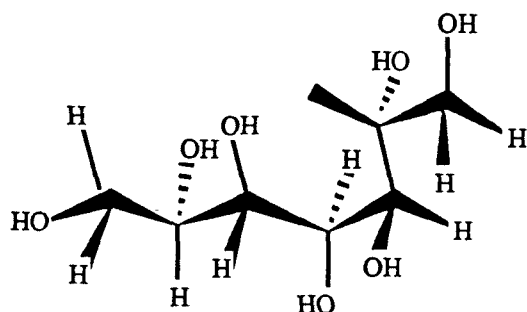


ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL
DE CETOXIMAS Y ALDONONITRILOS
PERACETILADOS



DOLORES VELASCO CASTRILLO

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



geometría obtenida por Rayos-X del D-glicero-L-alo-heptitol por Angyal

FIGURA 5-17

Angyal concluye que las conformaciones que poseen interacciones paralelas C//O no solamente están presentes en las soluciones de diversos heptitoles sino que incluso son más estables que aquellas que implican interacciones 1,3 O//O, o viceversa, las interacciones O//O son más desestabilizantes que las C//O.

Martínez y Eliel³³⁰ describen el estudio conformacional de algunos 1-desoxi-1-nitroheptitoles peracetilados basándose en datos de RMN de ^1H y de ^{13}C . Para ello toman como premisa la no consideración de conformaciones en las que intervengan interacciones 1,3 entre grupos OAc, ratificando lo expresado por Angyal³¹⁴.

Estas observaciones halladas en la literatura, junto con nuestro estudio por MM2, de las poblaciones relativas de las conformaciones que implicaban la existencia de interacciones O//O nos llevaron a plantearnos la conveniencia de no considerar dichas conformaciones (Figura 5-18).

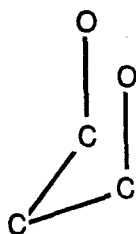
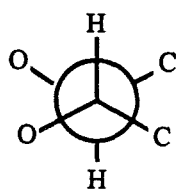


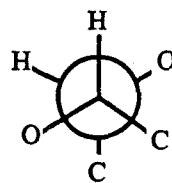
FIGURA 5-18

Esta aproximación es necesaria. El programa de MM2 es capaz de generar desde un punto de vista físico-matemático toda una serie de conformaciones y asignarles una energía relativa, y por lo tanto adscribirles una población. Aunque sea un valor ínfimo de población, esta operación distorsiona los resultados, pues a dichas conformaciones les corresponde un valor determinado para las constantes de acoplamiento vecinales y como son conformaciones no favorecidas, es decir, implican torsiones a lo largo de la cadena principal que dan lugar a situaciones espaciales entre los distintos sustituyentes lejanas a las que operan con mayor peso en la estructura global, definen constantes de acoplamiento opuestas a las mayoritarias. Es decir, implica que si se halla favorecida principalmente una conformación en que, independientemente de la índole de las razones que la provoquen, como por ejemplo el "efecto gauche" de carácter atractivo

estabilizante,^{328,331,332} los oxígenos se encuentran en una disposición determinada así como los protones; las conformaciones no favorecidas implicarán, en general, relaciones "anti" entre sus átomos frente a "gauche", dando lugar a constantes de acoplamiento diferentes y extremas (ejem: 9 Hz - 2 Hz) como se ejemplifica en la figura 5-19.



ANTI H-H



GAUCHE H-H

FIGURA 5-19

La aplicación del criterio de eliminación de todas aquellas conformaciones que impliquen la existencia de interacciones 1,3 O//O, da lugar a una drástica disminución del número total de conformaciones a considerar.

En la tabla 5-22 se especifican el número de conformaciones finales consideradas para el cálculo de las constantes de acoplamiento protón-protón en los aldononitri- los peracetilados.

Observamos que a medida que crece la cadena carbonada y por consiguiente aumenta el número de sustituyentes oxigenados, aumenta considerablemente el número de conformaciones que ocasionan interacciones 1,3.

Una vez seleccionadas las posibles conformaciones presentes en solución, se procedió de nuevo al cálculo de las constantes de acoplamiento asociadas a cada conformación y de las constantes promedio. El cálculo se realizó de nuevo para las dos series de parámetros comentadas para el grupo éster (tablas 5-23 y 5-24).

Los valores absolutos de los errores, diferencias entre los valores observados y calculados, son lo suficientemente grandes como para no permitirnos la comparación directa, una a una, entre las distintas J_i y lograr así una identificación correcta del isómero. Por ello hemos utilizado el criterio r.m.s. para encontrar, de entre todos los posibles diastereoisómeros teóricos, aquél que se ajuste más al isómero real. En las tablas 5-25 y 5-26 se resumen los correspondientes resultados del test de identificación.

Podemos comprobar que el diseño realizado a base de considerar:

I. el ajuste de los parámetros para el grupo éster,

II. la eliminación de las conformaciones que presentan interacciones 1,3 C//C y O//O, y que se expone en las tablas 5-24 y 5-26, es hasta el momento el que nos reproduce más aceptablemente los valores reales, o expresado de otro modo, el que nos permite, con mayor grado de probabilidad, la identificación de un compuesto determinado a partir del análisis de su espectro de RMN-¹H. La probabilidad de acierto se halla en 10/12 (dejando aparte el derivado PAAN co-

rrespondiente a la treosa).

De los resultados mostrados en la tabla 5-26 podemos apreciar que para la familia C₅, compuesta por cuatro diastereoisómeros distinguibles por RMN-¹H, el método diseñado nos facilita la identificación correcta de tres de los cuatro posibles isómeros, que expresado porcentualmente significa una 75 % de aciertos, mientras que en el grupo de los compuestos C₆, la asignación estereoquímica tiene lugar correctamente para siete de los ocho posibles compuestos, o sea un 87.5 % de aciertos. Globalmente, mediante el uso del criterio r.m.s., un aldononitrilo peracetilado puede ser identificado con un 83.5 % de probabilidad.

La asunción de las dos modificaciones antes citadas implican una racionalización de los conformeros a considerar y constituyen dos modificaciones de importancia respecto al primer gran bloque de cálculo: el cálculo conformacional realizado mediante el programa MM2(77). Ello supone una mejora sustancial, pero además, nos propusimos indagar sobre la adecuación de los parámetros usados en la expresión utilizada en el programa 3JHH para el cálculo de las constantes de acoplamiento H/H vecinales, expresión matemática correspondiente a una ecuación tipo Karplus, propuesta por Altona y colaboradores²⁷⁵.

10. MODIFICACIONES DE LA ECUACION DE ALTONA.

Las constantes de acoplamiento protón-protón se encuentran en función de una gran variedad de parámetros

moleculares, entre los que podemos citar por ejemplo, la sustitución en los átomos de carbono, los ángulos de enlace, las longitudes de enlace, las vibraciones moleculares... No obstante, el efecto de estos parámetros sobre las constantes de acoplamiento es mínimo frente al efecto producido por la electronegatividad y la posición relativa de los sustituyentes enlazados al fragmento H-C-C-H. Según Altona, este último factor es el segundo en prioridad en la determinación de la magnitud de las constantes de acoplamiento vecinales. El primer factor determinante es, sin lugar a dudas, el ángulo diedro definido por los protones vecinos.

Concretando, los tres principales factores de los que dependen las constantes de acoplamiento son:

1. ángulo diedro
2. disposición relativa de los sustituyentes
3. electronegatividad de los sustituyentes.

La relación propuesta por Altona entre estas magnitudes y la constante de acoplamiento es la siguiente:

$$J_{HH} = P_1 \cos^2 \Phi + P_2 \cos \Phi + P_3 + \sum \Delta \chi_i \{ P_4 + P_5 \cos^2 \{ \int_i \Phi + P_6 |\Delta \chi_i| \} \}$$

$$\Delta \chi^{\text{grupo}} = \Delta \chi^{\alpha\text{-subs}} - P_7 \sum \Delta \chi_i^{\beta\text{-subs}}$$

Ecuación de tipo Karplus propuesta por Altona

P_1 - P_7 = conjunto de parámetros determinados empíricamente a partir de una serie de 315 constantes de acoplamiento experimentales, cuyo ángulo diedro asociado se ha determinado teóricamente empleando el método de Mecánica

Molecular MM1³³³ de Allinger.

$\xi = +/- 1$, de acuerdo con la orientación del sustituyente.

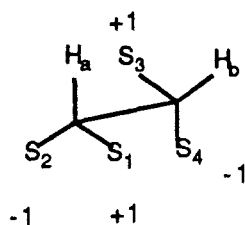


FIGURA 5-20

$X =$ Escala de electronegatividad de Huggins³³⁴ relativa al hidrógeno, $\Delta X_i = X_{\text{subs}} - X_H$.

En esta expresión se tiene en cuenta, en cierta manera, la influencia de los sustituyentes en β sobre las constantes de acoplamiento, pero sólo a través de su electronegatividad (y no de su orientación). Como la presencia de sustituyentes electronegativos en β tiene un efecto opuesto al producido por el sustituyente en α ²⁷⁵, se le introduce como factor moderador del efecto de la electronegatividad del sustituyente en α .

Altona propone tres diferentes series de parámetros P_1 - P_7 en función de la constante de acoplamiento H-H a determinar ($RR'CH-CHR''R'''$, $RR'CH-CH_2R''$, RCH_2-CH_2R').

Concretando, de la ecuación de Karplus generalizada propuesta por Altona, distinguimos dos grupos de parámetros: las electronegatividades (X_i) y las series de parámetros ajustados empíricamente P_1 - P_7 . La modificación de uno de los

dos grupos señalados produce, para un ángulo diedro determinado, una variación en la constante de acoplamiento vecinal calculada.

10.1 MODIFICACION DE LA SERIE DE PARAMETROS P_1 - P_7 .

Altona, a partir de un conjunto de 315 constantes de acoplamiento experimentales dedujo los parámetros P_1 - P_7 , con los que al aplicar la ecuación tipo Karplus conseguía una reproducción de los valores experimentales que mostraba únicamente una desviación, calculada según criterio rms, de 0.479 Hz. Posteriormente, las 315 constantes de acoplamiento mencionadas las clasificó en tres grupos diferentes, según el número de sustituyentes diferentes a hidrógeno que poseía el fragmento analizado $R_2HC-CHR_2$. Para cada uno de estos grupos optimizó la serie de parámetros P_1 - P_7 , mediante un procedimiento iterativo de mínimos cuadrados:

- para dos sustituyentes diferentes de hidrógeno,

$$\begin{array}{llll} P_1 = 13.89 & P_2 = -0.98 & P_3 = 0 & P_4 = 1.02 \\ P_5 = -3.40 & P_6 = 14.9 & P_7 = 0.24 & \end{array}$$

determinados a partir de 45 constantes de acoplamiento experimentales (rms = 0.367 Hz).

- para tres sustituyentes diferentes de hidrógeno,

$$\begin{array}{llll} P_1 = 13.22 & P_2 = -0.99 & P_3 = 0 & P_4 = 0.87 \\ P_5 = -2.46 & P_6 = 19.9 & P_7 = 0 & \end{array}$$

determinados a partir de 100 constantes de acoplamiento experimentales (rms = 0.485 Hz).

- para cuatro sustituyentes diferentes de hidrógeno,

$P_1 = 13.24$ $P_2 = -0.91$ $P_3 = 0$ $P_4 = 0.53$
 $P_5 = -2.41$ $P_6 = 15.5$ $P_7 = 0.19$

determinados a partir de 170 constantes de acoplamiento experimentales (rms = 0.359 Hz).

A lo largo de nuestro trabajo hemos recopilado un conjunto de 59 constantes de acoplamiento experimentales, correspondientes a una única familia de compuestos. Dado el número de valores disponibles procedimos a la optimización de los parámetros descritos por Altona de modo similar al realizado por él y por otros autores.²⁷³

Nos propusimos la optimización de una única serie de parámetros P_1 - P_7 , ($P_3 = 0$)²⁷⁵, válida para el cálculo de todas las J_i , usando el programa KEONE³³⁵ (Karplus Equation Optimization by Newton-Raphson Method).

La optimización nos condujo a la siguiente serie de parámetros:

$P_1 = 17.41$ $P_2 = -2.78$ $P_3 = 0$ $P_4 = 1.69$
 $P_5 = -7.29$ $P_6 = 16.17$ $P_7 = 0.24$

Los valores de las constantes de acoplamiento calculadas para los aldononitrilos peracetilados, según la ecuación de Karplus generalizada propuesta por Altona, previa introducción de los parámetros optimizados según programa KEONE, se muestran en la tabla 5-27. En la tabla 5-28 se

reflejan los resultados del test de identificación (r.m.s.).

Se pone de manifiesto que ahora la probabilidad de identificar teóricamente un compuesto por comparación de su espectro de RMN- ^1H experimental con el producido mediante cálculo es del 100 %, ya que para todos los casos hasta ahora estudiados el valor de σ menor (calculado por rms), corresponde para cada compuesto a aquél situado en la diagonal de la tabla, es decir, el que resulta de la comparación del conjunto de J_i experimentales y teóricas referidas a la misma configuración.

Las figuras 5-21 y 5-22, también ponen en relieve la mayor exactitud de los valores teóricos absolutos para las constantes de acoplamiento conseguidos después de la optimización de los parámetros P_1 - P_7 .

En la figura 5-21 se representan los valores de J_i calculados frente a los J_i observados, utilizando los parámetros P_i en la ecuación de Karplus generalizada publicados por Altona y colaboradores²⁷⁵. Presentan una concordancia relativamente buena con una desviación estándar de 1.20 Hz. En la figura 5-22 se representan los valores de J_i calculados frente los J_i observados aplicando los nuevos parámetros P_i . La desviación estándar de las constantes de acoplamiento así calculadas es ahora de 0.77 Hz.

Los valores encontrados por nosotros para P_1 - P_7 pueden dar lugar a valores negativos para las constantes de acoplamiento en algunos conformeros, como se observa en la representación gráfica de los valores estimados frente al

ángulo diedro entre protones vecinales para el fragmento $\text{NC}(\text{AcO})\text{CH}-\text{CH}(\text{OAc})\text{R}$. Se puede observar la definición de constantes de acoplamiento negativas (aunque con valores pequeños en valor absoluto) para ángulos diedros próximos a -60° .

En la figura 5-23 se representan las constantes de acoplamiento teóricas previstas empleando los parámetros P_1 - P_7 optimizados por nosotros, en la figura 5-24 con los P_1 - P_7 propuestos por Altona y en la figura 5-25 con el conjunto P_1 - P_7 hallado en la literatura²⁷³ y que ha sido definido a partir del estudio de un conjunto de polioles acetilados. En todos los casos, se considera un fragmento tipo $(\text{AcO})(\text{NC})\text{CH}-\text{CH}(\text{OAc})(\text{CHOAcR})$, lo que corresponde al cálculo de la primera constante de acoplamiento de los derivados PAAN.

En este punto es importante poner de relieve que los valores negativos se refieren a ciertos ángulos diedros, pero que el cálculo global teniendo en cuenta el peso de los distintos conformeros, conduce siempre, en las moléculas hasta ahora estudiadas, a valores positivos.

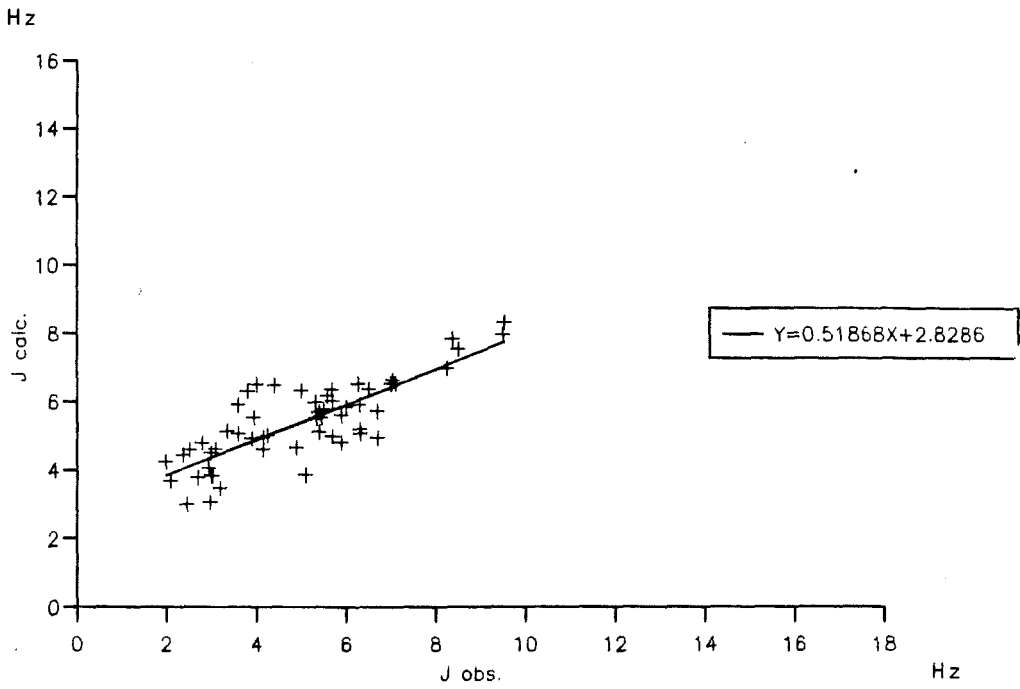


FIGURA 5- 21

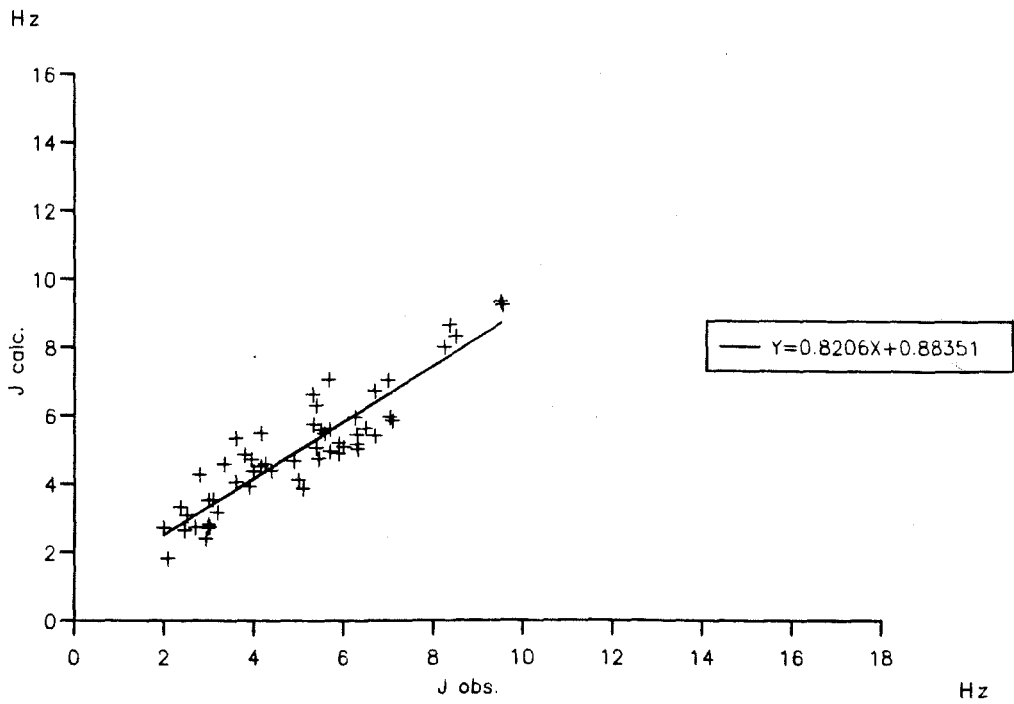


FIGURA 5-22

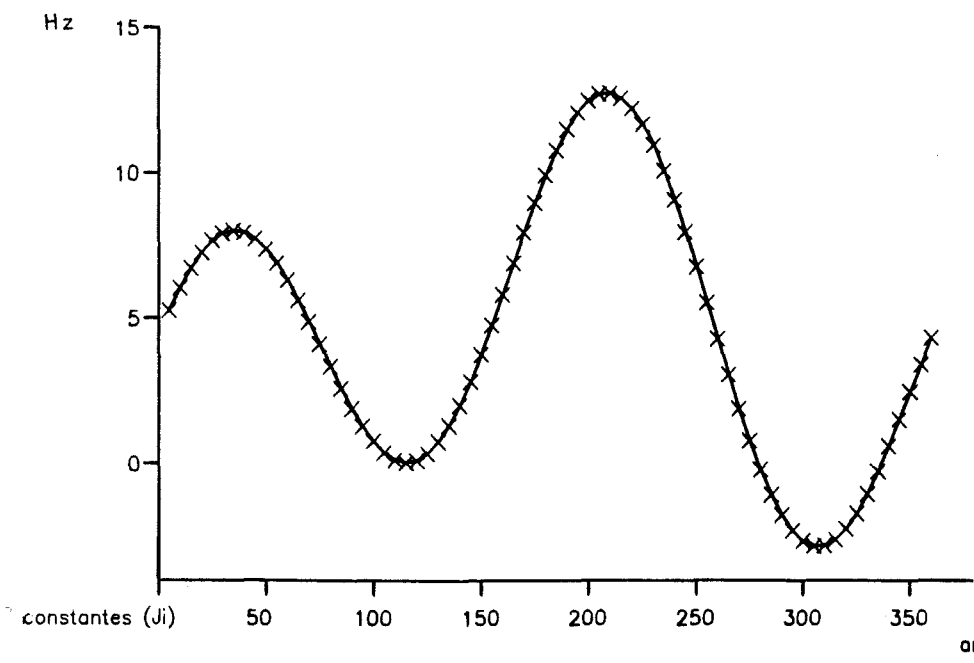


FIGURA 5-23

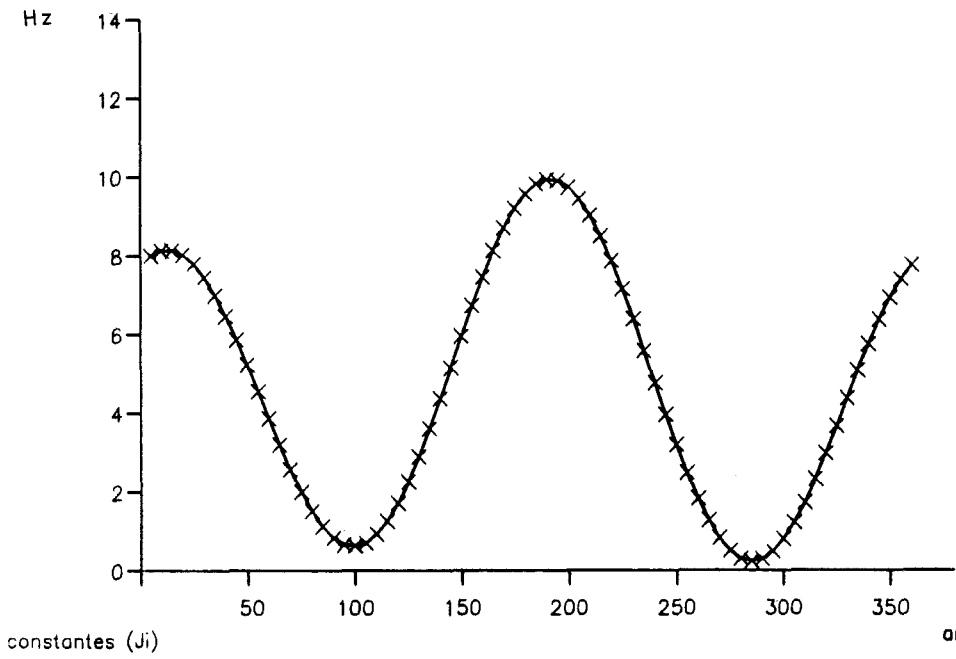


FIGURA 5-24

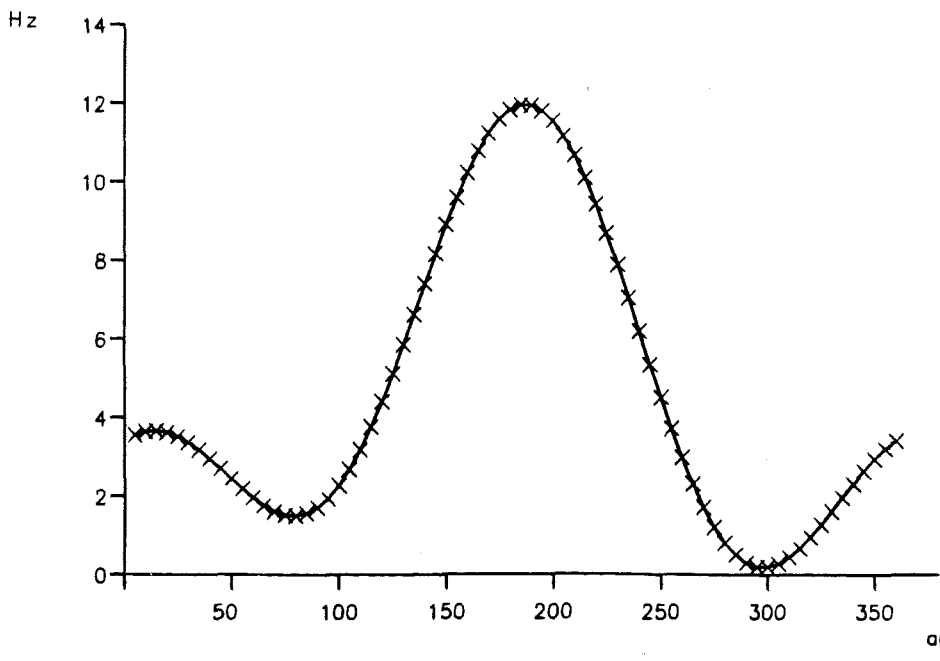


FIGURA 5-25

10.2 CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO VECINALES NEGATIVAS.

En este punto del trabajo surgen dos preguntas:

- 1 ¿por qué razón el proceso de optimización nos conduce a valores de constantes de acoplamiento negativas para ciertos ángulos?
- 2 ¿tiene sentido hablar de constantes de acoplamiento vecinales H/H negativas?

1. El cómo o porqué llegamos a obtener una serie de parámetros que conducen a constantes de acoplamiento teóricas negativas es fácil de comprender. A partir de unas constantes de acoplamiento observables, experimentales, y de un modelo teórico aproximado (ecuación de Altona) tratamos de parametrizar una serie de valores constantes, de manera que dicho modelo teórico reproduzca los valores observables. La parametrización u optimización de dichas parámetros tiene lugar mediante un proceso de minimización que evalúa las derivadas segundas de las constantes de acoplamiento frente a los P_i parámetros, de manera que se obtenga el mínimo de la función, es decir, que se ajuste al máximo los valores calculados con los experimentales. El conjunto de J_i experimentales que se posee contiene una amplia gama de valores, pero no tan extensa como fuera deseable. El valor menor de constante de acoplamiento experimental registrado en los aldononitrilos peracetilados es del orden de 2.0 Hz, de tal manera que ni mediante los datos introducidos directamente ni mediante el programa utilizado hemos restringido la zona de valores posibles de J_i . En ningún momento hemos acotado

los valores mínimos e igual sucede en lo referente al máximo de la curva. Así, sin estas restricciones, la operación matemática de ajuste puede progresar hasta el máximo de reproducción de los valores que se poseen, independientemente de si ello implica la distorsión de la curva con máximos y mínimos extremos, pudiéndose llegar a valores incluso negativos.

La pregunta más importante es la segunda, es decir, ¿los valores negativos de las $^3J_{HH}$ que la correcta manipulación matemática genera, tienen sentido físico? y aún otra pregunta más, ¿tienen sentido los resultados obtenidos?

Ambas preguntas se hallan relacionadas. Seguramente, la ecuación de Altona asigna constantes de acoplamiento distorsionadas frente a los valores reales esperados, siendo previsible que la constante de acoplamiento asociada a un fragmento hidrocarbonado como el descrito no sea del orden de -2 Hz para un ángulo diedro de -60° , ni de 12 Hz para un ángulo de 220° como nos lo describe la curva de la figura 5-23, pero la utilización conjunta del tandem MM2/3JHH proporciona valores de constantes de acoplamiento teóricas que sirven para la asignación estereoquímica total de un compuesto PAAN mediante análisis de su espectro de RMN- 1H . Así pues, el resultado obtenido, tandem MM2/3JHH para identificación de derivados PAAN, sí tiene sentido o como mínimo aplicabilidad práctica.

Ahora bien, ¿qué significado tienen en sí mismas las constantes de acoplamiento $^3J_{HH}$ negativas?

La existencia de constantes de acoplamiento positivas y negativas es un dato experimental independiente de la validez de los modelos teóricos que sustenten o traten de explicar el hecho de su existencia. Lo que entra en contradicción con los modelos teóricos aceptados es el cambio en el signo de la constante de acoplamiento de un sistema determinado en función de la variación del ángulo diedro del fragmento. Los modelos aceptados justifican el signo de la constante de acoplamiento en función de la naturaleza de los núcleos y de la situación enlazante entre ellos, relacionándolo directamente con los estados nucleares que aparecen al someter a un compuesto a la presencia de un campo magnético potente.^{336,337}

Actualmente el modelo teórico que se acepta es el de Dirac. Según dicho modelo el signo de las constantes de acoplamiento se va alternando en función del número de enlaces que separan los núcleos, de tal manera que constantes de acoplamiento entre núcleos separados por un número impar de enlaces tienen signo positivo, como es el caso de la constante de acoplamiento protón-protón vecinal ($^3J_{HH}$). La mayor parte de constantes de acoplamiento experimentales geminales (H,H), $^2J_{HH}$, son negativas, tal como preve el modelo vectorial de Dirac, no obstante cuando interviene un átomo de carbono con hibridación sp^2 los valores de $^2J_{HH}$ son normalmente positivos, como es el caso del formaldehído (41 Hz), que entra claramente en contradicción con el modelo vectorial de Dirac. Según fuentes bibliográficas el signo de

$^3J_{HH}$ se ha encontrado que es siempre positivo³³⁸⁻³⁴¹ y las constantes vecinales observadas entre el hidrógeno y cualquier otro grupo también son positivas; sin embargo los valores experimentales para las $^3J_{FF}$ son negativos, lo que no se explica por el modelo de Dirac, quedando puesto de manifiesto la no universalidad del modelo de Dirac.

No obstante existen en la literatura dos ejemplos^{342,343} de constantes de acoplamiento vecinales H-H negativas, obtenidas no por análisis directo de los espectros de RMN-¹H sino mediante cálculos indirectos, aplicando la ecuación de Karplus³⁴⁴. Se trata de sistemas sustituidos con elementos electronegativos como son los 1,2-dicloropropanos, 1,2-dibromopropanos y los tetrahalogeno-etanos. En todos ellos se describen constantes de acoplamiento del orden de -1.5 Hz para disposiciones "gauche", aunque ello pueda ser debido a la aproximación utilizada en el cálculo de las constantes de acoplamiento que puede provocar un comportamiento en tal sentido, causada posiblemente por la electronegatividad de los sustituyentes presentes. En este mismo sentido se encuentran los resultados experimentales publicados por Jackman y Sternhell³³⁸ referidos al signo positivo que muestran las constantes de acoplamiento vecinales en los sistemas 1,2-dihalogeno-3,3-dimetilbutano, para los cuales se postula una conformación prioritaria, prácticamente única, de tipo "gauche".

Ahora bien, cabe preguntarse por la coherencia de nuestros resultados. Como anteriormente hemos comentado, las

constantes medias encontradas para cada uno de nuestros compuestos correlacionan "correctamente" con los valores observables para las mismas; hasta aquí los resultados son útiles para nuestro fin. La constante de acoplamiento media se obtiene como promedio ponderado de todas las J_i de cada conformación en que se presentan las moléculas; en este promedio se tiene en cuenta el signo de las constantes, y teniendo en cuenta este signo somos capaces de reproducir los valores reales.

10.3 BUSQUEDA DE NUEVOS PARAMETROS $P(1) - P(7)$ DE LA ECUACION DE ALTONA.

Se han buscado otras series de parámetros P_1-P_7 para la ecuación de Karplus generalizada, distintas de las propuestas por Altona y que ajustasen mejor los valores teóricos con los experimentales, sin que condujeran a valores negativos de J_i .

En la tabla 5-29, se recogen algunas de las experiencias realizadas en este sentido. Para la obtención de nuevas series de parámetros, sin que fuese el método de

total minimización el que nos condujera a ellas, trabajamos utilizando como serie de partida la propuesta por Altona, intentando optimizar algunos de los parámetros, mientras simultáneamente fijábamos otros de ellos. La optimización la llevamos a cabo mediante el método de minimización comentado anteriormente (KEONE).

Podemos observar que P_1 - P_3 son parámetros independientes del término de electronegatividad, pero no P_4 - P_7 que están incluidos en términos donde se halla asimismo el factor de la electronegatividad. Varias de las pruebas realizadas apuntan a la conveniencia de reajustar los términos P_1 - P_3 dejando inalterada la parte de la ecuación de Karplus que pone de manifiesto la dependencia de J_i con respecto a la electronegatividad de los sustituyentes en α y β . Esta idea que en principio parecería injustificada, surgió a raíz del análisis detallado de cada uno de los miembros o términos de la ecuación de Karplus generalizada.

La optimización de todos los parámetros P_1 - P_7 nos ha conducido a una nueva serie de parámetros que para ciertos ángulos diedros ocasionan J_i negativas. El análisis de cada uno de los sumandos de la ecuación de Altona que daban una constante de acoplamiento negativa, mostró que los sumandos negativos de mayor valor absoluto correspondían a aquellos que consideraban la electronegatividad de los distintos sustituyentes. Es decir que la optimización había dado lugar a una serie de parámetros P_4 - P_7 que producían valores negativos excesivamente grandes. Por esta razón se

pensó en ajustar la curva sin modificarlos. Asimismo, partiendo de otros valores publicados en la literatura²⁷³ para la ecuación de Karplus-Altona, procedimos de igual manera fijando P_5 - P_7 . Todos estos intentos podemos clasificarlos como pruebas aleatorias y en todas ellas los resultados en cuanto J_i calculadas no presentaron mejoras, como se muestra en la tabla 5-29, puesto que en la mayoría de los ensayos realizados continuaban obteniéndose ángulos diedros a los que se les asociaba valores negativos de constantes de acoplamiento, disminuyendo además la capacidad de predicción que se había conseguido con el ensayo de total minimización de los distintos parámetros P_i .

El mismo análisis de los diferentes sumandos mencionado anteriormente nos dejó entrever que los sumandos que tenían un peso específico mayor en la negatividad del resultado global eran los correspondientes a los grupos éster; o bien, mirado desde otro punto de vista, la causa podía radicar en el pequeño valor absoluto correspondiente al sumando positivo dependiente del grupo nitrilo que representa un factor 1000 veces menor que los sumandos de los grupos éster.

Así pues, examinamos los valores de las electronegatividades considerados en el cálculo con la ecuación de Karplus. Altona²⁷⁵ hace referencia al uso de electronegatividades de la escala de Huggins. No obstante, en este conjunto de electronegatividades no se tiene en cuenta el factor de hibridación del átomo considerado, en tanto, que a

medida que aumenta la participación del carácter "s" en el enlace, aumenta la electronegatividad del átomo³⁴⁵. Las determinaciones³⁴⁶ de la constante de acidez (pKa) para diversos ácidos del tipo X-CH₂-COOH, donde X = H, CH₃, CH=CH₂, CN, Cl, establecen el siguiente orden de electronegatividad: C (sp en nitrilo) > Cl > C (sp² en vinilo) > H > C (sp³ en metilo). Otros estudios sobre momentos dipolares de sustancias relacionadas apuntan hacia la misma conclusión, por ejemplo, el extremo positivo del momento dipolar de enlace C - Cl, en el compuesto HC ≡ CCl, lo constituye el átomo de cloro³⁴⁶.

Estas determinaciones de la electronegatividad del átomo de carbono sp, en el nitrilo, nos llevaron a recalcular las constantes de acoplamiento, pero ahora considerando una electronegatividad diferente para dicho grupo. Repetimos el proceso de optimización de los parámetros P₁-P₇ según el método de Newton-Raphson, teniendo en cuenta el cambio citado, a saber, que la electronegatividad de un carbono con hibridación sp es, como mínimo, igual a la considerada para un átomo de cloro. El ensayo también se recoge en la tabla 5-29. Se observa, que la optimización dio lugar igualmente a una serie de parámetros cuya utilización implicaba el resultado de constantes de acoplamiento negativas para ángulos de torsión próximos a -60° (Figura 26).

constantes (J_i)

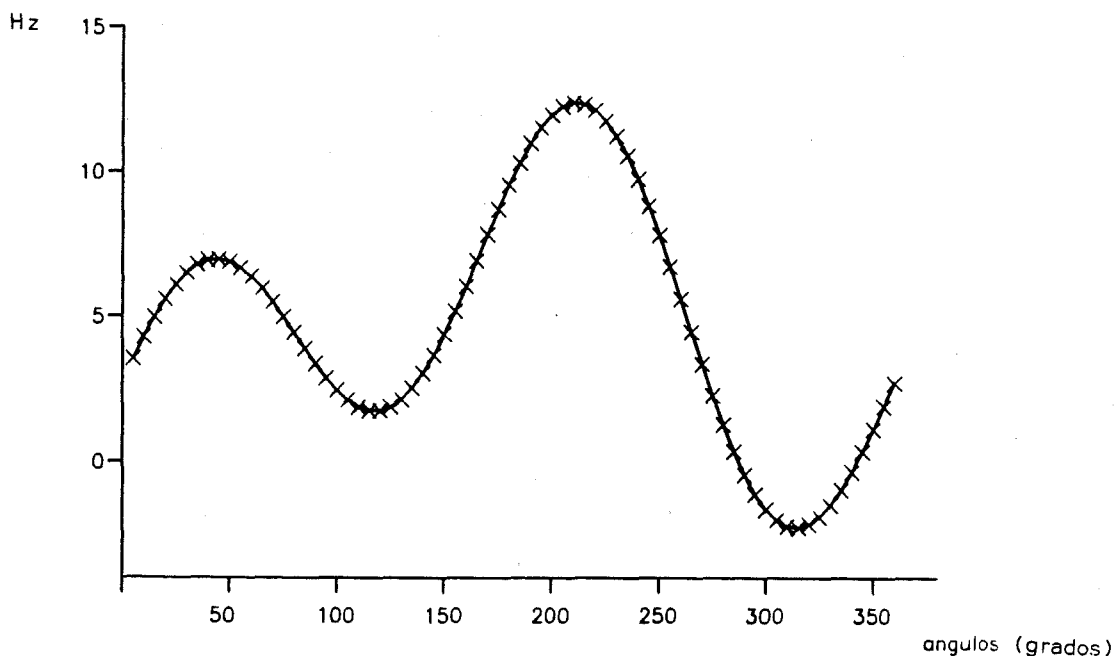


FIGURA 5-26

Aún cuando, el cambio del valor de la electronegatividad asociada al carbono sp (2.60) por el valor de la electronegatividad del Cl (3.15), según la escala de Huggins, no había conducido a una serie de parámetros P_1 - P_7 que nos diera unos valores de constantes de acoplamiento aceptables, se pensó en la introducción de este nuevo valor de la electronegatividad para su utilización directa en la ecuación de Karplus-Altona con los parámetros propuestos por Altona. En la tabla 5-30 y 5-31 se muestran las constantes de acoplamiento calculadas y sus correspondientes desviaciones estándar, no presentando mejora alguna respecto a las pruebas anteriores. Lo mismo sucede al considerar la electronegatividad del grupo ciano igual a la electronegatividad

del cloro, ensayo también recogido en la tabla 5-29.

También se procedió, siguiendo el ejemplo de Altona, a la consecución no de una única serie de parámetros P_i válida para cualquier situación enlazante sino que agrupamos nuestros datos experimentales en dos diferentes bloques: 1. XYCH-CHRZ, 2. XYCH-CH₂Z. Reajustando por el método Newton-Raphson cada uno de los dos bloques por separado se obtuvieron dos series diferentes de valores de P_i , mostrando los dos grupos de constantes de acoplamiento una desviación standard de 1.553 Hz y 0.756 Hz respectivamente, lo que supone una desviación standard global de 1.266 Hz. Se observó igualmente la definición de valores negativos de constantes de acoplamiento para ángulos próximos a -60° .

Los diferentes ensayos nos muestran una tendencia general en el comportamiento de los diferentes isómeros, que se pone de manifiesto al observar las distintas tablas donde se recogen los valores de desviación estándar. En ellas podemos comprobar que en la mayoría de los casos en los que la asignación del isómero experimental no coincide con el correspondiente teórico, la asignación recae sobre el epímero correspondiente, es decir no se llega a un 100 % de aciertos sino que nos dejan como única incógnita la determinación configuracional de un solo centro asimétrico. Este hecho se traduce en términos porcentuales, a un aumento progresivo de la probabilidad de determinar correctamente la estereoisomería del compuesto al ir considerando sucesivamente familias de mayor longitud de cadena.

Hasta aquí se han resumido las principales pruebas encaminadas hacia una probable mejora o adaptación a nuestras necesidades de la expresión de Altona para el cálculo de constantes de acoplamiento protón-protón vecinales. Posiblemente, a partir de este punto, el estudio tendría que proseguir planteándose la comprobación de la validez de la ecuación de Altona. A la vista de la experiencia cosechada por nosotros, puede que se tendría que replantear los valores de electronegatividades utilizados, es decir el efecto de estos mismos sobre las constantes de acoplamiento: la cuantificación de su efecto en función de la disposición del sustituyente en lo relativo a la conectividad y a su disposición espacial.

Para la comprobación de la validez de los resultados deducidos al estudiar el conjunto de los derivados PAAN de 4, 5 y 6 átomos de carbono, hemos realizado una prueba puntual sobre un PAAN-derivado C₇, el cual posee cinco centros asimétricos en su estructura. Para su total identificación hay que proceder primeramente al cálculo mediante la aproximación hasta aquí deducida para el tandem MM2/3JHH de todos los posibles isómeros C₇. En las tablas 5-32 y 5-33 se recoge el número de conformeros calculados para cada isómero y que oscila entre un mínimo de 42 conformaciones por isómero y un máximo de 66 frente al valor de 153 conformaciones por isómero si no se tiene en cuenta la restricción de no considerar aquellas conformaciones que posean interacciones 1,3 O//O, lo que se muestra en la tabla 5-34, y que

aumenta hasta un valor de 243 conformaciones por isómero si no se tiene en cuenta tampoco la restricción de despreciar aquellos conformeros que impliquen interacciones 1,3 C//C. En la tabla 5-35 se especifican las configuraciones correspondientes a cada isómero.

En las tablas 5-32 y 5-33 se muestran los resultados teóricos calculados para las constantes de acoplamiento para cada uno de los 16 posibles diastereoisómeros magnéticamente distintos C_7 . La tabla 5-32 muestra las constantes de acoplamiento según los parámetros propuestos por Altona²⁷⁵, para la expresión de Karplus generalizada. En la tabla 5-33 se muestran las constantes de acoplamiento obtenidas a partir de la serie de P_i obtenida en el presente trabajo. Hay que señalar el valor negativo (-1.47) obtenido para una de las constantes de acoplamiento del isómero C_7 D-glicero-L-mano-heptosa. La comparación de los valores calculados, según ambas aproximaciones, con los valores determinados experimentalmente mediante el criterio rms, da como resultado un menor valor de desviación estándar para la comparación entre la configuración experimental y la correspondiente teórica. Ambos conjuntos de parámetros P_i para la ecuación de Altona nos identifican correctamente el isómero; no obstante, la desviación de los valores calculados frente a los experimentales es menor para el conjunto P_i obtenido por optimización de la ecuación de Altona sobre la familia de compuestos PAAN como lo demuestra el menor valor de rms hallado, 0.448 frente al valor de 0.880 obtenido con el

conjunto de P_i dado por Altona. Los valores de rms se muestran asimismo en las tablas 5-32 y 5-33.

11. CONCLUSION.

Recapitulando los resultados obtenidos, hemos llegado a dos opciones principales a las que acogernos:

1. la que utiliza los parámetros optimizados y nos determina con un 100 % de probabilidad la estereoquímica del isómero, pero que tiene en su contra que para ciertos valores de la variable ángulo diedro la función constante de acoplamiento toma valores negativos.

2. la propuesta en un principio por Altona, que nos define en todo momento valores positivos para las constantes de acoplamiento y que nos conduce a un total de diez aciertos sobre trece moléculas estudiadas, lo que significa un 77 % de probabilidad global en la predicción de la estereoquímica. Esta probabilidad, desglosada por grupos, es de un 50 % como máximo para los C_4 derivados, un 75 % para los C_5 y un 87.5 % para los C_6 , pudiéndose postular un tanto por ciento mayor al pasar al análisis de los C_7 derivados.

La aplicación al aldononitrilo peracetilado derivado de la D-glicero-D-guloheptosa nos ha permitido comprobar la validez del método de determinación estructural diseñado.

En un principio pues, el estudio realizado resulta

de utilidad en la determinación de la estereoisomería de este tipo de derivados y por lo tanto de los carbohidratos de los que proceden, siendo por tanto una herramienta a considerar en la determinación estructural de azúcares o productos relacionados.

Un vez finalizado el presente trabajo, durante su etapa de redacción, apareció en la literatura un trabajo de Schnur y Dalton³⁴⁷ extendiendo el campo de fuerzas del MM2 para la inclusión del grupo oxima, definiendo varios de los parámetros necesarios para el cálculo de las cetooximas peracetiladas. No obstante, quedan todavía por definir parámetros que incluyen la sustitución del grupo hidroxilo de la oxima por un grupo acetilo.

12. METODOS COMPUTACIONALES.

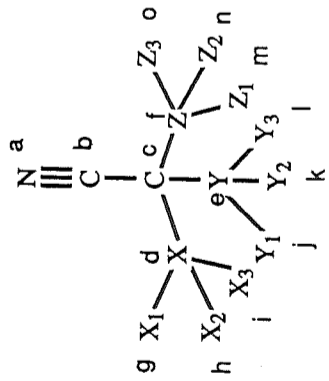
Todos los cálculos por MNDO^{294,295} se han realizado con la versión IBM/CMS del paquete de programas MOPAC²⁹⁶ usando parámetros estándar. La determinación de la geometría óptima de todos los compuestos, se llevó a cabo mediante la minimización de la energía respecto de todos los parámetros geométricos sin hacer uso de restricciones de simetría, usando el algoritmo^{306,307} DFP.

Todos los cálculos por MM2 se realizaron con una versión local IBM/CMS del programa MM2.

13. TABLAS.

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | 3.36 | 4.86 | 6.36 | | | | |
| TREO | 3.74 | 3.85 | 6.27 | | | | |
| RIBO | 3.57 | 6.23 | - | 4.51 | 5.21 | | |
| ARABINO | 2.34 | 6.54 | - | 4.54 | 5.47 | | |
| XILO | 3.66 | 2.76 | - | 4.47 | 5.09 | | |
| LIXO | 4.56 | 2.04 | - | 4.24 | 5.24 | | |
| GLUCO | 2.84 | 0.32 | - | 7.08 | - | 3.68 | 5.05 |
| MANO | 6.07 | 1.08 | - | 5.21 | - | 4.19 | 6.80 |

TABLA 5-1



X, Y, Z = C_{sp}³, H

X1, X2, X3, Y1, Y2, Y3, Z1, Z2, Z3 = C_{sp}³, C_{sp}², H, O_{sp}³

| Molécula | r _{ab} | r _{bc} | θ _{abc} | θ _{bcd} | θ _{bce} | θ _{bcf} | ω _{bcdg} | ω _{bcdh} | ω _{bcdi} | ω _{bcej} | ω _{bcek} | ω _{bcel} | ω _{bcfm} | ω _{bcfn} | ω _{bcfo} |
|----------|------------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | VC 1.1641 VE 1.1550 | 1.4664 1.4650 | 180.0 | 110.019 | 110.019 | 110.019 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | VC 1.1641 VE 1.1566 | 1.4690 1.4735 | 179.893 | 111.185 110.320 | 108.340 109.190 | 108.346 109.190 | 179.96 | 60.15 | -60.25 | - | - | - | - | - | - |
| 3 | VC 1.1641 VE 1.1590 | 1.4760 1.4950 | 179.829 | 108.773 | 108.821 | 108.774 | 179.94 | 60.01 | -60.14 | 180.0 | 60.04 | -60.10 | -179.96 | 60.08 | -60.07 |
| 4 | VC 1.1642 VE 1.1408 | 1.4757 1.4739 | 179.488 | 108.502 | 110.715 | 106.228 | 38.86 | 155.14 | -84.68 | 29.17 | -87.75 | 141.93 | - | - | - |
| 5 | VC 1.1641 VE 1.1269 | 1.4703 1.4672 | 179.743 | 110.981 | 107.326 | 107.324 | 179.90 | 57.08 | -57.27 | - | - | - | - | - | - |
| 6 | VC 1.1644 VE 1.1383 | 1.4781 1.4847 | 179.216 | 107.556 | 108.855 | 108.094 | -66.34 | 171.26 | 55.08 | 71.00 | -166.80 | -47.88 | -43.12 | 139.61 | - |
| 7 | VC 1.1644 VE 1.1288 | 1.4724 1.4813 | 178.899 | 113.031 | 106.280 | 107.160 | 57.96 | -178.42 | -61.23 | - | - | - | - | - | - |
| 8 | VC 1.1644 VE 1.1348 | 1.4819 1.4857 | 179.061 | 106.290 | 107.493 | 106.373 | 173.61 | 55.95 | -67.11 | 65.89 | -172.22 | -56.91 | 54.49 | -66.32 | 177.43 |
| 9 | VC 1.1648 VE 1.1246 | 1.4804 1.4872 | 179.032 | *105.033 | 107.348 | 112.406 | *118.77 | *-61.39 | - | *168.33 | *-13.58 | - | 62.85 | -177.67 | -56.51 |
| 10 | VC 1.1646 VE 1.1344 | 1.4741 1.4696 | 178.077 | 113.471 | 108.208 | 105.912 | 55.97 | -76.46 | 171.96 | 62.99 | -173.52 | -57.59 | - | - | - |
| 11 | VC 1.1646 VE 1.1391 | 1.4769 1.4710 | 178.955 | 110.947 | 107.915 | 107.773 | -78.04 | 154.61 | 41.30 | 176.08 | 54.48 | -63.53 | - | - | - |
| 12 | VC 1.1643 VE 1.1419 | 1.4726 1.4545 | 179.669 | 109.096 | 111.481 | 106.949 | -105.80 | 71.94 | - | 76.33 | -46.07 | 163.01 | - | - | - |
| 13 | VC 1.1641 VE 1.1499 | 1.4755 1.4631 | 179.314 | 109.938 | 109.093 | 110.382 | 133.76 | 17.37 | -103.22 | -59.56 | 179.60 | 55.84 | 143.00 | -101.59 | 19.09 |
| σ | 0.0260 | 0.0093 | 1.86 | 1.95 | 1.95 | 1.95 | 133.45 | 10.27 | -109.66 | -57.72 | 179.13 | 61.24 | 142.60 | -101.30 | 22.63 |

VC = Valor calculado mediante MM2 (Å o grados); VE = Valor experimental (Å o grados).

* Valores no tenidos en cuenta en el cálculo de la desviación estándar, por pertenecer a un sistema aromático.

TABLA 5-2. Valores estructurales experimentales y deducidos por cálculo MM2 para los compuestos que se especifican.

| <u>Molécula</u> | | <u>$r_{ab}/\text{Å}$</u> | <u>Molécula</u> | | <u>$r_{ab}/\text{Å}$</u> |
|-----------------|----|-------------------------------------|-----------------|----|-------------------------------------|
| <u>1</u> | VC | 1.1351 | <u>8</u> | VC | 1.1354 |
| | VE | 1.1550 | | VE | 1.1348 |
| <u>2</u> | VC | 1.1351 | <u>9</u> | VC | 1.1359 |
| | VE | 1.1566 | | VE | 1.1246 |
| <u>3</u> | VC | 1.1351 | <u>10</u> | VC | 1.1357 |
| | VE | 1.1590 | | VE | 1.1344 |
| <u>4</u> | VC | 1.1353 | <u>11</u> | VC | 1.1356 |
| | VE | 1.1408 | | VE | 1.1391 |
| <u>5</u> | VC | 1.1352 | <u>12</u> | VC | 1.1353 |
| | VE | 1.1269 | | VE | 1.1419 |
| <u>6</u> | VC | 1.1355 | <u>13</u> | VC | 1.1351 |
| | VE | 1.1383 | | VE | 1.1499 |
| <u>7</u> | VC | 1.1354 | | | |
| | VE | 1.1288 | | | |

$\sigma = 0.0123$

TABLA 5-3. Nuevos valores para la longitud de enlace C≡N utilizando los nuevos parámetros determinados para la constante de "stretching" C≡N; $r_0 = 1.135$, $k_s = 18.500 \text{ mdin/Å}$.

| Molécula | ΔH_{anti} (Kcal/mol) | ΔH_{gauche} (Kcal/mol) | ΔH_{calc} (Kcal/mol) | ΔH_{exp} (Kcal/mol) | $\Delta H_{\text{exp}} - \Delta H_{\text{calc}}$ (Kcal/mol) | $\Delta \Delta H'_{\text{calc}}$ |
|----------------------------|--|--|--|---------------------------------------|--|----------------------------------|
| 17 butanonitrilo | 9.19 | 9.43 | -0.24 | 0.42 | 0.66 | 0.60 |
| 21 3-hidroxipropanonitrilo | -28.69 | -28.68 | -0.01 | 0.7 ^a | 0.71 | 0.83 |
| 30 3-cloropropanonitrilo | 6.67 | 7.04 | -0.37 | 0.50 | 0.87 | 0.47 |
| 31 3-bromopropanonitrilo | 18.25 | 18.56 | -0.31 | 0.64 | 0.95 | 0.53 |
| 32 metoxietanonitrilo | -15.35 | -15.69 | 0.34 | 1.35 | 1.01 | 1.18 |

299

$\sigma = 0.85$

$\Delta H_{\text{correc}} = 0.84$

$\sigma = 0.13$

NOTA.

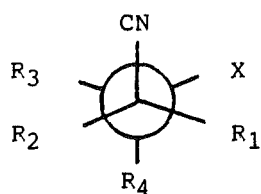
$$\Delta \Delta H_{\text{cal}} = \Delta H_{\text{anti}} - \Delta H_{\text{gauche}}$$

$$\Delta \Delta H'_{\text{cal}} = \Delta \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{correc}}$$

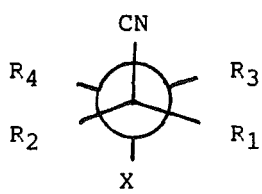
$$\Delta \Delta H_{\text{exp}} = \Delta H_{\text{anti}} - \Delta H_{\text{gauche}}$$

* $\Delta \Delta H_{\text{exp}} \geq 0.7$

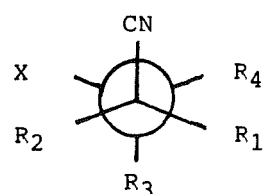
TABLA 5-4



conformero a (gauche)



conformero b (anti)



conformero c (gauche)

| Molécula | Conformero | X | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | $\theta_{\text{NC-C-C-X}}/\text{grado}$ | $\Delta H_f/(\text{kcal/mol})$ |
|-----------|------------|-------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|--------------------------------|
| <u>18</u> | a | CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | 63.26 | 8.16 |
| | b | CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | -165.24 | 8.09 |
| | c | CH ₃ | CH ₃ | H | H | H | -66.05 | 7.64 |
| <u>19</u> | a | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 59.97 | 10.60 |
| | b | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | H | -179.91 | 11.00 |
| <u>20</u> | a | CH ₃ | H | H | CH ₃ | H | 64.76 | 8.28 |
| | b | CH ₃ | H | H | CH ₃ | H | -166.57 | 8.29 |
| <u>22</u> | a | OH | CH ₃ | H | H | H | 63.01 | -30.60 |
| | b | OH | CH ₃ | H | H | H | 168.89 | -30.47 |
| | c | OH | CH ₃ | H | H | H | -63.04 | -30.64 |
| <u>23</u> | a | OH | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 58.76 | -28.49 |
| | b | OH | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 179.99 | -28.42 |
| <u>24</u> | a | OH | H | H | H | CH ₃ | 63.21 | -30.81 |
| | b | OH | H | H | H | CH ₃ | 168.49 | -30.33 |
| | c | OH | H | H | H | CH ₃ | -60.83 | -30.48 |
| <u>25</u> | a | OH | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 57.51 | -28.74 |
| | b | OH | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 179.94 | -28.25 |
| <u>26</u> | a | COCH ₃ | H | H | - | - | 180.04 | -57.27 |
| | b | COCH ₃ | H | H | - | - | 80.67 | -57.27 |
| <u>27</u> | a | COCH ₃ | CH ₃ | H | - | - | 59.80 | -58.65 |
| | c | COCH ₃ | CH ₃ | H | - | - | -80.83 | -60.32 |
| <u>28</u> | a | COCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | - | - | 54.54 | -57.87 |
| | b | COCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | - | - | 179.92 | -56.90 |
| <u>29</u> | a | COCH ₃ | CH ₂ CH ₃ | H | - | - | 57.17 | -62.74 |
| | c | COCH ₃ | CH ₂ CH ₃ | H | - | - | -81.00 | -64.54 |

TABLA 5-5. Valores calculados por MNDO de las entalpías de formación de los diferentes conformeros según el ángulo $\theta_{\text{NC-C-C-X}}$ para las moléculas especificadas.

| Molécula | $\Delta\Delta_{\text{HMNDO}}/\text{kcal/mol}$ | $\Delta\Delta_{\text{H"exp"}/\text{kcal/mol}$ | Molécula | $\Delta\Delta_{\text{HMNDO}}/\text{kcal/mol}$ | $\Delta\Delta_{\text{H"exp"}/\text{kcal/mol}$ |
|-------------------------|---|---|-------------------------|---|---|
| <u>18b</u> - <u>18a</u> | -0.07 | 0.77 | <u>24b</u> - <u>24a</u> | 0.48 | 0.48 |
| <u>18b</u> - <u>18c</u> | 0.45 | 1.29 | <u>24b</u> - <u>24c</u> | 0.15 | 0.99 |
| <u>19b</u> - <u>19a</u> | 0.40 | 1.24 | <u>25b</u> - <u>25a</u> | 0.49 | 0.49 |
| <u>20b</u> - <u>20a</u> | 0.01 | 0.85 | <u>26b</u> - <u>26a</u> | 0.00 | 0.84 |
| <u>22b</u> - <u>22a</u> | 0.13 | 0.97 | <u>27a</u> - <u>27c</u> | 1.67 | 1.67 |
| <u>22b</u> - <u>22c</u> | 0.17 | 1.01 | <u>28b</u> - <u>28a</u> | 0.97 | 1.81 |
| <u>23b</u> - <u>23a</u> | 0.07 | 0.91 | <u>29a</u> - <u>29c</u> | 1.80 | 1.80 |

NOTA. $\Delta\Delta_{\text{H"exp."}} = \Delta\Delta_{\text{HMNDO}} + \Delta\text{H}_{\text{correc}}$

TABLA 5-6. Diferencias de entalpías conformacionales calculadas por MNDO.

| Molécula | ΔH^{exp} (kcal/mol) | $V_1 = 0.20$ $V_2 = -0.26$ $V_3 = 0.093$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -0.95$ $V_3 = 0.093$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -1.1$ $V_3 = 0.095$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -1.3$ $V_3 = 0.093$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -1.1$ $V_3 = 0.2$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -1.1$ $V_3 = 1.0$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -1.1$ $V_3 = 4.0$ | $V_1 = 0.2$ $V_2 = -0.95$ $V_3 = 0.2$ |
|------------------|---------------------------------------|--|---|--|--|--|--|--|---|
| <u>17b - 17a</u> | 0.42 | -0.15 | 0.42 | 0.55 | 0.72 | 0.55 | 0.53 | 0.48 | 0.42 |
| <u>18b - 18a</u> | 0.77 | -0.09 | 0.48 | 0.58 | 0.75 | 0.59 | 0.62 | 0.65 | 0.47 |
| <u>18b - 18c</u> | 1.29 | 0.72 | 1.29 | 1.39 | 1.56 | 1.41 | 1.43 | 1.47 | 1.29 |
| <u>19b - 19a</u> | 1.24 | 0.65 | 1.21 | 1.32 | 1.49 | 1.32 | 1.31 | 1.30 | 1.20 |
| <u>20b - 20a</u> | 0.85 | 0.11 | 0.39 | 0.49 | 0.63 | 0.50 | 0.55 | 0.59 | 0.40 |
| σ | | 0.68 | 0.24 | 0.20 | 0.23 | 0.20 | 0.17 | 0.16 | 0.24 |

NOTA. V_1, V_2, V_3 parámetros relativos a la constante de torsión 4-1-1-1 (kcal/mol).

^t V_1, V_2 y V_3 valores introducidos en el programa MM2 para la constante 4-1-1-1.

TABLA 5-7. Algunas de las pruebas realizadas en la parametrización de la constante de torsión 4-1-1-1.

| Molécula | ΔH^{exp} (Kcal/mol) | (a) $^{\dagger}0.0; -0.4; 0.180$ | | $0.0; -1.1; 0.180$ | | $0.0; -1.1; 0.180$ | |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|-------------|--------------------|-------------|
| | | (b) $0.2; -0.26; 0.093$ | | $0.2; -0.26; 0.093$ | | $0.2; -1.1; 0.2$ | |
| <u>21b - 21a</u> | 0.7* | 0.13 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 |
| <u>22b - 22a</u> | 0.97 | 0.43 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| <u>22b - 22c</u> | 1.01 | 0.15 | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 |
| <u>23b - 23a</u> | 0.91 | 0.39 | 0.94 | 0.94 | 0.94 | 0.94 | 0.94 |
| <u>24b - 24a</u> | 0.48 | 0.30 | 0.18 | 0.18 | 0.15 | 0.15 | 0.28 |
| <u>24b - 24c</u> | 0.99 | 0.06 | 0.57 | 0.57 | 0.52 | 0.52 | 0.53 |
| <u>25b - 25a</u> | 0.49 | 0.21 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.17 |
| σ | | <u>0.61</u> | <u>0.28</u> | <u>0.29</u> | <u>0.29</u> | <u>0.29</u> | <u>0.25</u> |

NOTA. (a) V_1, V_2 Y V_3 parámetros relativos a la constante de torsión 4-1-1-6 (kcal/mol).

(b) V_1, V_2 Y V_3 parámetros relativos a la constante de torsión 4-1-1-1 (kcal/mol).

$^{\dagger}V_1, V_2$ Y V_3 valores introducidos en el programa MM2, para las constantes 4-1-1-6 y 4-1-1-1.

$$\sigma = [(\Delta H^{\text{exp}} - \Delta H_{\text{MM2}})^2 / N]^{1/2}$$

TABLA 5-7 continuación. Algunas de las pruebas realizadas en la parametrización de la constante de torsión 4-1-1-6.

| Moléculas | Valor experimental (grados) | $K_b = 0.7$ $\theta_0 = 109.5$ | $K_b = 0.1$ $\theta_0 = 109.5$ | $K_b = 0.1$ $\theta_0 = 107.0$ | $K_b = 0.9$ $\theta_0 = 107.0$ | $K_b = 0.9$ $\theta_0 = 104.5$ | $K_b = 0.9$ $\theta_0 = 105.0$ | $K_b = 0.9$ $\theta_0 = 105.5$ |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 14 | 105.9 | 109.2 | 108.0 | 108.3 | 107.4 | 105.5 | 105.9 | 106.3 |
| 15 | 107.9 | 110.9 | 111.8 | 111.6 | 109.3 | 107.7 | 108.0 | 108.6 |
| | 110.0 | 111.3 | 113.4 | 112.8 | 109.6 | 108.1 | 108.3 | 108.3 |
| 16 | 106.9 | 110.9 | 112.8 | 112.2 | 107.4 | 107.0 | 107.4 | 107.7 |
| σ | | 3.06 | 4.06 | 3.72 | 1.07 | 0.98 | 0.89 | 1.02 |

k_b (mdin.A/rad²) y θ_0 (grados).

TABLA 5-8. Algunas de las pruebas realizadas en la parametrización de la constante de "bending" 4-1-6.

| Moléculas | ΔH^{exp} | | a) 0.0; 0.0; 0.0 | | 0.3; -2.3; 0.2 | | 0.3; -2.5; 0.2 | | 0.3; -2.5; -0.2 | | 0.3; -2.5; -0.2 | | 0.3; -2.5; -0.2 | |
|------------------|-------------------------|-------|------------------|------|----------------|------|----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|
| | Kcal/mol | | b) 0.0; 0.0; 0.0 | | 0.0; 0.0; 0.0 | | 0.0; 0.0; 0.0 | | 0.0; -0.2; 0.5 | | 0.5; -0.2; 0.0 | | 1.0; -0.2; 0.0 | |
| <u>26b - 26a</u> | 0.84 | -1.08 | 0.93 | 1.13 | 0.72 | 1.17 | 1.37 | 1.44 | 1.37 | 1.44 | 1.37 | 1.44 | 1.37 | 1.44 |
| <u>27a - 27b</u> | 1.67 | 0.97 | 1.18 | 1.20 | 1.09 | 1.23 | 1.20 | 1.25 | 1.20 | 1.25 | 1.20 | 1.25 | 1.20 | 1.25 |
| <u>28b - 28a</u> | 1.81 | -1.24 | 0.50 | 0.68 | 0.39 | 0.70 | 0.94 | 0.96 | 0.94 | 0.96 | 0.94 | 0.96 | 0.94 | 0.96 |
| <u>29a - 29c</u> | 1.8 | 0.89 | 1.11 | 1.12 | 1.01 | 1.16 | 1.13 | 1.18 | 1.13 | 1.18 | 1.13 | 1.18 | 1.13 | 1.18 |
| σ | | 1.89 | 0.78 | 0.71 | 0.86 | 0.70 | 0.65 | 0.64 | 0.65 | 0.64 | 0.65 | 0.64 | 0.65 | 0.64 |

NOTA. (a) V_1 , V_2 y V_3 parámetros relativos a la constante de torsión 4-1-6-3 (kcal/mol)

(b) V_1 , V_2 y V_3 parámetros relativos a la constante de torsión 4-1-6-20 (kcal/mol)

TABLA 5-9. Algunas de las pruebas realizadas en la parametrización de las nuevas constantes de torsión 4-1-6-3 y 4-1-6-20.

| Molécula | r _{ab} | r _{bc} | θ _{abc} | θ _{bcd} | θ _{bce} | θ _{bcf} | ω _{bcdg} | ω _{bcdh} | ω _{bcdi} | ω _{bcej} | ω _{bcek} | ω _{bcel} | ω _{bcfm} | ω _{bcfn} | ω _{bcfp} |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <u>1</u> | VC 1.1351 | 1.4660 | 180.0 | 110.030 | 110.030 | 110.030 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | VE 1.1550 | 1.4650 | | | | | | | | | | | | | |
| <u>2</u> | VC 1.1351 | 1.4691 | 179.893 | 111.203 | 108.352 | 108.353 | 180.00 | 60.19 | -60.21 | - | - | - | - | - | - |
| | VE 1.1566 | 1.4735 | | 110.320 | 109.190 | 109.190 | | | | | | | | | |
| <u>3</u> | VC 1.1351 | 1.4761 | 179.826 | 108.789 | 108.829 | 108.776 | 179.93 | 60.00 | -60.15 | 180.0 | 60.06 | -60.08 | 180.00 | 60.06 | -60.09 |
| | VE 1.1590 | 1.4950 | | | | | | | | | | | | | |
| <u>4</u> | VC 1.1352 | 1.4759 | 179.488 | 108.442 | 110.719 | 106.228 | 39.72 | 156.01 | -83.74 | 28.08 | -88.66 | 140.65 | - | - | - |
| | VE 1.1408 | 1.4739 | 177.739 | 108.504 | 109.812 | 107.636 | 43.62 | 155.08 | -81.80 | 20.13 | -94.57 | 138.38 | - | - | - |
| <u>5</u> | VC 1.1352 | 1.4704 | 179.740 | 110.990 | 107.341 | 107.346 | 179.85 | 57.04 | -57.31 | - | - | - | - | - | - |
| | VE 1.1269 | 1.4672 | 178.913 | 111.236 | 113.740 | 107.402 | 180.00 | 60.11 | -59.45 | - | - | - | - | - | - |
| <u>6</u> | VC 1.1355 | 1.4783 | 179.201 | 107.435 | 108.923 | 108.061 | -66.75 | 170.98 | 54.81 | 71.08 | -166.78 | -48.14 | -43.04 | 139.70 | - |
| | VE 1.1383 | 1.4347 | 178.078 | 107.312 | 107.988 | 108.990 | -62.00 | 175.78 | 61.84 | 67.76 | -166.80 | -50.92 | -40.94 | 142.39 | - |
| <u>7</u> | VC 1.1354 | 1.4725 | 178.873 | 113.012 | 106.317 | 107.129 | 58.34 | -178.22 | -61.17 | - | - | - | - | - | - |
| | VE 1.1288 | 1.4813 | 178.658 | 111.669 | 109.424 | 106.314 | 58.52 | -175.36 | -60.54 | - | - | - | - | - | - |
| <u>8</u> | VC 1.1354 | 1.4820 | 179.055 | 106.304 | 107.644 | 106.137 | 173.40 | 56.00 | -67.47 | 66.41 | -171.72 | -56.54 | 56.52 | -65.55 | 178.28 |
| | VE 1.1348 | 1.4857 | 177.686 | 106.334 | 107.138 | 106.939 | 174.55 | 56.36 | -65.86 | 63.25 | -176.25 | -59.73 | 54.81 | -65.19 | 175.53 |
| <u>9</u> | VC 1.1359 | 1.4806 | 179.001 | 105.031 | 107.387 | 112.424 | 118.55 | -61.60 | - | 168.10 | -13.84 | - | 62.94 | -177.59 | -56.51 |
| | VE 1.1246 | 1.4872 | 178.758 | *107.716 | 106.175 | 110.562 | *138.83 | *-44.32 | - | *-177.78 | *2.56 | - | 57.53 | 177.62 | -64.34 |
| <u>10</u> | VC 1.1356 | 1.4743 | 178.127 | 113.437 | 107.962 | 106.071 | 57.06 | -76.05 | 172.53 | 64.43 | -172.03 | -56.29 | - | - | - |
| | VE 1.1344 | 1.4696 | 176.436 | 114.768 | 106.564 | 106.564 | 57.30 | -73.69 | 64.47 | 64.47 | -172.35 | - | - | - | - |
| <u>11</u> | VC 1.1356 | 1.4771 | 178.985 | 111.022 | 108.338 | 107.728 | -80.24 | 152.36 | 38.99 | 177.91 | 56.26 | -61.98 | - | - | - |
| | VE 1.1391 | 1.4710 | 175.273 | 113.003 | 107.051 | 107.051 | -77.34 | 157.99 | 174.33 | 174.33 | 50.81 | - | - | - | - |
| <u>12</u> | VC 1.1353 | 1.4727 | 179.653 | 109.174 | 111.458 | 106.896 | -106.16 | 71.65 | - | 76.79 | -45.68 | -162.60 | - | - | - |
| | VE 1.1419 | 1.4545 | 176.313 | 111.833 | 113.285 | 101.982 | -105.92 | - | - | 73.24 | - | - | - | - | - |
| <u>13</u> | VC 1.1351 | 1.4756 | 179.316 | 109.818 | 109.285 | 110.389 | 133.33 | 17.00 | -103.53 | -60.18 | 179.28 | 55.41 | 143.26 | -101.09 | 19.50 |
| | VE 1.1499 | 1.4631 | 179.059 | 110.900 | 107.850 | 111.364 | 133.45 | 10.27 | -109.66 | -57.72 | 179.13 | 61.24 | 142.60 | -101.30 | 22.63 |
| <u>14(a)</u> | VC 1.1358 | 1.4786 | 178.759 | 105.680 | 111.329 | 107.976 | 52.77 | 173.11 | 52.77 | 177.31 | - | - | - | - | - |
| | VE 1.1133 | 1.4827 | 178.134 | 105.909 | 111.625 | 105.543 | 49.64 | 173.27 | 49.64 | 175.75 | - | - | - | - | - |
| <u>15(a)</u> | VC 1.1361 | 1.4847 | 179.355 | 107.931 | 108.307 | 110.928 | 83.03 | -97.69 | 60.04 | 179.82 | -60.25 | - | - | - | - |
| | VE 1.1353 | 1.5235 | 179.132 | 107.889 | 109.992 | 110.302 | 79.40 | -92.12 | 49.48 | -177.37 | -59.64 | - | - | - | - |
| <u>16</u> | VC 1.1359 | 1.4818 | 178.513 | 106.772 | 112.130 | 108.764 | -67.34 | 171.44 | 53.32 | -53.81 | -170.36 | - | - | - | - |
| | VE 1.1614 | 1.4450 | 172.594 ^b | 106.869 | 110.787 | 108.147 | -60.87 | 174.84 | 55.66 | -50.94 | -168.89 | - | - | - | - |
| σ | 0.0140 | 0.0016 | 2.32 | | 1.79 | | | | | | 3.79 | | | | |

^aVer figura en Tabla 5-2.

VC = Valor calculado por MM2 (Å o grados); VE = Valor experimental (Å o grados).

(a) Moléculas calculadas utilizando una constante 1-6-1-4: V₁ = 0.0 V₂ = 0.0 V₃ = 0.0

(b) Valor anormal. Valor esperado teóricamente para el ángulo de enlace Csp³-CN de 180°. Sin su consideración σ = 1.71.

*Estos valores no se han tenido en cuenta en la determinación del r.m.s ya que pertenecen a sistema aromático.

TABLA 5-10. Valores estructurales experimentales y calculados por MM2 utilizando los nuevos parámetros hallados.

| <u>Parámetros estructurales</u> | <u>rms</u> |
|--|------------|
| N _{sp} -C _{sp} | 0.014 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ | 0.0016 |
| N _{sp} -C _{sp} -C _{sp} ³ | 2.32* |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -X (X= C _{sp} ³ , H) | 1.79 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -Y-X (Y = C _{sp} ³ , C _{sp} ² , O _{sp} ³ ; X = C _{sp} ³ , H) | 3.79 |

NOTA. * Este valor queda reducido a 1.71, si en su cálculo no se considera el ángulo definido por la molécula 16.

TABLA 5-11. Desviación estándar hallada para los diferentes parámetros estructurales calculados.

| <u>Parámetros estructurales</u> | <u>Constantes MM2</u> | | |
|---|------------------------|------------------------|-------------------------|
| N _{sp} -C _{sp} | l _o = 1.135 | | k _s = 18.500 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -O _{sp} ³ | θ _o = 105.0 | | K _b = 0.9 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -C _{sp} ³ -C _{sp} ³ | V ₁ = 0.2 | V ₂ = -0.95 | V ₃ = 0.2 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -C _{sp} ³ -O _{sp} ³ | V ₁ = 0.0 | V ₂ = -1.1 | V ₃ = 0.2 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -O _{sp} ³ -C _{sp} ² | V ₁ = 0.3 | V ₂ = -2.5 | V ₃ = -0.4 |
| C _{sp} -C _{sp} ³ -O _{sp} ³ -LP | V ₁ = 1.0 | V ₂ = -0.2 | V ₃ = 0.0 |

TABLA 5-12. Nuevo conjunto de constantes relativas al grupo ciano introducidas en el programa MM2.

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | 3.07 | 4.25 | 6.18 | | | | |
| TREO | 3.27 | 4.22 | 6.11 | | | | |
| RIBO | 2.97 | 6.22 | - | 4.50 | 5.43 | | |
| ARABINO | 2.63 | 6.67 | - | 4.65 | 5.18 | | |
| XILO | 3.65 | 2.44 | - | 4.64 | 5.00 | | |
| LIXO | 3.49 | 1.31 | - | 4.14 | 5.72 | | |
| ALO | 3.46 | 3.85 | - | 5.60 | - | 4.95 | 5.22 |
| ALTRO | 2.42 | 4.67 | - | 6.83 | - | 4.72 | 5.54 |
| GLUCO | 4.54 | 1.34 | - | 6.77 | - | 5.14 | 4.53 |
| MANO | 4.91 | 0.98 | - | 7.83 | - | 4.36 | 5.50 |
| GULO | 2.65 | 1.55 | - | 3.21 | - | 4.34 | 4.94 |
| IDO | 3.21 | 1.80 | - | 2.62 | - | 4.50 | 5.32 |
| GALACTO | 2.66 | 6.84 | - | 1.46 | - | 4.79 | 5.45 |
| TALO | 3.13 | 5.41 | - | 2.49 | - | 4.53 | 5.29 |

TABLA 5-13

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | - | - | - | | | | |
| TREO | 5.34 | 4.29 | 5.45 | | | | |
| RIBO | 2.98 | 7.00 | - | 3.00 | 3.80 | | |
| ARABINO | 3.35 | 8.37 | - | 3.03 | 4.40 | | |
| XILO | 5.90 | 3.60 | - | 5.50 | 6.00 | | |
| LIXO | 6.32 | 2.94 | - | 5.68 | 6.50 | | |
| ALO | 3.20 | 5.10 | - | 5.34 | - | 3.90 | 5.70 |
| ALTRO | 4.16 | 6.70 | - | 4.90 | - | 3.60 | 6.26 |
| GLUCO | 6.70 | 2.38 | - | 8.50 | - | 3.00 | 5.00 |
| MANO | 6.30 | 2.00 | - | 9.54 | - | 2.70 | 4.00 |
| GULO | 5.40 | 3.10 | - | 6.30 | - | 3.95 | 5.45 |
| IDO | 5.70 | 4.16 | - | 5.90 | - | 4.25 | 5.58 |
| GALACTO | 2.80 | 9.50 | - | 2.10 | - | 5.32 | 7.10 |
| TALO | 2.46 | 8.25 | - | 2.52 | - | 5.40 | 7.04 |

TABLA 5-14

| | ERITRO | TREO | RIBO | ARABINO | XILO | LIXO | ALO | ALTRO | GLUCO | MANO | GULO | IDO | GALACTO | TALO | Res. |
|---------|--------|------|------|---------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|---------|------|------|
| TREO | 1.37 | 1.25 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| RIBO | - | - | 1.17 | 1.10 | 2.52 | 3.07 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ARABINO | - | - | 1.41 | 1.29 | 3.09 | 3.63 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| XILO | - | - | 2.05 | 2.32 | 1.43 | 1.80 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| LIXO | - | - | 2.47 | 2.75 | 1.64 | 1.85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ALO | - | - | - | - | - | - | 0.78 | 0.86 | 1.93 | 2.29 | 1.91 | 1.94 | 1.96 | 1.33 | + |
| ALTRO | - | - | - | - | - | - | 1.55 | 1.59 | 2.63 | 2.93 | 2.61 | 2.52 | 1.80 | 1.44 | - |
| GLUCO | - | - | - | - | - | - | 2.23 | 2.43 | 1.49 | 1.24 | 3.06 | 3.14 | 4.22 | 3.48 | - |
| MANO | - | - | - | - | - | - | 2.59 | 2.68 | 1.78 | 1.48 | 3.38 | 3.53 | 4.66 | 3.91 | + |
| GULO | - | - | - | - | - | - | 1.08 | 1.56 | 0.95 | 1.20 | 2.00 | 2.02 | 3.02 | 2.25 | - |
| IDO | - | - | - | - | - | - | 1.09 | 1.57 | 1.44 | 1.70 | 2.19 | 2.13 | 3.44 | 2.00 | - |
| GALACTO | - | - | - | - | - | - | 3.11 | 3.12 | 4.38 | 4.76 | 3.74 | 3.56 | 1.45 | 2.04 | + |
| TALO | - | - | - | - | - | - | 2.60 | 2.60 | 3.86 | 6.73 | 5.05 | 3.03 | 1.10 | 1.57 | - |

TABLA 5-15 Valores de desviaciones estándar referentes a los datos de la Tabla 13.

| VALORES ESTRUCTURALES | NOTACION MM2 | PARAMETROS | | |
|---|---------------|------------|------------|-------|
| Longitud de enlace | | k_s | l_o | |
| $C_{sp^3} - O_{sp^3}$ | 1 - 6 | 4.6 | 1.457 | |
| ángulo de enlace | | k | θ_o | |
| $C_{sp^3} - O_{sp^3} - C_{sp^2}$ | 1 - 6 - 3 | 0.6 | 117.39999 | |
| ángulos diedros | | v_1 | v_2 | v_3 |
| $C_{sp^3} - C_{sp^3} - C_{sp^3} - O_{sp^3}$ | 1 - 1 - 1 - 6 | 0.17 | 0.27 | 0.093 |
| $O_{sp^3} - C_{sp^3} - C_{sp^3} - O_{sp^3}$ | 6 - 1 - 1 - 6 | 0.00 | 0.10 | 0.093 |
| $H - C_{sp^3} - C_{sp^3} - O_{sp^3}$ | 5 - 1 - 1 - 6 | 0.00 | 0.00 | 0.500 |

TABLA 5-16

| ENLACE | MOMENTO DIPOLAR (D) | ENLACE H - C en situación enlazante | MOMENTO DIPOLAR (D) |
|-----------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ | 0.193 | $H_2C (C,O)$ | 0.022 |
| $C_{sp^3} - O_{sp^3}$ | 0.312 | $H_2C (C,C)$ | 0.029 |
| $C_{sp^2} - O_{sp^3}$ | 0.173 | $HC (C,C,C)$ | 0.033 |
| $C_{sp^2} - O_{sp^2}$ | 0.424 | $HC (C,C,O)$ | 0.047 |
| | | H_3C | 0.030 |

TABLA 5-17

SERIE 1
parámetros introducidos en MM2
para el grupo éster.

| RIBO | | ARABINO | | XILO | | LIXO | |
|--------|------|---------|------|--------|------|--------|------|
| conf. | % | conf. | % | conf. | % | conf. | % |
| 2K3G4U | 19.6 | 2G3G4U | 19.2 | 2G3G4U | 14.3 | 2U3G4U | 30.9 |
| 2K3K4G | 14.9 | 2G3G4G | 13.8 | 2U3G4U | 14.0 | 2U3G4G | 21.5 |
| 2K3G4G | 8.8 | 2G3G4K | 9.8 | 2U3G4G | 9.0 | 2U3G4K | 9.0 |
| 2U3G4U | 8.0 | 2U3G4U | 5.7 | 2U3U4U | 4.1 | 2G3G4K | 5.4 |
| 2K3G4K | 6.5 | 2K3G4U | 3.0 | 2G3U4G | 3.6 | | |
| 2G3G4U | 2.6 | | | 2K3G4K | 3.6 | | |
| | | | | 2U3U4K | 1.4 | | |
| <hr/> | | <hr/> | | <hr/> | | <hr/> | |
| TOTAL | 60.4 | | 51.5 | | 49.9 | | 66.8 |

SERIE 2
parámetros propuestos por Osawa
para el grupo éster.

| RIBO | | ARABINO | | XILO | | LIXO | |
|--------|------|---------|------|--------|------|--------|------|
| conf. | % | conf. | % | conf. | % | conf. | % |
| 2K3G4U | 16.5 | 2K3G4U | 11.5 | 2K3G4K | 7.6 | 2G3G4K | 13.1 |
| 2K3G4G | 14.0 | 2G3G4K | 11.5 | 2G3G4U | 6.9 | 2U3G4K | 12.0 |
| 2K3G4K | 14.0 | 2G3G4G | 9.0 | 2G3U4G | 6.4 | 2U3G4U | 10.0 |
| 2G3G4U | 8.7 | 2U3G4U | 8.7 | 2U3U4K | 6.2 | 2U3G4G | 9.1 |
| 2K3K4G | 5.8 | 2G3G4U | 8.3 | 2U3U4U | 6.1 | | |
| 2U3G4U | 1.8 | | | 2U3G4U | 5.4 | | |
| | | | | 2U3G4G | 5.3 | | |
| <hr/> | | <hr/> | | <hr/> | | <hr/> | |
| TOTAL | 60.8 | | 49.0 | | 43.9 | | 44.2 |

NOTA. La nomenclatura utilizada en esta tabla es la propuesta por Mills para carbohidratos. Se halla explicada en el capítulo de análisis conformacional de la presente memoria.

TABLA 5-18

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | 4.81 | 4.95 | 5.95 | | | | |
| TREO | 4.31 | 5.70 | 5.73 | | | | |
| RIBO | 4.23 | 7.33 | - | 5.35 | 5.42 | | |
| ARABINO | 4.23 | 8.02 | - | 5.35 | 5.37 | | |
| XILO | 4.33 | 4.24 | - | 5.27 | 5.70 | | |
| LIXO | 5.16 | 3.25 | - | 5.57 | 5.97 | | |
| ALO | 3.70 | 5.99 | - | 6.69 | - | 5.14 | 5.25 |
| ALTRO | 3.54 | 6.60 | - | 6.96 | - | 5.12 | 5.54 |
| GLUCO | 5.23 | 3.10 | - | 6.90 | - | 5.15 | 5.57 |
| MANO | 5.62 | 3.21 | - | 7.52 | - | 5.25 | 5.62 |
| GULO | 5.53 | 3.98 | - | 4.80 | - | 5.07 | 5.69 |
| IDO | 4.51 | 3.96 | - | 4.27 | - | 4.78 | 6.34 |
| GALACTO | 3.97 | 7.46 | - | 3.42 | - | 5.17 | 6.39 |
| TALO | 4.09 | 7.33 | - | 3.46 | - | 5.24 | 6.39 |

TABLA 5-19

| | ERITRO | TREO | RIBO | ARABINO | XILO | LIXO | ALO | ALTRO | GLUCO | MANO | GULO | IDO | GALACTO | TALO | Res. |
|---------|--------|------|------|---------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|---------|------|------|
| TREO | 0.57 | 1.02 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| RIBO | - | - | 1.57 | 1.63 | 2.13 | 2.74 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| ARABINO | - | - | 1.44 | 1.34 | 2.49 | 3.10 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| XILO | - | - | 2.07 | 2.38 | 0.87 | 0.41 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| LIXO | - | - | 2.50 | 2.81 | 1.27 | 0.66 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| ALO | - | - | - | - | - | - | 0.96 | 1.15 | 1.56 | 1.79 | 1.67 | 1.13 | 1.55 | 1.52 | + |
| ALTRO | - | - | - | - | - | - | 1.21 | 1.24 | 2.05 | 2.21 | 1.53 | 1.37 | 1.03 | 1.02 | - |
| GLUCO | - | - | - | - | - | - | 2.45 | 2.66 | 1.43 | 1.28 | 2.12 | 2.46 | 3.62 | 3.57 | - |
| MANO | - | - | - | - | - | - | 2.77 | 2.96 | 1.89 | 1.74 | 2.66 | 2.99 | 4.11 | 4.06 | + |
| GULO | - | - | - | - | - | - | 1.60 | 1.89 | 0.61 | 0.81 | 0.93 | 1.19 | 2.52 | 2.46 | - |
| IDO | - | - | - | - | - | - | 1.33 | 1.60 | 0.79 | 0.95 | 0.63 | 1.00 | 2.08 | 2.01 | - |
| GALACTO | - | - | - | - | - | - | 2.74 | 2.65 | 3.80 | 3.98 | 3.07 | 2.02 | 1.25 | 1.32 | + |
| TALO | - | - | - | - | - | - | 2.34 | 2.28 | 3.34 | 3.53 | 2.64 | 2.30 | 0.92 | 0.98 | - |

TABLA 5-20 Valores de desviaciones estándar referentes a los datos de la Tabla 19.

| CONFIGURACION | J _{H-H} | J _{H-H(exp)} | CONSTANTE DIELECTRICA | | | |
|---------------|------------------|-----------------------|-----------------------|------|------|------|
| | | | 1.5 | 5.0 | 7.5 | 10.0 |
| RIBO | 2,3 | 2.98 | 4.23 | 4.29 | 4.30 | 4.30 |
| | 3,4 | 7.00 | 7.33 | 7.35 | 7.35 | 7.35 |
| | 4,5 | 3.00 | 5.35 | 5.22 | 5.20 | 5.19 |
| | 4,5 | 3.80 | 5.42 | 5.56 | 5.58 | 5.59 |
| ARABINO | 2,3 | 3.35 | 4.23 | 4.14 | 4.12 | 4.12 |
| | 3,4 | 8.37 | 8.02 | 7.86 | 7.83 | 7.82 |
| | 4,5 | 3.03 | 5.35 | 5.24 | 5.22 | 5.21 |
| | 4,5 | 4.40 | 5.37 | 5.52 | 5.55 | 5.56 |
| XILO | 2,3 | 5.90 | 4.33 | 4.34 | 4.34 | 4.34 |
| | 3,4 | 3.60 | 4.24 | 4.39 | 4.41 | 4.42 |
| | 4,5 | 5.50 | 5.27 | 5.44 | 5.41 | 5.39 |
| | 4,5 | 6.00 | 5.70 | 5.48 | 5.51 | 5.53 |
| LIXO | 2,3 | 6.32 | 5.16 | 5.11 | 5.10 | 5.10 |
| | 3,4 | 2.94 | 3.25 | 3.62 | 3.67 | 3.70 |
| | 4,5 | 5.68 | 5.57 | 5.70 | 5.66 | 5.64 |
| | 4,5 | 6.50 | 5.97 | 5.00 | 5.84 | 5.85 |

TABLA 5-21

| NUMERO DE CARBONOS | CONFIGURACION | NUMERO DE CONFORMEROS | |
|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------|
| | | $3^n - A$ | $3^n - B$ |
| 4 | ERITRO | 9 | 7 |
| 4 | TREO | 9 | 7 |
| 5 | RIBO | 27 | 16 |
| 5 | ARABINO | 27 | 16 |
| 5 | XILO | 27 | 17 |
| 5 | LIXO | 27 | 17 |
| 6 | ALO | 63 | 32 |
| 6 | ALTRO | 63 | 31 |
| 6 | GLUCO | 63 | 27 |
| 6 | MANO | 63 | 26 |
| 6 | GULO | 63 | 33 |
| 6 | IDO | 63 | 33 |
| 6 | GALACTO | 63 | 27 |
| 6 | TALO | 63 | 27 |

NOTA.

n = número de átomos de carbonos asimétricos en la cadena principal
A = conformaciones que no poseen interacciones 1,3 C//C referentes a la cadena carbonada.
B = conformaciones que no poseen ni interacciones 1,3 C//C ni interacciones 1,3 O//O.

TABLA 5-22

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | 3.00 | 4.10 | 5.77 | | | | |
| TREO | 4.06 | 4.08 | 6.66 | | | | |
| RIBO | 2.74 | 6.02 | - | 4.00 | 6.01 | | |
| ARABINO | 3.14 | 7.33 | - | 3.90 | 5.92 | | |
| XILO | 4.25 | 4.43 | - | 5.20 | 5.97 | | |
| LIXO | 3.95 | 2.11 | - | 4.95 | 7.51 | | |
| ALO | 3.50 | 3.46 | - | 5.29 | - | 4.70 | 5.70 |
| ALTRO | 3.31 | 3.56 | - | 6.83 | - | 3.71 | 6.85 |
| GLUCO | 5.37 | 1.95 | - | 7.93 | - | 3.72 | 5.67 |
| MANO | 5.45 | 1.11 | - | 9.04 | - | 2.99 | 6.50 |
| GULO | 3.20 | 2.55 | - | 6.81 | - | 4.91 | 5.57 |
| IDO | 4.32 | 3.65 | - | 5.85 | - | 5.19 | 5.61 |
| GALACTO | 2.90 | 7.85 | - | 1.99 | - | 5.64 | 6.76 |
| TALO | 2.49 | 5.61 | - | 3.72 | - | 5.00 | 6.20 |

TABLA 5-23

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | 4.36 | 4.41 | 6.03 | | | | |
| TREO | 5.00 | 5.32 | 7.04 | | | | |
| RIBO | 3.07 | 6.56 | - | 4.51 | 6.31 | | |
| ARABINO | 5.13 | 7.85 | - | 3.85 | 6.48 | | |
| XILO | 4.83 | 5.91 | - | 5.79 | 5.87 | | |
| LIXO | 5.09 | 4.06 | - | 6.37 | 6.39 | | |
| ALO | 3.49 | 3.89 | - | 5.54 | - | 4.93 | 6.04 |
| ALTRO | 4.62 | 4.97 | - | 4.67 | - | 5.07 | 6.55 |
| GLUCO | 5.75 | 4.43 | - | 7.56 | - | 3.85 | 6.34 |
| MANO | 5.22 | 4.24 | - | 8.33 | - | 3.79 | 6.51 |
| GULO | 5.14 | 4.62 | - | 5.93 | - | 5.54 | 5.56 |
| IDO | 5.01 | 4.97 | - | 5.63 | - | 5.02 | 6.19 |
| GALACTO | 4.79 | 7.97 | - | 3.69 | - | 6.00 | 6.57 |
| TALO | 3.00 | 6.99 | - | 4.59 | - | 5.71 | 6.66 |

TABLA 5-24

| | ERITRO | TREO | RIBO | ARABINO | XILO | LIXO | ALO | ALTRO | GLUCO | MANO | GULO | IDO | GALACTO | TALO | Res. |
|---------|--------|------|------|---------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|---------|------|------|
| TREO | 1.37 | 1.02 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| RIBO | - | - | 1.31 | 1.17 | 2.11 | 3.26 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ARABINO | - | - | 1.54 | 1.02 | 2.42 | 3.64 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| XILO | - | - | 2.13 | 2.45 | 0.94 | 1.47 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| LIXO | - | - | 2.52 | 2.87 | 1.32 | 1.40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ALO | - | - | - | - | - | - | 0.83 | 1.09 | 2.21 | 2.69 | 1.39 | 1.03 | 2.15 | 0.98 | + |
| ALTRO | - | - | - | - | - | - | 1.59 | 1.71 | 2.59 | 3.18 | 2.19 | 1.62 | 1.78 | 1.21 | - |
| GLUCO | - | - | - | - | - | - | 2.24 | 1.98 | 0.81 | 1.07 | 1.95 | 1.80 | 4.37 | 3.36 | + |
| MANO | - | - | - | - | - | - | 2.64 | 2.36 | 1.21 | 1.27 | 2.22 | 2.41 | 4.88 | 3.78 | - |
| GULO | - | - | - | - | - | - | 1.04 | 1.17 | 0.90 | 1.64 | 1.13 | 0.80 | 3.22 | 2.15 | - |
| IDO | - | - | - | - | - | - | 1.09 | 1.33 | 1.37 | 2.08 | 1.42 | 0.78 | 2.83 | 1.90 | + |
| GALACTO | - | - | - | - | - | - | 3.15 | 3.48 | 4.52 | 5.13 | 3.83 | 3.25 | 0.77 | 1.94 | + |
| TALO | - | - | - | - | - | - | 2.60 | 2.97 | 4.05 | 4.66 | 3.28 | 2.75 | 0.39 | 1.36 | - |

TABLA 5-25 Valores de desviaciones estándar referenes a los datos de la Tabla 23.

| | ERITRO | TREO | RIBO | ARABINO | XILO | LIXO | ALO | ALTRO | GLUCO | MANO | GULO | IDO | GALACTO | TALO | Res. |
|---------|--------|------|------|---------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|---------|------|------|
| TREO | 0.66 | 1.11 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| RIBO | - | 1.48 | 1.82 | 2.04 | 2.79 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| ARABINO | - | 1.52 | 1.45 | 2.12 | 3.03 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| XILO | - | 2.11 | 2.32 | 1.28 | 0.67 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| LIXO | - | 2.56 | 2.69 | 1.69 | 1.50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| ALO | - | - | - | - | - | 0.74 | 1.07 | 1.57 | 1.70 | 1.70 | 1.19 | 0.99 | 1.94 | 1.29 | + |
| ALTRO | - | - | - | - | - | 1.45 | 1.05 | 1.72 | 1.95 | 1.95 | 1.46 | 1.12 | 1.37 | 1.11 | + |
| GLUCO | - | - | - | - | - | 2.29 | 2.55 | 1.30 | 1.31 | 1.31 | 2.04 | 2.16 | 3.73 | 3.47 | + |
| MANO | - | - | - | - | - | 2.71 | 3.08 | 1.84 | 1.74 | 1.74 | 2.52 | 2.68 | 4.23 | 3.91 | + |
| GULO | - | - | - | - | - | 1.11 | 1.36 | 0.93 | 1.15 | 1.15 | 1.01 | 1.08 | 2.70 | 2.38 | - |
| IDO | - | - | - | - | - | 1.07 | 1.00 | 0.85 | 1.20 | 1.20 | 0.66 | 0.65 | 2.20 | 2.02 | + |
| GALACTO | - | - | - | - | - | 2.96 | 2.48 | 3.66 | 3.87 | 3.87 | 3.05 | 2.71 | 1.41 | 1.64 | + |
| TALO | - | - | - | - | - | 2.47 | 2.02 | 3.28 | 3.47 | 3.47 | 2.62 | 2.36 | 1.22 | 1.13 | + |

TABLA 5-26 Valores de desviaciones estándar referentes a los datos de la Tabla 24.

| CONFIGURACION | J _{2,3} | J _{3,4} | J _{3,4} | J _{4,5} | J _{4,5} | J _{5,6} | J _{5,6} |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ERITRO | 4.89 | 3.42 | 4.03 | | | | |
| TREO | 4.71 | 4.41 | 6.61 | | | | |
| RIBO | 2.72 | 7.03 | - | 3.51 | 4.84 | | |
| ARABINO | 4.57 | 8.64 | - | 2.75 | 4.39 | | |
| XILO | 5.20 | 5.32 | - | 5.08 | 5.59 | | |
| LIXO | 5.03 | 2.39 | - | 5.62 | 7.06 | | |
| ALO | 3.17 | 3.87 | - | 5.74 | - | 3.93 | 4.95 |
| ALTRO | 5.49 | 5.41 | - | 4.67 | - | 4.05 | 5.95 |
| GLUCO | 6.71 | 3.31 | - | 8.30 | - | 2.81 | 4.11 |
| MANO | 5.16 | 2.71 | - | 9.24 | - | 2.73 | 4.36 |
| GULO | 5.06 | 3.53 | - | 5.43 | - | 4.72 | 4.74 |
| IDO | 5.62 | 4.52 | - | 4.89 | - | 4.59 | 5.48 |
| GALACTO | 4.27 | 9.33 | - | 1.81 | - | 5.85 | 6.63 |
| TALO | 2.65 | 8.00 | - | 3.08 | - | 5.96 | 6.30 |

TABLA 5-27

| | ERITRO | TREO | RIBO | ARABINO | XILO | LIXO | ALO | ALTRO | GLUCO | MANO | GULO | IDO | GALACTO | TALO | Res. |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|
| TREO | 1.00 | <u>0.75</u> | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| RIBO | - | - | <u>0.60</u> | 1.19 | 1.95 | 3.27 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| ARABINO | - | - | <u>0.81</u> | <u>0.64</u> | 2.14 | 3.62 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| XILO | - | - | 2.67 | 3.12 | <u>1.04</u> | 1.09 | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| LIXO | - | - | 3.13 | 3.58 | 1.50 | <u>1.08</u> | - | - | - | - | - | - | - | - | + |
| ALO | - | - | - | - | - | - | <u>0.67</u> | 1.09 | 2.37 | 2.36 | 1.23 | 1.42 | 2.69 | 1.92 | + |
| ALTRO | - | - | - | - | - | - | <u>1.52</u> | <u>0.87</u> | 2.64 | 2.83 | 1.71 | 1.63 | 2.08 | 1.60 | + |
| GLUCO | - | - | - | - | - | - | 2.15 | 2.34 | <u>0.59</u> | 0.84 | 1.82 | 2.24 | 4.68 | 4.19 | + |
| MANO | - | - | - | - | - | - | 2.45 | 2.89 | <u>0.83</u> | <u>0.64</u> | 2.25 | 2.70 | 5.19 | 4.63 | + |
| GULO | - | - | - | - | - | - | 1.11 | 1.29 | 1.33 | 1.52 | <u>0.66</u> | 1.19 | 3.61 | 3.06 | + |
| IDO | - | - | - | - | - | - | 1.40 | 1.29 | 1.74 | 2.08 | 0.63 | <u>0.50</u> | 3.20 | 2.70 | + |
| GALACTO | - | - | - | - | - | - | 3.35 | 2.86 | 4.76 | 4.98 | 3.42 | 2.98 | <u>1.05</u> | 1.07 | + |
| TALO | - | - | - | - | - | - | 2.83 | 2.50 | 4.37 | 4.53 | 2.94 | 2.56 | 1.26 | <u>0.69</u> | + |

TABLA 5-28 Valores de desviaciones estándar referentes a los datos de la Tabla 27.

| PRUEBA | CONDICIONES | RESULTADO ACIERTOS/PRUEBAS | RMS (Hz) | ACOPLAMIENTO NEGATIVO | OBSERVACIONES |
|--------|---|-------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1 | P_5 invariante | 11/12 | 0.808 | si | confusión entre epímeros |
| 2 | P_7 invariante | 12/12 | 0.798 | si | identificación total |
| 3 | P_5, P_6 invariantes | 7/12 | 1.120 | no | confusión entre epímeros |
| 4 | P_5, P_6, P_7 invariantes | 8/12 | 1.130 | no | confusión entre epímeros |
| 5 | P_2, P_5 invariantes | 11/12 | 0.826 | si | confusión entre epímeros |
| 6 | $\mathcal{E}_{C(sp)} = \mathcal{E}_{C1}$ | 11/12 | 0.829 | si | confusión entre epímeros |
| 7 | $\mathcal{E}_{CN} = \mathcal{E}_{C1}$ | 10/12 | 0.865 | si | confusión entre epímeros |
| 8 | en dos bloques separados: 1. CH-CH 2. CH-CH ₂ | 8/12 | 1.266 | si | confusión entre no epímeros |