

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

CONFIGURACION	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{4,5}	J _{5,6}	J _{5,6}
ERITRO	2.88	4.41	6.03				
TREO	4.01	5.32	7.04				
RIBO	1.69	6.84	-	4.51	6.31		
ARABINO	4.33	8.20	-	3.85	6.48		
XILO	3.77	6.17	-	5.79	5.87		
LIXO	3.49	4.23	-	6.37	6.39		
ALO	2.05	4.02	-	5.54	-	4.93	6.55
ALTRO	3.50	5.15	-	4.67	-	5.07	6.55
GLUCO	4.30	4.61	-	7.56	-	3.85	6.34
MANO	3.55	4.42	-	8.33	-	3.79	6.51
GULO	3.53	4.81	-	5.93	-	5.54	5.56
IDO	3.82	5.17	-	5.63	-	5.02	6.19
GALACTO	4.04	8.32	-	3.69	-	6.00	6.57
TALO	1.66	7.29	-	4.59	-	5.71	6.66

TABLA 5-30

	ERITRO	TREO	RIBO	ARABINO	XILO	LIXO	ALO	ALTRO	GLUCO	MANO	GULO	IDO	GALACTO	TALO	Res.
TREO	1.46	1.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
RIBO	-	-	1.60	1.67	1.79	2.55	-	-	-	-	-	-	-	-	+
ARABINO	-	-	1.67	1.22	1.92	2.84	-	-	-	-	-	-	-	-	+
XILO	-	-	2.92	2.57	1.68	1.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LIXO	-	-	3.08	2.96	2.08	1.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ALO	-	-	-	-	-	-	0.86	0.73	1.17	1.43	0.81	0.63	1.95	1.54	-
ALTRO	-	-	-	-	-	-	1.67	1.01	1.52	1.87	1.36	1.00	1.41	1.50	-
GLUCO	-	-	-	-	-	-	2.75	2.80	1.68	1.85	2.42	2.38	3.87	3.83	-
MANO	-	-	-	-	-	-	3.08	3.27	2.08	2.12	2.80	2.89	4.34	4.25	-
GULO	-	-	-	-	-	-	4.56	1.61	1.08	1.44	1.35	1.34	2.88	2.26	-
IDO	-	-	-	-	-	-	1.68	1.34	1.06	1.53	1.16	1.06	2.40	2.50	-
GALACTO	-	-	-	-	-	-	2.96	2.30	3.43	3.68	2.81	2.58	1.11	1.60	+
TALO	-	-	-	-	-	-	2.38	1.77	3.00	3.24	2.32	2.09	0.94	1.10	-

TABLA 5-31 Valores de desviaciones estándar referentes a los datos de la Tabla 30.

ISOMERO	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6}	J _{6,7}	J _{6,7}	número de conformaciones	rms*
1	3.73	4.96	3.67	6.03	4.60	5.90	65	1.134
2	4.93	5.45	3.28	7.16	4.41	5.92	65	1.281
3	4.18	7.67	3.70	6.84	4.26	5.16	55	1.740
4	4.96	5.06	6.18	3.95	5.51	6.22	55	1.089
5	5.72	5.06	4.21	6.56	4.64	6.10	51	0.880
6	3.79	5.95	5.02	7.48	4.16	5.31	55	1.215
7	4.11	7.71	3.31	7.60	4.84	5.66	42	1.959
8	3.80	6.18	5.45	8.17	3.67	5.80	44	1.483
9	4.08	7.31	4.06	6.36	4.69	5.98	51	1.578
10	2.85	7.19	4.50	6.09	5.37	5.50	56	1.711
11	6.09	3.92	5.59	3.79	4.61	7.10	66	1.213
12	3.45	6.30	4.48	6.27	4.17	6.48	66	1.390
13	4.69	4.38	6.07	3.17	5.43	7.14	45	1.463
14	5.78	1.62	9.12	2.30	6.30	6.68	53	2.501
15	3.95	3.21	6.31	5.71	5.53	6.32	55	1.025
16	4.33	6.39	3.39	7.73	4.90	6.86	55	1.738
experimental								
5	5.33	4.20	5.60	5.76	4.40	5.04		

* Desviaciones estándares obtenidas al comparar los valores experimentales correspondientes al isomero 5 con los valores calculados para todos los isómeros configuracionales (1 - 16).

ISOMERO	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6}	J _{6,7}	J _{6,7}	número de conformaciones	rms*
1	3.47	5.31	3.48	6.33	3.62	5.17	65	1.390
2	5.58	6.12	2.94	7.80	3.47	5.20	65	1.627
3	4.89	8.51	3.76	7.50	3.39	4.26	55	2.114
4	4.94	4.10	7.17	4.06	4.59	5.68	55	0.997
5	5.68	3.98	5.56	6.71	4.14	4.79	51	0.448
6	2.88	6.18	4.19	8.21	3.17	4.53	55	1.802
7	4.52	8.08	3.51	10.19	2.15	4.57	42	2.738
8	3.60	7.06	4.32	9.10	2.70	4.92	44	2.116
9	3.86	8.44	2.67	5.78	3.50	5.63	51	2.232
10	2.54	8.32	3.21	5.48	4.36	4.80	56	2.259
11	6.14	3.90	6.45	3.56	4.14	6.93	66	1.288
12	2.99	7.02	3.87	6.02	3.16	6.33	66	1.812
13	6.14	3.90	6.45	3.56	4.14	6.93	45	1.288
14	5.96	-1.47	10.75	0.06	4.66	6.77	53	3.971
15	3.69	3.16	6.99	4.96	5.11	5.63	55	1.095
16	3.98	7.36	3.31	7.93	4.59	6.58	55	2.007

* Desviaciones estándares obtenidas al comparar los valores experimentales correspondientes al isomero 5 con los valores calculados para todos los isómeros configuracionales (1 - 16).

TABLA 5-33

ISOMERO	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6}	J _{6,7}	J _{6,7}	número de conformaciones
1	3.33	3.70	4.24	6.47	4.96	5.03	153
2	2.81	3.46	4.95	6.82	5.18	5.38	153
3	4.13	1.94	3.43	6.98	4.07	4.92	153
4	3.74	1.00	4.69	7.65	4.02	5.36	153
5	3.34	2.79	1.89	5.72	4.45	5.08	153
6	2.67	4.36	1.89	6.45	4.74	6.02	153
7	3.23	8.34	1.19	7.86	4.65	5.29	153
8	3.04	7.19	1.56	7.66	4.53	5.37	153
9	3.31	4.39	3.99	3.07	4.59	6.14	153
10	3.71	3.89	4.35	3.22	4.72	5.17	153
11	3.97	0.93	6.36	1.00	4.85	5.56	153
12	4.16	1.30	5.79	1.34	4.87	5.48	153
13	4.76	1.44	6.83	2.04	5.05	5.11	153
14	4.33	0.91	7.70	1.51	5.19	5.43	153
15	3.30	2.93	6.97	1.12	4.80	5.81	153
16	2.67	6.09	4.92	1.47	4.86	5.42	153

TABLA 5-34

ISOMERO	ALDOSA
1	D-glicero-D-alo-heptosa
2	D-glicero-D-altro-heptosa
3	D-glicero-D-gluco-heptosa
4	D-glicero-D-mano-heptosa
5	D-glicero-D-gulo-heptosa
6	D-glicero-D-ido-heptosa
7	D-glicero-D-galo-heptosa
8	D-glicero-D-talo-heptosa
9	D-glicero-L-galo-heptosa
10	D-glicero-L-talo-heptosa
11	D-glicero-L-gulo-heptosa
12	D-glicero-L-ido-heptosa
13	D-glicero-L-gluco-heptosa
14	D-glicero-L-mano-heptosa
15	D-glicero-L-alo-heptosa
16	D-glicero-L-altro-heptosa

NOTA. Se especifican las configuraciones de las aldosas correspondientes a los distintos isómeros de los aldononitrilos peracetilados de siete átomos de carbono.

TABLA 5-35

VI. ANALISIS CONFORMACIONAL DE LOS ALDONITRILOS PERACETILADOS.

1. INTRODUCCION.

El análisis conformacional de carbohidratos y sus derivados es un tema muy estudiado por diversos grupos de investigación, de entre los que podemos destacar los de S.J. Angyal, D. Lewis, J.A. Mills y D. Horton. En las primeras épocas de estos estudios^{348,349} se tenía la convicción de que la conformación más estable de un carbohidrato acíclico sería la que tuviera la cadena carbonada principal plana y en zig-zag³¹⁶. No obstante, estudios posteriores demostraron^{318,320,323} que un gran número de alditoles, ésteres de alditoles y otros derivados acíclicos de los azúcares tienen en disolución conformaciones substancialmente diferentes a las supuestas, estando descritas conformaciones análogas para algunos de estos compuestos en estado cristalino³¹⁴.

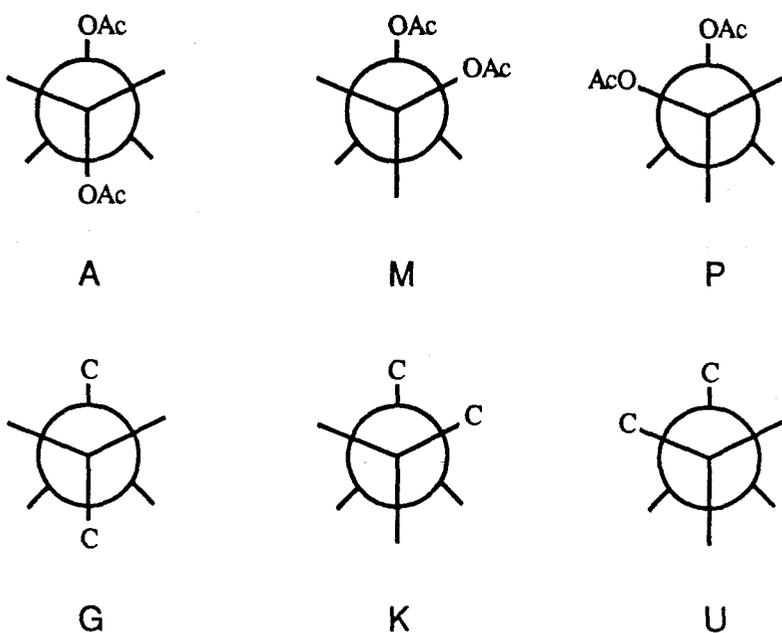
Como consecuencia directa del estudio de Mecánica Molecular descrito en el capítulo anterior estamos en condiciones de llevar a cabo el estudio conformacional de los derivados PAAN. El estudio lo organizaremos en los siguientes apartados: número de conformaciones, con sus poblaciones asociadas; análisis de la naturaleza de las conformaciones prioritarias y estudio comparativo con datos bibliográficos.

Como ya hemos indicado anteriormente (ver capítulo 5), hemos fijado "a priori" la posición de los grupos acetiloxi en una disposición espacial determinada, por lo que no los tenemos en consideración de modo directo en el estudio conformacional detallado. Asimismo hemos excluido de nuestro cálculo todas aquellas conformaciones que implicaban inter-

acciones 1,3 C//C y O//O, como también hemos comentado.

La discusión conformacional se ha limitado, exclusivamente, a los aldononitrilos peracetilados (PAAN), es decir, a derivados de aldosas, sin considerar las cetosas, dada la mayor complicación y dificultad que presentan para su cálculo mediante MM2.

En el presente trabajo, como en todo estudio conformacional, es necesario la utilización de una nomenclatura clara y al mismo tiempo versátil, que pueda de manera simultánea informar sobre la disposición espacial de la molécula, tanto en lo relativo a la cadena principal como en lo concerniente a las relaciones que guarden entre sí los distintos grupos funcionales principales; asimismo debe localizar inequívocamente dichas relaciones a lo largo de la molécula. La nomenclatura descrita por J. A. Mills³¹⁶ para carbohidratos posee todas las características requeridas, por lo que la hemos adoptado. En la figura 6-1 se especifican las diferentes notaciones utilizadas con el significado conformacional que representan. Las disposiciones "anti", "gauche(-)" y "gauche(+)" entre carbonos se simbolizan por G, K y U; y entre grupos principales por A, M y P, respectivamente.



SIMBOLOGIA PROPUESTA POR MILLS.

FIGURA 6-1

2. NUMERO DE CONFORMACIONES Y POBLACIONES ASOCIADAS.

El estudio se ha iniciado con el análisis del número de conformaciones, junto con sus poblaciones asociadas, de los distintos isómeros de los aldonitrilos peracetilados de cuatro átomos de carbono en la cadena principal, C₄; y se ha seguido con los C₅, C₆ y C₇. Para la mayoría de las aldoheptosas no se halla descrita una vía sintética.

El grupo C₄ está formado por dos distintos isómeros configuracionales no enantioméricos: los derivados PAAN de

las aldosas treosa y eritrosa.

La evaluación mediante cálculos de Mecánica Molecular, de las conformaciones plausibles en solución nos muestra la existencia, en ambos casos, de siete confórmeros (Tablas 6-1 y 6-2). En ambos isómeros, la relación entre las poblaciones correspondientes a cada conformación es de tal magnitud que nos hace considerar a todas las conformaciones como significativas, en particular en el derivado de la treosa.

Si observamos los valores registrados para el isómero trea, vemos que la conformación mayoritaria descrita para dicho isómero corresponde a una disposición de la cadena principal 2G3K. Esta conformación presenta una población relativa del orden del 19.7 %, frente al valor de 18.6 % correspondiente a la población de la segunda conformación más abundante, 2K3G. La conformación 2U3U es la que se halla presente en menor proporción, a pesar de corresponder a una población del 7.8 %, proporción importante incluso si la comparamos con el valor de 19.7 % de la conformación mayoritaria. Así pues, en este caso hemos de considerar que las siete conformaciones se hallan presentes en cantidades apreciables y por lo tanto todas ellas representan una parte substancial del producto en disolución. El caso del isómero eritro es ligeramente diferente. De las siete conformaciones presentes, la conformación mayoritaria 2K3G presenta una población relativa del 29 %, unas diez veces superior a la que muestran las dos conformaciones minoritarias 2U3G, 2U3K,

con poblaciones relativas del orden de 3.5 y 2.3 %, respectivamente; por tanto, éstas últimas las podemos considerar rayando en la frontera de las conformaciones significativas.

Para concluir este apartado, obsérvese que, como mínimo, el 70 % de las conformaciones calculadas tienen un peso específico importante.

Continuando con el grupo C₅, en el que se encuentran los isómeros de configuración ribo, arabino, xilo y lixo, se deduce de los cálculos de Mecánica Molecular que los isómeros ribo y arabino presentan 16 conformaciones y los isómeros xilo y lixo 17 (Tablas 6-3, 6-4, 6-5 y 6-6).

De las 16 conformaciones descritas para el isómero ribo, cuatro de ellas comprenden el 74 % de la población, con el 27.3 % de la población en la conformación mayoritaria 2K3G4U y un 23.1 % en la conformación 2K3G4G. La quinta conformación en orden de importancia por su población asociada es la 2K3K4U con sólo un 4.5 % de la población total, lo que pone de manifiesto la gran importancia de las cuatro conformaciones anteriores frente a las restantes posibles hasta el total de 16.

De igual manera, se observa que el 75 % de la población del isómero arabino se halla descrito por cuatro únicas conformaciones: 2G3G4G, 2U3G4U, 2G3G4U y 2U3G4G con poblaciones relativas del 20.7, 19.9, 18.9 y 15.2 % respectivamente. A la quinta conformación ya le corresponde sólo un 4.8 % de la población total.

Ambos isómeros, arabino y ribo, presentan relación configuracional con el isómero eritro, relación que también es sintética pues pueden derivar de éste por los métodos clásicos de elongación de cadena de azúcares, como el de Fischer-Kilian. Los isómeros xilo y lixo, relacionados con el isómero treo, presentan una mayor entropía de mezcla (o configuracional) que sus homólogos ribo y arabino, factor que puede ya intuirse como resultado del análisis poblacional eritro-treo y que queda gráficamente puesto de manifiesto en las figuras 6-2 y 6-3. Este mayor factor de entropía de mezcla (o configuracional) es importante en particular en el isómero xilo, en el cual el 73 % de la población se halla definido por ocho distintas conformaciones, frente a las cuatro que encontramos en los isómeros arabino y ribo. Respecto al compuesto lixo, el 74 % de la población está distribuida en cinco conformaciones, siendo más homogénea la distribución de la población a lo largo de estas cinco conformaciones que en sus homólogos ribo/arabino (Figura 6-3).

No obstante, aparte de la distinta pauta de comportamiento que comienza a apuntarse entre los dos grupos de compuestos "genéticamente" relacionados con los isómeros treo y eritro, todos los derivados C₅ presentan una similitud. Mientras que las siete conformaciones de los C₄ son en su totalidad o casi en su totalidad significativas, para el grupo de compuestos C₅, con un total de 16 ó 17 conformaciones posibles, sólo 7 ú 8 son relevantes; en otras pala-

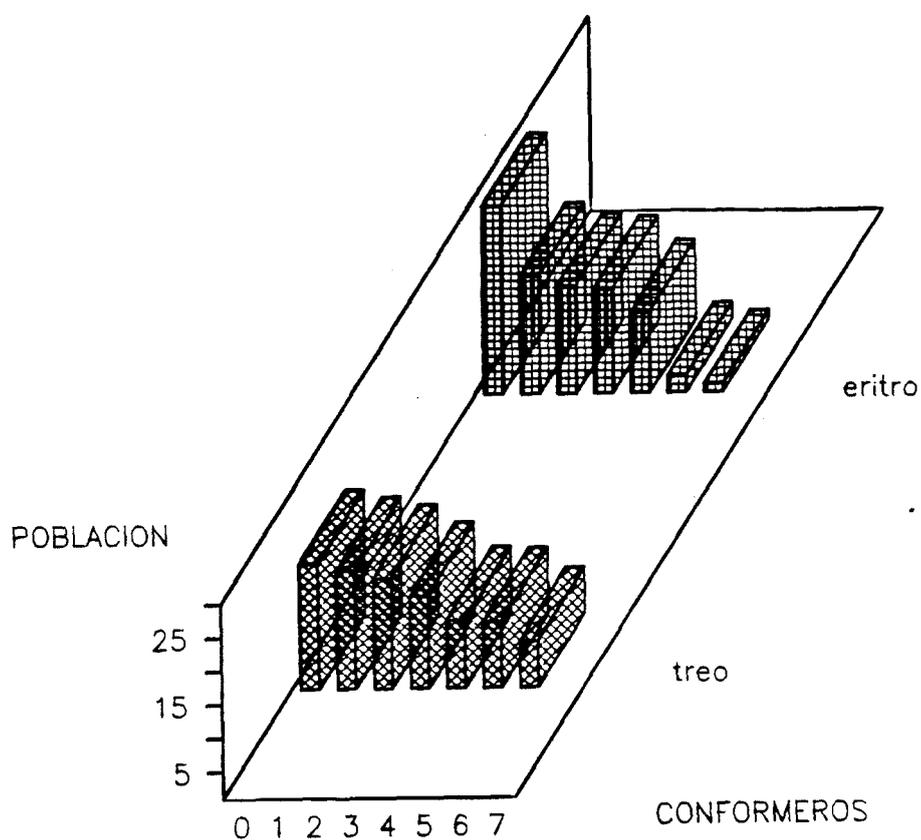


FIGURA 6-2

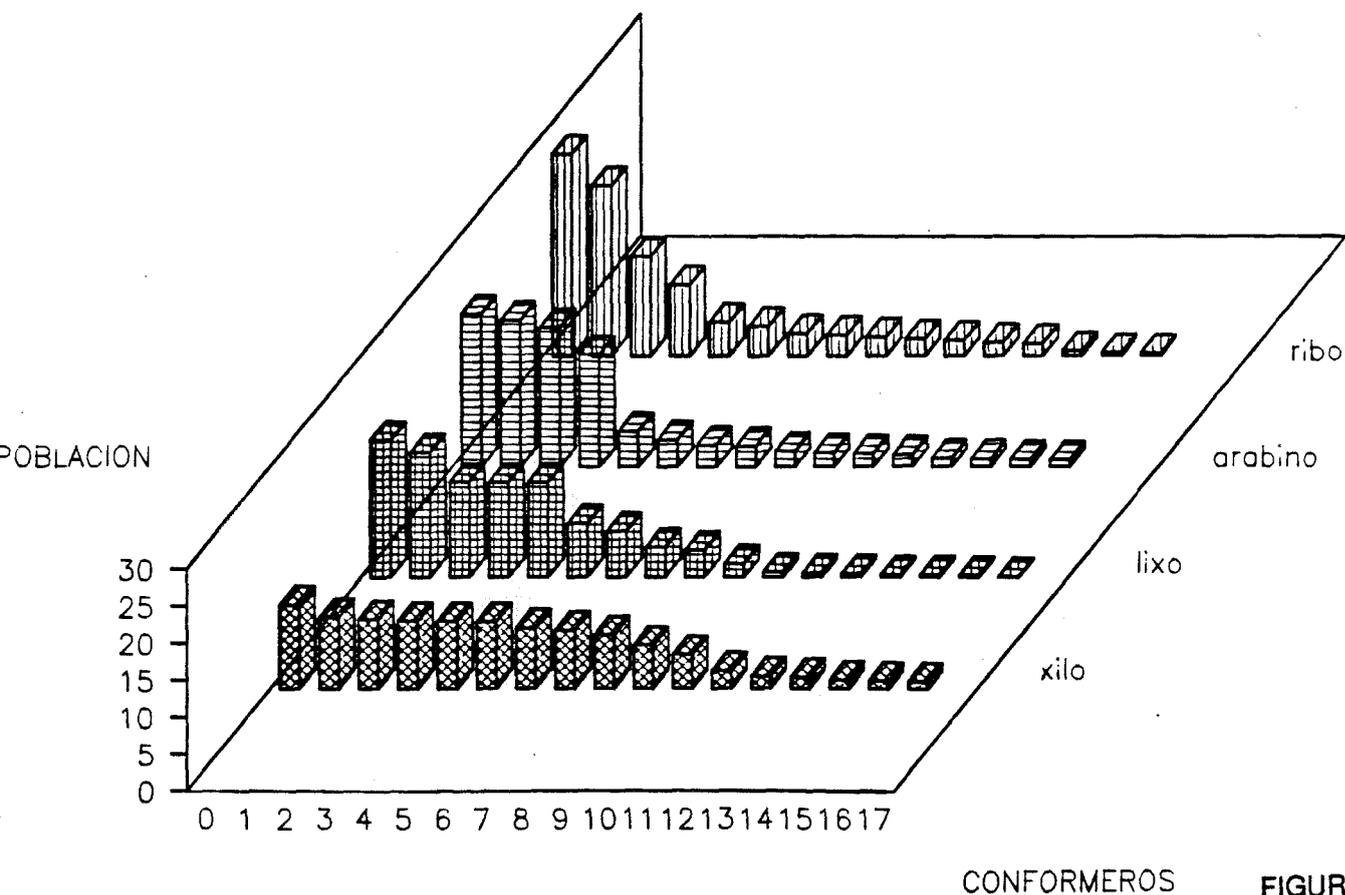


FIGURA 6-3

bras, aproximadamente el 50 % de las conformaciones son poblacionalmente significativas, frente al mínimo del 70 % calculado para los C₄.

El siguiente paso comprende a las moléculas C₆; el análisis de las tablas 6-7 / 6-14 y de las gráficas correspondientes nos muestra que sobre un total mínimo de 26 conformaciones, para el isómero mano y máximo de 33, para los isómeros gulo e ido, únicamente a 6 ú 8 de estas conformaciones les corresponde una población relativamente importante. Aproximadamente sólo un 20 % del total de conformaciones posibles se hallan en proporción digna de consideración. siendo esto general para todas las configuraciones posibles de los C₆ (Figura 6-4).

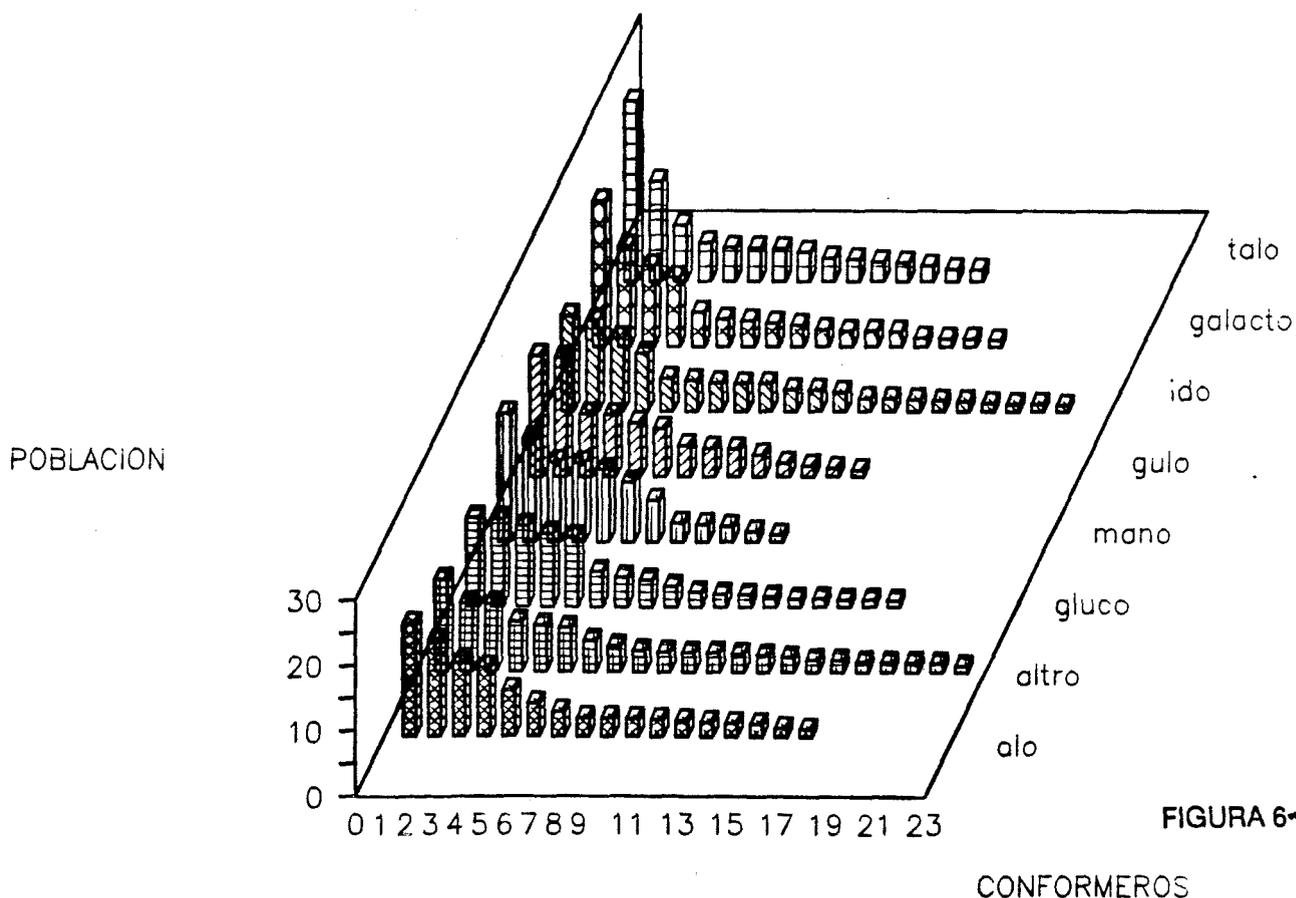


FIGURA 6-4

CONFORMEROS

En cuanto a los isómeros C₇, grupo formado por 16 diasterómeros, muestran, según las estimaciones aproximativas de Mecánica Molecular, un número de conformaciones que oscilan entre un mínimo de 42 confórmeros (como es el caso estimado para el D-glicero-D-galacto aldononitrilo) y un máximo de 66 confórmeros (estimaciones realizadas para los aldononitrilos D-glicero-L-ido y D-glicero-L-gulo, epímeros entre sí). De todas estas conformaciones plausibles, siempre según la aproximación MM2, en la mayoría de los casos bastan unas 5 ó 6 para englobar un 60 % de la población, quedando el resto de la población repartida entre los restantes confórmeros (entre 36 y 60) con poblaciones menores, que en la mayoría de los casos no llegan ni al 1 %. En la tabla 6-15 se muestra el número de conformaciones optimizadas y calculadas por MM2 para cada uno de los aldononitrilos correspondientes al grupo C₇.

En conclusión, podemos considerar que a medida que aumentan la longitud de la cadena carbonada las moléculas van adquiriendo una progresiva rigidez que podemos interpretar causada por la aparición progresiva de interacciones desestabilizantes que confinan cada vez más la disposición espacial de la molécula, limitando el número de conformaciones significativas a pesar del crecimiento del número teórico de grados de libertad.

3. ANÁLISIS DE LAS CONFORMACIONES PRIORITARIAS.

El segundo aspecto a considerar es el análisis del

tipo de conformaciones prioritarias que presenta cada compuesto, es decir, el estudio de la disposición en el espacio del fragmento carbonado y de las relaciones que guardan entre sí los sustituyentes oxigenados, en dichas conformaciones.

La figura 6-5 presenta la clásica tabla de relación genética o configuracional entre las aldosas y en la tabla 6-16 se resumen, en una disposición paralela, las conformaciones prioritarias de los distintos diasterómeros. Conviene tener presente el "corrimiento numérico" que tiene lugar al pasar de una serie a otra: el carbono 2 de la serie C₄ pasa a carbono 3 en la serie C₅, 4 en C₆, 5 en C₇, etc.

Sin entrar en la completa discusión de la tabla 6-16, vamos a intentar ejemplarizar la relación existente entre las conformaciones más representativas de los compuestos con relación configuracional.

Como ejemplo tomemos la vía de los compuestos derivados del compuesto eritro, cuyas conformaciones prioritarias son: 2K3G, 2G3U, 2K3U, 2K3K y 2G3G. Puede observarse que el fragmento coincidente del compuesto ribo adopta las disposiciones 3G4U, 3G4G, 3K4K y 3K4G, y el del compuesto arabino las 3G4G y 3G4U, todas ellas halladas anteriormente para el compuesto eritro.

El nuevo centro quiral creado, correspondiente al carbono número 2 del esqueleto carbonado en C₅, adopta mayoritariamente una disposición determinada frente a las distintas opciones existentes. Así en el compuesto ribo,

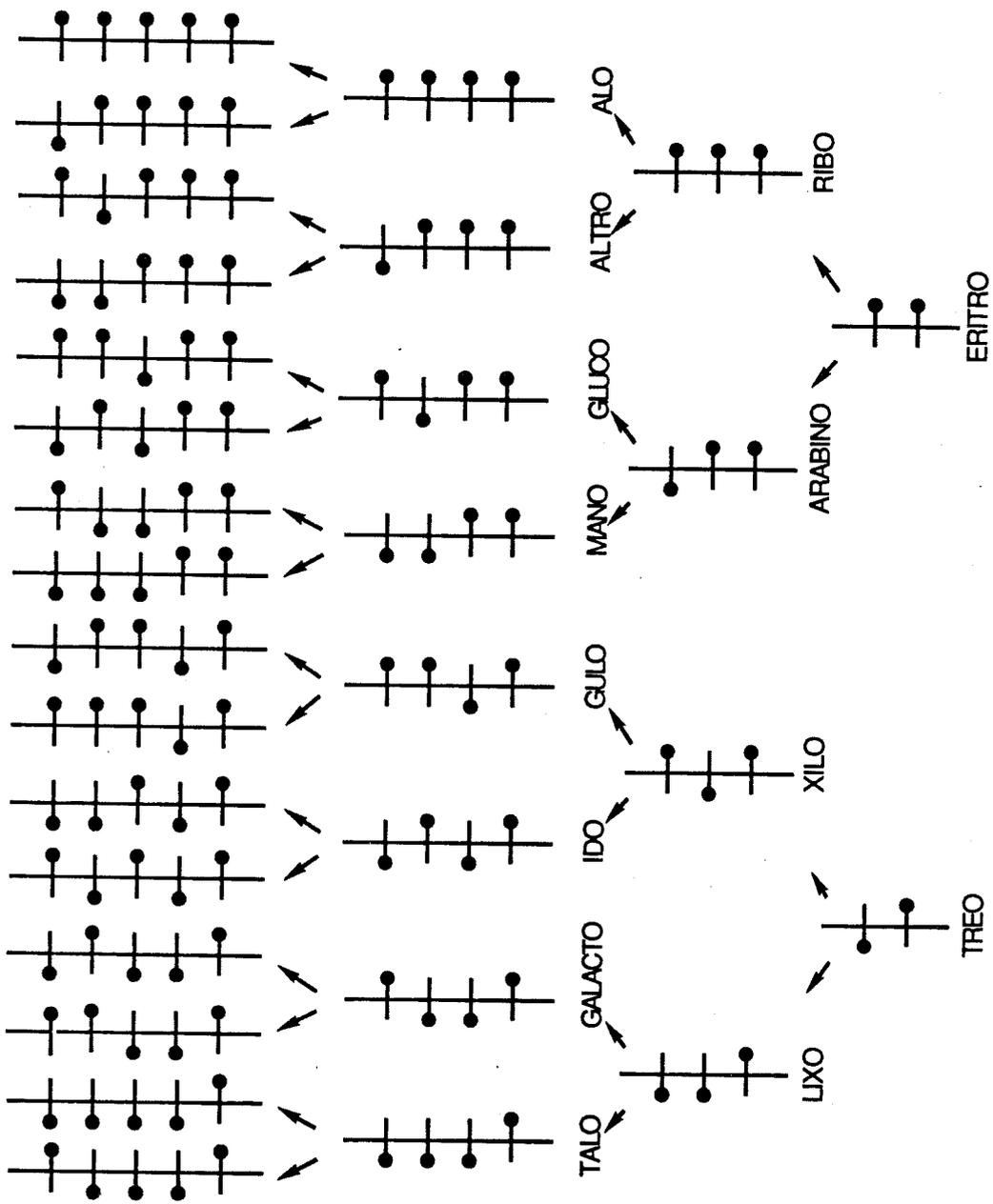


FIGURA 6-5

todas las conformaciones prioritarias definen un ángulo diedro 2K, mientras que aquellas correspondientes al compuesto arabino son 2G, ó 2U. En la tabla 6-16 se muestran las cuatro conformaciones principales de ambos isómeros.

Siguiendo el estudio "ascendente", el compuesto ribo es el precursor de los isómeros C₆ alo y altro y el arabino origina los isómeros C₆ gluco y mano. Cabe destacar, que las disposiciones conformacionales encontradas para el compuesto ribo se hallan incluidas en las conformaciones prioritarias deducidas para los isómeros alo y altro y las del arabino, en las de los compuestos gluco y mano.

Ratificamos, como se desprende de la observación de la tabla 6-16, el comentario realizado referente al nuevo centro quiral creado al pasar de la familia C₅ a la familia C₆. En los isómeros alo y altro, el nuevo centro quiral adquiere la disposición 2K en todas las conformaciones prioritarias. Para los compuestos gluco y mano existen dos distintas opciones para el nuevo centro asimétrico. Todo ello, perfila la definición de una conformación prioritaria del nuevo ángulo diedro en cada uno de los compuestos.

En los compuestos C₇, vemos que a rasgos generales es aplicable lo comentado anteriormente, pero con excepciones, como pueden ser los casos de los aldononitrilos correspondientes a las aldosas D-glicero-D-glucosa y D-glicero-D-manosa, relacionados con la configuración altro (C₆) (Tabla 6-16). En conjunto, encontramos que se van perfilando unas conformaciones principales más estables para

cada compuesto, es decir unas secuencias determinadas favorecidas en función de la configuración del compuesto y que siempre son elegidas dentro del conjunto de conformaciones más estables del compuesto "precursor".

Cabe destacar, aunque ya ha sido puesto de manifiesto por distintos autores, la no preferencia por la disposición completamente "anti" de la cadena hidrocarbonada; como confirmación, ciñéndonos al grupo de los isómeros de cinco átomos, se muestra en la tabla 6-17 las estimaciones del porcentaje de disposición "anti" y "gauche" para cada ángulo diedro de cada uno de los compuestos.

En cuanto al último ángulo diedro considerado en todos y cada uno de los compuestos a estudio, es decir, el definido por el fragmento terminal $RR'CH - CH_2R''$, los cálculos de Mecánica Molecular muestran para cada isómero disposiciones sólo hasta cierto punto preferentes y es difícil extraer de dichos datos una posible pauta de comportamiento.

Obviamente, las conformaciones de la cadena carbonada definen a su vez las relaciones conformacionales entre los sustituyentes oxigenados (relaciones "anti" o "gauche" entre ellos). En las tablas 6-1 / 6-15 se muestran dichas relaciones para las conformaciones prioritarias de todos los PAAN derivados pertenecientes a los grupos C₄, C₅, C₆ y C₇.

En una primera observación de los datos resumidos en las tablas, resalta que la tendencia de los grupos acetoxi a disponerse en una orientación "gauche" entre sí es mayor que a disponerse en una orientación "anti". En este

momento no entraremos, sin embargo, a discutir las posibles causas de este comportamiento.

4. COMPARACION CON DATOS BIBLIOGRAFICOS.

Una vez determinado el número, tipo de conformaciones y población asociada, presentes para cada uno de los compuestos en solución, pasamos a comparar los resultados conformacionales obtenidos mediante la aproximación de Mecánica Molecular y las observaciones realizadas por otros autores sobre grupos de compuestos análogos.

Nuestro estudio teórico (MM2) lo hemos realizado en un tipo de derivados (PAAN) sobre cuyo comportamiento conformacional apenas se dispone de datos bibliográficos.^{214,215} La gran mayoría de los estudios conformacionales se han realizado preferentemente sobre alditoles y alditoles peracetilados, éstos últimos más próximos por su propia naturaleza a los derivados PAAN.

Los puntos o temas que vamos a intentar abordar desde una visión comparativa son:

I. Relación conformacional alditoles / alditoles peracetilados.

II. Relación conformacional entre miembros de las distintas familias C₄, C₅, C₆, C₇...

III. Relación entre las conformaciones descritas en la literatura para diferentes compuestos azúcares con las obtenidas por nosotros mediante la aproximación MM2 para los aldononitrilos peracetilados.

I. Relación conformacional alditoles / alditoles peracetilados.

La existencia de esta relación justifica indirectamente el empleo de los alditoles en el estudio comparativo, con los resultados obtenidos en el análisis conformacional de los derivados PAAN por MM2. El primer punto es la determinación a partir de las fuentes bibliográficas de la existencia de una relación conformacional directa entre los alditoles libres y sus peracetil derivados. Los datos experimentales apuntan en esta dirección, ya que, en efecto hay una gran similitud entre las constantes de acoplamiento protón-protón, hecho experimental ligado directa, pero no unívocamente, a las características conformacionales de las moléculas. Como ejemplos podemos citar³⁵⁰ los casos del arabinitol, xilitol y glucitol (Tabla 6-18).

Desde un punto de vista interpretativo, es evidente que a priori podemos suponer la posibilidad de existencia de interacciones estabilizantes por puente de hidrógeno intramolecular en los alditoles cuando éstos mantengan una relación "gauche"; esta posibilidad no existe en los peracetil derivados correspondientes.

Otro fenómeno a considerar al intentar evaluar teóricamente las conformaciones más favorables es el denominado "efecto gauche". Todavía hoy en día la naturaleza de dicho efecto no se halla perfectamente definida.^{331,351-355} Diversos autores apuntan a distintas razones: atracción dipolar, posibilidad de efectos de hiperconjugación y en

general, interacciones atractivas relacionadas con el aspecto de la elevada electronegatividad como causa de la preferencia en la disposición "gauche" que se encuentra entre grupos vecinales electroatrayentes, entre los que hemos de incluir los grupos ésteres, sujetos de nuestro estudio.

Así pues, aunque por razones diferentes (enlace por puente de hidrógeno y "efecto gauche") parece que, puede haber una cierta coincidencia entre las conformaciones más estables de los polioles y de sus ésteres correspondientes, ya que ambos efectos estabilizan el mismo tipo de conformaciones aunque las energías implicadas en dichas interacciones sean cuantitativamente diferentes; esto último puede ocasionar en el cómputo total energético resultados distintos. No hay que olvidar, no obstante, la influencia de factores tan importantes como son la polaridad del disolvente y la naturaleza (tamaño) del fragmento alquilo del grupo éster, así como de los restos alquílicos de la molécula³³¹ (Figura 6-6).

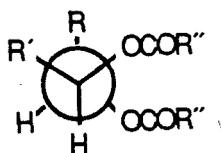


FIGURA 6-6

Las afirmaciones halladas en la bibliografía son hasta cierto punto contradictorias. Angyal y Mills³⁵⁰ afirman que las conformaciones que presentan los acetatos de los

alditales en disoluciones en cloroformo o benceno son esencialmente iguales a las que presentan los correspondientes alditales libres en solución acuosa, pero, posteriormente, Angyal y Le Fur³¹⁷, a raíz del estudio de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de heptitales en solución acuosa y de sus acetatos en solución clorofórmica comentan la no evidencia o necesidad de que tanto alditales como sus acetatos posean iguales conformaciones en solución, aduciendo la diferencia energética existente entre las interacciones 1,3 que se dan en los dos tipos de compuestos. Por ejemplo, basándose en los desplazamientos químicos de las señales observadas en el espectro de ^{13}C RMN del glucitol, afirman que el glucitol ha de encontrarse preponderantemente en una conformación tipo "gauche", K, a lo largo del enlace $\text{C}_2\text{-C}_3$, mientras que su correspondiente hexaacetato, también a partir de datos de desplazamiento químico de ^{13}C , debe existir en proporción considerable ($\approx 30\%$) en la conformación "gauche" U, para el ángulo $\text{C}_3\text{-C}_4$ y K para el ángulo $\text{C}_4\text{-C}_5$. Ejemplos en un sentido u otro salpican toda la literatura sobre el tema^{314,323}.

II. Relación conformacional entre miembros de las distintas familias.

Como punto siguiente, pasamos a cuestionarnos si en la literatura sobre los compuestos descritos se hace referencia a la existencia de una relación conformacional entre diferentes familias, C_4 , C_5 , C_6 ... y si por lo tanto se puede establecer pautas para familias de orden superior.

De nuevo, encontramos afirmaciones contradictorias; así, Angyal y Le Fur³¹⁷ afirman que en la mayoría de los casos existe una buena concordancia entre los desplazamientos químicos de ^{13}C de los acetatos de heptitales y los de los acetatos de hexitales homomorfos. El concepto de homomorfología había sido aplicado anteriormente por Defaye y Horton³²² al estudio de acetales dimetílicos y ditioacetales dietílicos de aldohexosas, donde establecían correlaciones conformacionales entre los compuestos C_6 y los compuestos C_5 relacionados configuracionalmente con los anteriores. Sin embargo, el mismo Angyal³¹⁴ muestra algún ejemplo concreto, como el del heptaacetato del D-glicero-D- gluco-heptitol, en el que no se mantiene dicha relación con los acetatos de los hexitales homólogos.

En conjunto, el comportamiento mayoritario descrito es la existencia de una relación conformacional entre los compuestos C_7 y sus homomorfos C_6 .

III. Relación entre las conformaciones descritas mediante la aproximación MM2 y los datos de la literatura mediante otras aproximaciones.

A partir del cálculo empírico de Mecánica Molecular MM2, imponiendo las restricciones conformacionales que hemos citado al origen de este capítulo, hemos estimado mediante cálculo las conformaciones que se hallan presentes en disolución, con sus poblaciones asociadas, para los compuestos aldónitrilos peracetilados. De todas las conformaciones existentes hemos determinado las prioritarias para cada

compuesto. Las conformaciones descritas en la bibliografía para compuestos azúcares, esencialmente alditoles y alditoles peracetilados, son estimadas a partir de sus espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C o por uso de estereomodelos. En el presente apartado veremos si dichas conformaciones se hallan incluidas en las conformaciones prioritarias definidas para los PAAN derivados a partir de los estudios de Mecánica Molecular, haciendo mención aparte del fragmento terminal de la cadena hidrocarbonada.

Respecto a la existencia de unas conformaciones prioritarias en el fragmento terminal, en trabajos sobre polioles acíclicos³²⁹ basados en el estudio de su comportamiento frente a la reacción de complejación con boratos, los resultados obtenidos se explican en función de la mayor restricción en el movimiento de rotación que experimentan los ángulos C - C centrales comparada con la rotación relativamente no impedida en las posiciones terminales, lo que concuerda con la relativa indefinición encontrada para estos ángulos diedros mediante la aproximación MM2.

Varios estudios conformacionales han intentado relacionar la configuración del fragmento terminal con su conformación. Así el estudio de Lee y Scanlon³¹⁵, a partir de espectros de PRM, sobre diversos derivados de azúcares, en los cuales los alcoholes se hallan en forma de acetatos, pone de manifiesto unas preferencias conformacionales según que la configuración de fragmento terminal de la cadena sea

de tipo eritro o treo, aduciendo el "efecto gauche"³³¹ como posible justificación de esta preferencia conformacional.

Según dicho estudio y como se muestra en la tabla 6-19, la configuración tipo eritro se presenta principalmente en las conformaciones G P y U M, mientras que la configuración de tipo treo toma las conformaciones G P y K A, en las que, según simbología de Mills, la primera letra especifica la relación a lo largo del último enlace C - C entre la cadena carbonada y el grupo acetato terminal y la segunda hace referencia a la relación que guardan entre sí los dos grupos acetatos finales (Figura 6-7).

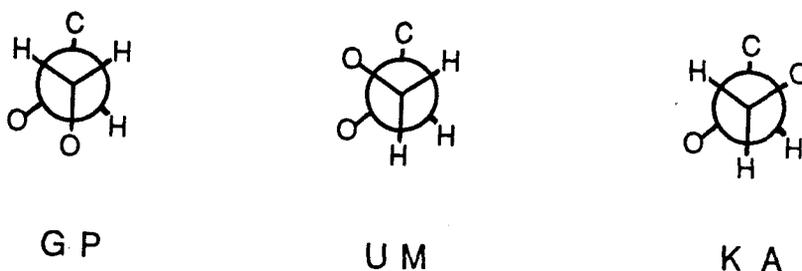


FIGURA 6-7

En la tabla 6-19 adjuntamos los valores calculados por MM2 para el grupo C₄ y C₅ de los aldononitrilos peracetilados; se observa que, en términos generales, las disposiciones mayoritarias coinciden con las del artículo de Lee y Scanlon³¹⁵.

En la tabla 6-19 mostramos también los resultados estimados para alditoles de cuatro y cinco átomos de carbo-

no³²⁸ que exhiben una relación análoga. Los de seis átomos de carbono, alitol, glucitol, manitol y galactitol, muestran la misma tendencia según los trabajos publicados por Hawkes y Lewis,³²⁸ quedando, sin embargo, modificadas dichas proporciones para el altritol (G P 63 : U M 15 : K A 22) e iditol (G P 57 : U M 27 : K A 15).

Para los aldononitrilos peracetilados de orden superior, C₆ y C₇, los cálculos por MM2 siguen asimismo, en general, las pautas comentadas. No obstante los compuestos con configuración terminal tipo treo muestran menos selectividad en este comportamiento, es decir poseen una población repartida más homogéneamente entre las tres distintas conformaciones posibles.

El estudio comparativo lo hemos realizado centrándonos fundamentalmente sobre los compuestos C₇, pues son los que presentan mayor selectividad conformacional por contabilizar mayor número de interacciones desestabilizantes.

Mills³¹⁶ propone una correlación entre la conformación más estable esperada y la existencia de segmentos tipo ribo, xilo... en la configuración del compuesto. Las premisas sobre las que se basa Mills para realizar dichas asignaciones conformacionales son: 1) Las interacciones 1,3 que implican átomos de C y O son más determinantes o importantes que las interacciones 1,2. 2) Las interacciones 1,3 C//C y C//O son más desfavorables que las interacciones 1,3 O//O. (la notación "//" implica interacciones paralelas 1,3 entre los átomos especificados).

La propuesta de Mills para heptitales, que ha servido como punto de partida y de comparación para otros autores^{314,317,327} se muestra en la tabla 6-20 junto con las conformaciones principales halladas por Mecánica Molecular para los aldononitrilos peracetilados de igual configuración.

Según lo expuesto en la tabla 6-20 las conformaciones con mayor población asociada, calculadas por MM2 para los PAAN derivados y las propuestas por Mills para los alditales respectivos son coincidentes para las configuraciones (1) - (5), en las que no existen interacciones 1,3 entre oxígenos. Para el alditol (6) Mills postula una conformación que se recoge dentro de las principales (en cuanto población asignada) por cálculos de MM2, pero que no es la mayoritaria. En los restantes esqueletos (7) - (10), Mills postula conformaciones prioritarias no coincidentes³¹⁶ con los resultados por MM2. Las conformaciones postuladas para los compuestos (7), (8) y (9) poseen interacciones 1,3 O//O.

Posteriormente, Angyal³¹⁴ reconsidera las conformaciones de los heptitales y de sus acetatos correspondientes, propuestas por Mills, partiendo de la base de que las interacciones C//C y O//O son más desestabilizantes que las C//O. Las conformaciones que Angyal estudia de nuevo, corresponden a los heptitales (7) y (10) cuyas conformaciones propuestas por Mills no se recogían en los resultados de Mecánica Molecular. Para el heptitol (7) y para su peracetato correspondiente propone la conformación 2G3K4G5G, y

para el heptitol (10) y su peracetato, la conformación 2G3U4U5G, que coincide con la segunda conformación deducida mediante MM2.

En resumen, los estudios empíricos de Mecánica Molecular recogen entre las conformaciones prioritarias para los derivados PAAN varias de las conformaciones propuestas en análisis conformacionales de alditoles anteriores, divergiendo no obstante en las propuestas conformacionales para ciertas configuraciones (configuraciones 7, 8 y 9).

Comparemos ahora nuestros resultados con las conformaciones propuestas en la literatura para algunos aldono-nitrilos peracetilados de cinco y seis átomos de carbono^{214,215}.

Una primera aproximación, realizada por Binkley y colaboradores²¹⁴ a partir de datos experimentales de RMN-¹H en DMSO de tetraacetatos de D-pentononitrilos y teniendo en cuenta la ecuación de Karplus³⁵⁶, postula las conformaciones: ribo, 2K3G; arabino, 2G3G; xilo, 2G3U y lixo, 2U3K; de las cuales coinciden con las conformaciones prioritarias calculadas por MM2 las propuestas para los compuestos de configuración ribo y arabino, siendo la propuesta para la configuración xilo una de las mayoritarias según nuestros cálculos por MM2.

Otro trabajo posterior²¹⁵ realizado sobre el mismo tipo de compuestos, específicamente sobre aquellos de configuración arabino, mano, gluco y galacto para los que deter-

minan las correspondientes $^3J_{HH}$ en piridina, asignan como conformaciones preferentes 2G3G4G, 2K3G4G y 2G3G4G para los compuestos mano, gluco y galacto respectivamente, y 2G3G para el compuesto arabino. Esta última conformación coincide con la obtenida por MM2 y también propuesta por Binkley y Lee y Scanlon³¹⁵. Asimismo, Lee y Scanlon proponen para el O-tetracetil-ribonitrilo la configuración 2K3G, al igual que las estimaciones por MM2. Los resultados por MM2 ratifican las conformaciones estimadas por Sweeting para las configuraciones mano y galacto, divergiendo escasamente para la configuración gluco, la cual según MM2 prioritariamente será 2U3G4G.

5. CONCLUSION.

1. A medida que aumenta el número de carbonos de la cadena hidrocarbonada, disminuye el número relativo de conformaciones con población significativa, a pesar de aumentar el número posible de conformaciones. Mientras que en los PAAN derivados de los azúcares de cuatro átomos de carbono el 70 % de las conformaciones poseen poblaciones significativas, tal proporción relativa disminuye al pasar a los PAAN derivados de los azúcares de cinco átomos al 50 %, de seis al 20%, y en los derivados de aldoheptosas se reduce al 10 %.

2. Al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena del azúcar del cual deriva un determinado PAAN,

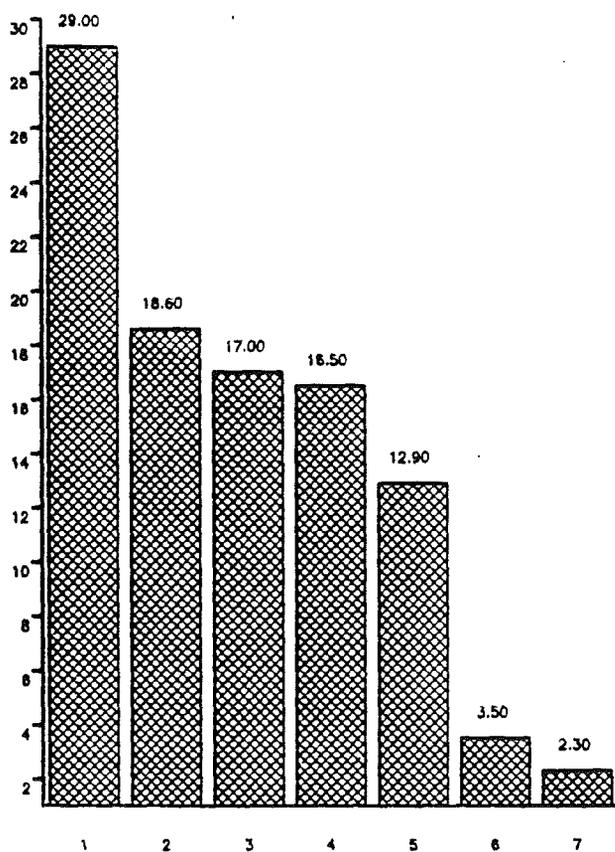
las conformaciones prioritarias de éste, se mantienen como tales en las nuevas moléculas que se pueden considerar derivadas de la primera.

3. En general las conformaciones prioritarias no son aquellas en que la cadena principal adopta una disposición todo "anti", sino que la predominancia viene regida por la ausencia de interacciones 1,3 entre átomos de carbono o de oxígeno y por la disposición "gauche" de los grupos acetoxi.

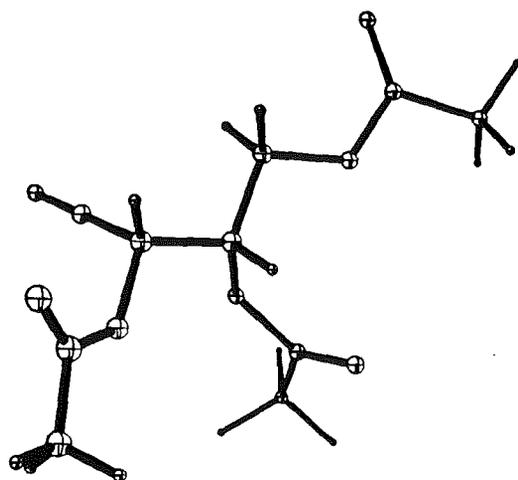
4. Las conformaciones prioritarias halladas para los aldononitrilos peracetilados se corresponden, en general, con aquellas deducidas a partir de datos de RMN y publicadas en la literatura para alditoles peracetilados de igual configuración.

6. TABLAS.

POBLACION



Geometria prioritaria



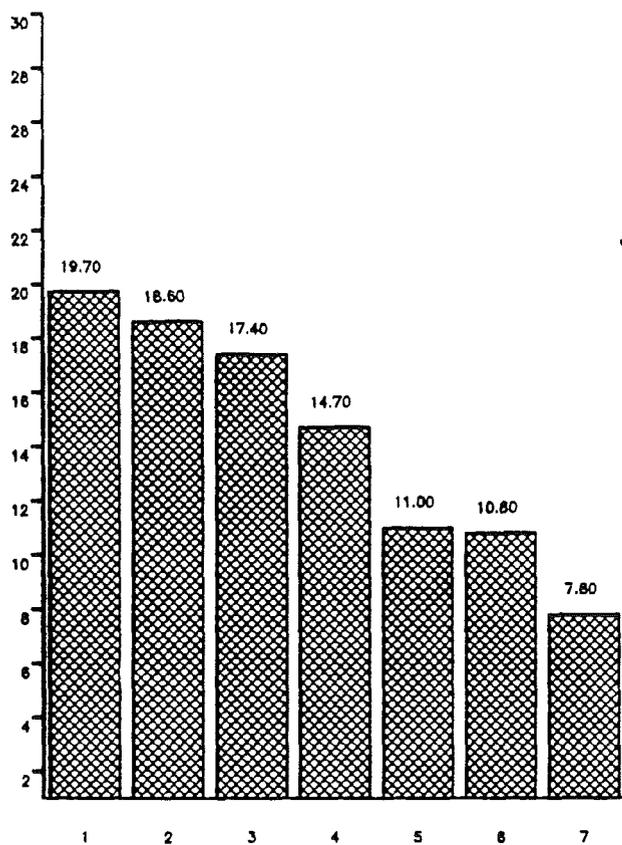
CONFORMEROS

PAAN ERITROSA

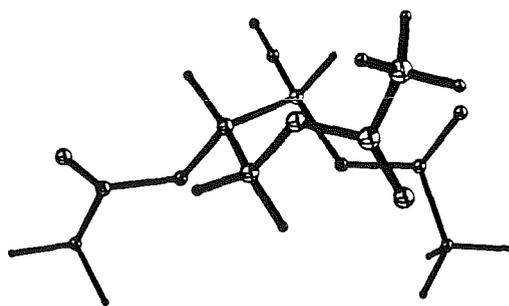
CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3G	M P
2	2G3U	A M
3	2K3U	M M
4	2K3K	M A
5	2G3G	A P
6	2U3G	P P
7	2U3K	P A

TABLA 6-1

POBLACION



Geometria prioritaria



CONFORMEROS

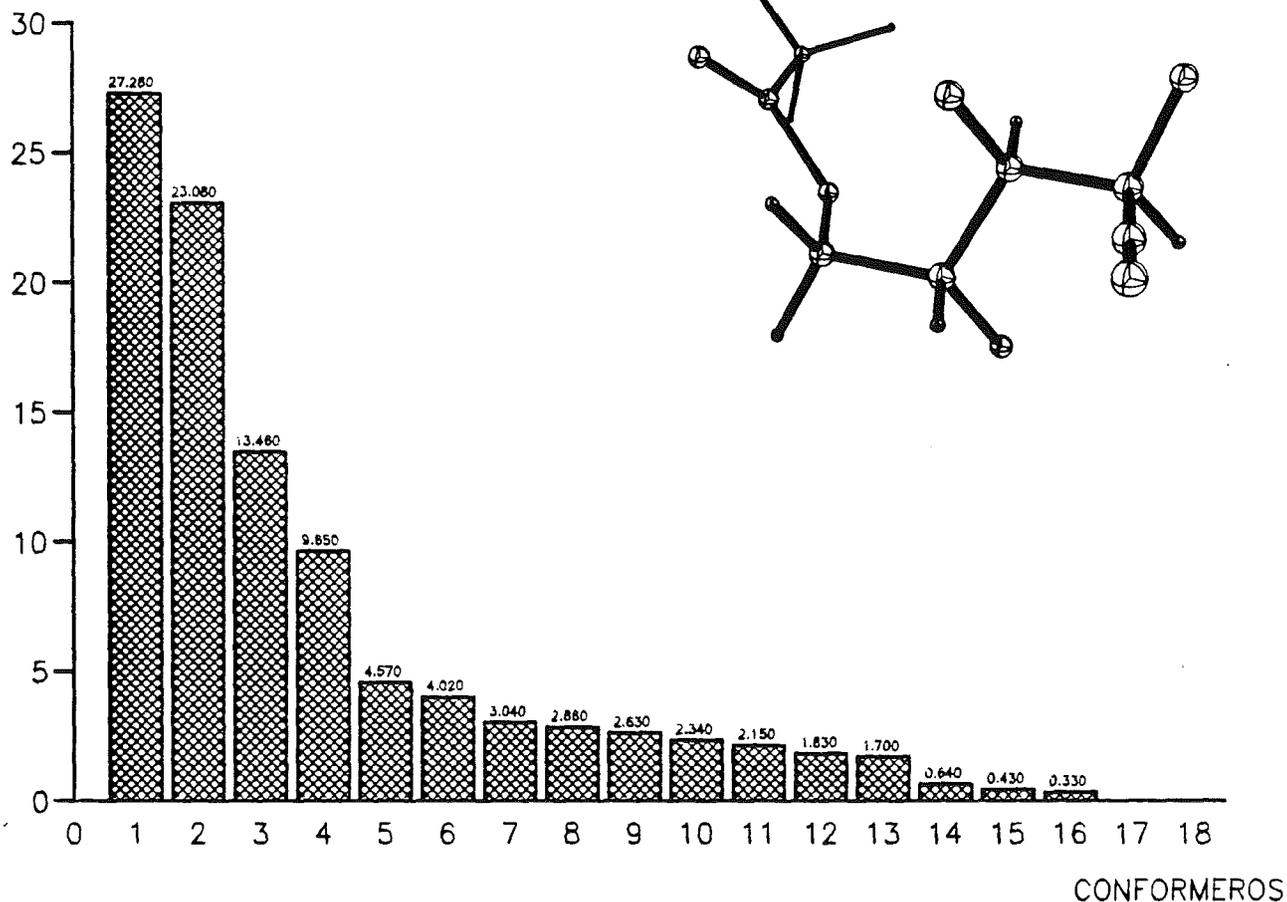
PAAN TREOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2G3K	P A
2	2K3G	A P
3	2U3G	M P
4	2G3G	P P
5	2K3U	A M
6	2U3K	M A
7	2U3U	M M

TABLA 6-2

Geometria prioritaria

POBLACION

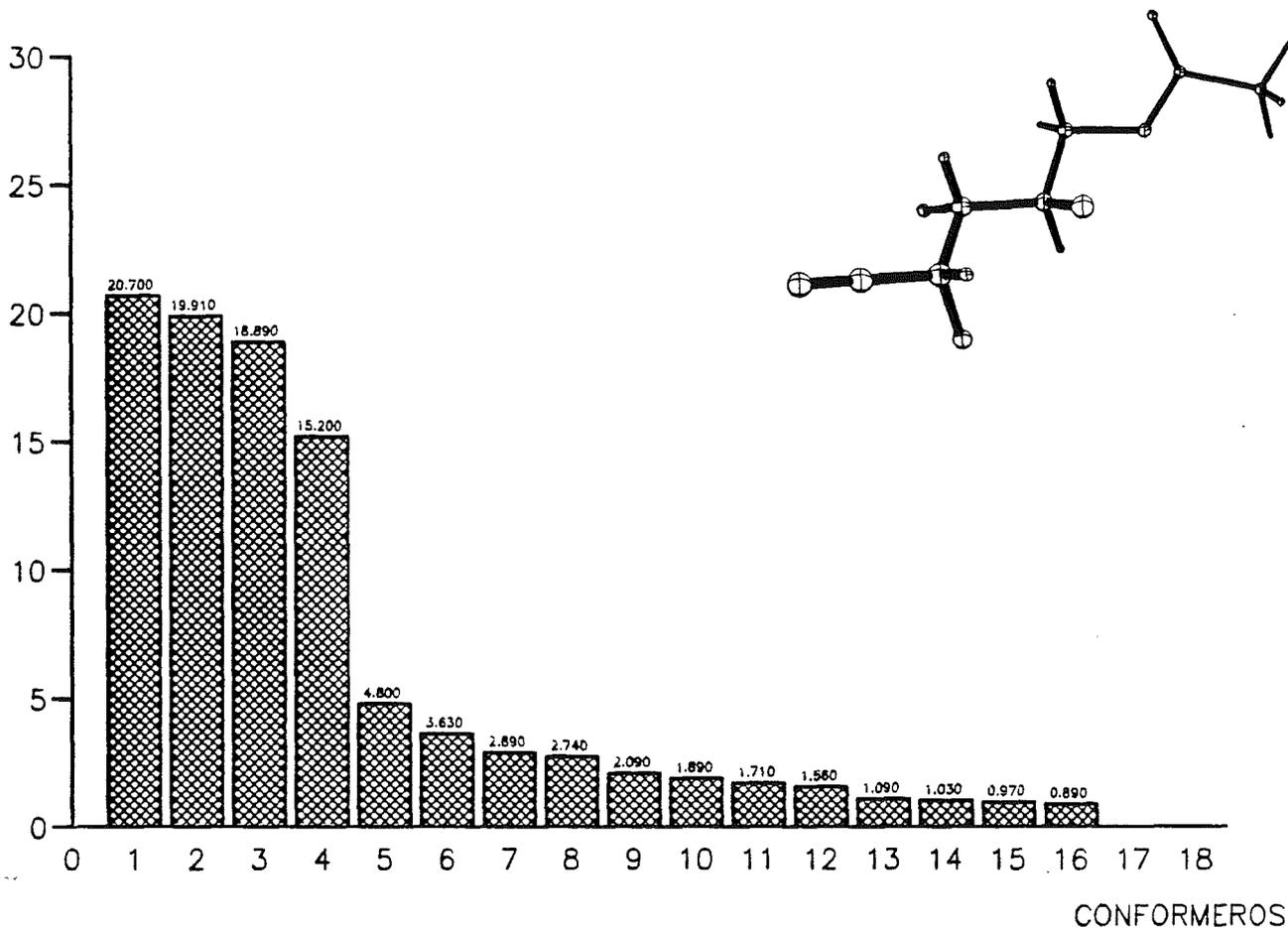


PAAN RIBOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3G4U	M A M
2	2K3G4G	M A P
3	2K3K4K	M M A
4	2K3K4G	M M P

TABLA 6-3

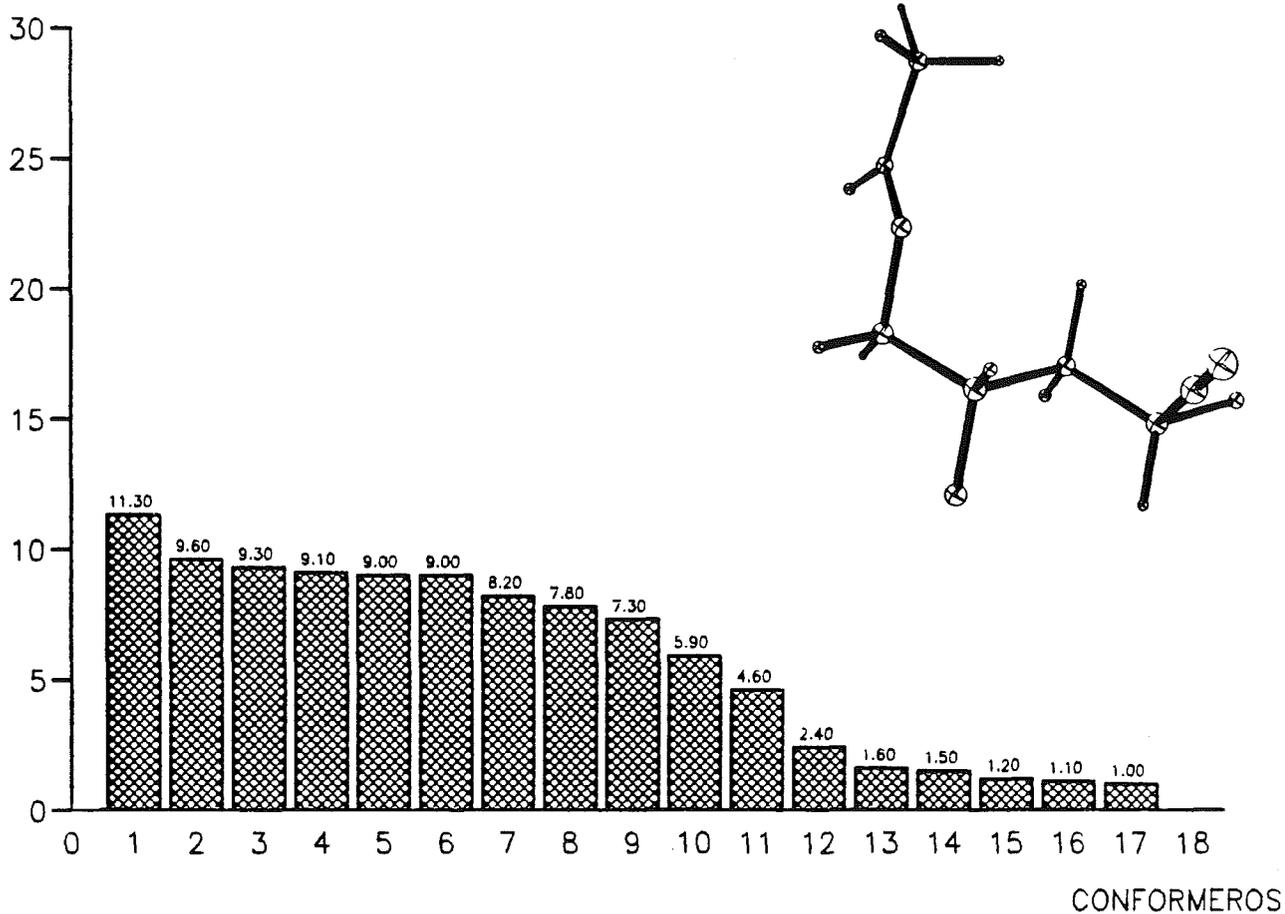
POBLACION



PAAN ARABINOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2G3G4G	P A P
2	2U3G4U	M A M
3	2G3G4U	P A M
4	2U3G4G	M A P

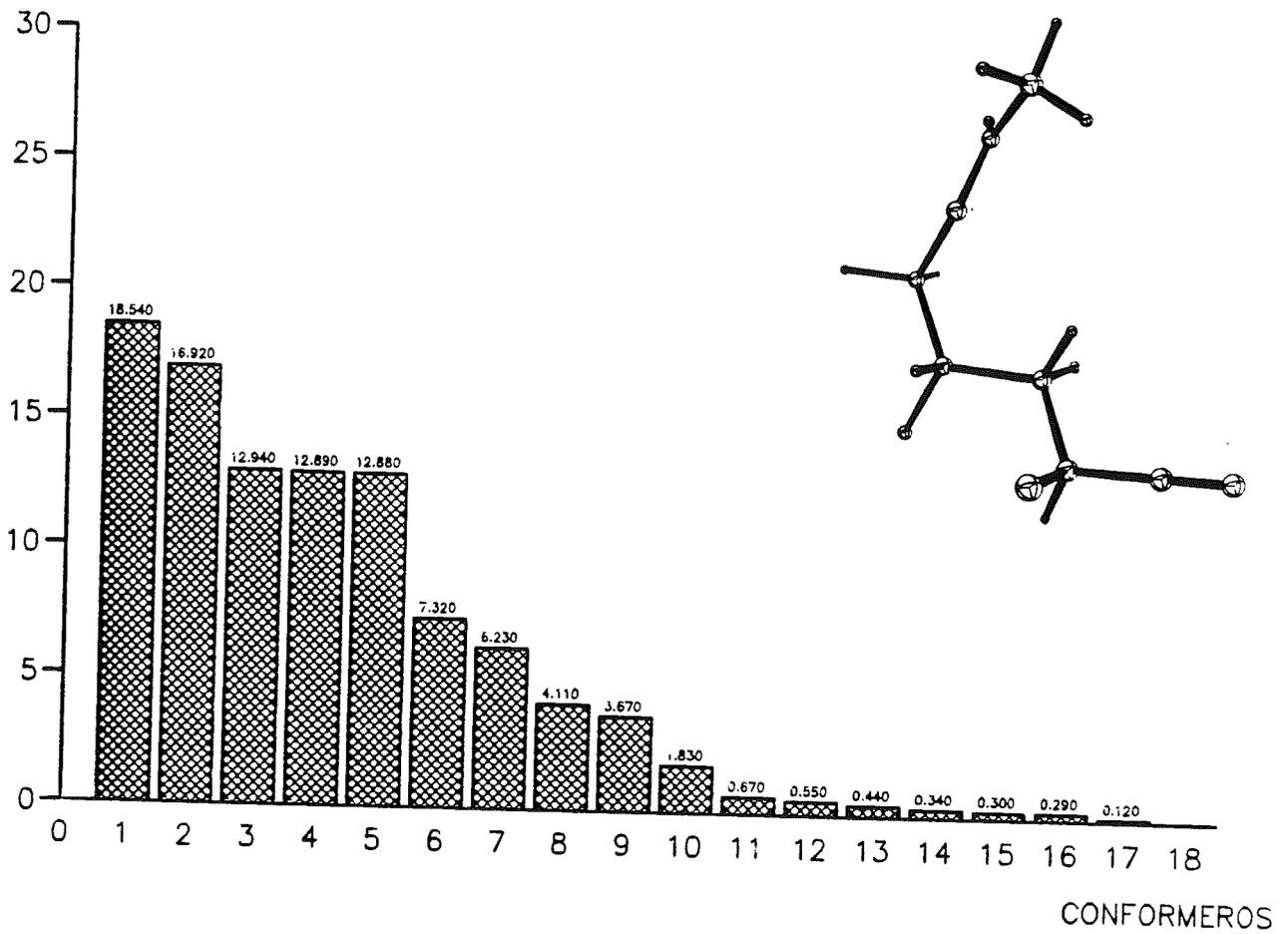
TABLA 6-4



PAAN XILOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3G4K	P P A
2	2G3U4G	M M P
3	2U3U4K	A M A
4	2U3U4U	A M M
5	2U3G4K	A P A
6	2G3U4U	M M M
7	2K3G4G	P P P
8	2U3G4U	A P P

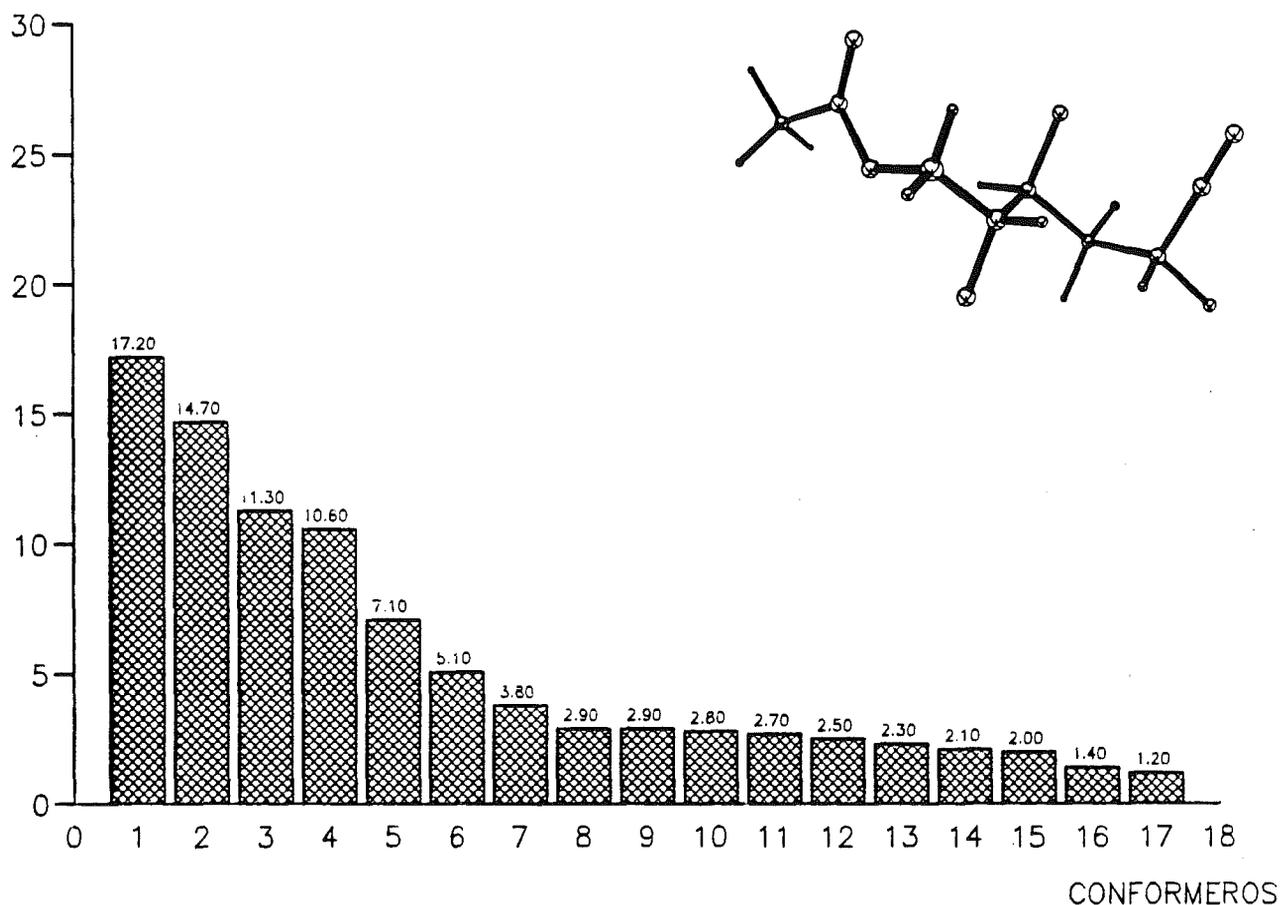
TABLA 6-5



PAAN LIXOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2G3G4K	A P A
2	2U3G4K	P P A
3	2G3G4G	A P P
4	2U3U4G	P M P
5	2U3G4G	P P P
6	2U3U4K	P M A
7	2U3U4U	P M M

TABLA 6-6

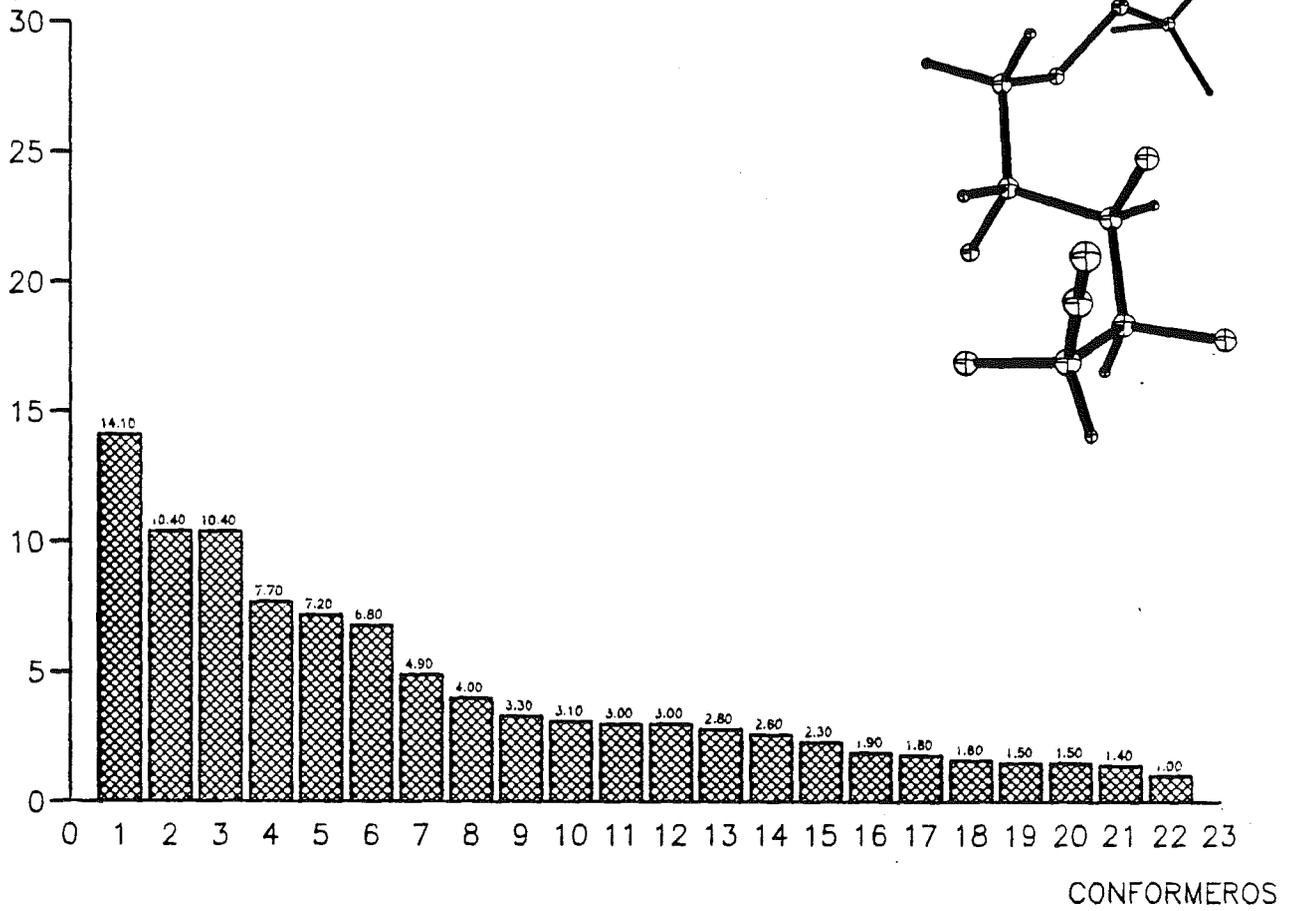


PAAN ALOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3K4G5U	M M A M
2	2K3K4G5G	M M A P
3	2K3K4K5K	M M M A
4	2K3K4K5U	M M M M
5	2K3G4U5G	M A P P

TABLA 6-7

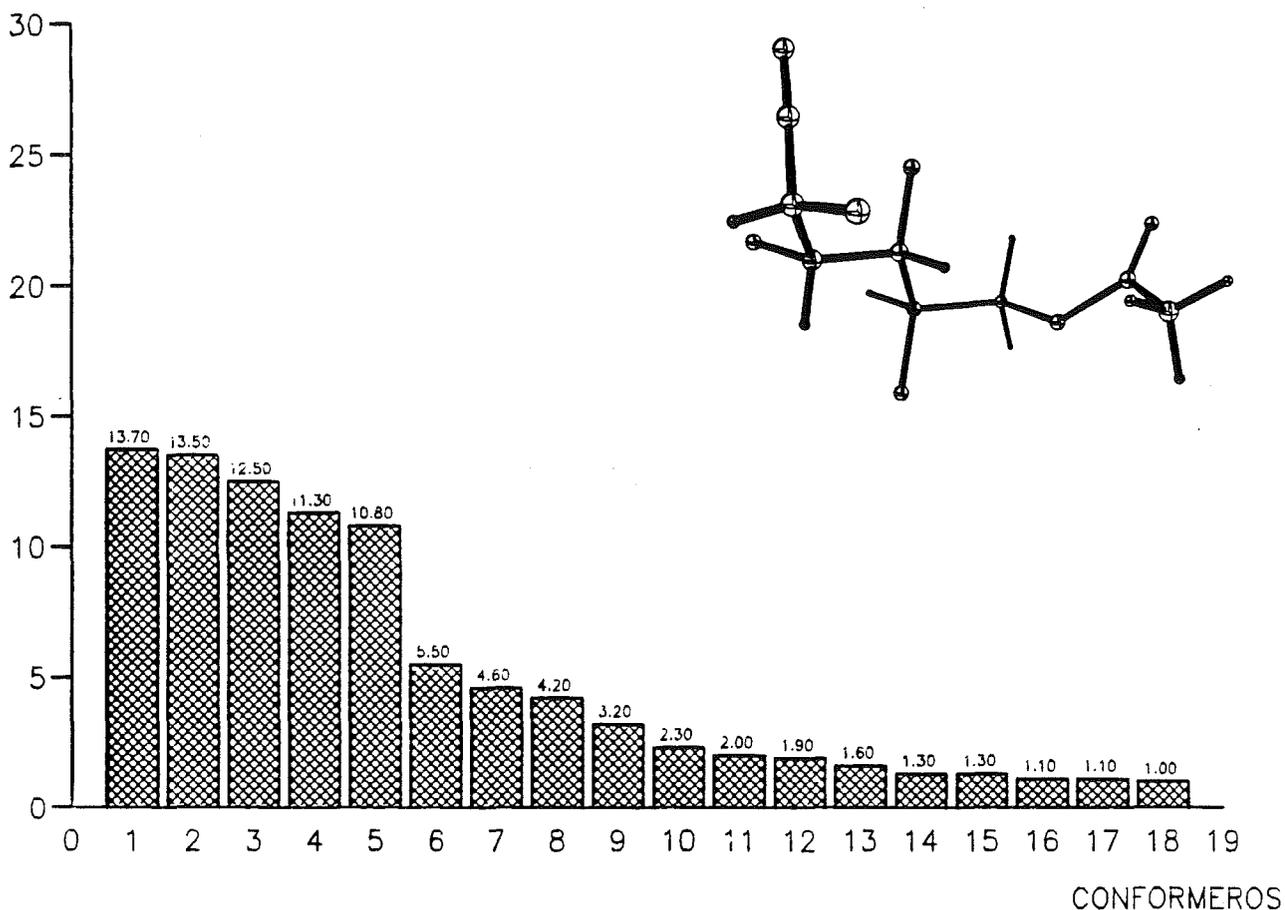
OBLACION



PAAN ALTROSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3K4G5U	A M A M
2	2K3K4K5K	A M M A
3	2K3K4K5G	A M M P
4	2K3K4G5G	A M A P
5	2G3G4U5G	P A P P

TABLA 6-8

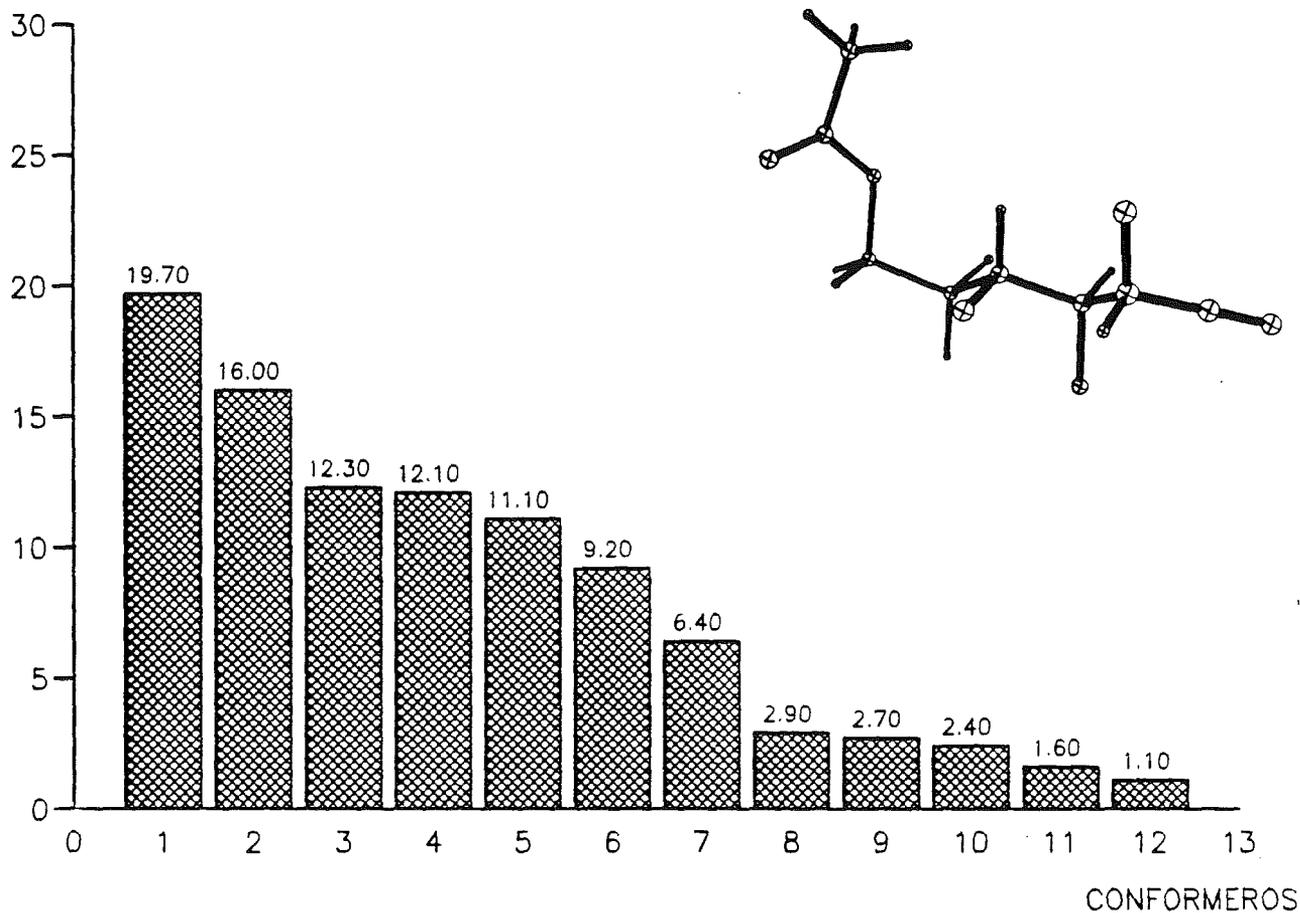


PAAN GLUCOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2U3G4G5U	A P A M
2	2K3G4G5U	P P A M
3	2K3G4G5G	P P A P
4	2U3G4G5G	A P A P
5	2U3U4G5U	A M A M

TABLA 6-9

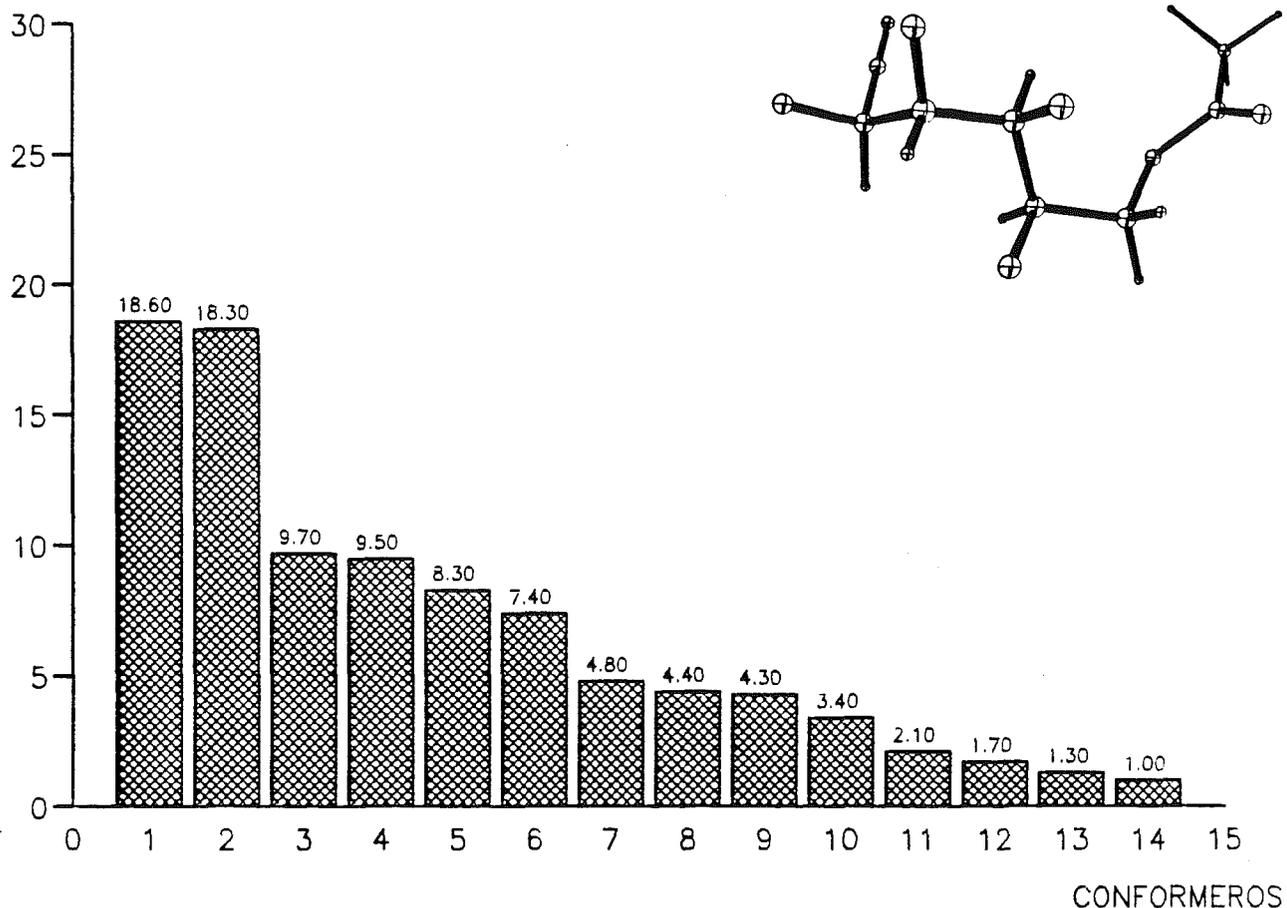
POBLACION



PAAN MANOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2G3G4G5U	A P A M
2	2G3G4G5G	A P A P
3	2U3G4G5G	P P A P
4	2U3G4G5U	P P A P
5	2U3U4G5G	P M A P
6	2U3U4G5U	P M A M

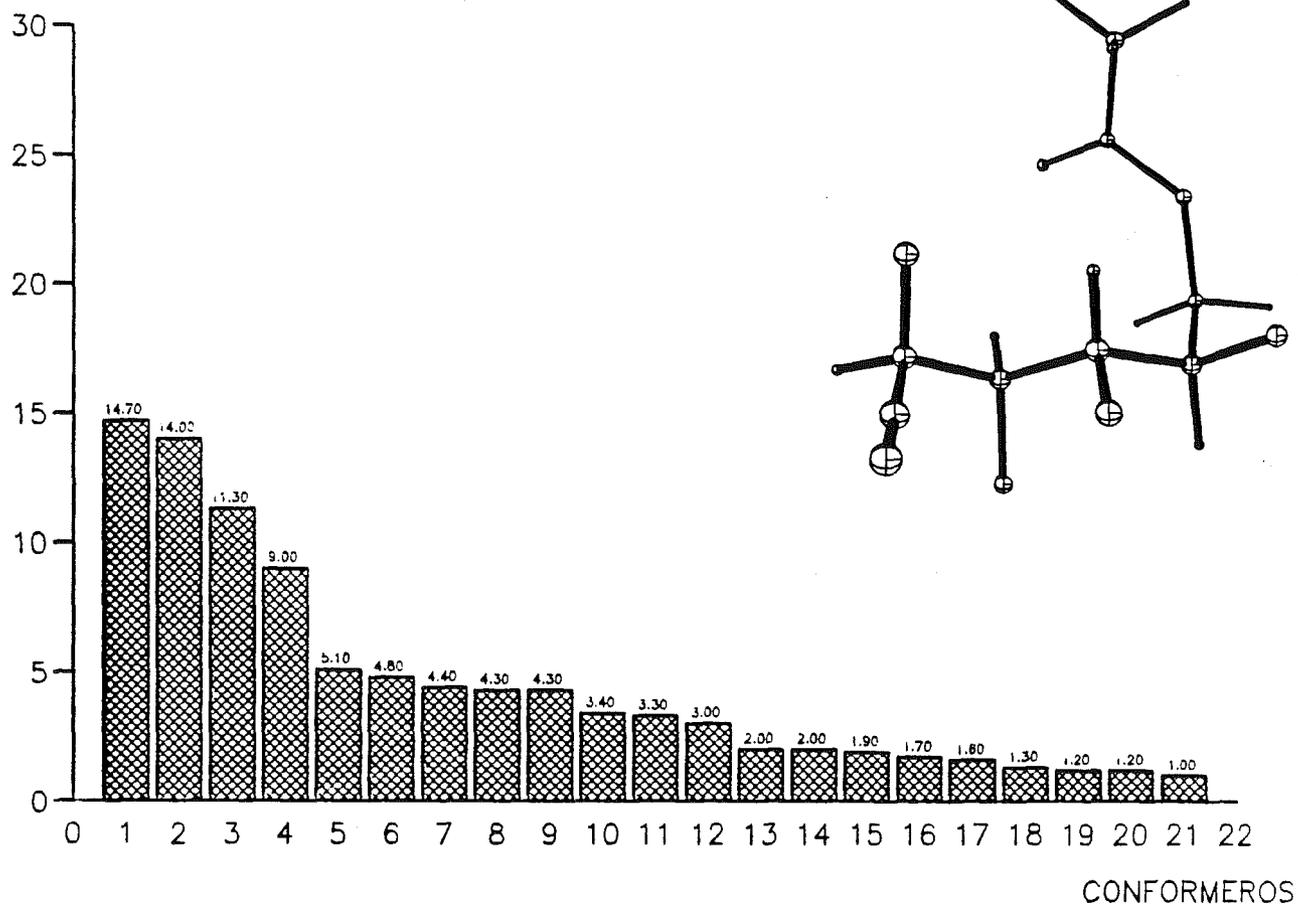
TABLA 6-10



PAAN GULOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3K4G5K	M P P A
2	2G3G4U5U	A M M M
3	2G3G4U5G	A M M P
4	2K3G4U5U	M M M M
5	2K3G4U5G	M M M P
6	2K3K4G5G	M P P P

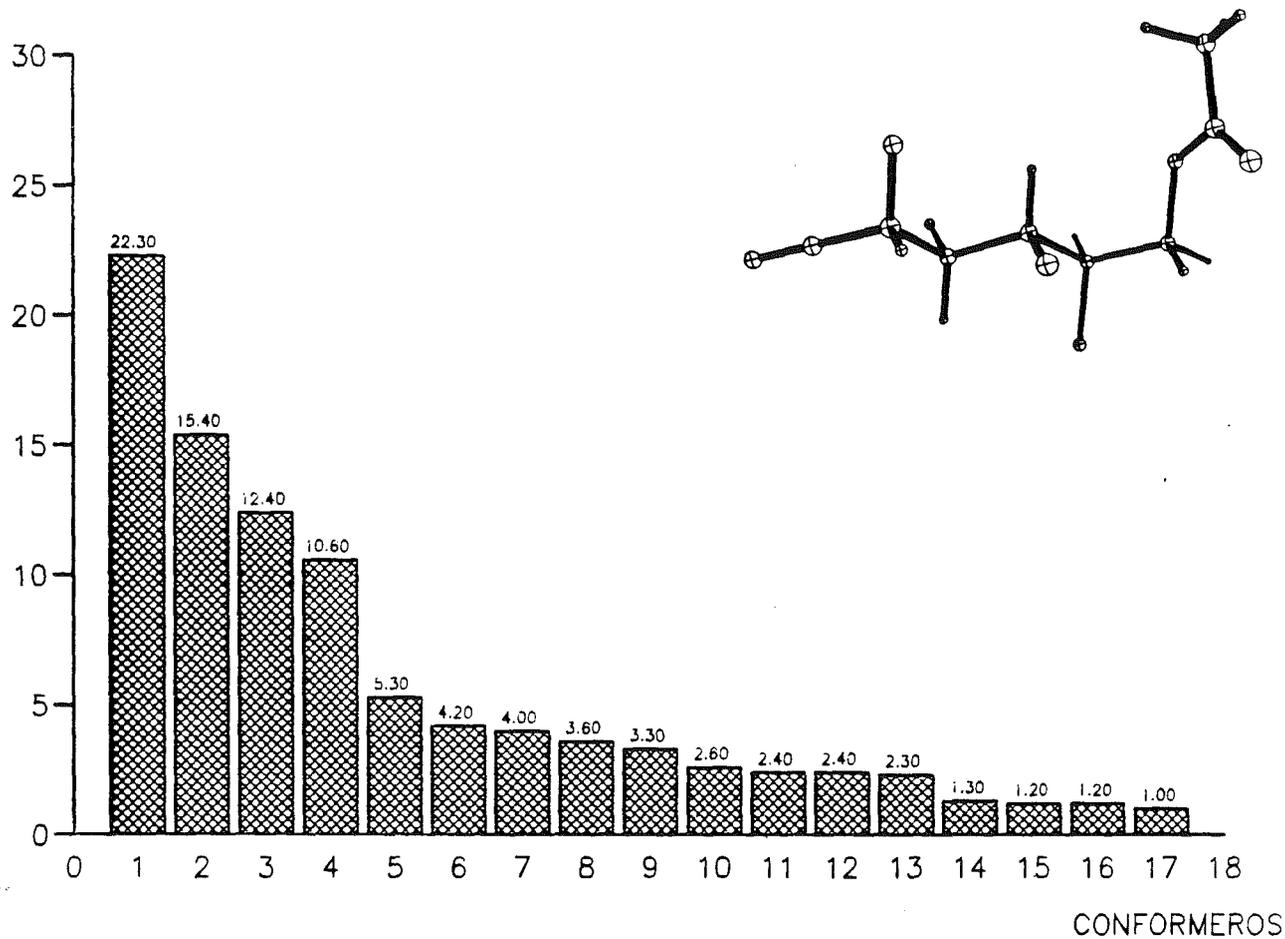
TABLA 6-11



PAAN IDOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2K3G4U5U	A M M M
2	2K3K4G5K	A P P A
3	2G3K4G5K	P P P A
4	2U3G4U5U	M M M M
5	2U3G4U5G	M M M P
6	2K3G4U5K	A M M A
7	2K3G4U5G	A M M P
8	2K3K4G5G	A P P P

TABLA 6-12

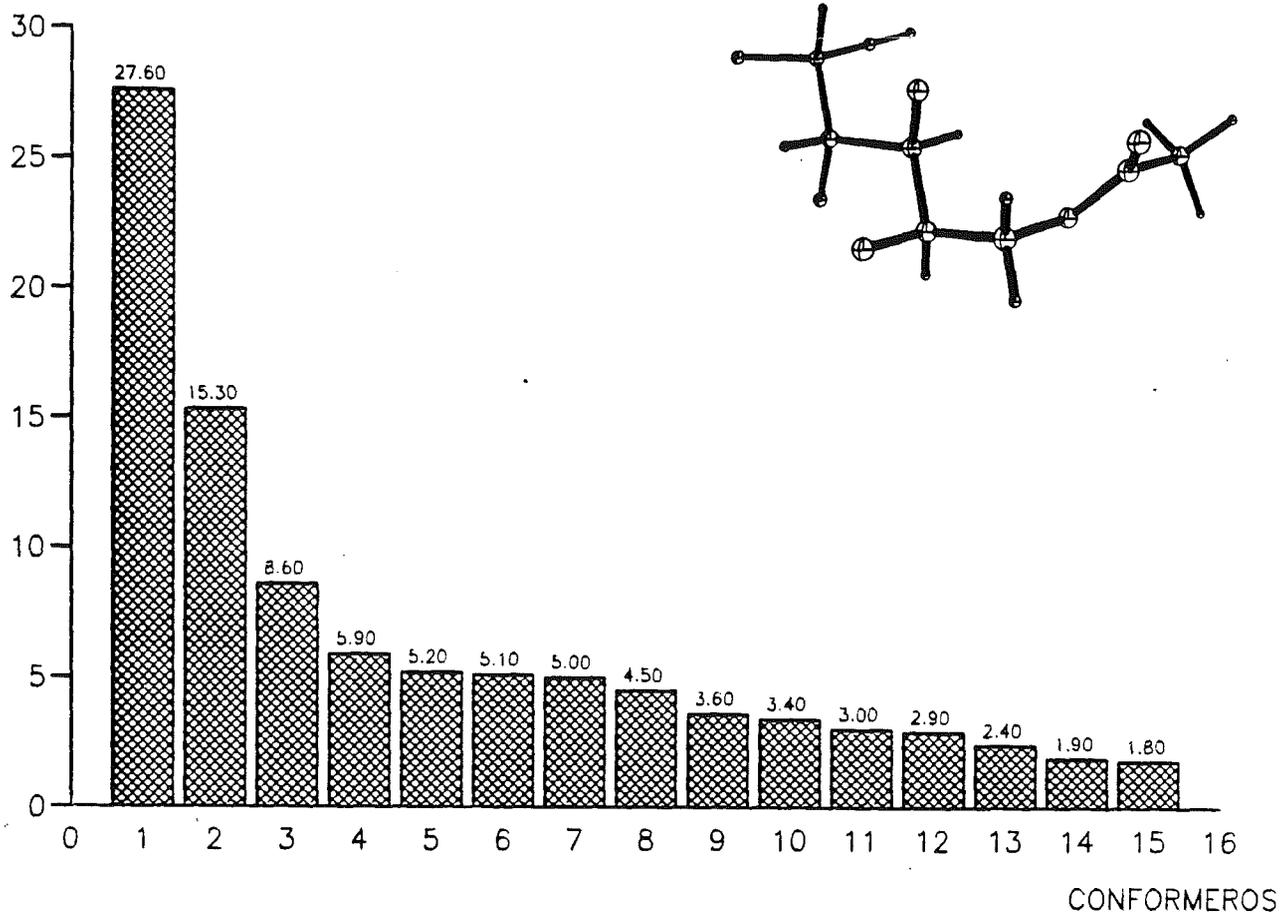


PAAN GALACTOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2G3G4G5K	M A P A
2	2K3G4G5K	P A P A
3	2G3G4G5G	M A P P
4	2K3G4G5G	P A P P
5	2U3U4U5G	A P M P
6	2G3G4U5U	M A M M
7	2G3G4U5G	M A M P

TABLA 6-13

DBLACION



PAAN TALOSA

CONFORMERO	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
1	2U3G4G5K	P A P A
2	2U3G4G5G	P A P P
3	2U3U4U5K	P P M A
4	2U3U4U5U	P P M M
5	2U3G4U5G	P A M P
6	2U3G4U5U	P A M M

TABLA 6-14



Biblioteca de Física i Química

CONFIGURACION	NUMERO DE CONFORMACIONES	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
D-GLICERO-D-ALTRO	65	2K3K4K5G6U	A M M A M
		2K3K4K5G6G	A M M A P
		2U3G4U5U6K	M A P P A
		2G3G4U5G6U	P A P A M
D-GLICERO-D-ALO	65	2K3K4K5G6U	M M M A M
		2K3K4K5G6G	M M M A P
		2G3U4U5G6U	A P P A M
		2K3K4K5K6U	M M M M M
		2K3G4U5U6K	M A P P A
D-GLICERO-D-GLUCO	55	2U3U4U5G6U	A M P A M
		2G3U4U5G6U	M M P A M
		2U3U4U5G6G	A M P P A
		2G3U4U5G6G	M M P A P
		2U3U4U5U6K	A M P A P
D-GLICERO-D-MANO	55	2G3G4G5U6G	A P A P P
		2U3G4G5U6G	P P A P P
		2U3U4U5U6K	P M P P A
		2G3U4U5U6K	A M P P A
		2U3U4G5U6G	P M A P P
		2G3G4G5U6K	A P A P A
D-GLICERO-D-GULO	51	2G3G4U5U6K	A M M P A
		2K3K4G5G6U	M P P A A
		2K3K4G5G6G	M P P A P
		2G3G4U5G6U	A M M A M
D-GLICERO-D-IDO	55	2G3K4G5G6U	P P P A M
		2G3K4G5G6G	P P P A P
		2G3U4U5G6U	P A M A M
		2K3G4U5U6K	A M M P A
		2U3G4U5U6K	M M M P A
D-GLICERO-D-GALACTO	42	2U3U4U5G6U	A P M A M
		2G3G4G5G6U	M A P A M
		2G3G4G5G6G	M A P A P
		2K3G4G5G6U	P A P A M
		2K3G4G5G6G	P A P A P
D-GLICERO-D-TALO	44	2U3G4G5G6U	P A P A M
		2U3G4G5G6G	P A P A P
		2G3U4U5G6U	A P M A M
		2U3U4U5G6U	P P M A M
		2U3U4U5G6G	P P M A P

CONFIGURACION	NUMERO DE CONFORMACIONES	DISPOSICION CADENA CARBONADA	DISPOSICION GRUPOS ESTER
D-GLICERO-L-GALACTO	51	2G3G4G5U6U	P A M M M
		2K3K4K5G6K	A M P P A
		2U3G4G5U6U	M A M M M
		2G3G4G5U6K	P A M M A
		2G3G4G5U6G	P A M M P
D-GLICERO-L-TALO	56	2K3G4G5U6U	M A M M M
		2K3G4G5U6G	M A M M P
		2K3K4K5G6K	M M P P A
		2K3G4G5U6K	M A M M A
D-GLICERO-L-IDO	66	2G3U4G5U6U	M M M M M
		2G3U4G5U6K	M M M M A
		2K3G4K5G6K	P P P P A
		2G3K4K5G6K	M A P P A
		2U3G4K5G6G	A P P P P
D-GLICERO-L-GULO	66	2G3G4K5G6K	A P P P A
		2G3U4G5U6U	A M M M M
		2U3U4G5U6U	P M M M M
		2U3G4K5G6K	P P P P A
D-GLICERO-L-GLUCO	45	2K3G4G5G6K	A M A P A
		2U3G4G5G6K	M M A P A
		2U3G4G5G6G	M M A P P
		2K3G4G5G6G	A M A P P
		2U3G4G5U6U	M M A M M
D-GLICERO-L-MANO	53	2G3G4G5G6K	A M A P A
		2K3G4G5G6K	M M A P A
		2G3G4G5G6G	A M A P P
		2K3G4G5G6G	M M A P P
D-GLICERO-L-ALO	55	2G3U4G5G6K	P P A P A
		2U3U4U5U6K	P P P M A
		2U3U4U5G6G	P P P P P
		2U3U4G5U6U	P P A M M
		2U3U4U5U6U	P P P M M
D-GLICERO-L-ALTRO	55	2G3G4U5U6K	M A P M A
		2U3U4U5U6K	A P P M A
		2G3G4U5U6G	M A P M P
		2K3G4U5U6K	P A P M A
		2G3G4U5U6U	M A P M M

		2K3K4K5G6U	
		2K3K4K5G6G	<u>D-GLICERO-D-ALTRO</u>
		2U3G4U5U6K	
		2G3G4U5G6U	
	2K3K4G5U	2K3K4K5G6U	
	2K3K4G5G	2K3K4K5G6G	
2K3G4U	2K3K4K5K	2G3U4U5G6U	<u>D-GLICERO-D-ALO</u>
2K3G4G	2K3K4K5U	2K3K4K5K6U	
2K3K4K	2K3G4U5G	2K3G4U5U6K	
2K3K4G	<u>ALO</u>	2U3U4U5G6U	
<u>RIBO</u>		2G3U4U5G6U	
	2K3K4G5U	2U3U4U5G6G	<u>D-GLICERO-D-GLUCO</u>
	2K3K4K5K	2G3U4U5G6G	
	2K3K4K5G	2U3U4U5U6K	
2K3G	2K3K4G5G	2G3G4G5U6G	
2G3U	2G3G4U5G	2U3G4G5U6G	
2K3U	<u>ALTRO</u>	2U3U4U5U6K	<u>D-GLICERO-D-MANO</u>
2K3K		2G3U4U5U6K	
2G3G		2U3U4G5U6G	
2U3G		2G3G4G5U6K	
2U3K		2G3G4U5U6K	
<u>ERITRO</u>		2G3G4U5U6K	
	2U3G4G5U	2K3K4G5G6U	<u>D-GLICERO-D-GULO</u>
	2K3G4G5U	2K3K4G5G6G	
	2K3G4G5G	2G3G4U5G6U	
2G3G4G	2U3G4G5G	2G3K4G5G6U	
2U3G4U	2U3U4G5U	2G3K4G5G6G	
2G3G4U	<u>GLUCO</u>	2G3U4U5G6U	<u>D-GLICERO-D-IDO</u>
2U3G4G		2K3G4U5U6K	
<u>ARABINO</u>		2U3G4U5U6K	
		2U3U4U5G6U	
	2G3G4G5U	2G3G4G5G6U	
	2G3G4G5G	2G3G4G5G6G	<u>D-GLICERO-D-GALACTO</u>
	2U3G4G5G	2K3G4G5G6U	
	2U3G4G5U	2K3G4G5G6G	
	2U3U4G5G	2U3G4G5G6U	
	2U3U4G5U	2U3G4G5G6G	
	<u>MANO</u>	2G3U4U5G6U	<u>D-GLICERO-D-TALO</u>
		2U3U4U5G6U	
		2U3U4U5G6G	

		2G3G4G5U6U	
		2K3K4K5G6K	
		2U3G4G5U6U	<u>D-GLICERO-L-GALACTO</u>
	2K3K4G5K	2G3G4G5U6K	
	2G3G4U5U	2G3G4G5U6G	
	2G3G4U5G	2K3G4G5U6U	
2K3G4K	2K3G4U5U	2K3G4G5U6G	<u>D-GLICERO-L-TALO</u>
2G3U4G	2K3G4U5G	2K3K4K5G6K	
2U3U4K	2K3K4G5G	2K3G4G5U6K	
2U3U4U	<u>GULO</u>		
2U3G4K	2K3G4U5U	2G3U4G5U6U	
2G3U4U	2K3K4G5K	2G3U4G5U6K	
2K3G4G	2G3K4G5K	2K3G4K5G6K	<u>D-GLICERO-L-IDO</u>
2U3G4U	2U3G4U5U	2G3K4K5G6K	
<u>XILO</u>	2U3G4U5G	2U3G4K5G6G	
2G3K	2K3G4U5K	2G3G4K5G6K	
2K3G	2K3G4U5G	2G3U4G5U6U	<u>D-GLICERO-L-GULO</u>
2U3G	2K3K4G5G	2U3U4G5U6U	
2G3G	<u>IDO</u>	2U3G4K5G6K	
2K3U			
2U3K	2G3G4G5K	2K3G4G5G6K	
2U3U	2K3G4G5K	2U3G4G5G6K	
<u>TREO</u>	2G3G4G5G	2U3G4G5G6G	<u>D-GLICERO-L-GLUCO</u>
2G3G4K	2K3G4G5G	2K3G4G5G6G	
2U3G4K	2U3U4U5G	2U3G4G5U6U	
2G3G4G	2G3G4U5U	2G3G4G5G6K	
2U3U4G	2G3G4U5G	2K3G4G5G6K	<u>D-GLICERO-L-MANO</u>
2U3G4G	<u>GALACTO</u>	2G3G4G5G6G	
2U3U4K		2K3G4G5G6G	
2U3U4U		2G3U4G5G6K	
<u>LIXO</u>	2U3G4G5K	2U3U4U5U6K	
	2U3G4G5G	2U3U4U5G6G	<u>D-GLICERO-L-ALO</u>
	2U3U4U5K	2U3U4G5U6U	
	2U3U4U5U	2U3U4U5U6U	
	2U3G4U5G	2G3G4U5U6K	
	2U3G4U5U	2U3U4U5U6K	
	<u>TALO</u>	2G3G4U5U6G	<u>D-GLICERO-L-ALTRO</u>
		2K3G4U5U6K	
		2G3G4U5U6U	

ENLACE	RIBO		ARABINO		XILO		LIXO	
	ANTI	GAUCHE	ANTI	GAUCHE	ANTI	GAUCHE	ANTI	GAUCHE
C ₂ -C ₃	12	88	43	57	28	72	41	59
C ₃ -C ₄	56	44	74	26	36	64	61	39
C ₄ -C ₅	44	56	46	54	38	62	44	56

TABLA 6-17

COMPUESTO	DISOLVENTE	J _{1,1'}	J _{1,2}	J _{1',2}	J _{2,3}	J _{3,4}
D-Arabinitol	D ₂ O	-11.5	4.75	6.6	2.8	7.5
Pentaacetil-arabinitol	CDCl ₃	-11.6	4.	7.1	2.8	8.5
D-Xilitol	D ₂ O	-11.5	4.75	6.8	4.5	
Pentaacetil-xilitol	CDCl ₃	-11.9	4.2	6.0	5.2	
D-Galactitol	D ₂ O	-11.5	4.5	6.0	1	
Hexaacetil-galactitol	CDCl ₃	-11.5	4.6	7.2	1.8	

TABLA 6-18

CONFORMACION	MM2						
	$\begin{array}{c} R \\ \\ H - C - OAc \\ \\ H - C - OAc \\ \\ H \end{array}$	PAAN ERITRO	PAAN RIBO	PAAN ARABINO	ERITROL	RIBITOL	ARABINITOL
	ERITRO	ERITRO	ERITRO	ERITRO	ERITRO	ERITRO	ERITRO
G P	75	46	44	46	55	65	57
U M	19	35	37	44	41	35	42
K A	6	19	19	10	4	0	1

CONFORMACION	MM2					
	$\begin{array}{c} R \\ \\ AcO - C - H \\ \\ H - C - OAc \\ \\ H \end{array}$	PAAN TREO	PAAN XILO	PAAN LIXO	TREITOL	XILITOL
	TREO	TREO	TREO	TREO	TREO	TREO
G P	67	50	39	44	58	52
U M	1	19	23	11	16	29
K A	32	31	38	45	26	19

TABLA 6-19