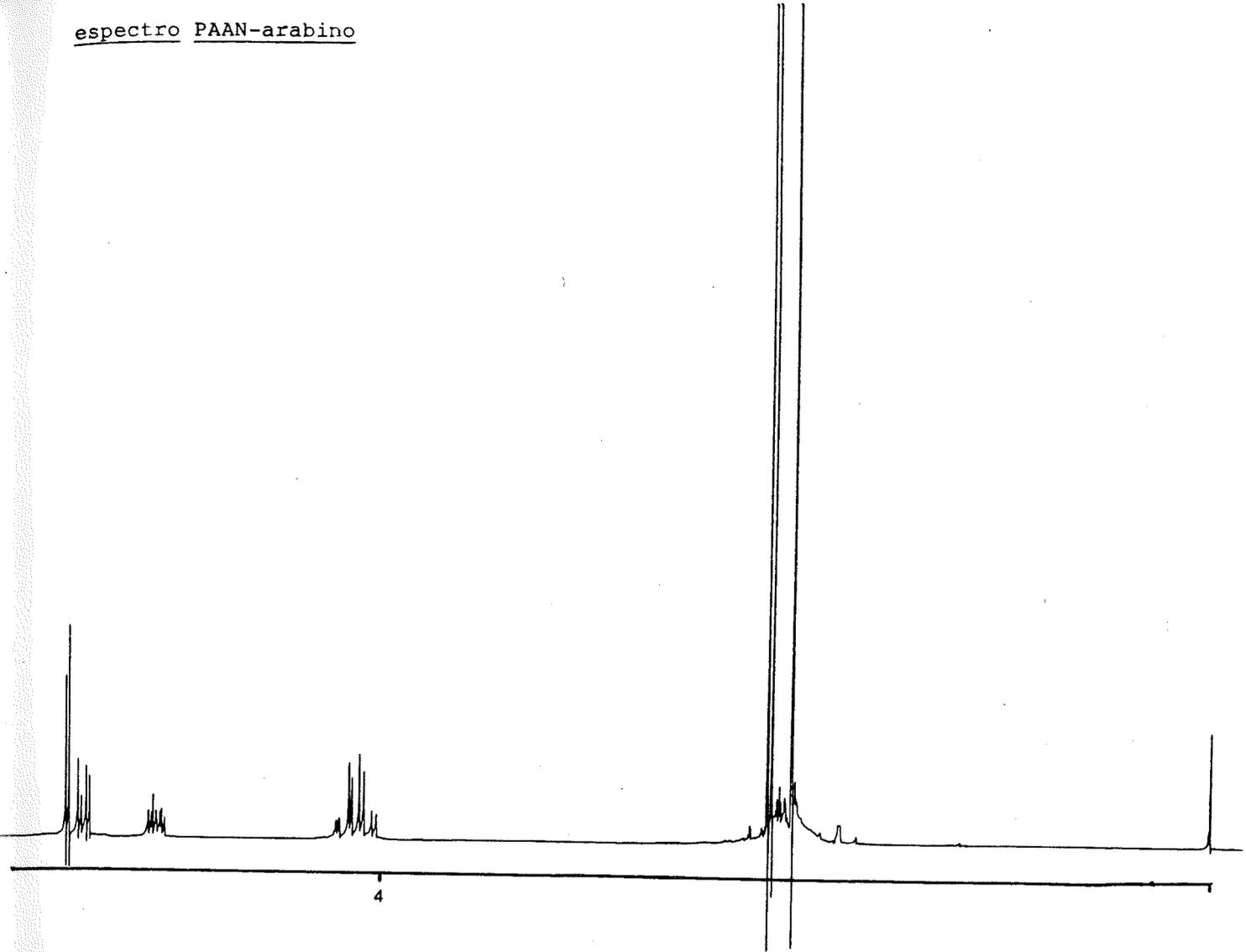
contradicen los publicados por Binkley<sup>214</sup> y registrados en un aparato de 60 MHz (Tabla 4-4); en especial, la constante de acoplamiento entre los protones de los C-3 y C-4, que según Binkley toma un valor de 8 Hz y nuestro valor es de 4.40 Hz, coherente con los demás valores hallados en otros disolventes (Tabla 4-2). Podemos concluir que para los compuestos PAAN, el efecto del disolvente es leve en cuanto a los cambios producidos en los desplazamientos químicos. Asimismo, en lo referente a los posibles cambios conformacionales reflejados en las constantes de acoplamiento, se observa una conservación de las conformaciones prioritarias.

#### 4. ESTUDIO ESPECTROSCOPICO POR RMN DE LOS ALDONONITRILOS PERACETILADOS.

##### 4.1 RMN-<sup>1</sup>H.

En las tablas 4-5, 4-6, 4-7 y 4-8 se muestran los datos espectroscópicos de RMN-<sup>1</sup>H de los PAAN derivados analizados de cuatro, cinco, seis y siete átomos de carbono, respectivamente.

Los espectros de los derivados correspondientes a las configuraciones treo, ribo, arabino, xilo, altro, gluco, mano y talo son susceptibles de análisis de primer orden. Para los compuestos con configuración lixo, alo, ido, gulo y galacto, así como para el compuesto C7 ha sido necesario la utilización de un proceso de simulación que se ha realizado con el programa LAOCOON-3.<sup>218</sup>



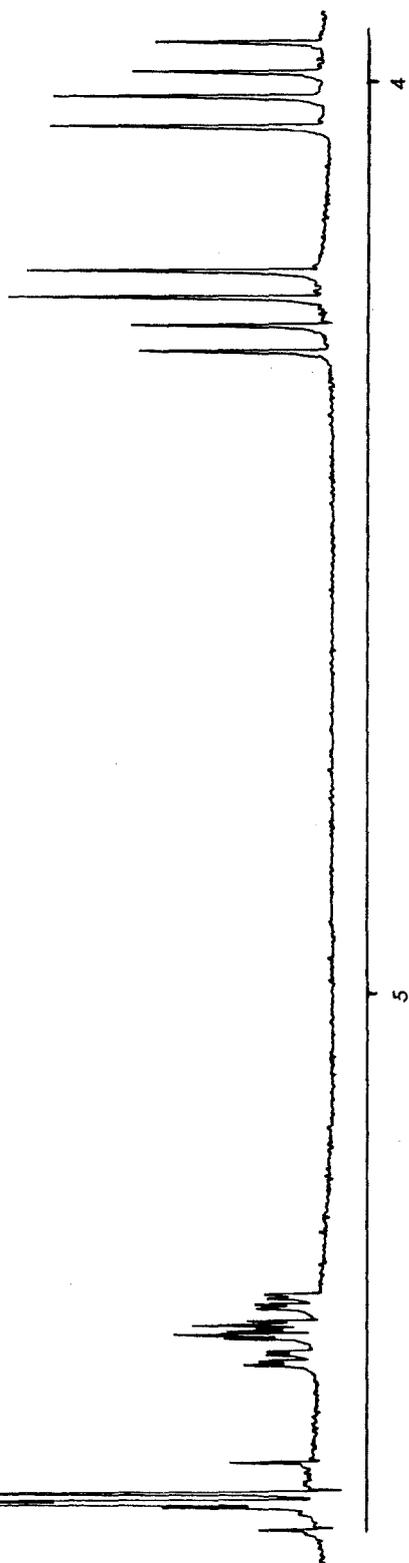
ampliación

FIGURA 4-2

Los espectros de RMN de cada uno de los aldononitrilos peracetilados muestran el mismo esquema en cuanto a conjuntos de señales y desplazamientos químicos correspondientes. En la zona de 2 - 2.2 ppm del espectro se observa las señales singuletes propias de los metilos de los grupos acetilos. Para un pentononitrilo se observan cuatro conjuntos de señales fuera de la región de los acetilos, a campos más bajos. La figura 4-2 que corresponde al isómero arabino, muestra un ejemplo representativo de dicha región.

La resonancia a campos más bajos se asigna al protón H-2 que aparece en forma de doblete. Este doblete es seguido a campos más altos por un doblete de dobletes, atribuido al H-3, a continuación del cual se observa un multiplete asignado a H-4. Las absorciones restantes fuera de la región de los acetilos tienen lugar todavía a campos más altos y se atribuyen a los protones geminales H-5 y H-5' que forman la parte AM de un sistema AMX, y por lo tanto dan lugar a 8 líneas bien diferenciadas. Esta secuencia queda alterada para la configuración xilo, en la que H-4 resuena a campos más bajos que el H-3. Para la configuración lixo (Figura 4-3) es necesaria la utilización de un proceso iterativo de simulación para discernir los desplazamientos químicos de los protones H-2 y H-3, así como la constante de acoplamiento entre los mismos, pues no son interpretables por análisis de primer orden.<sup>216</sup>

espectro real PAAN-lixo



espectro simulado PAAN-lixo

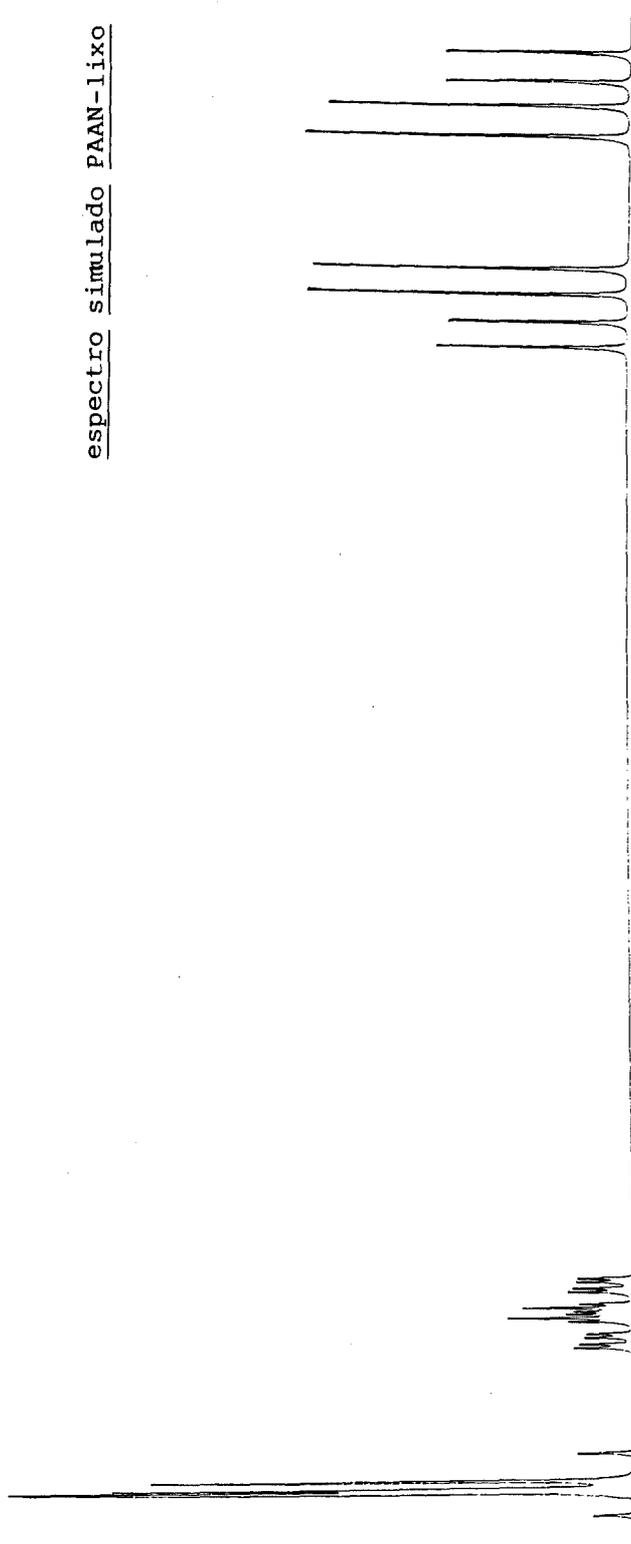
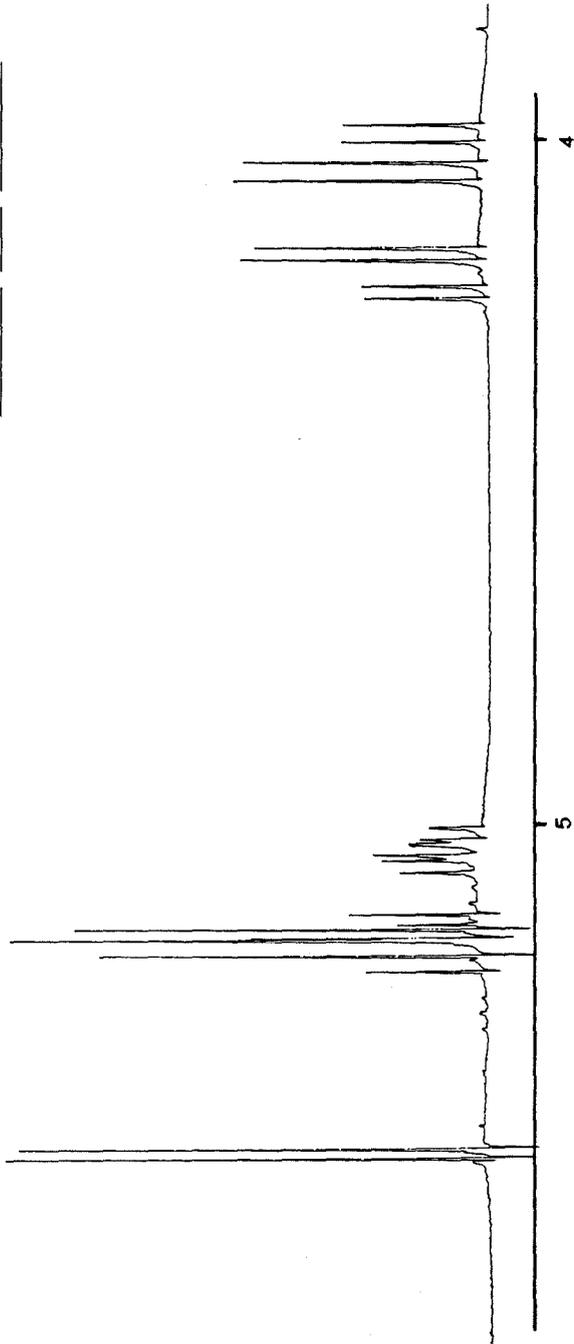


FIGURA 4-3

espectro real PAAN-alo



espectro simulado PAAN-alo

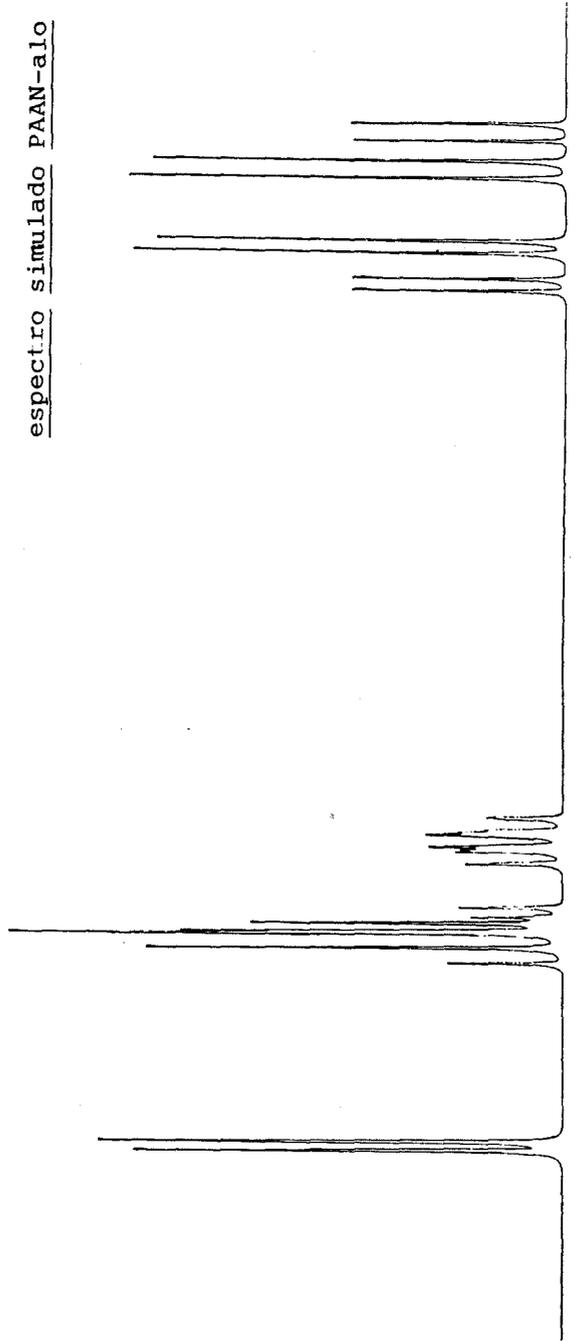
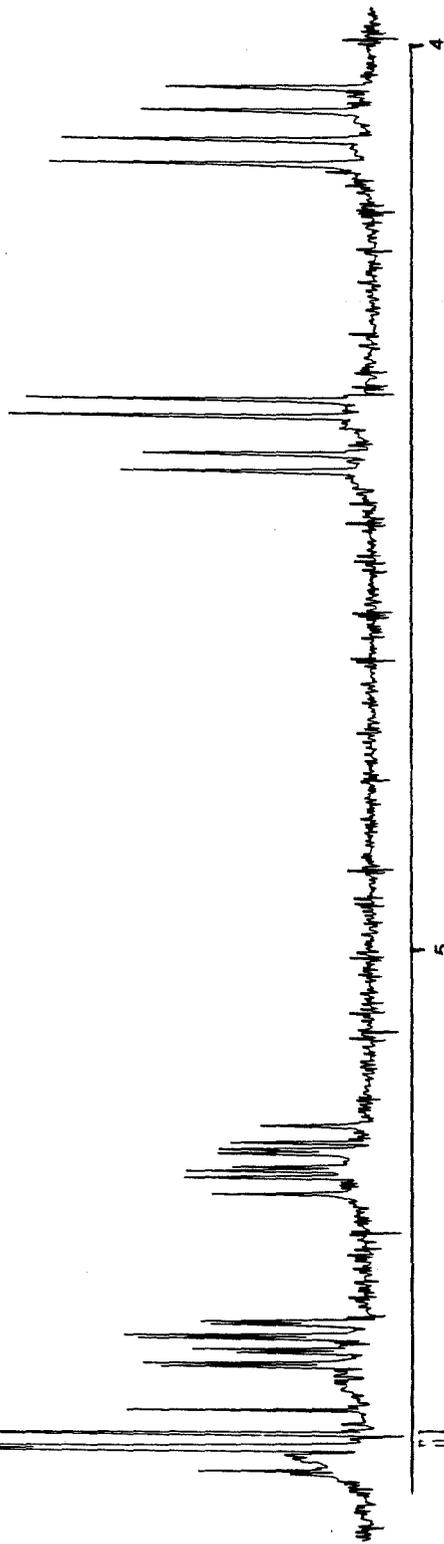


FIGURA 4-4

espectro real PAAN-gulo



espectro simulado PAAN-gulo

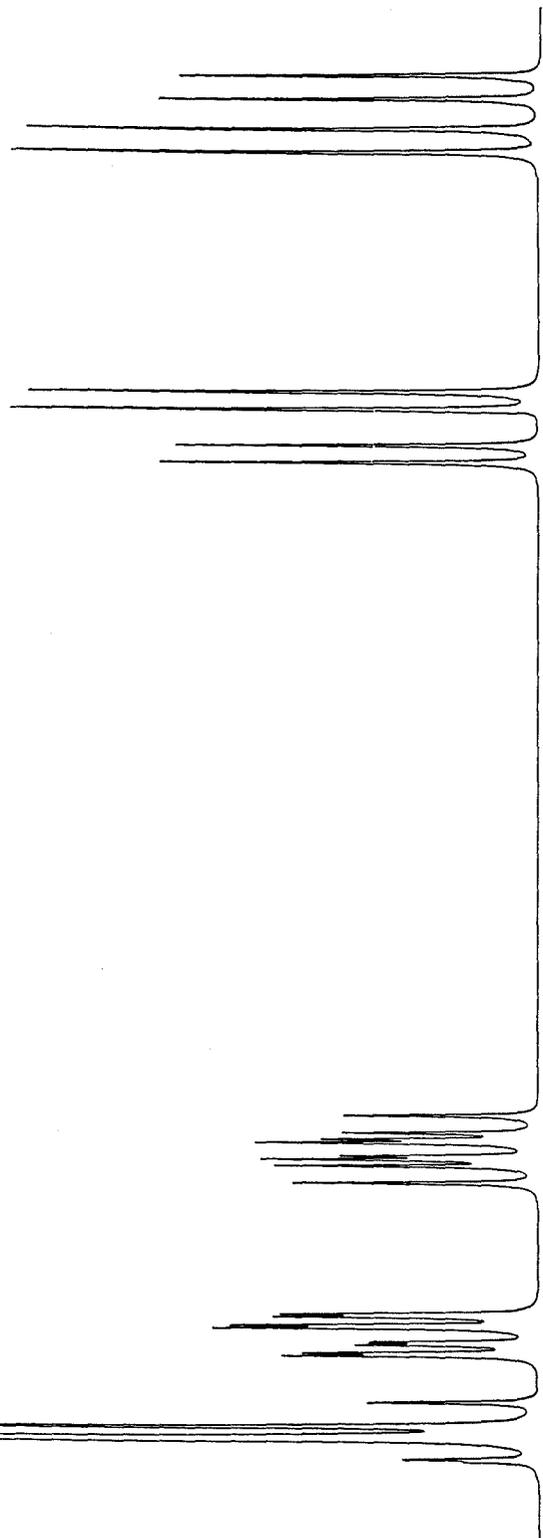
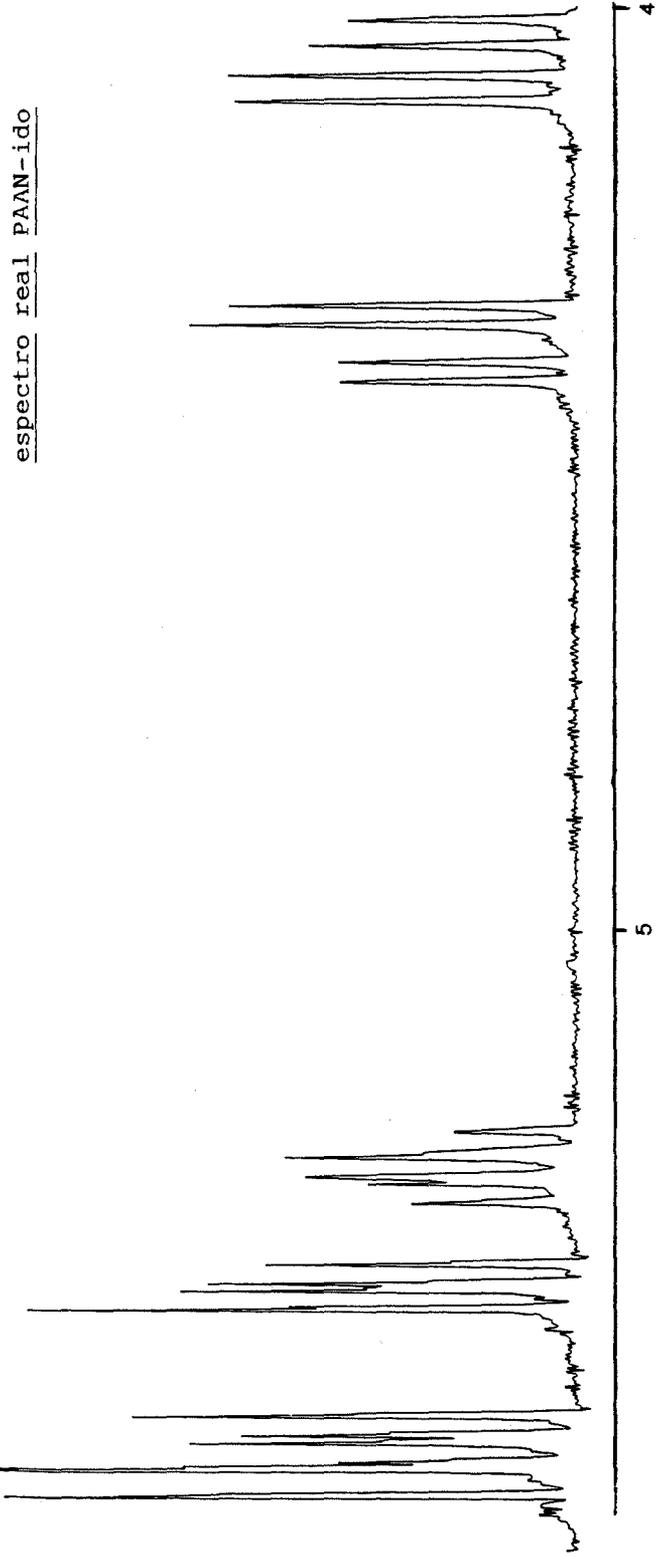


FIGURA 4-5

espectro real PAAN-ido



espectro simulado PAAN-ido

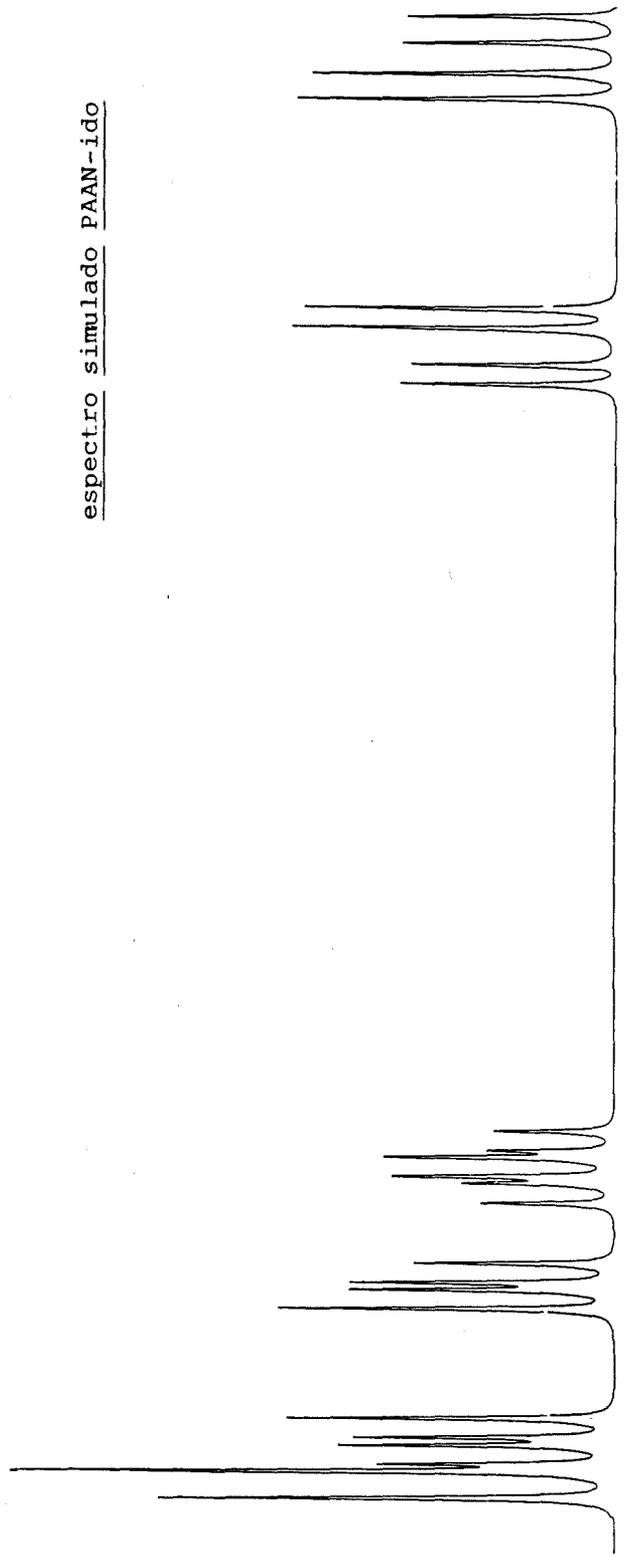
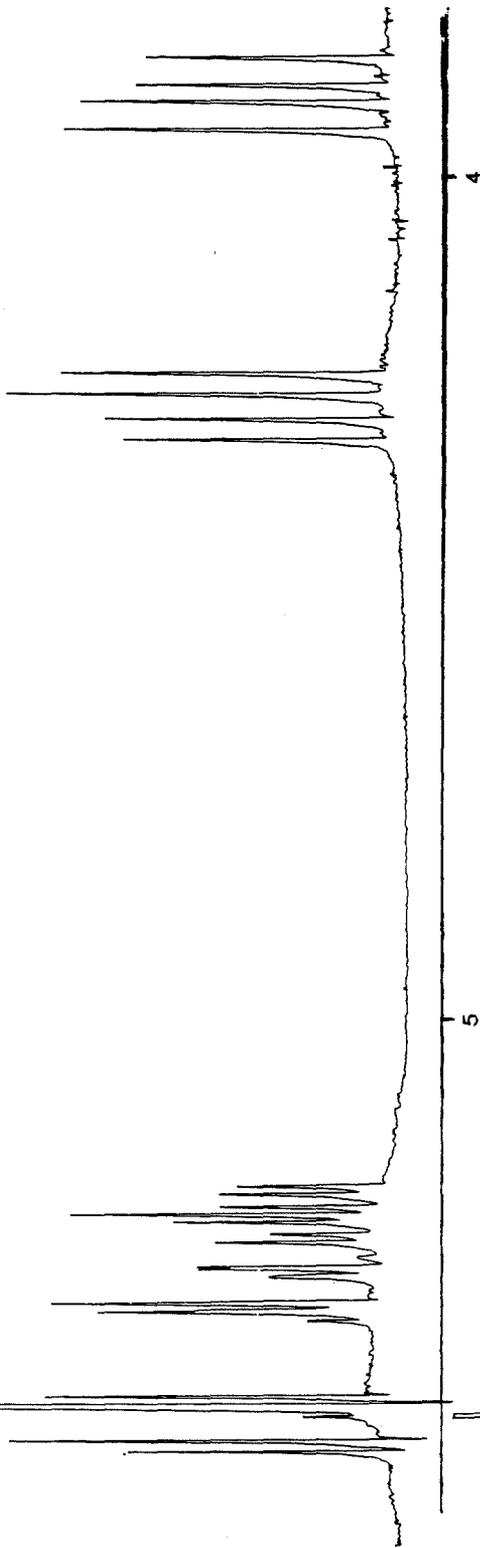


FIGURA 4-6

espectro real PAAN-galacto



espectro simulado PAAN-galacto

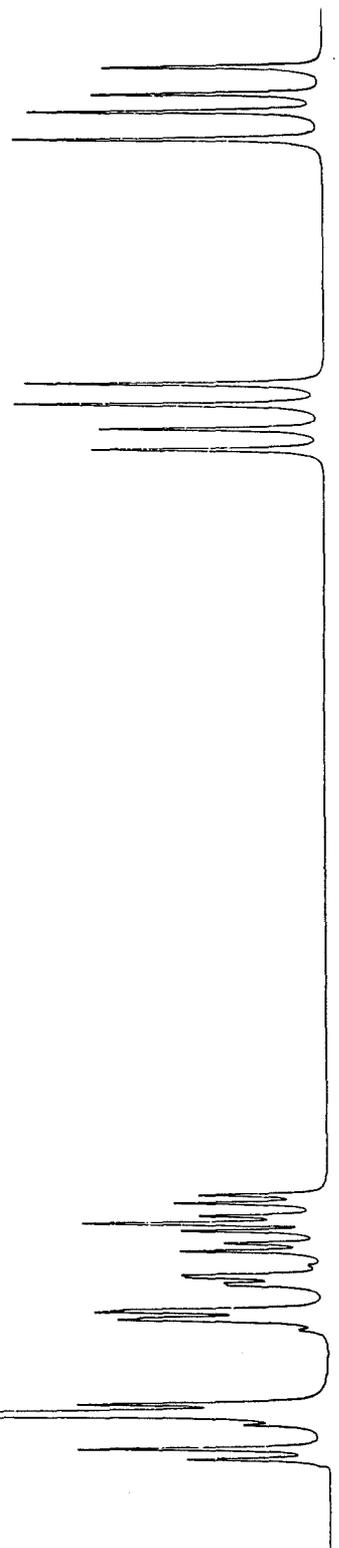
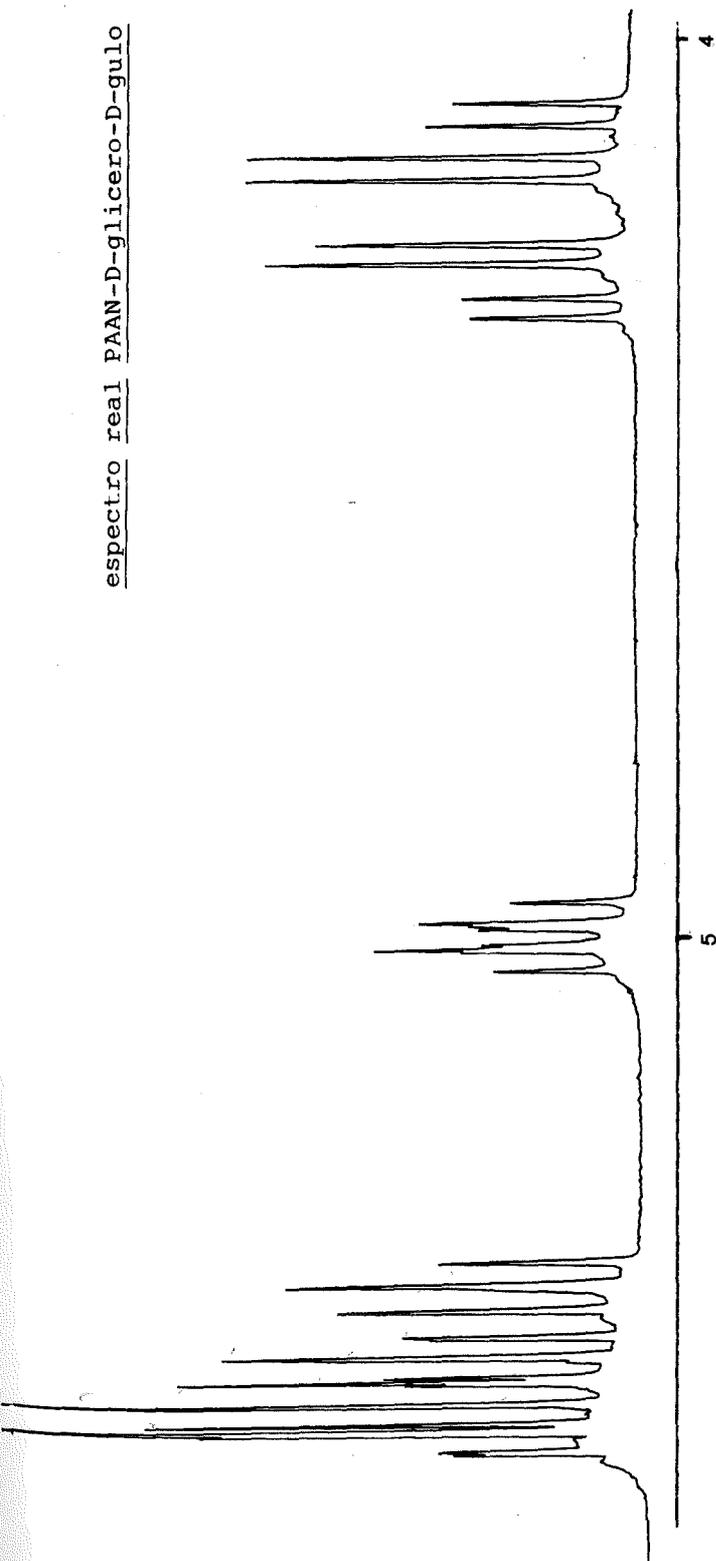


FIGURA 4-7

espectro real PAAN-D-glicero-D-gulo



espectro simulado PAAN-D-glicero-D-gulo

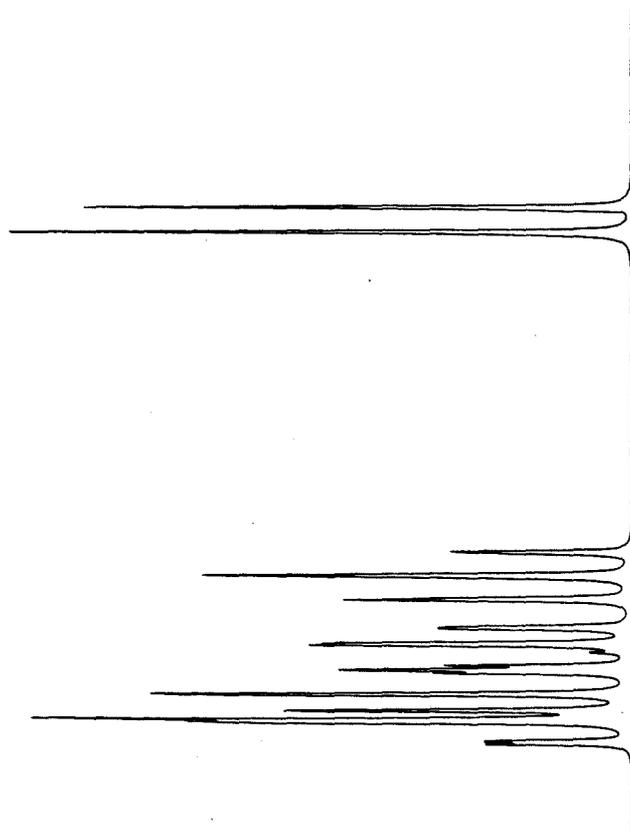


FIGURA 4-8

En un hexanonitrilo peracetilado, aparte de las señales mencionadas para los pentononitrilos existe un doble doblete adicional. Los protones H-3 y H-4 muestran este esquema de acoplamiento. El desplazamiento químico relativo de los distintos núcleos difiere de una configuración a otra, siendo a veces el protón H-2 el que resuena a campos más bajos (altro, gulo, ido y talo) y otras veces el H-3 (mano y galacto) o bien el H-4 (alo y gluco). Las asignaciones las hemos verificado mediante los experimentos de doble resonancia o por simulación a partir de los datos extraídos del espectro experimental. En las figuras 4-4, 4-5, 4-6, 4-7 y 4-8 se muestran los espectros de RMN-<sup>1</sup>H experimentales correspondientes a las configuraciones alo, gulo, ido, galacto y D-glicero-D-gulo y los respectivos espectros simulados.

Las simulaciones se han realizado a partir de los datos aproximados deducidos del espectro original, procediendo en una primera etapa por tanteo, variando los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento correspondientes a los protones no interpretables por primer orden. En una segunda etapa, una vez el sistema simulado se ajusta mejor al experimental, se procede a una asignación de líneas espectrales a cada señal del espectro experimental. Iterativamente se llega a un espectro simulado con desviaciones estándar de frecuencias de 0.2 Hz o menores.

#### 4.2 RMN- $^{13}\text{C}$ .

En el presente trabajo hemos registrado también los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  de los aldononitrilos peracetilados.

La espectroscopía de RMN- $^{13}\text{C}$  ha sido utilizada como método de determinación conformacional<sup>219</sup> a fin de establecer correlaciones de índole cualitativo entre los desplazamientos químicos observados, las configuraciones y las principales conformaciones para sistemas alditoles. Los problemas que genera este planteamiento son principalmente dos:

i) La asignación no ambigua de las señales del espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ . Para ello en la literatura estudian los espectros correspondientes a distintos deuterioderivados de un mismo compuesto. En nuestros derivados las señales registradas en los espectros de  $^{13}\text{C}$  son próximas entre sí, al igual que sucede con las correspondientes señales de protón en el espectro de RMN- $^1\text{H}$ , impidiendo su asignación mediante la técnica de doble resonancia heteronuclear RMN  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Como ejemplo se muestra en la figura 4-9 el estudio realizado para el PAAN derivado de la galactosa; este estudio únicamente nos ratifica la posición del grupo metileno terminal y la asignación de la señal a campos más altos del metino en  $\alpha$  al grupo nitrilo, mostrando como nueva información que el átomo C-5 resuena o bien a 67.207 o bien a 67.073 ppm.

ii) El establecimiento de una correlación cuantitativa entre el desplazamiento químico y la configuración y

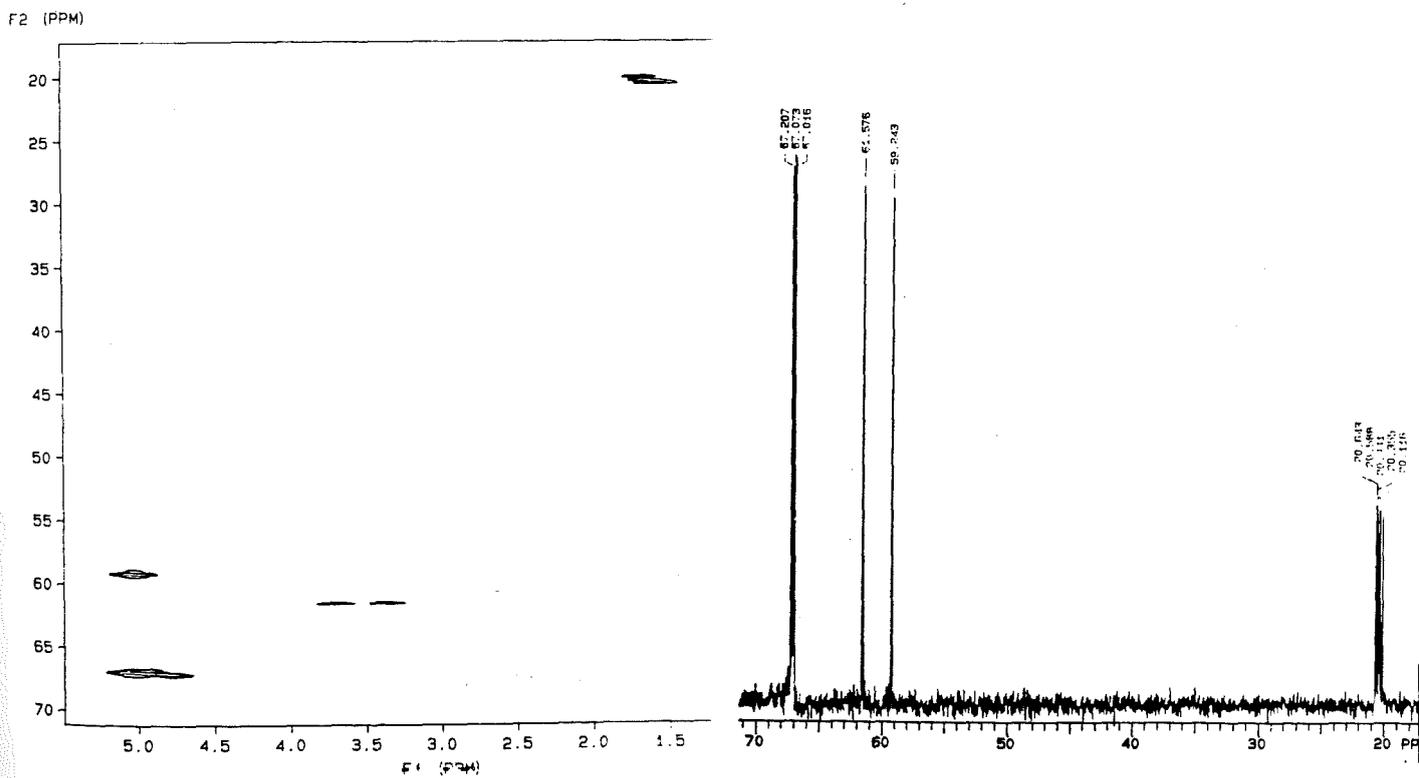
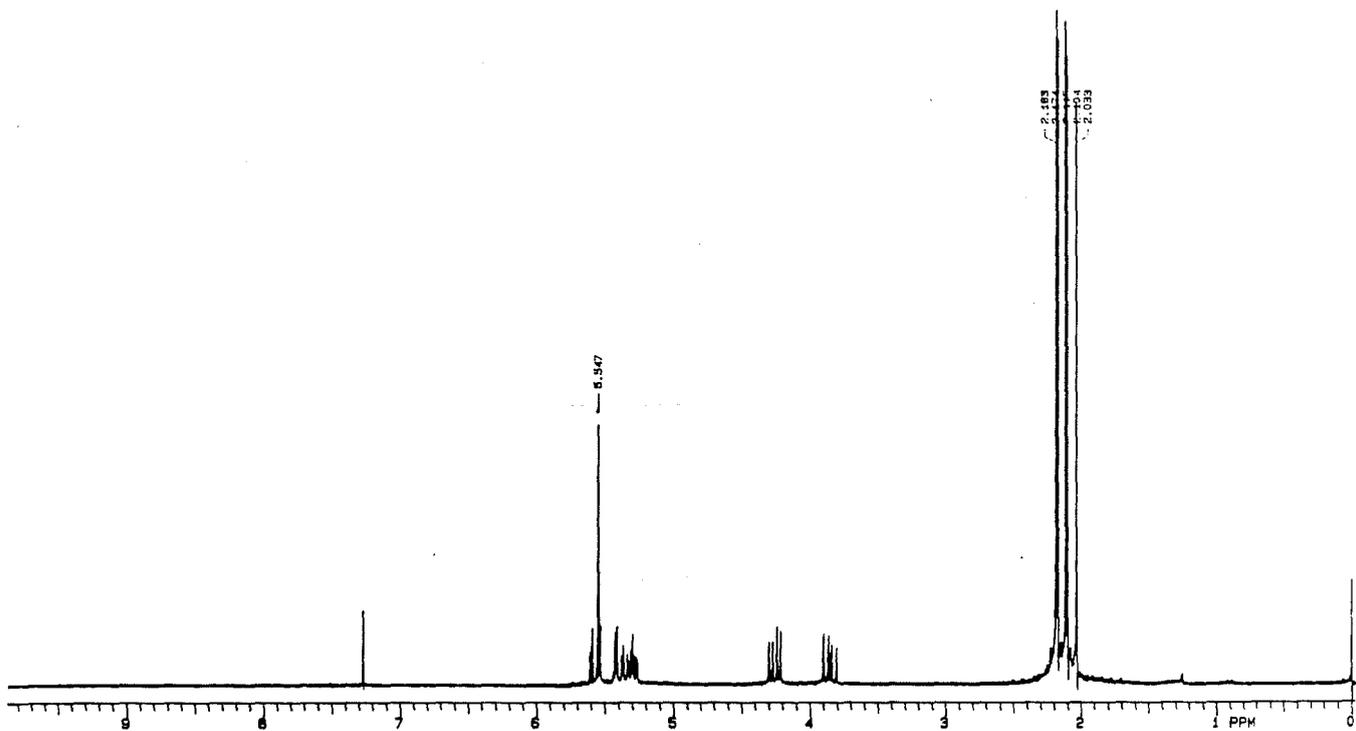


FIGURA 4-9

Espectro de RMN- $^1\text{H}$ , de  $^{13}\text{C}$  y de doble resonancia  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  del PAAN-galacto.

conformación. En este sentido, existen distintos trabajos en que se establece este tipo de relaciones.<sup>216,220-223</sup> No obstante, éstas no son aplicables a cualquier tipo de compuestos,<sup>219</sup> entre otras razones por la gran flexibilidad de los compuestos acíclicos y la incidencia del equilibrio conformacional, las desviaciones de los ángulos ideales de 60° y 180° para las conformaciones no eclipsadas y las imperfecciones de los métodos aproximados empleados.

En las tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12 se muestran las señales de <sup>13</sup>C registradas para los aldononitrilos peracetilados. En ellas podemos observar la poca diferencia existente entre los espectros de los distintos isómeros, lo que justifica que fueran infructuosos algunos intentos que se realizaron de correlación entre los desplazamientos químicos y las conformaciones, a nivel de términos de van der Waals.

##### 5. ESTUDIO ESPECTROSCOPICO POR RMN DE LAS CETOXIMAS PERACETILADAS.

Como ya hemos explicado, hemos estudiado los PAKO menos extensamente que los PAAN, pero, con todo, se ha realizado el estudio por RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C de los derivados de las cetosas más comunes.

En la tabla 4-13 se muestra los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento definidas en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para las dos oximas peracetiladas de la fructosa y de la sorbosa. En la tabla 4-14 se muestra los

desplazamientos químicos de RMN- $^{13}\text{C}$  para los mismos compuestos.

En un principio los espectros de RMN- $^1\text{H}$  analizados son interpretables mediante la aproximación de primer orden. También es factible realizar con los derivados PAKO el mismo planteamiento de determinación configuracional que el realizado para los aldononitrilos peracetilados.

La determinación de la configuración E o Z en las aldoximas o cetooximas no simétricas puede realizarse, por ejemplo, mediante la espectroscopía<sup>224</sup> de RMN- $^{13}\text{C}$ , dado que es posible establecer diferencias significativas entre los isómeros E y Z en sus desplazamientos químicos.<sup>225-228</sup> Roberts y colaboradores<sup>226</sup> muestran, en una amplia serie de aldoximas y cetooximas alifáticas y alicíclicas, que el átomo de carbono en sin con respecto al grupo hidroxilo resuena a frecuencia más baja que el carbono en anti, debido a un efecto de polarización electrónica inducida estéreamente ("compresión estérea"). Es de destacar que el efecto de compresión estérea ejercido por los grupos OH en las oximas y los OR en sus éteres es de similar magnitud,<sup>224</sup> es decir, que es independiente de la sustitución sobre el hidroxilo de la oxima. El efecto de compresión estérea del grupo -OR sobre el C-1, en los isómeros E da lugar a un apantallamiento del mismo, de forma que su resonancia ocurre a menor frecuencia, como se observa en la tabla 4-14; así,  $\delta_{\text{E}} = 58.412 < \delta_{\text{Z}} = 60.903$  para la fructosa y  $\delta_{\text{E}} = 57.706 < \delta_{\text{Z}} = 60.868$  para la sorbosa. El efecto inverso se observa

para el C-3 en  $\alpha$  al grupo oxima:  $\delta_E = 68.401 > \delta_Z = 67.577$  para la fructosa y  $\delta_E = 68.896 > \delta_Z = 67.496$  para la sorbosa; cabe destacar que en los isómeros E el C-3 se halla anti respecto al grupo -OR y el C-1 en cis respecto al mismo grupo (Figura 4-10). En oximas aromáticas o  $\alpha, \beta$ -insaturadas, el carbono  $sp^2$  del grupo oxima de los isómeros E resuena a mayor frecuencia que el de los Z; esta diferencia de desplazamiento químico no es usual en las oximas alifáticas,<sup>226</sup> como es el caso de los PAKO derivados.

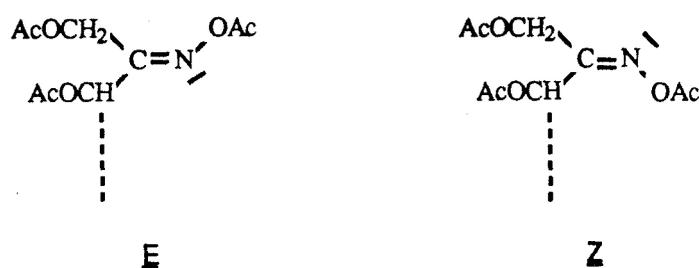


FIGURA 4-10

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H correspondientes a los isómeros estudiados por RMN-<sup>13</sup>C muestran un desapantallamiento para los protones de los carbonos en cuando éstos se hallan en sin respecto al grupo -OR, coincidiendo con lo descrito por Daniel y Pavia<sup>229</sup>.

## 6. CONCLUSION.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los PAAN y los PAKO derivados, son de interpretación accesible, bien directamen-

te, bien mediante simulación. En general, los datos de constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos obtenidos por nosotros son análogos a los de la literatura, en los casos en los que están descritos.

Los valores obtenidos tanto de constantes de acoplamiento como de desplazamientos químicos varían muy poco con el disolvente empleado. Ello indica que las poblaciones conformacionales dependen poco del medio. Así pues, los valores obtenidos son adecuados para el posterior estudio por un método teórico, como es la Mecánica Molecular, tal y como se verá más adelante.

Como era de esperar, la RMN- $^1\text{H}$  es mucho más útil para el tipo de estudio que nos hemos planteado que la RMN- $^{13}\text{C}$ , al menos de acuerdo con lo descrito hasta la fecha y según nuestra propia experiencia.

7. TABLAS.

TETRA-O-ACETIL-D-ARABINONITRILO

H	J(H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> )	BINKLEY (DMSO-d <sub>6</sub> )		SWEETING (pir-d <sub>5</sub> )		$\Delta\delta_i$	$\Delta J_i$
		$\delta_i$	J <sub>i</sub>	$\delta_i$	J <sub>i</sub>		
2	(2,3)	5.78	2.8	6.406	3.4	0.63	0.6
3	(3,4)	5.50	7.5	6.141	8.4	0.64	0.9
4	(4,5)	5.16	3.8	5.660	3.1	0.50	0.7
5	(4,5')	4.21	3.7	4.593	4.9	0.38	1.2
5'	(5,5')	4.15	12.4	4.472	12.5	0.32	0.1

NOTA. Comparación de los valores espectroscópicos para el aldonitrilo peracetilado de configuración arabino, determinados en DMSO-d<sub>6</sub> y pir-d<sub>5</sub>, según la literatura.

TABLA 4-1

CONFIGURACION	DISOLVENTE	$\delta_2$	$J_{2,3}$	$\delta_3$	$J_{3,4}$	$\delta_4$	$J_{4,5}$	$\delta_5$	$J_{4,5'}$	$\delta_{5'}$	$J_{5,5'}$
ARABINO	$CDCl_3$	5.680	3.35	5.596	8.37	5.223	3.03	4.293	4.40	4.175	-12.59
	$CD_3COCD_3$	5.799	3.19	5.596	8.17	5.224	3.19	4.280	4.98	4.160	-12.56
	$DMSO-d_6$	5.825	3.02	5.518	8.06	5.167	3.43	4.221	4.84	4.140	-12.26
XILO	$CDCl_3$	5.591	5.90	5.390	3.60	5.493	5.50	4.315	6.00	4.052	-11.70
	$CD_3COCD_3$	5.720	4.98	5.533	4.59	5.440	4.78	4.264	6.38	4.056	-11.96
	$DMSO-d_6$	5.760	4.20	5.496	4.40	5.320	4.60	4.174	6.60	4.022	-12.20

NOTA. Valores espectroscópicos correspondientes a los aldnonitrilos peracetilados de configuración arabino y xilo, determinados en los disolventes  $CDCl_3$ ,  $CD_3COCD_3$  y  $DMSO-d_6$ .

TABLA 4-2

CONFIGURACIÓN	DISOLVENTE	$\delta_2$	$J_{2,3}$	$\delta_3$	$J_{3,4}$	$\delta_4$	$J_{4,5}$	$\delta_5$	$J_{5,6}$	$\delta_6$	$J_{5,6}$	$\delta_6$	$J_{6,6}$
MANO	$C_5D_5N$	6.221	5.8	6.123	1.9	5.962	9.2	5.537	2.6	4.546	4.8	4.420	-12.7
GALACTO	$C_5D_5N$	6.353	2.6	6.163	9.5	5.890	2.0	5.741	4.9	4.607	7.1	4.267	-11.6
GLUCO	$C_5D_5N$	6.634	6.0	6.107	2.5	6.122	8.2	5.590	3.0	4.623	5.2	4.446	-12.4
GLUCO	$CDCl_3$	5.52	6.5	5.38	2.1	5.59	8.4	5.15	3.2	4.30	4.9	4.09	-12.4

CONFIGURACION	DISOLVENTE	$\delta_2$	$J_{2,3}$	$\delta_3$	$J_{3,4}$	$\delta_4$	$J_{4,5}$	$\delta_5$	$J_{4,5}$	$\delta_5$	$J_{5,5}$
ARABINO	$C_5D_5N$	6.406	3.4	6.141	8.4	5.660	3.1	4.593	4.9	4.472	-12.5

NOTA. Valores espectroscópicos ( $\delta_i$ ,  $J_i$ ) definidos en la literatura para los aldondonitrilos peracetilados de las configuraciones especificadas.

TABLA 4-3

BINKLEY (DMSO-d<sub>6</sub>)      experimental (DMSO-d<sub>6</sub>)

H	J(H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> )	δ <sub>i</sub>	J <sub>i</sub>	δ <sub>i</sub>	J <sub>i</sub>
2	(2,3)	5.74	3.8	5.760	4.20
3	(3,4)	5.50	8.0	5.496	4.40
4	(4,5)	5.28	4.5	5.320	4.60
5	(4,5')	4.21	5.7	4.174	6.60
5'	(5,5')	3.98	-11.2	4.022	-12.20

NOTA. Comparación entre los valores espectroscópicos registrados experimentalmente y los reportados en la bibliografía para el aldononitrilo peracetilado de configuración xilo. Valores registrados en DMSO-d<sub>6</sub>.

TABLA 4-4

CONFIGURACION TREO

δ <sub>2</sub>	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	δ <sub>4'</sub>
5.604	5.364	4.476	4.250
J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>3,4'</sub>	J <sub>4,4'</sub>
5.34	4.29	5.45	-12.24

NOTA. Valores espectroscópicos determinados en CDCl<sub>3</sub>, para el aldononitrilo peracetilado de configuración treo.

TABLA 4-5

CONFIGURACION	$\delta_2$	$J_{2,3}$	$\delta_3$	$J_{3,4}$	$\delta_4$	$J_{4,5}$	$\delta_5$	$J_{4,5'}$	$\delta_{5'}$	$J_{5,5'}$
RIBO	5.771	2.98	5.400	7.00	5.327	3.00	4.381	3.80	4.217	-12.50
ARABINO	5.680	3.35	5.596	8.37	5.223	3.03	4.293	4.40	4.175	-12.59
XILO	5.591	5.90	5.390	3.60	5.493	5.50	4.315	6.00	4.052	-11.70
LIXO	5.575	6.32	5.558	2.94	5.375	5.68	4.275	6.50	4.050	-11.75

NOTA. Valores espectroscópicos determinados en  $\text{CDCl}_3$  para los aldononitrilos peracetilados de las configuraciones especificadas.

TABLA 4-6

CONFIGURACION D-GLICERO-D-GULO

$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_6$	$\delta_7$	$\delta_{7'}$
5.582	5.542	5.492	5.412	5.009	4.283	4.125
$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	$J_{6,7'}$	$J_{7,7'}$
5.33	4.20	5.60	5.76	4.40	5.04	-12.29

NOTA. Valores espectroscópicos determinados en  $CDCl_3$  para el aldonitrilo peracetilado correspondiente a la aldoheptosa especificada.

TABLA 4-8

CONFIGURACION TREQ

$\delta_{C=O}$	$\delta_{C\equiv N}$	$\delta_{CH}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$
170.798	114.545	68.951	61.221	21.164
169.930		60.147		21.034
169.001				20.627

TABLA 4-9. Desplazamientos químicos de  $^{13}C$  en  $CDCl_3$  para el PAAN de configuración treq.

CONFIGURACION	$\delta_{C=O}$	$\delta_{C\equiv N}$	$\delta_{CH}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$
ARABINO	170.321	113.940	67.891	61.130	20.549 (2)
	169.377		67.633		20.330
	168.789		59.425		20.000
	168.527				
RIBO	170.230	113.700	68.909	61.246	20.642
	169.357		68.695		20.512
	169.113		60.253		20.446
	168.378				20.105
XILO	170.138	113.876	67.857	61.002	20.579
	169.588		67.510		20.478
	169.199		58.966		20.291
	168.197				20.049
LIXO	170.114	114.116	68.514	61.077	20.499 (2)
	169.832		67.611		20.347
	169.157		59.605		20.042
	168.265				

TABLA 4-10. Desplazamientos químicos de  $^{13}C$  para los derivados aldonitrilos peracetilados de las aldosas cuya configuración se especifica.

CONFIGURACION	$\delta_{C=O}$	$\delta_{C\equiv N}$	$\delta_{CH}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$
GLUCO	170.384	113.908	68.024	61.498	20.590 (2)
	169.550		67.051		20.273 (2)
	169.376 (2)		66.883		20.038
	168.104		58.691		
MANO	170.423	114.112	67.484	61.332	20.668
	169.866		66.923		20.545
	169.647		63.873		20.476
	169.328		60.112		20.311
	168.385				20.056
ALO	170.200	113.900	69.352 (	61.379	20.740
	169.774		68.785		20.570 (3)
	169.305		60.213		20.173
	169.188				
	168.543				
ALTRO	170.503		69.341	61.218	20.773
	169.713		68.222		20.653
	169.122		68.089		20.523 (2)
	168.981		59.375		20.119
	168.570				
GULO	170.272	113.850	68.961	61.412	20.690
	169.668 (2)		68.395		20.599
	169.422		68.004		20.547
	168.338		60.313		20.428
				20.096	
IDO	170.262	113.818	69.153	61.664	20.700
	169.762		67.875		20.607 (2)
	169.507		67.497		20.493
	169.301		59.173		20.132
	168.183				

TABLA 4-11. Desplazamientos químicos de  $^{13}C$  para los derivados aldononitrilos peracetilados de las aldosas cuya configuración se especifica.

CONFIGURACION	$\delta_{C=O}$	$\delta_{C\equiv N}$	$\delta_{CH}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$
GALACTO	170.219	113.836	67.172	61.502	20.547
	169.988		67.042		20.495
	169.344		66.972		20.351
	168.780		59.202		20.264
	168.689				20.021
TALO	170.317	113.634	68.556	61.501	20.612 (3)
	169.964		68.152		20.501
	169.537		68.020		20.174
	169.292		60.361		
	168.443				

TABLA 4-11 (continuación)

CONFIGURACION D-GLICERO-D-GULO

$\delta_{C=O}$	$\delta_{C\equiv N}$	$\delta_{CH}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_{CH_3}$
170.374	113.749	68.713	61.115	20.670 (2)
169.794		68.534		20.574
169.708		68.401		20.514
169.666		67.759		20.365
169.619		60.428		20.076
168.341				

TABLA 4-12. Desplazamientos químicos de  $^{13}C$  para el aldonitrilo peracetilado correspondiente a la aldoheptosa mencionada.

MOLECULA	H	$\delta_i$	J (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> )	MOLECULA	H	$\delta_i$	J (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> )
FRUCTOSA:	1	4.962		FRUCTOSA:	1	4.580	
E-OXIMA	1'	5.072	(1,1')-16.0	Z-OXIMA	1'	4.970	(1,1')-13.6
-	3	5.757	(3,4) 2.5	-	3	6.215	(3,4) 3.9
	4	5.542	(4,5) 8.5		4	5.843	(4,5) 8.7
	5	5.293	(5,6) 2.6		5	5.212	(5,6) 2.5
			(5,6') 4.7				(5,6') 5.1
	6	4.380			6	4.280	
	6'	4.235	(6,6')-12.6		6'	4.149	(6,6')-12.6
SORBOSA:	1	5.029		SORBOSA:	1	4.583	
E-OXIMA	1'	5.029	(1,1') -	Z-OXIMA	1'	4.976	(1,1')-13.5
-	3	5.783	(3,4) 6.4	-	3	6.186	(3,4) 4.3
	4	5.720	(4,5) 4.0		4	5.779	(4,5) 6.4
	5	5.337	(5,6) 5.2		5	5.256	(5,6) 4.2
			(5,6') 6.4				(5,6') 5.7
	6	4.340			6	4.400	
	6'	4.030	(6,6')-11.7		6'	3.970	(6,6')-12.2

TABLA 4-13. Los datos espectroscópicos corresponden a los derivados cetoximas peracetiladas de las correspondientes cetosas.