

00361

12  
2e.j.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO QUIMICO-BIOLÓGICO DE LAS ALGAS  
MARINAS DE MEXICO: EL GENERO PADINA  
(DICTYOTACEAE, PHAEOPHYTA).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (BIOLOGIA)

P R E S E N T A :

JOSE LUIS GODINEZ ORTEGA

México, D. F.

1992



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

### RESUMEN

#### I. INTRODUCCIÓN 1

Objetivos particulares 3

#### II. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES 4

Riqueza ficoflorística del trópico mexicano 4

Importancia de las algas marinas 5

La división Phaeophyta y la familia Dictyotaceae 8

Metabolitos secundarios de la familia Dictyotaceae 11

Estudios quimicobiológicos de la familia Dictyotaceae 12

El género Padina 13

Metabolitos secundarios del género Padina 15

La problemática de los estudios químico de algas 17

#### III. DESCRIPCIÓN DEL AREA DE ESTUDIO 18

#### IV. MATERIALES Y MÉTODOS 21

Recolección del material (Padina gymnospora) 21

Estudio químico de P. gymnospora 22

#### V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 34

Identificación taxonómica y características del material ficológico 34

Identificación y variabilidad de metabolitos 39

Presencia o ausencia de sustancias y algunas consideraciones quimiotaxonómicas 45

Patrones morfológicos y químicos del género Padina 57

Interacciones quimicobiológicas en el medio marino 59

#### VI. CONCLUSIONES 63

#### VII. BIBLIOGRAFÍA 65

#### VIII. APÉNDICE

1. Diterpenos de la familia Dictyotaceae 75

## RESUMEN

El género Padina (Phaeophyta) encierra problemas taxonómicos, nomenclaturales y de terminología aún no resueltos junto con la existencia de particularidades morfológicas que sugieren discrepancias taxonómicas dentro de la familia Dictyotaceae. Sin embargo, hasta ahora no se conoce si este género también presenta peculiaridades químicas, especialmente de metabolitos secundarios. Por tal motivo el objetivo del presente trabajo es el de iniciar el estudio fitoquímico de Padina gymnospora (Kützinger) Sonder de aguas tropicales mexicanas con la finalidad de ayudar a entender su actual situación taxonómica y sus posibles interrelaciones quimicobiológicas. El alga en estudio fue recolectada en dos localidades (Punta el Morro y Punta Villa Rica) en dos épocas climáticas (junio, 1988 y febrero, 1989) del estado de Veracruz. Del material fueron aisladas las siguientes sustancias: tránsfitol, loliólida, fucoxantina, manitol, ácido esteárico y B-sitosterol, identificados por métodos espectroscópicos. De las sustancias aisladas se observa una variabilidad química, particularmente del contenido de manitol, afectado por la estación climática y su grado de desarrollo. No obstante también se observa una variación morfológica en las dos localidades estudiadas. Se discute la presencia y ausencia de metabolitos en el género y sus relaciones quimiotaxonómicas. El presente estudio junto con el análisis de la información bibliográfica disponible reveló que Padina presenta patrones morfológicos y químicos los cuales sugieren revalorar al género dentro de la familia Dictyotaceae en futuras investigaciones. Finalmente se discute con apoyo bibliográfico las relaciones quimicobiológicas de la loliólida y algunos ácidos grasos.

## I. INTRODUCCIÓN

El conjunto de plantas conocidas como algas abarca una gran diversidad de organismos, los cuales varían de tamaño, desde células individuales de unas cuantas micras (Chlorella sp.) hasta las grandes algas marinas de más de 50 m de longitud (Macrocystis pyrifera). La mayoría de las algas son organismos acuáticos que viven en aguas dulces y marinas, pero también es posible encontrarlas en el medio terrestre como en el suelo y las rocas. Así, en el mejor de los casos resulta difícil dar una definición que incluya todos los grupos de algas. Sin embargo, en una forma amplia, puede decirse que las algas constituyen un gran grupo heterogéneo de organismos fotosintetizadores, productores de oxígeno, con mecanismos propios de conducción y estructuras reproductivas sin protección por parte de células estériles (a excepción de las Charophyceae).

En México, se cuenta con una amplia diversidad de algas marinas bentónicas, distribuidas a lo largo de las costas del Océano Pacífico y Atlántico. Particularmente, las algas Phacophyceae o pardas presentes en esta gran área reúne, entre otras, a la familia Dictyotaceae; ésta a su vez incluye al género Padina de interés para el presente estudio.

Las algas marinas en general son ricas en metabolitos secundarios importantes actualmente en la industria de los alimentos y la farmacéutica. Pero también los compuestos químicos de origen marino son de interés para la biología, por que pueden ser utilizados en diversos campos como la taxonomía y la ecología. Según Faulkner (1984) la familia Dictyotaceae se caracteriza por contener varios tipos de diterpenos cíclicos, los cuales tienen un

significado quimiotaxonómico importante. Por otro lado en investigaciones recientes se demostró que un mecanismo de defensa en respuesta a la herbivoría es la producción de metabolitos tóxicos de las algas que viven principalmente en las regiones tropicales (Norris y Fenical, 1982). Además las poblaciones de algas presentan variaciones estacionales en el contenido de sustancias químicas, relacionadas con el grado de desarrollo (juvenil o adulto), el cambio generacional (asexual y sexual), la ubicación y la estación climática (Prince, 1980; Gerwick *et al.*, 1985) y que es necesario tomar en cuenta en los trabajos actuales. Fogg (1964) señala que durante el crecimiento de las algas predomina la síntesis de proteínas y de otros constituyentes celulares. Como consecuencia existe una acumulación de materiales de la pared celular o de productos de reserva. Los estudios que combinan la composición química y el desarrollo biológico de las algas proveen de mejores evidencias que expliquen el origen de la variación química.

En este estudio se eligieron dos localidades de recolección en dos épocas del año (secas y lluvias) con el fin de encontrar los metabolitos más conspicuos de la especie.

La revisión y el análisis bibliográfico de la información químico-biológica del género *Padina* obtenida del Chemical Abstracts en el periodo comprendido entre 1906 y 1990, así como la revisión computarizada sobre estudios quimiotaxonómicos del género, utilizando los servicios del Centro de Información Científica y Humanística de la UNAM., además del examen de la obra *Marine Natural Products* por P.J. Scheuer (1978) que incluye la revisión de los productos naturales de las especies marinas en 5 volúmenes y

por último las excelentes revisiones de Faulkner (1984, 1986-1988, 1990) sobre el mismo tema y en donde se incluyen los estudios de la familia Dictyotaceae, mostraron que se conoce poco de la composición de metabolitos secundarios y de las implicaciones biológicas del género Padina.

Por lo tanto, el objetivo general del presente trabajo es el de iniciar el estudio fitoquímico de las algas marinas de México particularmente de P. gymnospora (Kützinger) Sonder de las costas del estado de Veracruz, con la finalidad de contribuir al conocimiento químico y biológico del género Padina, en especial de la región tropical del Golfo de México y del Caribe mexicano.

#### Objetivos particulares

- 1) Estudiar fitoquímicamente el alga Padina gymnospora (Kützinger) Sonder de aguas tropicales mexicanas en diferentes localidades (Punta el Morro y Punta Villa Rica, Ver.) y dos épocas climáticas (lluvias y secas).
- 2) Discutir las diferencias morfológicas de P. gymnospora y sus metabolitos secundarios mas conspicuos en dos épocas climáticas (lluvias y secas).
- 3) Investigar los metabolitos secundarios de interés biológico en el género Padina, incluyendo lo reportado en la bibliografía.
- 4) Analizar las implicaciones biológicas (quimiotaxonómicas y químicobiológicas) de los metabolitos encontrados o ausentes en el género Padina, incluyendo lo reportado en la bibliografía.
- 5) Proponer los principales patrones morfológicos y químicos del género Padina.

## II. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

### Riqueza ficoflorística del Trópico Mexicano

México cuenta con una gran riqueza ficoflorística. Earle (1972) calcula 647 especies de algas bentónicas, sólo para el Golfo de México y el Caribe mexicano, de las que 212 especies son señaladas para la región tropical de México que incluye los litorales de los estados de Tamaulipas, Veracruz y Tabasco (con 16 Cyanophyta, 121 Rhodophyta, 42 Chlorophyta y 33 Phaeophyta) y 252 especies para las costas de Campeche, Yucatán y Quintana Roo (con 6 Cyanophyta, 121 Rhodophyta, 85 Chlorophyta y 41 Phaeophyta). Sin embargo estas cifras podrían aumentar ya que algunos lugares de los estados de Campeche, Tabasco y Veracruz son inexplorados.

En particular, el número de taxa de las algas Phaeophyta de la costa Atlántica de México es el siguiente:

Costa Atlántica de México*	Presente estudio
Clases 1	
Órdenes 6	1 (Dictyotales)
Familias 8	1 (Dictyotaceae)
Géneros 20	1 ( <u>Padina</u> )
Especies 54	1 [ <u>P. gymnospora</u> (Kützing) Sonder = <u>P. vickersiae</u> Hoyt]
Variedades 6	0

\* Ortega et al. (en preparación)

Como se puede apreciar en lo antes expuesto, sólo un orden con su única familia representan al género Padina para ese litoral. Además de P. gymnospora se encuentran P. boergesenii, P. jamaicensis y P. pavonica (Chávez, 1980).

Dicha vegetación algal se ubica en los meridianos 97° 8' long. NE y 86° 48' long. SE. En la región tropical la temperatura promedio del agua desde junio hasta septiembre es de 20-30° C y durante el invierno la temperatura de las aguas en las costas del Norte baja marcadamente. La salinidad promedio es de 36‰, pero en zonas cercanas al litoral y principalmente en las desembocaduras de ríos fluctúa continuamente (Earle, 1972).

#### Importancia de las algas marinas

Las algas son organismos muy antiguos y sus registros fósiles se remontan al periodo Precámbrico (hace 3 mil millones de años). Por su antigüedad han formado importantes yacimientos calcáreos, silíceos y depósitos de hidrocarburos, sin olvidar su primordial importancia, como productores primarios en los ecosistemas acuáticos (South y Whittick, 1987). Sin embargo, su relación con el hombre surge en el momento que éste recibe un beneficio, ya sea de tipo alimenticio o por sus derivados químicos. El uso de las algas tiene una historia interesante; por largo tiempo han sido consumidas por los pobladores de la cultura China (desde 2700 aC) y aún actualmente son utilizadas en muchos países del Oriente. Algunas razones de su consumo son por su valor nutritivo, sabor, color y textura (Hoppe, 1979).

Además del uso comestible, se han hecho otras aplicaciones de las algas marinas. Desde el siglo XVII fueron utilizadas en la

producción de sosa y yodo. Estos productos de origen vegetal, fueron remplazados por fuentes minerales y procedimientos químicos. Actualmente, las principales sustancias químicas de importancia comercial, obtenidas de las algas, son los ficocoloides (Hoppe, 1979).

Los ficocoloides son utilizados ampliamente en las industrias de los alimentos y la farmacéutica, como agentes emulsificantes y gelificantes. Estos ficocoloides se encuentran en las paredes celulares de las algas marinas. Tres tipos de productos comerciales son conocidos: el ácido algínico (Fig. 1) de las algas Phaeophyceae o pardas, e.g. Macrocystis; la carragenina (Fig.2) y el agar (Fig.3) ambos de las Rhodophyceae o algas rojas, e.g. Gigartina y Gelidium respectivamente (Hoppe, 1982). La producción mundial de alginatos es de 15000 toneladas (Jensen, 1979) con un valor superior a los 100 millones de dólares (South y Whittick, 1987).

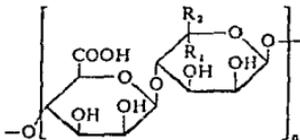


Fig. 1. Estructura molecular del ácido algínico (Dictionary of Organic Compound, 1982).

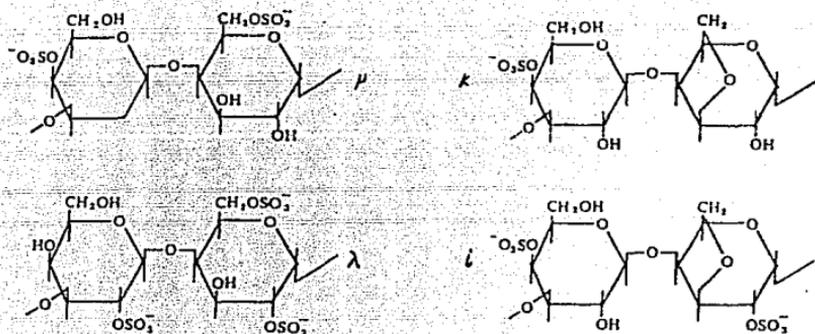


Fig. 2. Estructuras moleculares de los 4 tipos ( $\mu, \lambda, \kappa, \iota$ ) principales de carragenina (Dawes, 1981).

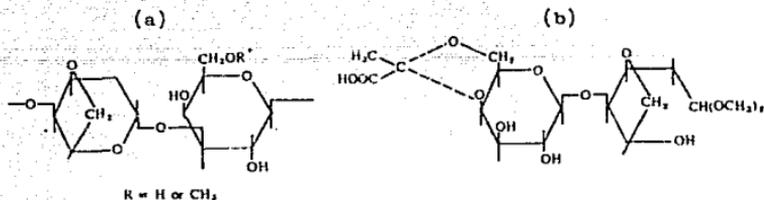


Fig. 3. Estructura molecular de los dos componentes básicos del agar. El primero (a) consiste de una fracción de agarobiosas y el segundo (b) de la fracción agaropectina (Dawes, 1981).

Por largo tiempo, las algas marinas han sido usadas como material auxiliar en la medicina tradicional, donde los ficocoloides han estado presentes. En países que cuentan con costas marinas, varias especies son utilizadas como vermífugos, remedios contra la gota, el catarro, el bocio y la hipertensión.

Una lista en extenso de estos usos puede consultarse en Hoppe (1979). Sin embargo la base curativa se encuentra, sin duda, en los componentes químicos de las algas. Nuevos métodos en la fitoquímica, farmacología y fitoterapia han sido de mucha ayuda para el conocimiento de estos constituyentes químicos y sus aplicaciones. La investigación científica al respecto es relativamente reciente. Una revisión en extenso de los metabolitos aislados de las algas marinas puede consultarse en Faulkner (1984).

Mucho del potencial de las algas en medicina y biología es aún desconocido para la ciencia. Los metabolitos secundarios de algas marinas tropicales ofrecen un excitante prospecto de investigación para el futuro (Norris y Fenical, 1982).

#### La División Phaeophyta y la familia Dictyotaceae

Según Feldmann (1978) esta división incluye una clase: Phaeophyceae, que comprende cerca de 285 géneros y más de 1500 especies.

Esta división está compuesta, en su mayor parte, por algas marinas bentónicas, con excepción de cuatro géneros dulceacuícolas. Se les puede encontrar en mar abierto, así como en lagunas costeras. Generalmente, las algas de mayor tamaño abundan en aguas frías y costas rocosas. Su tamaño varía desde formas microscópicas hasta plantas de 60 m (estas formas gigantes no se encuentran en la región tropical del Golfo de México).

Las formas vegetativas que abundan van de talos microscópicos filamentosos a macroscópicos parenquimatosos, con crecimiento intercalar, subterminal (tricotático), terminal o marginal (como en

las Dictyotaceae). Se desconocen las formas unicelulares.

Las células son uninucleadas, con plastos parietales (constituídos de dos membranas) llamados feoplastos, frecuentemente numerosos, de forma discoide bilobada, raramente únicos, en forma de plaqueta irregular o de cintas ramificadas, provistos o no de pirenoides.

Entre los pigmentos aislados de estas plantas, además de la clorofila a y c se encuentran cantidades notables de carotenoides principalmente de fucoxantina que, combinada con varios taninos (almacenados en los fisoides) dan a la planta el color verde-olivo característico de estas algas (South y Whittick, 1987). En el citoplasma, alrededor del núcleo, se localizan los fisoides que contienen productos fenólicos derivados del floriglucinol (Fig.4). Los productos de reserva contenidos en las vacuolas (productos del metabolismo) son sobre todo la laminarina (Fig.5) y el manitol. Las paredes están constituidas de dos capas, una interna de celulosa y otra externa que contiene el ácido alginico y la fucoidina (polisacárido sulfatado).

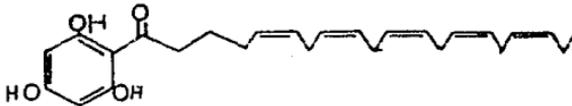


Fig. 4. Estructura del acilflorigucinol aislado de *Zonaria tournefortii* (Amico et al., 1981).

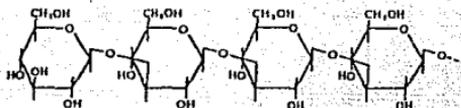


Fig. 5. Estructura molecular de la laminarina. Polisacárido de reserva en las Phaeophyta (Dawes, 1981).

Las células reproductoras son generalmente biflageladas (zooides) con flagelos desiguales; el flagelo anterior con mastigonemas (en las Dictyotaceae generalmente las células reproductoras son uniflageladas); raramente son inmóviles (aplanogametos).

En la reproducción sexual o asexual de las Dictyotaceae, los órganos reproductores se alojan directamente en soros sobre el filoide (Bold y Wynne, 1978).

La clase Phaeophyceae puede presentar, según Feldmann (1978), un ciclo sexual fundamentalmente digenético (dos fases nucleares alternantes): diplohaplofásico, donde los órganos reproductores son zooidocistos uniloculares y pluriloculares; y un ciclo monogenético (una fase nuclear): diplofásico (diploide) en el que incluye sólo el orden de las Fucales.

En el ciclo de vida de las Phaeophyceae se pueden distinguir una alternación de generaciones morfológicas (gametofítica o esporofítica), isomórficas o heteromórficas; en el primero el gametofito es morfológicamente semejante al esporofito y en el segundo, por el contrario, el gametofito es más reducido que el esporofito y constituye un protalo poco diferenciado, formado de filamentos microscópicos. Esta alternación de generaciones

morfológicas coincide con la alternación de fases nucleares (Feldmann, 1978).

Dentro de los grupos, los diversos órdenes se caracterizan por la estructura y el modo de crecimiento de su talo o fronda y la naturaleza de su reproducción sexual: isogamia, anisogamia u oogamia (South y Whittick, 1987).

#### Metabolitos secundarios de la familia Dictyotaceae

Los estudios de los metabolitos secundarios aislados de algas marinas de la familia mencionada, fueron iniciados en 1951 por Takigoda y Ando (Fenical, 1978). Sin embargo, en las dos últimas décadas de este siglo se han incrementado fuertemente.

Según Faulkner (1984), esta familia, particularmente, se encuentra separada químicamente de otros grupos de algas principalmente por su contenido de sustancias diterpenoides. En el Apéndice I se presentan los diterpenos aislados de la familia Dictyotaceae que comprende los géneros siguientes: Dictyota, Dictyonteris, Dilophus, Glossophora, Spatoglossum, Stoechospermum, Styponodium y Taonia.

En México son muy escasos los estudios emprendidos sobre el tema que nos ocupa, aunque los estudios químicos fueron iniciados en el siglo pasado por Gumersindo Mendoza y Alfonso Herrera sobre la composición del Fucus vesiculosus (Mendoza y Herrera, 1868) y en el presente por Garza Barrientos y González Alanís (1983) sobre los ficocoloides de algas rojas, entre otros.

## Estudios quimicobiológicos de la familia Dictyotaceae

Es importante señalar la utilidad que tiene este tipo de estudios en la resolución de problemas taxonómicos y ecológicos.

En taxonomía la validez de un sistema natural de clasificación de organismos vivos es proporcional a lo amplio de los criterios usados, que pueden derivarse de comparar: morfología, anatomía, citología, fisiología, reproducción, ciclos de vida, ecología y química. Estos factores correlacionados de alguna forma son en beneficio de los arreglos taxonómicos que expresan las relaciones filogenéticas.

Así, después de aplicar un sistema taxonómico particular éste puede compararse con estudios químicos que contengan información de confirmación o de desacuerdo. Cualquier discrepancia en los diferentes parámetros utilizados, puede levantar dudas sobre la validez de lo establecido; esas diferencias pueden tomarse para revalorarse taxonómicamente (Stoloff y Silva, 1957).

Algunas sustancias de origen marino presentan actividad biológica. Por ejemplo el "Pachydictyol" aislado de Pachydictyon coriaceum es un antimicrobiano (Hirschfeld *et al.*, 1973) y otros como el "ácido atomárico" de Styropodium zonale es un narcótico de peces (Gerwick y Fenical, 1981). La información sobre actividad biológica (antimicrobiana, citotóxica, antitumoral, ictitóxica etc.) de las sustancias de la familia Dictyotaceae se incluye en el Apéndice 1. Asimismo es importante mencionar las interesantes relaciones ecológicas que existen entre algas y epistobranquios o liebres de mar (Aplysia y Dolabella), éstos concentran en sus glándulas digestivas metabolitos secundarios provenientes de las

algas que consumen y posiblemente las usan para alejar a sus depredadores (Pettit *et al.*, 1980). También es oportuno mencionar los metabolitos recientemente descubiertos relacionados con la atracción sexual del alga Dictyota dichotoma (Faulkner, 1984).

#### El género Padina

Como ya se mencionó, el género Padina pertenece a la familia Dictyotaceae, la cual circunscribe aproximadamente 21 géneros.

El nombre Padina Adanson, 1763, nomen conservandum, proviene del griego padinos que significa abierto y las algas de este género fueron clasificadas por primera vez por Linneo como Fucus pavonius Linneo [actualmente Padina pavonica (L.) Thivy]. Otros nombres por diversos autores, también le fueron otorgados al género como Dictyerra Collins, Triplostrotrium Woronichin y Vaughandiella Boergesen (Papenfuss, 1977).

Este género crece principalmente en mares tropicales y subtropicales del mundo. Sin embargo algunas especies se extienden a aguas frías en el Sur de Australia, el Pacífico este y Japón (Allender y Kraft, 1983). Frecuentemente domina los arrecifes de coral someros.

En el Océano Atlántico P. gymnospora es una alga común del Golfo de México y se encuentra en el hemisferio Norte hasta el Norte de Carolina (E.U.A.), además de P. boergesenii, P. jamaicensis y P. pavonica (Taylor, 1960; Chávez, 1980).

Según Papenfuss (1977) en el género Padina se reconocen 27 especies, aunque la mayoría de ellas están pobremente estudiadas y muchas son sinónimos.

La forma de esta alga es flavelada (abanico) estromática y las especies de este género se han identificado morfológicamente por tres caracteres principales : 1) los órganos de propagación y la secuencia de la hileras de pelos; 2) la presencia o ausencia del indusio y 3) el número de capas de células que integran el talo. Este último, en algunas especies es muy variable, ya que en la parte apical se presenta un número distinto de capas en relación con la parte basal y también una variación del grado de desarrollo.

La forma esporangial del soro es importante para distinguir especies, pero los patrones distintivos son la alternación de soros concéntricos y la línea de pelos distribuidos únicamente en la parte media de las frondas bien desarrolladas. Cerca de la base la zonación es irregular. (Allender y Kraft, 1983).

Dos características distintivas de este género son: la presencia de carbonato de calcio sobre la superficie de las frondas, y dependiendo de las especies, este depósito puede ser suave o denso en una cara o en ambas. El segundo es el margen enrollado que protege las células apicales.

Padina es un ejemplo típico del cambio de meristemo primario a uno secundario. Es decir, el alga presenta en los estados juveniles (Vaughandiella), talos filamentosos que contienen una célula apical, en cambio en los estados más desarrollados presenta talos foliosos formados por una hilera de células apicales protegidas por un margen enrollado. Explicado de otra manera la célula apical, en el primer caso, experimenta una transición de polaridad celular, produciendo un ensanchamiento por divisiones sucesivas repetidas, formando así un margen de células apicales (Dawson, 1966).

La mayoría de las especies son dioicas (unisexuales) con reproducción sexual oogámica y reproducción asexual por aplosporas. Las investigaciones de la morfología a nivel de microscopía de luz y electrónica del gametofito y del esporofito no revelaron diferencias sustanciales (Fagerberg y Dawes, 1973). El tipo de ciclo de vida es haplodiplofásico con generaciones isomórficas.

Existen algunas confusiones alrededor de la terminología usada para describir la morfología y anatomía de las especies y el problema es discutido por Trono en 1969 (citado por Allender y Kraft, 1983).

#### Metabolitos secundarios del género Padina

Los metabolitos que han sido aislados e identificados del género Padina son los siguientes: trans-fitol y loliólida (Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982b), manitol (Mian y Percival, 1973; Abdel-Fattah y Edres, 1977; Metha y Parekh, 1978; Hussein et al., 1980), ácidos grasos (Ohta, 1979; Endoh et al., 1981; Parekh et al., 1984; Qasim, 1986; Karawya et al., 1987), esteroides (Ito et al., 1956; Endoh et al., 1981; Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982b; Iatrides et al., 1983; Combaut et al., 1985; Karawya et al., 1987), ácido algínico (Valsam, 1955; Manapat, 1969; Kalebakina, 1972; Panizno et al., 1972; Mian y Percival, 1973; Metha y Baxi, 1976a,b; Abdel-Fattah y Edres, 1977; Yokoyama y Guimarães, 1977; Theivendirarajah, 1981; Behairy y El-Sayed, 1983; Lontoc et al., 1983; Choudhury et al., 1985; El-Refai et al., 1987; Omar et al., 1988) y adicionalmente el carbonato de calcio (Brandenberger y

La mayoría de las especies son dioicas (unisexuales) con reproducción sexual oogámica y reproducción asexual por aplanosporas. Las investigaciones de la morfología a nivel de microscopía de luz y electrónica del gametofito y del esporofito no revelaron diferencias sustanciales (Fagerberg y Dawes, 1973). El tipo de ciclo de vida es haplodiplofásico con generaciones isomórficas.

Existen algunas confusiones alrededor de la terminología usada para describir la morfología y anatomía de las especies y el problema es discutido por Trono en 1969 (citado por Allender y Kraft, 1983).

#### Metabolitos secundarios del género Padina

Los metabolitos que han sido aislados e identificados del género Padina son los siguientes: trans-fitol y loliólida (Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982b), manitol (Mian y Percival, 1973; Abdel-Fattah y Edres, 1977; Metha y Parekh, 1978; Hussein et al., 1980), ácidos grasos (Ohta, 1979; Endoh et al., 1981; Parekh et al., 1984; Qasim, 1986; Karawya et al., 1987), esteroides (Ito et al., 1956; Endoh et al., 1981; Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982b; Iatrides et al., 1983; Combaut et al., 1985; Karawya et al., 1987), ácido algínico (Valsam, 1955; Manapat, 1969; Kalebakina, 1972; Panizzo et al., 1972; Mian y Percival, 1973; Metha y Baxi, 1976a,b; Abdel-Fattah y Edres, 1977; Yokoyama y Guimarães, 1977; Theivendirarajah, 1981; Behairy y El-Sayed, 1983; Lontoc et al., 1983; Choudhury et al., 1985; El-Refai et al., 1987; Omar et al., 1988) y adicionalmente el carbonato de calcio (Brandenberger y

Schinz, 1944; Miyata et al., 1977; Wefer, 1980; Okasaki et al., 1986). Esto ha resultado con el estudio de nueve especies : P. arborescens, P. australis, P. boergesenii, P. crassa, P. gymnospora, P. jamaicensis, P. japonica y P. tetrastromatica de diferentes países de los hemisferios Norte y Sur incluyendo la región tropical.

Es prudente aclarar que los estudios sobre análisis de carbohidratos (excepto el manitol y ácido alginico), proteínas, lípidos totales, aminoácidos, fibra cruda, glicéridos, fosfolípidos, enzimas, poliaminas, elementos inorgánicos (excepto el carbonato de calcio) y radiactivos fueron excluidos de la presente tesis. Esto debido a que fundamentalmente se consignaron las sustancias que presentan algún significado biológico, en particular sobre quimiotaxonomía y relaciones quimicobiológicas.

Es necesario resaltar que en el género Padina no se localizaron en la bibliografía analizada metabolitos del tipo diterpenoide como en otros géneros de la familia.

Hasta el momento, el alga Padina no ha sido objeto de estudios quimiotaxonomicos y poco se sabe de la actividad biológica de los metabolitos y su relación con el medio y otras especies marinas.

En la literatura existe un buen número de trabajos que abordan estudios sobre actividad biológica, e.g. antimicrobiana, ictiotóxica y otros estudios relacionados con la farmacéutica, utilizando como base de sus estudios únicamente los extractos de algas. Sin embargo pocos son los trabajos que abordan esta temática utilizando como base los compuestos ya identificados.

## La problemática en los estudios químicos de algas

Son diversos los problemas que se enfrentan en los estudios fitoquímicos de algas marinas. Muchas veces por su posición en el medio marino, resulta difícil localizar las algas y recolectarlas. No obstante, una vez localizada la especie de interés, se presenta otra limitante: obtener material en cantidad suficiente para este tipo de estudios, ya que las algas, en general, contienen metabolitos secundarios en cantidades mínimas del orden de los miligramos por kilogramo de peso seco.

Por otro lado, muchas veces en los ejemplares biológicos es necesario eliminar epifitas (otras algas) y algunos animales (invertebrados) que contaminan la muestra. También es frecuente encontrar comunidades de algas, formadas por varias especies, lo que dificulta la selección de una sola. Además es pertinente considerar la gran cantidad de sales inorgánicas presentes en las algas (en particular el cloruro de sodio, carbonatos, etc.) y la abundancia de clorofilas, que es necesario eliminar por métodos físicos y químicos, ya que dificulta el aislamiento de los compuestos.

### III. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La región de estudio se localiza en el litoral del estado de Veracruz (Fig. 6), perteneciente a las planicies: Nororiental (que se extiende hacia el Norte de la Punta de Villa Rica hasta el Río Bravo) y el Sotavento (que se extiende al Suroeste del Golfo de México comprendiendo desde la Punta de Villa Rica hasta el Puerto de Veracruz). Dicha área se encuentra enmarcada al Poniente por las estribaciones de la cordillera Neovolcánica, en donde afloran litorales rocosos (formados por levantamientos tectónicos del Cenozoico). Las costas rocosas están expuestas parcialmente a la acción del mar, así como a las tormentas ("Nortes") la mayor parte del año (Tamayo, 1962). El clima está representado como cálido subhúmedo (Aw) con lluvias en verano (García, 1981).

La fisonomía de la costa cambia abruptamente durante el invierno, debido al acarreo de arena sobre el sustrato rocoso. En verano el nivel de marea es bajo y la fuerza del oleaje rompe por arriba del nivel de la marea baja; con la marea alta, las rocas reciben el impacto del oleaje. El tipo de mareas es diurno con una oscilación promedio de 0.5 m (Tablas de Predicción de Mareas, 1988, 1989).

Los organismos estudiados se localizaron en la zona litoral (entre mareas), semiexpuesta y expuesta al oleaje y con una alternación de inmersión y sumersión al oleaje.

Las algas estudiadas en la presente tesis fueron recolectadas en el estado de Veracruz en las siguientes localidades y fechas:

### Punta Villa Rica

La región de Villa Rica pertenece al municipio de Actopan, Ver. y se encuentra aledaño al poblado de Villa Rica, localizado en el km 20 de la carretera Cardel-Nautla. La zona de recolección se encuentra formada por un litoral arenoso, interrumpido por un afloramiento rocoso, semiexpuesto a la acción del mar, que forma la Punta de Villa Rica. El tipo de roca es de origen volcánico; dicha roca fue depositada por los derrumbes de las montañas adyacentes. La profundidad del lugar de recolección fue de 0.5-1 m. El material biológico se recogió únicamente en la época climática de secas, 25 febrero, 1989 (Lote 1), debido a que en la época de lluvias no fue posible el acceso al lugar.

### Punta el Morro

Esta zona se localiza sobre la carretera Cardel-Nautla en el km 35. El afloramiento rocoso, expuesto directamente a la acción del mar, que forma la Punta el Morro, se encuentra entre las localidades: Boca de Ovejas y Punta de la Loma (y se sitúa frente al faro). La profundidad del lugar de recolección de algas fue de 1-2 m. En esta zona se estudiaron dos épocas climáticas: de lluvias, 2-5 junio, 1988 (Lote 2) y de secas, 24 febrero, 1989 (Lote 3).

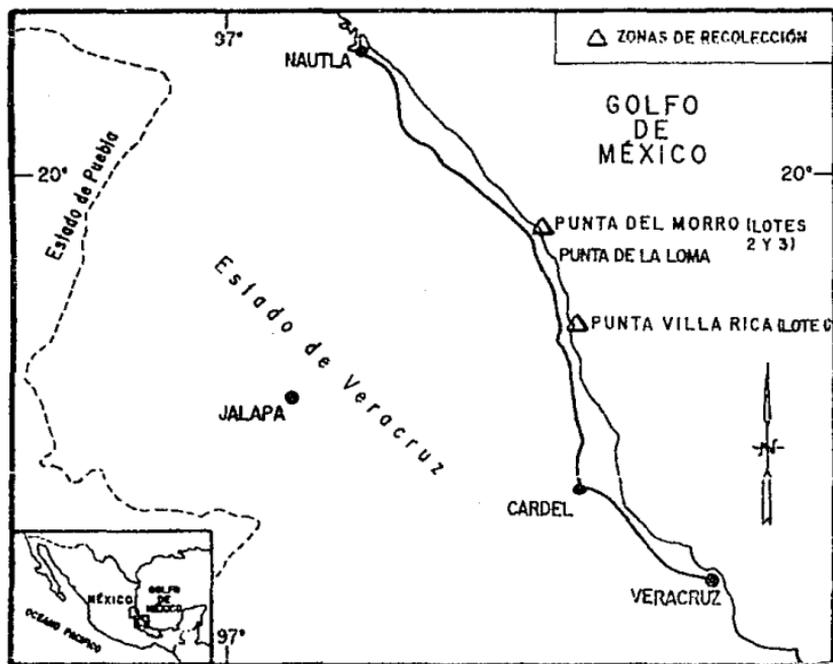


Fig. 6. Mapa de localización de la zona de estudio.

## IV. MATERIALES Y MÉTODOS

RECOLECCIÓN DEL MATERIAL (Padina gymnospora)

Los ejemplares para la determinación taxonómica de las algas fueron recolectados manualmente y depositados posteriormente en bolsas de plástico. Las recolecciones se realizaron entre las 12-14 horas en las localidades antes mencionadas.

Los ejemplares biológicos, una vez recogidos, fueron preservados in situ utilizando una solución de formól al 4% en agua de mar. También fueron preservados en estado seco, empleando los métodos de herborización (preparación, secado y montaje). Los ejemplares se encuentran depositados en la Ficoteca del Herbario Nacional (MEXU) del Instituto de Biología, UNAN.

Para la identificación taxonómica y determinación del tipo de talo (asexual o sexual) y grado de desarrollo (juvenil o adulto) se realizaron cortes histológicos de la especie, utilizando microscopios fotónicos compuestos estereoscópico y estándar, equipados con cámara clara para la realización de esquemas y medidas celulares; se revisaron 5 ejemplares de cada lote. Por último se actualizó la nomenclatura de la especie estudiada y de otras estudiadas químicamente.

El material ficológico, para estudio químico, fue recolectado manualmente desde la base en los lugares anteriormente señalados y depositándolo en bolsas de plástico; previamente se eliminaron las epifitas y pequeños animales adheridos al alga, así como también la arena y finalmente se lavó con agua de mar. Posteriormente el

material fue secado a temperatura ambiente y a la sombra.

## ESTUDIO QUÍMICO DE Padina gymnospora

### METODOLOGÍA GENERAL

La metodología general, seguida para desarrollar el estudio químico, se ilustra en la figura 7, en ella se señala que una vez seco el material biológico, se muele y se extrae con disolventes orgánicos (éter de petróleo, diclorometano, acetato de etilo, acetona y metanol) previamente destilados. Con los extractos resultantes, para cada caso, se procedió al aislamiento y purificación de compuestos mediante los métodos cromatográficos convencionales que permitieron la separación de algunos de sus compuestos.

Las cromatografías se realizaron en columna de varios tamaños de acuerdo a la cantidad de gel de sílice (Merck 60 GF<sub>154</sub>) y también en cromatoplasas de gel de sílice (GF<sub>254</sub>) de 10 x 20 cm y de 0.25 mm de espesor. La pureza de los productos se determinó mediante cromatofolios de gel de sílice con indicador fluorescente GF<sub>154</sub>, de 0.25 mm de espesor, utilizando como revelador una solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N y/o vapores de yodo metálico. Los disolventes (éter de petróleo, diclorometano, acetato de etilo, acetona y metanol) utilizados para las cromatografías, fueron destilados previamente.

Se obtuvo la cantidad de sustancia que permitió el aislamiento en cantidades necesarias para realizar los estudios preliminares de identificación, generalmente utilizando métodos espectroscópicos.

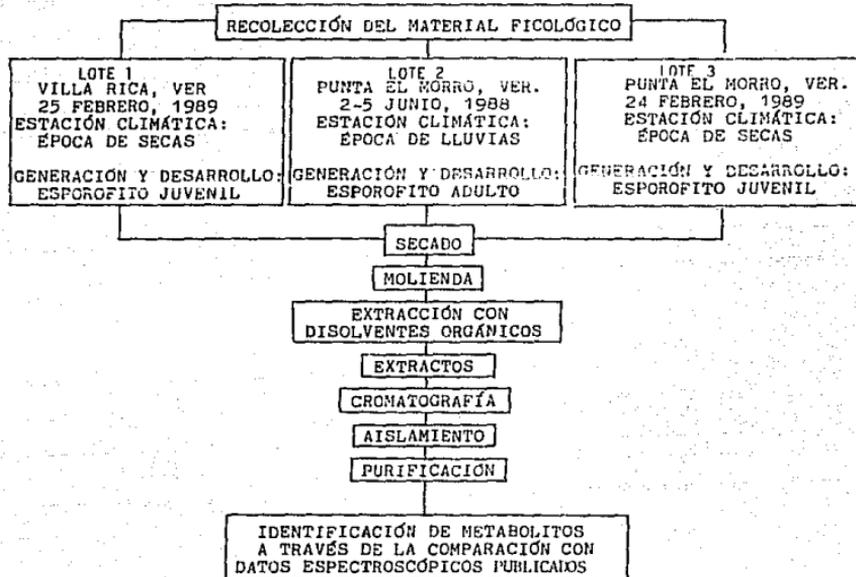


Fig. 7. Características del material ficológico y metodología general para el aislamiento, purificación y determinación de metabolitos del alga marina *Padina gymnospora*.

Los espectros en el ultravioleta (UV) con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552. Los espectros en el infrarrojo (IR) se determinaron en el Perkin-Elmer 283B y en un Nicolet FT-55X. Los espectros de masas (EM) Hewlett-Packard 5985-B, por impacto electrónico. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMNP) espectrómetro analítico Varian modelo FT-80A, en solución de  $\text{CDCl}_3$  (cloroformo deuterado). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) fueron expresados en partes por millón (ppm).

Los puntos de fusión se estimaron en un aparato Fisher-Johns y no fueron corregidos.

El análisis de sus propiedades químicas y espectroscópicas de las sustancias aisladas y, la comparación de éstas con datos recopilados en la literatura, fueron los argumentos utilizados para la determinación de las estructuras de los compuestos aislados.

En seguida se desarrollara la metodología química en detalle para cada lote estudiado (1-3). En cada aislamiento se indican los datos espectroscópicos (UV, IR, RMNP y EM) de las sustancias.

#### LOTE 1: ESTUDIO DEL MATERIAL RECOLECTADO EN PUNTA VILLA RICA (FIG.8)

El alga seca fue molida (781 g), empacada en una columna de vidrio y fue lavada con metanol; de este lavado se recogieron 15 fracciones de 750 ml (de color verde oscuro). En cada una de las fracciones mencionadas cristalizó D-manitol. La masa cristalina (fracciones 1-15) se reunió y se lavó con metanol obteniendo 7.15 g de D-manitol de punto de fusión 165-167° (Rep. 166°: Dictionary of Organic Compound, 1982).

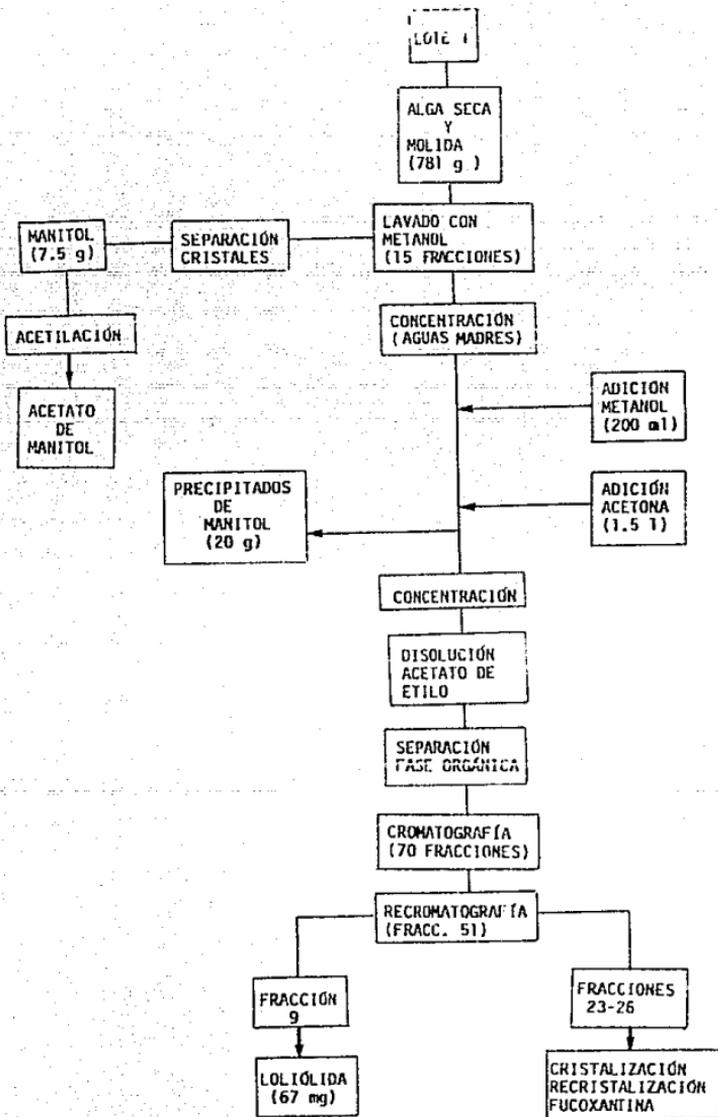


Fig. 8. Aislamiento y purificación de sustancias del lote 1 (Villa Rica, Ver. 25 feb., 1989).

IR (pastilla KBr)  $\nu_{\text{air.}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3260 (-OH), 2930 (C-H), 1450 ( $\text{CH}_2$ ), 1080 (>CH-OH), 1015 ( $\text{M}^1$ - $\text{CH}_2$ -OH), 710 [ $-(\text{CH}_2)_1-$ ].  
 EM, 70 ev. m/z, int. rel.: 182 ( $\text{M}^1$ , no observado), 183 ( $\text{M}^1 + 1$ ), 165 (1%,  $\text{M}^1$ -OH), 151 (1%,  $\text{M}^1$ - $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 121 (1%,  $\text{M}^1$ -HOCH $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 61 (80%,  $\text{M}^1$ - $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ), 73 (100%).

#### Acetato de D-manitol

Se disolvió 1 g del manitol aislado en 3 ml de piridina, y se le agregó 5 ml de anhídrido acético. Luego de concluida la reacción (8 h) se agregó agua sobre la mezcla de reacción y el precipitado obtenido se separó por filtración, se lavó con agua y se secó al vacío. El residuo sólido de color blanco se disolvió en diclorometano y se recrystalizó de metanol obteniendo 419.3 mg de acetato de manitol con un punto de fusión de  $125^\circ$  (Rep.  $126^\circ$ : Dictionary of Organic Compound, 1982).

IR (solución  $\text{CHCl}_3$ )  $\nu_{\text{air.}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2965 (C-H), 1747 (C=O), 1371 (C-H), 1035, 950 (C-O).  
 EM, 70 ev. m/z, int. rel.: 434 ( $\text{M}^1$ , no observado), 375 (2.5%,  $\text{M}^1$ -OAc), 361 (7.5%,  $\text{M}^1$ - $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 289 (2.5%,  $\text{M}^1$ -AcOCH $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 43 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}$ ).

Una vez retirados los cristales de manitol de las fracciones (1-15), las aguas madres se reunieron y se les eliminó el disolvente por destilación al vacío; el residuo se disolvió en metanol (200 ml) y se le agregó 1.5 l de acetona precipitando un sólido de color café claro (20 g) que resultó ser también manitol el cual fue separado por filtración. Esta operación se repitió dos veces más obteniendo un precipitado de manitol en cada operación. Del filtrado se eliminó el disolvente y al lavar el residuo obtenido con acetato de etilo se formaron dos fases, la fase orgánica se separó, se secó con sulfato de sodio y se evaporó el disolvente obteniendo un residuo (7.66 g), el cual fue disuelto en acetato de etilo y aplicado en una columna empacada con gel de

silíce (100g), la cual fue eluída con éter de petróleo, incrementando la polaridad gradualmente con acetato de etilo. De las 70 fracciones obtenidas la 51 (364.2 mg), que fue eluída con acetato de etilo, fue recromatografiada en una columna de gel de silíce (20 g) protegida de la luz y eluída con diclorometano y mezclas de diclorometano/acetona. De la fracción 9, eluída con diclorometano/acetona (99:1), se aisló un sólido cristalino (6.7 mg) que resultó ser loliólida o digitoprolactona de punto de fusión 147-149° (Rep. 151°: Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982b).

IR (solución CHCl<sub>3</sub>)  $\nu$  máx. cm<sup>-1</sup>: 3617 (-OH), 3041 (H-C=C), 2928-2968 (C-H), 1740 (C=O), 1627 (>C=C<), 1391 (gem-dimetil).  
 RMNP, 80 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ : 5.65 (1H, s, protón vinílico), 4.30 (1H, q, J= 3.8 Hz, C<sub>1</sub>-H), 1.76 (3H, s, C<sub>5</sub>-Me), 1.45 (3H, s, C<sub>4</sub>-Me), 1.25 (3H, s, C<sub>5</sub>-Me), 2.55 (1H, m, C<sub>2</sub>-H), 2.05 (1H, m, C<sub>2</sub>-H), 1.7 (1H, m, C<sub>6</sub>-H), 1.4 (1H, m, C<sub>6</sub>-H).  
 EM, 70 eV, m/z, int. rel. 196 (7.5%, M<sup>+</sup>), 181 (2.5%, M<sup>+</sup>-Me), 178 (32.5%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 163 (20%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-Me), 150 (5%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CO), 140 (17.5%, M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 135 (25%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CO), 111 (42.5%, M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O), 43 (100%).

En las fracciones 23-26, de la cromatografía anterior, eluída con diclorometano/acetona (90:10), cristalizó un sólido de color rojo (12.3 mg) el cual se recrystalizó de éter etílico y éter de petróleo obteniendo 5 mg de fucoxantina de punto de fusión 90-130° (Rep. 159-160°: Bonnett *et al.*, 1969).

UV.  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (E): 444 (38657), 467 (36,190).  
 IR: (solución CHCl<sub>3</sub>)  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>: 969 (C-H olefínico, tráns), 3601 (-OH), 3693 (-OH), 1654 (C=C), 1730 (COAc), 1860 (C=C=C), 1606 (C=C).  
 RMNP, 80 MHz, CDCl<sub>3</sub>: 0.96 (3H, s, C<sub>1</sub>-Me), 1.03 (3H, s, C<sub>1</sub>-Me), 1.2 (3H, s, C<sub>5</sub>-Me), 1.92 (3H, s, C<sub>2</sub>-Me), 1.96 (6H, s, C<sub>11</sub>-Me, C<sub>12</sub>-Me), 1.79 (3H, s, C<sub>9</sub>-Me), 1.37 (3H, s, C<sub>5</sub>-Me), 1.33 (3H, s, C<sub>1</sub>-Me), 1.07 (3H, s, C<sub>1</sub>-Me), 2.02 (1H, s, CH-OAc), 2.55 (2H, d, J=18Hz, C<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>), 3.6 (2H, d, J=18Hz, C<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>).

LOTE 2: ESTUDIO DEL MATERIAL RECOLECTADO EN PUNTA EL MORRO  
(FIG. 9).

El alga seca se molió (1.451 Kg) y una vez empacada en una columna de vidrio se extrajo con 3 l de éter de petróleo, posteriormente el disolvente fue eliminado por destilación al vacío, obteniendo 4.37 g de residuo (2-EP). De la misma manera el alga se extrajo con otros 3 l de diclorometano: dejando 8.18 g de residuo (2-D); posteriormente con acetato de etilo (3 l): 4.38 g de residuo (2-AcOEt) y finalmente con metanol (3 l): 84.6 g de residuo (2-M). Los extractos correspondientes :2-EP, 2-D, 2-AcOEt y 2-M fueron procesados individualmente como se explica a continuación:

Extracto de éter de petróleo (2-EP, Fig. 9)

El extracto 2-EP (4.37 g) se cromatógrafió en una columna empacada con gel de sílice (100 g) y sobre ésta se agregó una capa delgada de sulfato de sodio eluyéndose con éter de petróleo y aumentándose gradualmente la polaridad con acetato de etilo hasta terminar con este último.

Las fracciones (10-29) de 2-EP, eluidas con éter de petróleo/acetato de etilo (95:5), se reunieron y se evaporó el disolvente; el residuo (1.2 g) se disolvió en acetato de etilo (50 ml) y se lavó con una solución acuosa de NaOH 10% para eliminar los ácidos; posteriormente se separó la fase orgánica, la cual se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio y se le eliminó el disolvente. El residuo neutro obtenido (890 mg) se cromatógrafió, utilizando una columna empacada con gel de sílice (100 g) y eluida con disolventes de polaridad creciente (éter de petróleo y mezclas de éter de petróleo/diclorometano). Las fracciones eluidas con éter

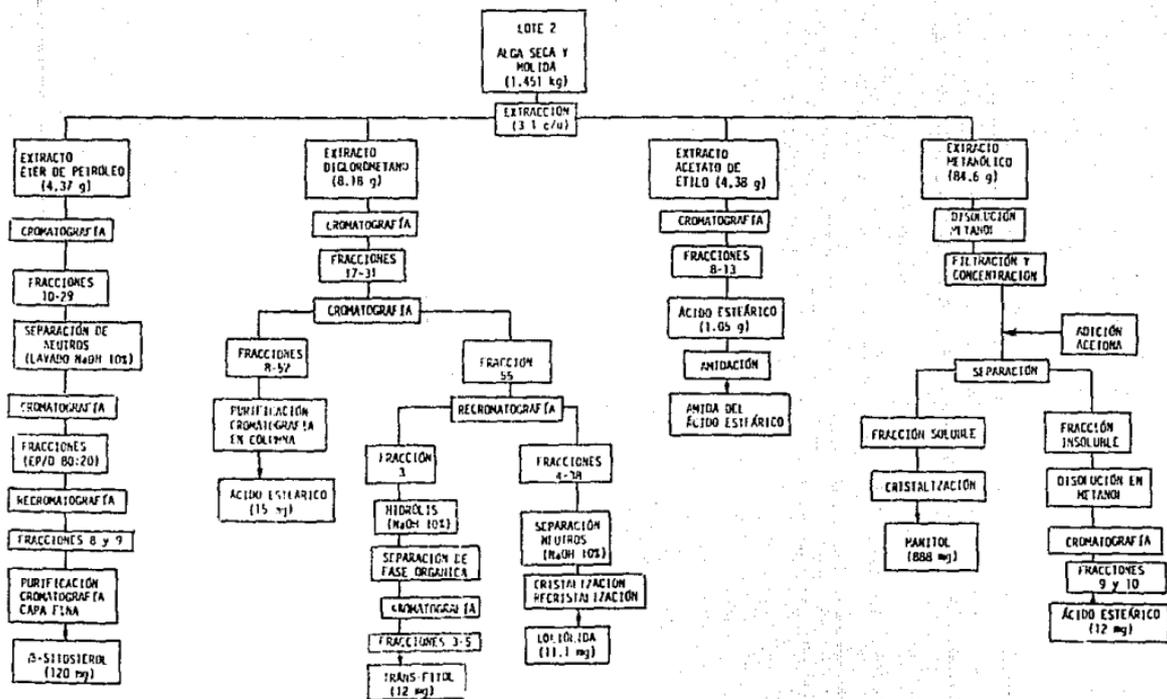


Fig. 9. Aislamiento y purificación de sustancias del lote 2  
(Punta el Morro, Ver., 2-5 junio, 1988).

de petróleo/ diclorometano (80:20) fueron reunidas y se recromatografiaron en columna con sílica-gel. De las fracciones 8 y 9, eluidas con éter de petróleo/diclorometano (99:1;97:3), cristalizó un sólido de color blanco (48.5 mg) el cual fue purificado por cromatografía en capa fina (10 x 20 cm, 0.25 mm de espesor) utilizando como sistema de disolventes éter de petróleo/acetato de etilo (80:20), desarrollando la placa dos veces; se aislaron 20 mg de un sólido cristalino que fue identificado como  $\beta$ -sitosterol con un punto fusión de 130-134° (Rep.136-137°: Dictionary of Organic Compound, 1982)

IR (solución CHCl<sub>3</sub>)<sub>v</sub>, cm<sup>-1</sup>: 3608 (OH), 2938 (C-H), 2868 (CH<sub>2</sub>), 1465 (CH<sub>2</sub>, CH), 1379 (CH<sub>2</sub>, gem), 1044 (CH<sub>2</sub>, cicloalcano), 956 (CH<sub>2</sub>=CH).  
 RMNP 80 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ : 0.6-2.5 (señal compleja, CH<sub>2</sub>), 0.7 (3H, señal compleja, C-Me), 1.0 (3H, señal compleja, C-Me), 3.5 (1H, señal compleja, CH-OH), 5.3 (1H, señal compleja, C=CH).  
 EM, 70 ev., m/z, int. rel.: 414 (1%, M<sup>+</sup>), 399 (1%, M<sup>+</sup>-Me), 396 (1%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 381 (1%, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O), 314 (10%, M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 275 (20%, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>15</sub>O), 273 (13%, M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>), 255 (M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>), 231 (10%, M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>), 213 (22%, M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>O), 43 (100%).

#### Extracto de diclorometano (2-D, Fig. 9)

El extracto 2-D (8.18 g), se cromatografió inicialmente en columna, utilizando gel de sílice y eluyendo con éter de petróleo, diclorometano, diclorometano/acetona (1:1), acetona/metanol (1:1) y metanol. Se obtuvieron 51 fracciones de las cuales únicamente se estudiaron de la 17 a la 31, eluidas con diclorometano, que a su vez se cromatografiaron en una columna obteniendo 55 fracciones. De estas 55 fracciones sólo se volvieron a recromatografiar las fracciones 8-52 y la 55. De la recromatografía 8-52, utilizando una columna de gel de sílice, se obtuvo un sólido de color blanco (62.2 mg) el cual fue purificado en una columna utilizando gel de sílice (10 g) y eluida con una mezcla de éter de petróleo/acetato de etilo (95:5). De las fracciones 19-22 se aislaron 15 mg de un sólido

amorfo de color blanco identificado como ácido esteárico de punto de fusión 38-40° (Rep. 69-70°: Dictionary of Organic Compound, 1982).

IR (solución CHCl<sub>3</sub>)  $\nu_{\text{max}}$  cm<sup>-1</sup>: 3490 (-OH), 2920 (C-H), 2852 (CH<sub>2</sub>), 1700 (COOH), 1450 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1375 (CH<sub>2</sub>), EM 70 ev, m/z (int. rel.): 284 (0.1%, M<sup>+</sup>), 239 (0.1%, M<sup>+</sup>-COOH), 60 [52.2%, M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>], 41 (100%).

De la recromatografía de la fracción 55, antes mencionada, se obtuvieron 38 fracciones complejas de las cuales se reunieron de la siguiente manera: de la 4-38 (534.8 mg) excepto la fracción 3 (475.4 mg). La fracción 3 disuelta en diclorometano se hidrolizó con una solución acuosa de NaOH al 10 %, al final de la reacción, la fase orgánica, se extrajo con diclorometano, se lavó con agua, se scccó con sulfato de sodio y se eliminó el disolvente por destilación, obteniendo 140.5 mg de residuo (2-D-N). Este residuo fue cromatografiado en una columna de gel de sílice (20 g), de las primeras fracciones (3-5), eluidas con éter de petróleo / diclorometano (90:10), se obtuvo *trans*-fitol como un aceite incoloro (12 mg).

IR (solución CHCl<sub>3</sub>)  $\nu_{\text{max}}$  cm<sup>-1</sup>: 3611(OH), 1666(C=C), 1463(C-H alifático), 1380 (CH<sub>2</sub>), 986 (C-H olefínico, *trans*). RMNP 80 MHz, CDC13  $\sigma$  : 0.85 [6H,d,-CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 0.92 [6H,d,-CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1-1.6(19H, señal compleja, 8CH<sub>2</sub>, 3CH), 1.66 (3H,s, CH<sub>3</sub>-C=), 1.95 [2H, m, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=], 4.12 (2H,d, J=8Hz,-CH<sub>2</sub>-OH), 5.39 (1H,t, J=8Hz, =CH-CH<sub>2</sub>-f). EM, 70 ev., m/z, int. rel.: 296 (0.1%, M<sup>+</sup>), 278 (0.2%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 263 (0.1%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>), 252 (0.1%, M<sup>+</sup>-C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>), 196 (0.2%, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>OH], 85 (10%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O), 71 (100%, C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>O).

De las fracciones 4-38, de la cromatografía 2-D, también se eliminaron los ácidos de la forma antes mencionada, obteniendo de la fracción neutra 72.2 mg de residuo (2-D:55N). De este residuo cristalizó un sólido ligeramente amarillento, que por filtración y recristalización de diclorometano y éter de petróleo se obtuvo 11.1

mg de la lactona, denominada loliólida la cual fue identificada por su punto de fusión y sus datos espectroscópicos (ver pág. 27).

Extracto de acetato de etilo (2-AcOEt, Fig. 9)

El extracto 2-AcOEt (4.38 g) fue cromatografiado en una columna utilizando sílica-gel (80 g) y eluida con éter de petróleo y éter de petróleo/acetato de etilo (95:5); de las fracciones 8-13 se aisló 1.05 g de ácido esteárico.

Amida del ácido esteárico

A 250 mg del ácido esteárico aislado se le agregó 0.5 ml de cloruro de tionilo; la mezcla de reacción después de 10 horas se le añadió 2 ml de hidróxido de amonio, precipitando un sólido el cual fue filtrado, lavado con agua y después con metanol frío, posteriormente se disolvió en metanol caliente y el filtrado se enfrió quedando un sólido de color blanco (57 mg), que se identificó como la amida del ácido esteárico por su punto de fusión 93-100° (Rep. 109°: Dictionary of Organic Compound, 1982) y sus características espectroscópicas.

IR (pastilla KBr)  $\nu_{\text{air}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3370 ( $\text{NH}_2$ ), 1910 ( $\text{CH}_2$ ), 2840 ( $\text{CH}_2$ ), 1640 ( $-\text{C}-\text{NH}_2$ ), 1470 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ).  
EM, 70° ev, m/z int. rel.: 283 (0.1%,  $\text{M}^+$ ), 239 (0.1%,  $\text{M}^+ - \text{CONH}_2$ ), 59 [100%,  $\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_{16}$ ].

Extracto metanólico (2-M, Fig. 9)

El extracto 2-M (84.6 g) de color verde oscuro y consistencia viscosa se disolvió en metanol y se filtró. El filtrado se trató con sulfato de sodio y se evaporó el disolvente, dejando 47.6 g de residuo, al cual se le agregó acetona (50 ml) separando la fracción soluble por filtración (utilizando celita). De ésta solución se

aisló por cristalización y posterior filtración 888.7 mg de D-manitol.

La fracción insoluble, retenida por la celita, se disolvió en metanol y se filtró; a dicho filtrado, se le eliminó el disolvente por destilación al vacío, quedando un residuo (5.49 g) que se recromatografió en columna de gel de sílice (60 g). De las fracciones 9 y 10, eluidas con éter de petróleo/acetato de etilo (90:10), se aisló ácido esteárico (12 mg).

#### LOTE 3: ESTUDIO DEL MATERIAL RECOLECTADO EN PUNTA EL MORRO.

El alga seca fue molida (782 g) y empacada en una columna, después se extrajo con diclorometano (2 l) y se eliminó el disolvente por destilación obteniendo 28.4 g de residuo (3-D), el cual fue cromatografiado en una columna con gel de sílice. De las fracciones 3-8, eluidas con éter de petróleo se aisló  $\beta$ -sistosterol (18 mg). En las fracciones más polares, eluidas con éter de petróleo/acetato de etilo (80:20), se aisló (fracción 25) 12 mg de fucoxantina de punto de fusión 90°.

## V. RESULTADOS Y DISCUSION

El presente capítulo comprende en primer lugar la identificación taxonómica de la especie trabajada químicamente; en segundo lugar la interpretación de resultados experimentales del estudio químico y finalmente, un estudio para determinar el posible significado biológico de algunos de los constituyentes químicos aislados del género Padina incluyendo lo recopilado en la bibliografía.

### IDENTIFICACIÓN TAXONÓMICA Y CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL FICOLÓGICO

El alga Padina gymnospora (Kützinger) Sonder de los lugares de recolección fue identificada de acuerdo con los trabajos de Taylor (1960), Earle (1969) y Fagerberg y Daves (1973). En la tabla 1 se incluye una lista sistemática de las especies de Padina mencionadas en la presente tesis con la nomenclatura actualizada.

En la tabla 2 se resumen las principales características morfológicas del alga Padina gymnospora recogida en la época de secas (lotes: 1 y 3) y en la época de lluvias (lote: 2). El lote colectado en la época de lluvias fue caracterizado como esporofito adulto y el de la época de secas como esporofito juvenil. No se encontró evidencia del gametofito en las épocas estudiadas. Las principales diferencias de estos materiales

TABLA 1  
LISTA SISTEMÁTICA ACTUALIZADA DE ESPECIES  
DEL GÉNERO PADINA (PHAEOPHYTA) QUE HAN SIDO  
ESTUDIADAS QUÍMICAMENTE(1)

División Phaeophyta

Clase Phaeophyceae

Orden Dictyotales

Familia Dictyotaceae

Padina Adamson, 1763, nomen conservandum

arborescens Holmes (4)

australis Hauck (4)

boergesenii Allender et Kraft (3)

(= P. gymnospora sensu W.R. Taylor, 1960)

crassa Yamada (4)

gymnospora (Kützing) Sonder (2)

(= P. vickersiae Hoyt non P. gymnospora  
sensu W.R. Taylor).

jamaicensis (Collins) Papenfuss (3)

(= P. sanctae-crucis)

japonica Yamada (4)

pavonica (Linnaeus) Thivy in W.R. Taylor (3)

tetrastromatica Hauck (4)

- (1) La presente lista se encuentra acorde a Wynne (1986). Las especies se presentan en forma alfabética y la sinonimia entre paréntesis.  
(2) Especie estudiada en el presente trabajo.  
(3) Especies reportadas para la costa Atlántica de México.  
(4) Especies estudiadas químicamente de otras partes del mundo.

fueron: En la época de lluvias los talos son más grandes (10-22 cm) y muy ramificados o segmentados. Sin embargo en la época de secas los talos se presentan de menor tamaño (3-6.5 cm) y poco ramificados o segmentados. También en la primera época las algas presentan una ligera calcificación, no presente en la época de secas y existe una diferencia en el tamaño de los pelos. Por

TABLA 2  
CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE Padina gymnospora.

CARACTERES	ESTACIÓN CLIMÁTICA	
	LOTES 1 Y 3: SECAS	LOTE 2: LLUVIAS
	ESPOROFITO JUVENIL	ESPOROFITO ADULTO
TAMAÑO	3-6.5 cm	10-22 cm
FILOIDE	Filoides subcirculares poco ramificados	Filoides subcirculares muy ramificados y segmentados
ESTIPE	Cubierto de epirrizoides	Cubierto de epirrizoides
RIZOIDE	Muy fibroso	Muy fibroso
ZONACIÓN: (PIL-ESP)	veáse fig. 10a	veáse fig. 10f
CALCIFICACIÓN	Ausente	Ligera filoide interno
BANDA DE PELOS	100 $\mu$ m	2-4 mm
PELOS	70 $\mu$ m	hasta 400 $\mu$ m
NO. DE CAPAS	ME 2(70 $\mu$ m)	2(50-60 $\mu$ m)
	M 4-6(130-160 $\mu$ m)	4-6(100-150 $\mu$ m)
	B 8(200 $\mu$ m)	6-8(150-200 $\mu$ m)
BANDAS ESPO- RANGIALES	400-500 $\mu$ m	200-500 $\mu$ m
ESPORANGIO (CL)	50 x 100 $\mu$ m (con inducio)	50 x 100 $\mu$ m (con inducio)
OBSERVACIONES	Sin epibiosis	Epifitismo y epizooismo

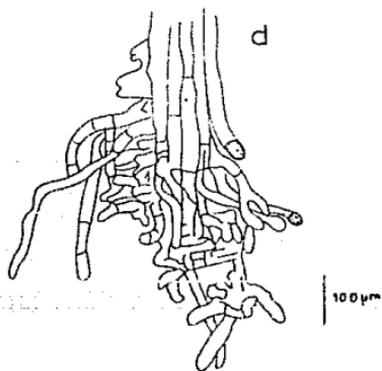
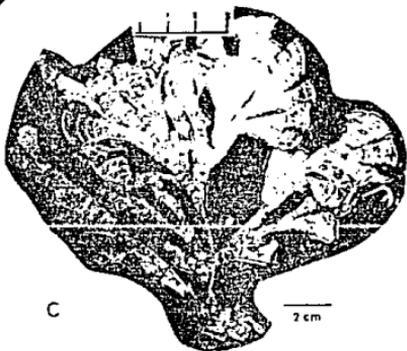
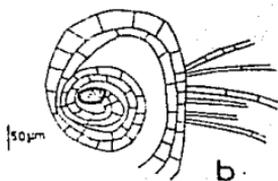
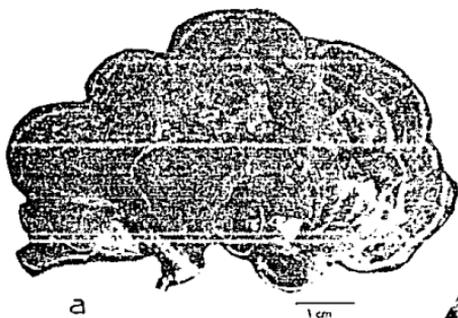
ME= margen enrollado; M= región media del filoide; B= región basal; CL: corte longitudinal; PIL-ESP= pilífero-esporangial.

otro lado, se observó una marcada comunidad epibiótica en la época de lluvias, no así para la época de secas. En la fig. 10 se ilustra la morfología de la especie estudiada.

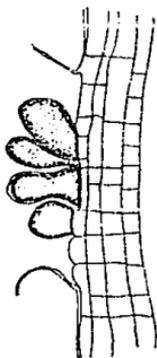
---

Fig. 10. Morfología de Padina gymnospora (Kützinger) Sonder (Dictyotaceae).

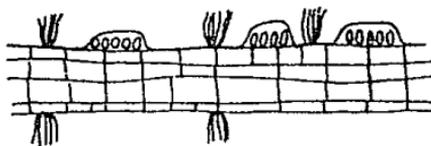
- a: Aspecto del talo esporofito juvenil (feb., 1989) con bandas de pelos.
- b: Sección longitudinal del margen enrollado con dos capas de células y célula terminal (redondeada) protegida.
- c: Aspecto del talo esporofito adulto (jun., 1988) muy ramificado con bandas pilífero-esporangiales.
- d: Epirrizoides, parte basal, mostrando células apicales.
- e: Sección longitudinal del filóide medio mostrando 4 capas de células, soro esporangial con indusio sobre la región interna.
- f: Representación esquemática de la zonación pilífero-esporangial (sección longitudinal). En el filóide interno esporangios alternando con bandas de pelos y en el externo bandas de pelos rara vez alternando con esporangios.



e



f



## IDENTIFICACION Y VARIABILIDAD DE METABOLITOS

En la tabla 3 se resumen los metabolitos aislados e identificados del alga *P. gymnospora*, recolectada en dos épocas climáticas y dos localidades, utilizando diferentes técnicas de extracción para cada lote, explicadas en la sección de materiales y métodos.

TABLA 3  
METABOLITOS AISLADOS  
EN DIFERENTES ÉPOCAS CLIMÁTICAS Y LOCALIDADES

EXTRACTO/ LOCALIDAD Y ESTACIÓN CLIMÁTICA	LOTE 1 PUNTA VILLA RICA FEB., 1989: SECAS	LOTE 2 PUNTA EL MORRO JUN., 1988: LLUVIAS	LOTE 3 PUNTA EL MORRO FEB., 1989: SECAS
ÉTER DE PETRÓLEO	-	$\beta$ -Sitosterol	-
DICLORO- METANO	-	Ac. esteárico Trans-fitol Loliólida	$\beta$ -Sitosterol Fucoxantina
ACETATO DE ETILO	-	Ac. esteárico	-
METANOL	Manitol Loliólida Fucoxantina	Manitol Ac. esteárico	-

D-Manitol

Esta sustancia fue aislada de los lotes 1 (27 g) y 2 (888.7 mg) de los extractos metanólicos. Para comprobar la identidad del manitol (Fig. 11) se preparó su acetato que fue un sólido cristalino de punto de fusión de 125°C. Los datos obtenidos tanto del compuesto aislado, así como de su respectivo acetato (Fig. 11) fueron comparados con los ya publicados (Dictionary of Organic Compound, 1982; Sadtler Standard Spectra, IR:21021k) resultando idénticos.

Loliólida o digitoprolactona

Fue aislada del lote 1 (6.7 mg) en el extracto metanólico y del lote 2 (11.1 mg) del extracto dicloroetano y fue identificada como loliólida (Fig. 12) por sus datos espectroscópicos, que al compararlos con los ya publicados (Hodges y Porte, 1964; Chen *et al.* 1970; Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982b) confirmaron su estructura.

Fucoxantina

Sustancia aislada del lote 1 (12.3 mg) y del lote 3 (12 mg) la cual se identificó como fucoxantina (Fig. 13) con base en sus constantes espectroscópicas y la comparación de éstas con las publicadas (Bonnett *et al.*, 1969).

En estas muestras se obtuvo una variación marcada en el punto de fusión (90-130°), el cual difiere del reportado por Bonnett *et al.* (1969): 159-160°. Sin embargo, los autores explican que éste

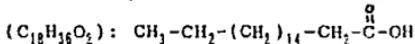
puede variar debido a que la sustancia es extremadamente lábil a la luz, aire, ácidos, álcalis por lo que su purificación es difícil.

### β-sitosterol

El β-sitosterol (Fig. 14) fue aislado del lote 2 (20 mg) y del lote 3 (18 mg) de los extractos éter de petróleo y diclorometano, respectivamente. Los datos físicos y espectroscópicos del compuesto aislado fueron comparados con los publicados (Aizawa *et al.*, 1974; Dictionary of Organic Compound, 1982; Sadtler Standar Spectra, IR: 74913; RMNP:47770M) resultando iguales.

### Ácido esteárico

Del extracto diclorometano del lote 2, después de varias recromatografías y purificaciones, se aisló un sólido amorfo de color blanco (15 mg) y también se aisló del extracto metanólico del mismo lote (12 mg) que al comparar sus datos obtenidos (Dictionary of Organic Compound, 1982; Sadtler Standar Spectra, IR: 21003K) indicaron que se trataba del ácido esteárico



Es necesario señalar que del extracto de acetato de etilo (2-ACOEt) se aisló una mayor cantidad de esta sustancia (1.05 g) que permitió su identificación química mediante la obtención de la amida correspondiente  $(C_{18}H_{37}ON): CH_3-(CH_2)_{16}-\overset{O}{\underset{||}{C}}-NH_2$ .

### Trans-fitol

Del extracto diclorometano del lote 2, después de una

hidrólisis se aisló un aceite incoloro (12 mg) identificado como *trans*-fitol (Fig. 15). La comparación de los datos espectroscópicos obtenidos con los publicados (Bheemasankara Rao y Pullaiah, 1982 a,b) confirmaron la estructura.

#### Observaciones sobre la variación estacional morfológica y química

En el lote 1 se preparó una sola extracción utilizando metanol, eliminando materiales muy poco solubles y aislando sustancias muy polares como el manitol. Con este procedimiento se obtuvo la mayor cantidad de manitol (3%), en la época de secas de esporofitos juveniles. En el lote 2 se decidió realizar una extracción consistente en el fraccionamiento de extractos con diferentes polaridades, comenzando con éter de petróleo y terminando con metanol. Los ejemplares trabajados en este lote presentaron características morfológicas diferentes (talos esporofíticos adultos creciendo en la época de lluvias). Según Fagerberg y Dawes (1973) los esporofitos de *P. gymnospora* se observan a lo largo de todo el año.

En el lote 3 fueron escasos los metabolitos que se pudieron aislar; en éste se utilizó una extracción con diclorometano, eliminando previamente las sustancias poco polares que ya habían sido reconocidas.

Es evidente que no es fácil encontrar una correlación significativa, entre las diferentes épocas climáticas, el tipo de desarrollo (juvenil o adulto) y generacional (sexual o asexual) de

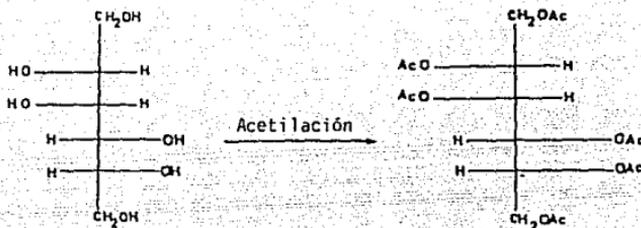


Fig. 11. D-manitol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) y Acetato de D-manitol ( $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ )

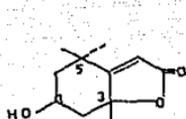


Fig. 12. Loliólida ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ )

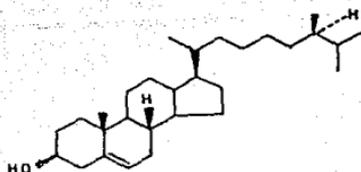


Fig. 14.  $\beta$ -sitosterol ( $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ )

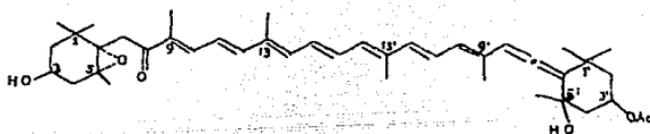


Fig. 13. Fucoxantina ( $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_6$ )

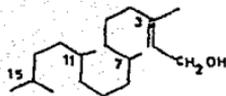


Fig. 15. Trans-fitol ( $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ )

las algas estudiadas, en relación con los metabolitos aislados, ya que se utilizaron diferentes metodologías en cada lote, con el objetivo de encontrar la mayor diversidad de metabolitos del alga; sin embargo, se pudieron realizar algunas observaciones cualitativas. Una marcada variación en el grado de crecimiento y contenido de manitol estacionales; se registró el mayor contenido de manitol (3 %) en la fase juvenil (secas) y el cual decrece a un mínimo (0.061%) en la fase adulta del crecimiento (lluvias).

Existe suficiente documentación bibliográfica que prueba la relación existente entre la composición química y el grado de desarrollo en las algas Phaeophyta (Dawes et al., 1974; Combaut et al., 1976; Prince, 1980; Prince y Daly, 1981). No obstante son coincidentes los resultado de Umaheswara Rao (1969) con el presente estudio. El autor en sus observaciones sobre Turbinaria conoides (Phaeophyta) señaló un contenido máximo (5-7 %) en los estados juveniles del desarrollo (junio-agosto) y el mínimo (1.78-3.02 %) en los estados adultos (noviembre-febrero). Sin embargo, la variación estacional del manitol es un reflejo de la actividad fotosintetizadora de las algas ya que el manitol es el principal producto de la fotosíntesis en las algas Phaeophyta (Bidwell, 1967; Prince, 1980). En especies del género Sargassum la tasa fotosintetizadora es mayor durante la fase del crecimiento o reproducción (Prince y Daly, 1981). Según Mathieson y Dawes (1974) el óptimo crecimiento de las algas tropicales ocurre en invierno y el bajo crecimiento en verano. Esto sugiere que durante el crecimiento del alga, situado en los primeros meses del año, tiende

a predominar el manitol.

Por otro lado, según varios autores el manitol parece regular el potencial osmótico interno de las células, sujeto a variaciones en la salinidad del agua (Darley, 1987).

#### PRESENCIA O AUSENCIA DE SUSTANCIAS Y ALGUNAS CONSIDERACIONES QUIMIOTAXONÓMICAS

##### Terpenos y terpenoides

###### Diterpenos cíclicos

Con base en las revisiones de Faulkner (1984, 1986-1988, 1990) y Fenical (1978) se considera que los diferentes tipos de diterpenos cíclicos, se encuentran principalmente como metabolitos secundarios en la familia Dictyotaceae y según Faulkner (1984) son metabolitos típicos de esta familia. En el Apéndice 1 se reúnen algunos de los compuestos encontrados en diversas especies de los géneros Dictyota, Dilophus, Phachydictyon, Glossophora, Spatoglossum, Dictyopteris y Styopodium.

Es importante resaltar que en este estudio se trató de aislar compuestos diterpenoides, tal como debía esperarse, según los antecedentes de la familia (Apéndice 1), trabajando la especie Pl. gymnospora de dos localidades del estado de Veracruz y en dos épocas del año (lluvias y secas). Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio, así como, en otros hechos sobre este género, indicaron que a diferencia de otros géneros de la misma familia, el género Padina parece no sintetizar este tipo de

diterpenos ya que hasta el momento no han sido aislados de las 9 especies estudiadas de las 23 que existen en el mundo.

Esta ausencia de diterpenos podría representar un carácter quimiotaxonómico de importancia para el género Padina a la luz de mayores estudios que reafirmen este hecho.

### Loliólida

La loliólida es un terpenoide característico de las plantas terrestres; inicialmente fue aislado en las plantas del té y tabaco (Lloyd et al., 1976). Sin embargo, en el medio marino está restringido, principalmente, a las algas e indirectamente a algunos animales opistobranquios como las liebres de mar.

En relación con la familia Dictyotaceae la loliólida se aisló por primera vez en Padina tetrastromatica para el medio marino y en Padina gymnospora de aguas mexicanas. También se presenta en otros grupos cercanos a esta familia: Bacillariophyceae, Alariaceae, Cystoseiraceae y Sargassaceae (tabla 4).

El hecho que la loliólida se haya aislado en los grupos Phaeophyceae y Bacillariophyceae se debe a que según Klok et al. (1984) la fucoxantina posiblemente es sometida a una fotooxidación dando loliólida como producto de reacción (fig. 16).

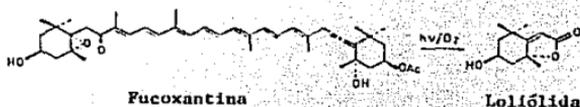


Fig. 16. Propuesta de degradación foto-oxidativa de la fucoxantina en el medio marino (Klok et al., 1984).

TABLA 4  
PRESENCIA DE LOLIÓLIDA EN ORGANISMOS MARINOS

ORGANISMOS	LOCALIDAD	FECHA	REFERENCIAS
<b>Algas</b>			
Chromophyta			
Bacillariophyceae*	Namibia**	Dic.1968;Ene.1969	1
Phaeophyta			
Phaeophyceae			
Dictyotales			
Dictyotaceae			
<u>P.tetraströmatica</u>	India	Nov.,1980	2
<u>P.gymnospora</u>	México	Jun.1988;Feb.1989	(Presente estudio)
Laminariales			
Alariaceae			
<u>Undaria pinnatifida</u>	Japón	-	3
Fucales			
Cystoseiraceae			
<u>Cystophora</u>			
<u>moniliformis</u>	Australia	-	4
Sargassaceae			
<u>Sargassum</u>			
<u>crassifolium</u>	Japón	Jul. y Ago.1984	5
Animales			
Mollusca			
Opisthobranchia			
Aplysiaceae			
<u>Dolabella ecaudata</u> ***	Indias Occ.	-	6

(1) Klok *et al.* (1984)

(2) Bheemasankara Rao y Pullaiah (1982 b)

(3) Takemoto y Takeshita (1970)

(4) Ravi y Wells (1982)

(5) Kuniyoshi (1985a,b)

(6) Pettit *et al.* (1980)

\* Provenientes de sedimentos marinos en forma libre, que originalmente contenían diatomeas y dinoflagelados.

\*\* África

\*\*\* Producto encontrado en las glándulas digestivas de la liebre marina

Hasta el momento no se ha demostrado esta reacción utilizando la fucoxantina. Sin embargo, con el fin de tener alguna evidencia de esta fotooxidación, Pettit et al. (1980) realizaron una oxidación in vitro utilizando níquel sobre la flavoxantina y crisantemaxantina (otros carotenoides) de flores de Taraxacum officinalis (Compositae) obteniendo 25 % de loliólida. No obstante un trabajo más detallado fue el realizado por Taylor y Burden (1970), en donde indujeron la violoxantina (de la cáscara de naranja, previamente adsorbida en papel de celulosa) a la fotooxidación utilizando para ello lámparas de luz de día como fuente luminosa; varios fueron los productos que se obtuvieron y entre ellos la loliólida.

Por la presencia de la fucoxantina, en la Phaeophyceae y Bacillariophyceae se conoce que estas clases guardan cierta relación taxonómica. Recientemente, diversos autores colocaron a éstas dentro de la misma división Chromophycota, además de otras clases de algas (Parker, 1982). Este reacomodo se basa en la presencia de pigmentos característicos como la fucoxantina, además de las clorofilas a y c, el  $\beta$ -caroteno y la forma del cloroplasto (South y Whittick, 1987). La presencia de la loliólida en las Bacillariophyceae y Phaeophyceae viene a reforzar este arreglo taxonómico, además de apoyar la existencia de relaciones filogenéticas entre estos grupos.

La presencia de la loliólida en animales marinos como la liebre de mar Dolabella ecaudata (Opisthobranchia) se debe probablemente a sus hábitos nutricios (Pettit et al., 1980).

## Pigmentos y moléculas relacionadas

### Fucoxantina

La fucoxantina es un pigmento carotenoides presente en muchos organismos y sólo puede ser sintetizado por plantas y bacterias fotosintetizadoras. El papel que juega este tipo de carotenos es proteger a las algas de la radiación cercana a la longitud de onda azul y ultravioleta (Prezlin, 1981).

Según Goodwin (1974a), en una exhaustiva investigación, encontró que los principales pigmentos de las algas Phaeophyceae son el  $\beta$ -caroteno, la violoxantina y la fucoxantina. El contenido de carotenoides se ve reflejado en el color verde olivo de estas algas y se debe a la mezcla de la fucoxantina con otras sustancias incluyendo la clorofila.

La fucoxantina tiene un valor taxonómico a nivel de clase taxonómica y está relacionada con los siguientes grupos: Chrysophyceae, Bacillariophyceae y Phaeophyceae (South y Whittick, 1987).

### Tráns-fitol

Este compuesto es un constituyente ubicuo de plantas fotosintetizadoras marinas y terrestres y parece seguir líneas filogenéticas. El tráns-fitol forma parte, de las clorofilas a y b; generalmente es aislado después de la hidrólisis alcalina de éstas.

En el género Padina solo se ha reportado en dos especies: P.

tetraströmatica y P. gymnospora (tabla 5) de las costas de la India y México, respectivamente.

En el ambiente marino este compuesto está relacionado con la cadena alimentaria comenzando en el fitoplancton y puede continuar con el zooplancton (Fenical, 1978). El compuesto aislado representa el primer informe para organismos del trópico mexicano.

TABLA 5  
PRESENCIA DEL TRÁNS-FITOL EN EL GÉNERO PADINA

ESPECIES	LOCALIDAD	REFERENCIAS
<u>P. tetraströmatica</u>	India	Bheemasankara Rao y Pullaiah (1982 b)
<u>P. gymnospora</u>	México	(Presente estudio)

#### Productos de reserva y ácido alginico

##### Manitol

El manitol es un polialcohol de bajo peso molecular, que en las algas representa la más importante energía de reserva. Esta sustancia se encuentra ampliamente distribuida en las plantas fotosintetizadoras y es el constituyente más conspicuo de las algas Phaeophyceae y de ahí su interés en la quimiotañonomía.

Craige (1974) en su estudio sobre la distribución del manitol en las algas, considera que es una sustancia universal entre las Phaeophyceae y también en las Prasinophyceae.

En la tabla 6 se señala el contenido de manitol en el género Padina; en el alga P. gymnospora de las costas mexicanas se informa por primera vez su contenido. En general, la producción de manitol

en el género Padina es pobre si éste se compara con la producción de otras familias como Laminariaceae (Laminaria sacharina) con 22% en mayo; no obstante esta concentración depende de las fluctuaciones en la profundidad y estacionalidad (Hoppe, 1979).

TABLA 6  
PRESENCIA Y CONTENIDO DE MANITOL  
EN EL GÉNERO PADINA

ESPECIE	LOCALIDAD Y FECHA	CONTENIDO %PESO SECO	REFERENCIAS
<u>P. pavonica</u>	Costas de Inglaterra y mar Mediterráneo	huellas	1
"	Egipto, Abr., 1972	8:0	2
"	Egipto, Ago., 1974	2.3	3
<u>P. tetrastromatica</u>	India	4.99-5.63	4
<u>P. gymnospora</u>	México Feb., 1989 Jun., 1988	3.0 0.06	(Presente estudio)

(1) Mian y Percival (1973); (2) Abdel-Fattah y Edres (1977); (3) Hussein et al. (1980); (4) Mehta y Parekh (1978).

#### Acido alginico

El ácido alginico no se aisló en el presente trabajo. Sin embargo, por su importancia biológica, se incluye lo reportado en la literatura. Este compuesto se encuentra en las membranas celulares principalmente de las algas Phaeophyceae (Craigie, 1974) y forma parte de un complejo de polisacáridos (Hoppe, 1979). El género Padina no es la excepción. En la tabla 7 se muestra el contenido de ácido alginico en 6 especies de Padina.

Por otro lado si se compara la concentración de estas algas con el de otras familias como Sargassaceae (Sargassum vulgare) de

TABLA 7  
 CONTENIDO DE ÁCIDO ALGÍNICO  
 EN EL GÉNERO PADINA

ESPECIES	LOCALIDAD	CONTENIDO %PESO SECO	REF.
<u>P. australis</u>	Filipinas	12.0	1
<u>P. boergesenii</u>	E.U.A. (Costa Atlántica)	24.16	2,3
<u>P. gymnospora</u>	Brasil (May.-Dic. 1959)	8.2-18.2	4
"	Brasil (Nov.1974 Ene.-Oct.1975)	7.68-21.82	5
"	Arabia Saudita (Costas del Jeddah)	-	6
<u>P. japonica</u>	Filipinas	-	7
<u>P. pavonica</u>	Rusia	18.3	8
"	India	-	9
"	Egipto	huellas	10
"	Egipto (Abr.1972; Ago.1974)	15.0	11
"	Costas de Inglate- rra y Mar Mediter- raneo	13.0	12
"	Isla de Krusedai (Enc. 1970)	18.44	13
<u>Padina</u> sp.	India, Golfo de Manar	huellas	14
"	Malasia	-	15
"	Ceilán	-	16

- (1) Manapat (1969);
- (2) Panizzo *et al.* (1972)
- (3) Choudhury *et al.* (1985)
- (4) Queiroz Mandelli (1964)
- (5) Yokoyama y Guimaraes (1977)
- (6) Behairy y El-Sayed (1983)
- (7) Lontoc *et al.* (1983)
- (8) Kulebakina (1972)
- (9) Nchta y Baxi (1976b)
- (10) El-Refai *et al.* (1987)
- (11) Abdel-Fattah y Edres (1977)
- (12) Mian y Percival (1973)
- (13) Mehta y Baxi (1976a)
- (14) Valsan (1955)
- (15) Omar *et al.* (1988)
- (16) Theivendirarajah (1981)

Veracruz con 29.81% y Lessoniaceae (Macrocystis pyrifera) de Baja California con 38.04% (Casas Valdez, 1985), Padina contiene bajo contenido.

### Esteroles

Los esteroles son sustancias características de células eucariontes y la distribución de éstos puede ser usada en taxonomía. Las algas marinas son productoras de esteroles, aunque en menor cantidad que las plantas terrestres.

El  $\beta$ -sitosterol es la sustancia más ampliamente distribuida en las plantas fanerógams del medio terrestre, pero también se presenta en el medio marino. En el género Padina de la región mexicana del Golfo de México es la primera vez que se menciona esta sustancia.

En la tabla 8 se muestra la presencia de esteroles en el género Padina, destacándose el fucosterol. Según Goodwin (1974b) éste es el principal esteroide de las algas Phaeophyceae y esto ha sido confirmado por otros autores (Patterson, 1971; Ragan, 1981). Según esta tabla el colesterol (en Padina gymnospora) presenta la mayor proporción del conjunto de esteroides (Combaut et al., 1985). Según Hoppe (1982) las algas Phaeophyceae contienen colesterol pero en pequeña cantidad y conforme a Ragan (1981) el colesterol es el principal constituyente en algunas algas Chlorophyceae.

La presencia de fucosterol confirma al género Padina dentro del grupo de las Phaeophyceae; aunque, es necesario realizar

mayores estudios que comprueben si el colesterol es el principal esteroles en otras especies del género.

TABLA 8  
PRESENCIA DE ESTEROLES EN EL GÉNERO PADINA

ESPECIE	LOCALIDAD	ESTEROL	REFERENCIAS
<u>P. arborescens</u>	Japón	Fucosterol	Ito <u>et al.</u> (1956)
<u>P. crassa</u>	Japón	Fucosterol	Endoh <u>et al.</u> (1981)
<u>P. pavonica</u>	Mar Rojo	Fucosterol*	Karawa <u>et al.</u> (1987)
"	"	$\beta$ -sitosterol*	"
"	"	Colesterol*	"
"	"	Estigmasterol*	" "
"	"	Basicasterol*	"
"	Mediterráneo	Fucosterol*	Iatrides <u>et al.</u> (1983)
<u>P. tetrastronatica</u>	India	Fucosterol	Behemasankara Rao y Pullaiah (1982b)
<u>P. gymnospora</u>	Senegal	Fucosterol	Combaut <u>et al.</u> (1985)
"	"	Colesterol**	"
"	"	22-Dehidrocolesterol	"
"	"	24-Metileno-colesterol	"
"	"	Estigmasterol	"
"	"	$\beta$ -sitosterol	"
"	México	"	(Presente estudio)

\* presente esporádicamente      \*\* principal esteroles

### Ácidos grasos

Las algas producen diversos tipos de ácidos grasos saturados. En la tabla 9 se observa la presencia de estos compuestos en el género Padina, que incluye la especie mexicana, estudiada en el presente trabajo. Con base en esta tabla se puede decir que Padina principalmente contiene los ácidos grasos saturados: C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>, y algunas grasas insaturadas no identificadas.

Los ácidos grasos pueden ser útiles en quimiología (Ragan,

1981); pero, por ahora, no se cuenta con mayores estudios que ayuden a encontrar alguna relación taxonómica.

TABLA 9  
PRESENCIA DE ACIDOS GRASOS EN EL  
GÉNERO PADINA

ESPECIES	LOCALIDAD	ÁC. GRASO	REF.
<u>P. arborescens</u>	Japón	C <sub>16</sub>	1
<u>P. boergesenii</u>	India	C <sub>16</sub>	2
<u>P. crassa</u>	Japón	C <sub>16</sub>	3
<u>P. pavonica</u>	Mar Rojo	C <sub>14</sub>	4
"	"	C <sub>16</sub>	4
"	"	C <sub>18</sub>	4
<u>P. tetrastromatica</u>	Parkistan	C <sub>16</sub>	5
<u>P. gymnospora</u>	México	C <sub>18</sub>	Presente estudio

(1) Ohta (1979)

(2) Parekh et al. (1981)

(3) Endoh et al. (1981)

(4) Karawya et al. (1987)

(5) Qasim (1986)

#### Sustancias inorgánicas: carbonato de calcio

En la tabla 10 se presentan las especies de Padina y su contenido de carbonato de calcio; es el único género de las Phaeophyceae que lo contine depositado principalmente sobre las zonas concéntricas del talo, en una o ambas superficies. Esta calcificación se relaciona estrechamente con la morfología del género, hecho que debe tomarse como un caracter de importancia taxonómica a nivel de género.

La calcificación según Okasaki et al. (1986) comienza en la parte marginal (margen enrollado); en este sitio se presenta la

TABLA 10

PRESENCIA Y CONTENIDO DE CARBONATO DE CALCIO (CaCO<sub>2</sub>) EN ALGUNAS ESPECIES DEL GÉNERO PADINA.

ESPECIES	LOCALIDAD	REGIÓN CALCIFICADA	TIPO DE CRISTALES	CONTENIDO %	REFERENCIAS
<u>Padina arborescens</u>	Japón	filoide interno	núcleos de aragonita	-	Okasaki et al. (1985)
<u>Padina japonica</u>	"	filoide interno y externo: marginal y basal (1)	cristales aciculares de aragonita	21	Okasaki et al. (1986); Miyata et al. (1977)
<u>Padina pavonica</u>	Inglaterra	filoide interno(1) marginal, medio y basal (3)	cristales aciculares de aragonita	9.3 (2)	Okasaki et al. (1986); Brandenberger y Schinzer (1944) y
<u>Padina sanctae-crucis</u>	Berrudas	-	-	38	Wefer(1980)
<u>Padina vickersiae</u>	México	filoide interno (4)	carbonato de calcio (4)	-	(Presente estudio)

(1) Aparece inicialmente en el espacio intercelular del margen.

(2) En promedio.

(3) El contenido es menor en la parte marginal no así en la parte media y declina en la región basal.

(4) Observado directamente en el lote 2 (Junio, 1988).

formación de núcleos cristalinos de aragonita (Miyata et al., 1977). Ikemori (1970) demostró al utilizar  $^{45}\text{Ca}$ , un gradiente de calcificación del margen a la base, concentrándose en las zonas de mayor actividad fotosintetizadora (células apicales y esporógenas); esto hace pensar que la formación de cristales de aragonita se relaciona con la fotosíntesis y la morfología de Padina.

#### Patrones morfológicos y químicos del género Padina

Con el fin de entender las particularidades presentes en el género Padina, en la tabla 11 se resumen los principales patrones morfológicos y químicos de éste y, se comparan con otros géneros de la familia Dictyotaceae.

Se tomaron como ejemplo tres casos: los géneros Dictyota, Padina y Zonaria, debido a que éstos, pueden representar a la familia Dictyotaceae en sus dos tipos de crecimiento meristemático, es decir el crecimiento apical, donde utiliza una sola célula para su desarrollo, formando el talo acintado (Dictyota) y el segundo crecimiento, desarrollado por una hilera de células apicales o marginales que dan la forma al talo flavelado (Padina y Zonaria).

La diferencia entre estos dos formas de crecimiento es la presencia o ausencia de zonación morfológica, relacionada con la formación de pelos. En Dictyota se presentan mechones de pelos esparcidos sobre el filoide, pero en Zonaria y Padina se encuentran formando zonas o bandas de hileras de pelos. Otra característica que sólo encierra a Padina es el margen enrollado (que le sirve

TABLA 11  
PRINCIPALES PATRONES MORFOLÓGICOS Y QUÍMICOS  
DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE

PATRON TAXONÓMICO	DICTYOTA <sup>1</sup>	ZONARIA <sup>2,5</sup>	PADINA <sup>4,5</sup>
NIVEL DE ORGANIZACIÓN	Pseudoparén- quima:tries- estromatico	Pseudoparén- quima:octa- estromático	Pseudo- parénquima variable
FORMA DEL TALO	Acintada	Flavelada	Flavelada
CRECIMIENTO APICAL	Monocelular	Marginal*	Marginal*
PROTECCION APICAL	Ausente	Ausente	Enrollado
ZONACIÓN FILOIDE	Ausente	Presente	Presente
DISTRIBUCIÓN DE PELOS	en mechones	en bandas	en bandas
REPRODUCCIÓN ASEXUAL	Esporangio Unilocular (4 esporas)	Esporangio Unilocular (8 esporas)	Esporangio Unilocular (4 esporas)
GAMETANGIO MASCULINO	Anteridio Plurilocular	Anteridio Plurilocular	Anteridio Plurilocu- lar <sup>5</sup>
GAMETO MASCULINO	Uniflagelado	Biflagelado <sup>3</sup>	?
GAMETANGIO FEMENINO	Oogonio uniloculares	Oogonio uniloculares	Oogonio unilocula- res
GAMETO FEMENINO	Oosfera	Oosfera	?
CICLO DE VIDA	Haplodiplontico isomórfico	?	?
CARBONATO DE CALCIO	Ausente	Ausente	Presen- te <sup>1,8,9</sup>
DITERPENOS CÍCLICOS	Presentes**	Desconocidos	Desconoci- dos***
ESTEROLES	Fucoesterol <sup>10</sup>	Fucoesterol <sup>10</sup>	Coloste- rol <sup>11</sup>

(1) Van den Hoek y Jahns (1978)

(2) Bold y Wynne (1985)

(3) Phillips y Clayton (1991) para *Zonarin angustata*

(4) Taylor (1960)

(5) Ramon y Friedmann (1965) para *Padina pavonica*

(6) Allender y Kraft (1983)

(7) Okasaki *et al.* (1986)

(8) Miyata *et al.* (1977)

(9) Wefer (1980)

(10) Patterson (1971)

(11) Combaut *et al.*, 1985, para *P. GYMNOSPORA*

\* Formando una hilera de células apicales; \*\* ver Apéndice 1; \*\*\* presente estudio.

para proteger las células apicales) y la formación del carbonato de calcio.

En la tabla 11 se aprecia diferencias en los metabolitos secundarios en los tres géneros. Los diterpenos cíclicos sólo se presentan en Dictyota y hasta el momento en Padina son desconocidos. Existe la evidencia de una mayor proporción de colesterol en relación al fucosterol en P. gymnospora (Combaut et al., 1985).

Las diferencias propuestas en la tabla 11, deben tomarse en cuenta para revalorar al género Padina dentro de la familia Dictyotaceae a la luz de nuevas investigaciones, tal como lo proponen recientemente Phillips y Clayton (1991) para el género Zonaria.

#### Interacciones quimicobiológicas en el medio marino

Con base en la revisión y análisis bibliográficos, se encontró que las sustancias del género Padina, con actividad biológica son: la loliólida y algunos ácidos grasos.

En la tabla 12 se resumen las investigaciones publicadas, relacionadas con la loliólida; según este cuadro su actividad biológica es la inhibición del crecimiento celular o citotoxicidad y como repelente.

TABLA 12

## ENSAYOS BIOLÓGICOS UTILIZANDO LOLIÓLIDA

LOLIÓLIDA VS ORGANISMO		CONCENTRACIÓN DE LOLIÓLIDA	TIPO DE ACTIVIDAD BIOLÓGICA	REFERENCIAS
NOMBRE CIENTÍFICO	NOMBRE COMÚN PARTE UTILIZADA			
Plantas superiores terrestres:				
<u>Lepidium sativum</u> (6)	"berro"	semillas	250 ppm (1)	inhibidor del crecimiento Taylor y Burden (1970)
<u>Triticum vulgare</u> (7)	"trigo"	coleoptilo	100 ppm (2)	" "
<u>Lactuca sativa</u> var. <u>capitata</u> (8)	"lechuga"	semillas	80µg/cm <sup>2</sup> (3)	" Kuniyoshi(1985b)
<u>Medicago sativa</u> (9)	"alfalfa"	semillas	80µg/cm <sup>2</sup> (3)	" "
Animales terrestres:				
<u>Atta cephalotes</u> (10)	"hormiga"	organismo completo	6.8mg/g (4)	repelente Okunde y Wiemer (1985)
Tejido humano <u>in vitro</u> :				
Carcinoma	KB	tejido celular	10µg/ml	citotóxico Pettit <u>et al.</u> (1980)
Leucemia linfocítica	P388	"	3.5-22µg/ml (5)	" "

- (1) Detiene el 50% de la germinación en 72 hrs. La sustancia fue aislada, previa fotooxidación de la violoxantina proveniente de la cáscara de la naranja.
- (2) Reduce el crecimiento de 90-100%. La sustancia fue aislada igual que en (1).
- (3) Detiene el 100% de la germinación. Aislada de Sargassum crassifolium (alga Phaeophyta)
- (4) Aislada de Zanthoxylum setulosum (Rutaceae) en el original como Xanthoxylum.
- (5) Detiene el crecimiento sin embargo la dosis de 2.5-10mg/Kg fue inactiva. Aislada de las glándulas de Dolabella caudata (Opisthobranchia)
- (6): Cruciferae; (7): Graminae; (8): Compositae; (9): Leguminosae; (10): Hymenoptera

Interacción planta-animal

Según Fulkner (1984) las liebres de mar u opitobranquios se alimentan de algas y almacenan metabolitos de éstas en sus glándulas digestivas, e.g. Dolabella ecaudata que contiene loliólida y otras como Aplysia vaccaria que concentra diterpenoides (Kelcom y Teixeira, 1986). Según estos autores existe una relación presa-depredador en relación con la familia Dictyotaceae y los opitobranquios (Dictyota crenulata-Aplysia vaccaria). Aunque el mecanismo no ha sido precisado, se piensa que estos metabolitos son constituyentes repelentes, que una vez almacenados por la liebre de mar son exudados mediante un mucus, actuando así, contra su potencial depredador carnívoro. Esta hipótesis está basada en la relación de la liebre de mar con la habilidad de comer algas químicamente protegidas contra depredadores no especializados; utilizando el mismo producto para su propia protección.

Algunos ácidos grasos también interactúan en las relaciones planta-animal. Ohta (1979) encontró una interacción Padina arborescens-Oryzias latipes (Orizidae) al ensayar el extracto del alga contra el pez Oryzias observando un efecto ictiotóxico. Al revisar el extracto, se identificaron una serie de ácidos grasos principalmente palmítico, linoleico y ácidos no identificados de alto peso molecular. Por otro lado recientemente se investigó que los ácidos grasos de las algas Phaeophyceae tienen actividad antimicrobiana (bacterias) principalmente mirístico, palmítico, oleico, araquidónico y eicosapentaenoico (Rosell y Srivastava, 1987).

Las algas pueden tener otros tipos de defensa, además del químico, por ejemplo: presentar una estructura física calcárea que impida la depredación o, tener una plasticidad morfológica o, un hábitat favorable que impida a los depredadores actuar sobre las algas (Hai, 1984; Lewis et al., 1987). Sin embargo, según Norris y Fenical (1982), Lubchenco y Gaines en 1985 (citado por South y Whittick, 1987) una alta proporción de algas tóxicas en aguas tropicales pudiera parecer como una adaptación a los altos niveles de alguívoros presentes en esas regiones.

#### Interacción planta-planta

En el presente estudio se observó en P. gymnospora una ausencia de flora epifítica, particularmente en las algas juveniles (época de secas). Esta ausencia de epibiosis posiblemente se deba, entre otras cosas, a la presencia de la loliólida, ya que según Kuniyoshi (1985b) esta sustancia juega un papel importante en el control del crecimiento de epífitas. Aunque por ahora, no se tienen mayores estudios que apoyen esta teoría en el medio marino, las investigaciones realizadas por Taylor y Burden (1970) y el propio Kuniyoshi consideran la loliólida un inhibidor del crecimiento de vegetales terrestres.

## VI. CONCLUSIONES

1. Se lograron aislar los siguientes compuestos: *tráns*-fitol, loliólida, fucoxantina, manitol, los cuales son citados por primera vez para esta especie; además del ácido esteárico y  $\beta$ -sitosterol ya reportados en la literatura de la especie; se incluye información adicional como el ácido algínico y el carbonato de calcio, contribuyendo con esto al mejor conocimiento químico del género Padina con miras de entender sus implicaciones biológicas.
2. Se observó un máximo contenido de manitol en la época de secas (3%) disminuyendo en la época de lluvias (0.61%) relacionado con las variaciones estacionales y morfológicas.
3. La presencia de la loliólida en Padina indica que ésta se encuentra relacionada químicamente con el grupo de las Bacillariophyceae y apoya quimiotaxonómicamente el nuevo arreglo divisional Chromophycota aunado a la presencia de la fucoxantina, el manitol y el ácido algínico
4. El estudio químico de P. gymnospora junto con el análisis de la información bibliográfica disponible, de otras especies del género, reveló que este género presenta patrones morfológicos y químicos como células apicales protegidas (formando un margen enrollado), presencia de carbonato de calcio (en los ejemplares adultos),

ausencia de diterpenos cíclicos y como esteroles dominante el colesterol, los cuales sugieren revalorar al género dentro de la familia Dictyotaceae en futuras investigaciones.

5. La presencia de la loliólida y algunos ácidos grasos en Padina son indicios de una interacción quimicobiológica entre planta-animal y planta-planta (epífitas). Sin embargo, se sugiere su comprobación para el medio marino en posteriores investigaciones.

VII. BIBLIOGRAFÍA<sup>1</sup>

- Abdel-Fattah, A.F. y M. Edres, 1977. Carbohydrates of the brown seaweed Padina pavonica. Phytochemistry 16: 939-941.
- Aizawa, K., S. Yoshida y N. Takahashi, 1974. The applicability of the defocusing technique in organic mass spectrometry. Organic Spectrometry 9: 470-479.
- Allender, B.M. y G.T. Kraft, 1983. The marine algae of Lord Howe Island (New South Wales). The Dictyotales and Cutleriales (Phaeophyta). Brunonia 6(1): 73-130.
- Amico, V., G. Oriente, M. Piattelli, C. Tringali, E. Fattorusso, S. Magno y L. Mayal, 1980. Diterpenes based on the dolabellane skeleton from Dictyota dichotoma. Tetrahedron 36: 1409-1414.
- \_\_\_\_\_, R. Currenti, G. Oriente, M. Piattelli y C. Tringali, 1981. Aphloroglucinol derivative from the brown alga Zonaria tournefortii. Phytochemistry 20(6): 1451-1453.
- Behairy, A.K.A. y M.M. El-Sayed, 1983. Biochemical composition of some marine brown algae from Jeddah coast, Saudi Arabia. Indian J. Mar. Sci. 12: 200-201. (C.A.:100:64987t)
- Bheemasankara Rao, Ch. y Ch. Pullaiah, 1982a. Chemical examination of marine algae off Visakhapatnam coast: constituents of Caulerpa taxifolia (Vahl) C. Agardh. Indian J. Chem. 21B: 264-265.
- \_\_\_\_\_, 1982b. Chemical examination of marine algae off Visakhapatnam coast: Part II. Constituents of Padina tetrapromatica Hauck. Indian J. Chem. 21B: 605-606.
- \_\_\_\_\_, K.C. Pullaiah y R.K. Surapanemi, 1986. The diterpenes of Dictyota dichotoma from the Indian Ocean. J. Org. Chem. 51: 2736-2742.
- Bidwell, R.G.S., 1967. Photosynthesis and metabolism in marine algae. VII. Products of photosynthesis in fronds of Fucus vesiculosus and their use in respiration. Canad. J. Bot. 45: 1557-1565.
- Bold, H.C. y J.M. Wynne, 1978. Introduction to the algae: structure and reproduction. 1a. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 706 pp.

<sup>1</sup> Las citas señaladas por C.A. corresponden a la revisión en el Chemical Abstracts.

- \_\_\_\_\_, 1985. Introduction to the algae: structure and reproduction. 2a.ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 720 pp.
- Bonnett, R., A.K. Mallams, A.A. Spark, J.L. Tee, B.C.L. Weedon y A. McCormick, 1969. Carotenoids and related compounds. Part XX. Structures and reactions of fucoxanthin. J. Chem. Soc. (C): 429-454.
- Brandenberger, E. y R.H. Schinz, 1944. X-ray investigations of calcification in plants. Ber. Schweiz. Bot. Ges. 54: 255-266. (C.A. 41:2463c)
- Casas Valdez, M.M., 1985. Clasificación y caracterización de alginatos de algunas especies de algas feofitas de las costas de México. Investigaciones Marinas (CICIMAR) 2(1): 46-57.
- Chávez, M.L., 1980. Distribución del género Padina en las costas de México. Anales. Esc. Nac. Ci. Biol. 23:45-51.
- Chen, P.H., W.F. Kuhn, F. Will III y R.M. Ikeda, 1970. High resolution mass spectroscopic studies of some bicyclic - lactones. Organic Mass Spectrometry 3:199-219.
- Choudhury, A.K., R. Amin, K. Alan y S.A. Chodhury, 1985. Seaweed of St. Martin's Island. Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 20(1-4): 205-208. (C.A. 19213s)
- Combaut, G., Y. Bruneau, G. Jeanty, C. Francisco, J. Teste y L. Codomier, 1976. Contribution chimique a l'étude de certains aspects biologiques d'une Phéophycée de profondeur Cystoseira zoosteroides(Turn)C.Ag. Phycologia 15:275-282.
- \_\_\_\_\_, A. Yacoubou, L. Piovetti y J.M. Kornprobst, 1985. Sterols of the senegalese brown alga Padina vickersiae. Phytochemistry 24(3): 618-619.
- Craigie, J.S., 1974. Storage products. En: W.D.P. Stewart (Ed.). Algal physiology and biochemistry. University of California Press, Berkeley, pp. 206-235.
- Darley, W.M., 1987. Biología de las algas: un enfoque fisiológico. Ed. Limusa, México, 236 pp. (versión española por M. Guzmán Ortíz).
- Dawes, C.J., 1981. Marine Botany. John Wiley & Sons, Nueva York, 628 pp.
- \_\_\_\_\_, J.M. Lawrence, D.P. Cheney y A.C. Mathieson, 1974. Ecological studies of floridean Eucheumna (Rhodophyta, Gigartinales). III. Seasonal variation of carrageenan, total carbohydrate, protein and lipid. Bull. Mar. Sci. 24:286-299.

- Dawson, E.Y., 1966. Marine Botany. Holt, Rinehart y Winston, Nueva York, 371 pp.
- De Rosa, S., S. de Stefano, S. Macura, E. Trivellone y N. Zavodnik, 1984. Chemical studies of North Adriatic seaweed. I. New dolabellane diterpenes from the brown alga Dilophus fasciola. Tetrahedron Lett. 40(23): 4991-4995.
- Dictionary of Organic Compound, 1982. 5a ed., vols: 4,5, Chapman y Hall, Nueva York.
- El-Refai, A.E.H., S.M. Abdel-Wahab, L.A. Sallam, M.S. Karawya y A.H.A. Hamdy, 1987. Protein, carbohydrates and elements of certain Red Sea algae. Egypt. J. Pharm. Sci. 28(1-4):255-263. (C.A. 108: 52795f)
- Earle, S.A., 1969. Phaeophyta of the Eastern Gulf of Mexico. Phycologia 7(2): 71-254.
- \_\_\_\_\_, 1972. Benthic algae and seagrasses. En: V.C. Bushell (Ed.). Serial Atlas of the marine environment. American Geographical Society, Nueva York, pp. 15-18, 25-28, lám. 6. (Folio 22)
- Endoh, S., T. Mori, M. Miyagi, M. Kobayashi, S. Yamamoto y T. Mitsuhashi, 1981. Lipids from four species algae. Tokyo Gakugei Daiagaku Kiyo, Dai-4-Bumon 33: 125-129.
- Fagerberg, W.R. y C.J. Dawes, 1973. An electron microscopic study of the sporophytic and gametophytic plants of Padina vickersiae Hoyle. J. Phycol. 9:199-204.
- Faulkner, D.J., 1984. Marine natural products, metabolites of marine algae and herbivorous marine molluscs. Natural Products Reports 1: 251-280.
- \_\_\_\_\_, 1986. Marine Natural Products. Natural Products Reports 3:1-85.
- \_\_\_\_\_, 1987. Marine Natural Products. Natural Products Reports 4: 539-576.
- \_\_\_\_\_, 1988. Marine Natural Products. Natural Products Reports 5: 613-663.
- \_\_\_\_\_, 1990. Marine Natural Products. Natural Products Reports 7: 269-309.
- Feldmann, J., 1978. Les algues. En: U. des Abbayes et al. Precis de botanique. Tomo 1: végétaux inférieurs. 2a. ed., Masson, Paris, pp. 95-320.

- Fenical, W., 1978. Diterpenoids. In: P.J. Scheuer (Ed.). Marine Natural Products, voll. II, Academic Press, Nueva York, pp. 173-245.
- Fogg, G.E., 1964. Environmental conditions and the pattern of metabolism in algae. En: D.F. Jackson (Ed.). Algae and man. Plenum Press, Nueva York, pp. 77-85.
- García, E., 1981. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. 3a. ed., Ed. por el autor, México, 252 pp.
- Garza Barrientos, M.A. y R. González Alanís, 1983. Determinación y caracterización del ficocoloide de Euclimairetia isiforme (J.Agardh)C.Agardh de las costas de Yucatán, México. Biótica 8(1):25-29.
- Gerwick, W.H. y W. Fenical, 1981. Ichthyotoxic and cytotoxic metabolites of the tropical alga Styopodium zonale (Lamouroux) Papenfuss. J. Org. Chem. 46:22-27.
- \_\_\_\_\_, W. Fenical y J. N. Norris, 1985. Chemical variation in the tropical seaweed Styopodium zonale (Dictyotaceae). Phytochemistry 24(6): 1279-1283.
- González, A.G., J.D. Martín, N. Norte, P. Rivera, A. Perales y J. Fajos, 1983. Structures and absolute configuration of Dictyota sp. diterpenes. Tetrahedron 39(20): 3355-3357.
- Goodwin, T.W., 1974a. Carotenoids and biliproteins. En: W.D.P. Stewart (Ed.). Algal physiology and biochemistry. University of California Press, Berkeley, pp. 176-205.
- \_\_\_\_\_, 1974b. Sterols. En: W.D.P. Stewart (Ed.). Algal physiology and biochemistry. University of California Press, Berkeley, pp. 266-280.
- Hai, M.E., 1984. Predictable spatial escapes from herbivory: how do these affect the evolution of herbivore resistance in tropical marine communities? Oecologia 64: 396-407.
- Hirschfeld, D.R., W. Fenical, G.H.Y.. Lin, R.M. Wing y P.C. Radlick, 1973. Pachydictyol A, a unique diterpene alcohol from the brown seaweed Pachydictyon coriaceum. J. Amer. Chem. Soc. 95: 4049.
- Hodges, R. y A.L. Porte, 1964. The structure of loliolide a terpene from Lolium perenne. Tetrahedron 20:1463-1467.

- Hoppe, H.A., 1979. Marine algae and their products and constituents in pharmacy. En: H.A. Hoppe, T. Levring y Y. Yanaka (Eds.). Marine algae pharmaceutical science. Walter-Gruyter, Berlin, pp. 25-119.
- \_\_\_\_\_, 1982. Marine algae: their products and constituents. En: H.A. Hoppe y T. Levring (Eds.). Marine algae in pharmaceutical science. vol.2., Walter de Gruyter, Berlin, pp. 3-48.
- Hussein, M.M., A. Abdel-Aziz y H.M. Salem, 1980. Sulphated heteropolisaccharides from Padina pavonia. Phytochemistry 19: 2131-2132.
- Iatrides, M.C., J. Artaud y N. Vicente, 1983. Sterol composition of Mediterranean marine plants. Oceanol Acta 6: 73-77.
- Ikemori, M., 1970. Relations of calcium uptake to photosynthetic activity as a factor controlling calcification in marine algae. Sokubutsugaku Zasshi 83: 152-162. (C.A. 73: 106385b).
- Ishitsuka, M., T. Kusumi, H. Kakisawa, Y. Kawakami, Y. Nagai y T. Sato, 1986. Structural elucidation and conformational analysis of gemacrene-type diterpenoids from the brown alga Pachydictyon coriaceum. Tetrahedron Lett. 27(23):2639-2642.
- Ito, S., T. Tamura y T. Matsumoto, 1956. Fucosterol of some brown algae. Nippon Daigaku Kagaku Kenkyusho Iho 13:99-103. (C.A. 53:13276d)
- Jensen, A., 1979. Industrial utilization of seaweeds in the past, present and future. Procc. Int. Seaweed Symp. 9:17-34.
- Karawya, M.S., S.M. Abdel-Wahab, L.A. Sallam, A.H. El-Refai y A.H.A. Hamdy, 1987. Study of lipid content of certain Red Sea algae. Egypt. J. Pharm. Sci. 28(1-4): 247-254. (C.A. 108: 52704e)
- Kelcom, A. y V.L. Teixeira, 1986. Diterpenes of marine brown algae of the family Dictyotaceae: Their possible role as defense compounds and their use in chemotaxonomy. The Science of the total environment 58: 109-115.
- \_\_\_\_\_, 1988. Dolastane diterpenes from the marine brown alga Dictyota cervicornis. Phytochemistry 27(9): 2907-2909.
- Klok, J., M. Baas, H.C. Cox, J.W. de Leeuw y P.A. Schenck, 1984. Loliolides and dihydroactinidiolides in a recent marine sediment probably indicate a mayor transformation pathway of carotenoids. Tetrahedron Lett. 25(48): 5577-5580.

- Kulebakina, L.G., 1972. Content of alginic acid and strontium in brown algae under natural conditions. Radiats Khim. Ekol. Gidrobiotov 1972: 94-101. (C.A. 78:55339h)
- Kuniyoshi, M., 1985a. Studies on the constituents on the brown alga Sargassum crassifolium J. Agardh. Bull. Coll. Sci., Univ. Ryukyus 40: 41-52. (C.A. 105:75867h)
- \_\_\_\_\_, 1985b. Germination inhibitors from the brown alga Sargassum crassifolium (Phaeophyta, Sargassaceae). Bot. Mar. 28:501-503.
- Lewis, S.M., J.N. Norris y R.B. Searless, 1987. The regulation of morphological plasticity in tropical reef algae by herbivory. Ecology 68(3): 636-641.
- Lontoc, A.V., A.B. Del Castillo y N.C. Pangilinan, 1983. Some functional properties of local seaweeds. Philipp. J. Nutr. 36: 173-177. (C.A. 101: 150108)
- Lloyd, R.A., Ch. W. Miller, D.L. Roberts, J.A. Giles, J.P. Dickerson, N.H. Nelson, C.E. Rix y P.H. Ayers, 1976. Flue cured tobacco flavor. I. Essence and essential oil components. Tob. Sci. 20: 125-133.
- Manapat, A.L., 1969. Alginic acid from of some Philippine brown algae. Acta manila ser. A, No. 3, pp. 36-45. (C.A. 28785m)
- Mathieson, A.C. y C.J. Dawes, 1974. Ecological studies of floridean Euchemma (Rhodophyta, Gigartinales) II. Photosynthesis and respiration. Bull. Mar. Sci. 24: 274-285.
- Mehta, B.R. y D.R. Baxi, 1976a. Ion-exchange properties of some brown seaweeds from the Indian coast. J. Appl. Chem Biotechnol. 26: 645-656. (C.A. 86: 117822m)
- \_\_\_\_\_, 1976b. Mineral constituents and ion-exchange property of some brown seaweeds from the Indian coast. Indian J. Mar. Sci. 5:238-239. (C.A. 87: 197266s)
- \_\_\_\_\_, y R.G. Parekh, 1978. Mannitol content in brown algae of the coast of Saurashtra. Bot Mar. 21: 251-252.
- Mendoza, G. y A. Herrera, 1868. Composición del Fucus vesiculosus. Gac. Méd. Méx. 3(20): 332.
- Mian, A.J. y E. Percival, 1973. Carbohydrates of the brown seaweeds Himantalia lorea, Bifurcaria bifurcata y Padina pavonia. Carbohydr. Res. 26: 133-146.

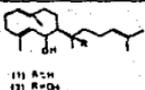
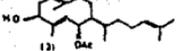
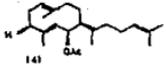
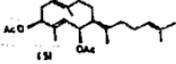
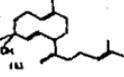
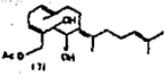
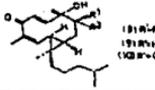
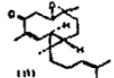
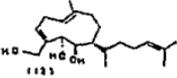
- Miyata, M., M. Okazaki y K. Furuya, 1977. Studies on the calcium carbonate deposition of the algae. I. Site and nature of calcium carbonate deposits in calcareous brown alga Padina japonica. Bull. Jap. J. Phycol. ("Sorui") 25:1-6. (CA. 87: 35882n)
- Norris, J.N. y W. Fenical, 1982. Chemical defense in tropical marine algae. En: K. Rutzler e I.G. Macintyre (Eds.). The Atlantic barrier reef ecosystem a carry Bow Cav. Belize. I. Structure and communities. Smithsonian Contributions to the Marine Science 12: 417-431.
- Ochi, M., M. Watanabe, M. Kido, Y. Ichikawa y I. Miura, 1980. Amijidictyol a new diterpenoid from the brown seaweed Dictyota linearis: X ray crystal and molecular structure. Chem. Lett. 1980: 1233-1234.
- Ohta, K., 1979. Chemical studies on biologically active substances in seaweeds. Proc. Int. Seaweed Symp. 9: 401-411.
- Okasaki, M., A. Pentecost, Y. Tanaka y M. Miyata, 1986. A study of calcium carbonate deposition in the genus Padina (Phaeophyta, Dictyotales). British Phycol. J. 21: 217-224.
- Okunde, A.L. y D.F. Wiemer, 1985. (-)-Loliolide, an-ant-repellent compound from Xanthoxylum setulosum J.Nat. Prod. 48(3): 472-473.
- Omar, S., N. Ahmad y F. Ahmad, 1988. Composition of the alginates from brown seaweeds; Sargassum and Padina spp. Pertanika 11(1): 79-85. (C.A. 110: 9995a)
- Ortega, et al. Catálogo de las algas marinas de la costa Atlántica de México. I. Phaeophyta. (en preparación)
- Panizzo, L., J. Roldán y E. Bonilla, 1972. Alginic acid content and optimization of extraction methods in three species of brown algae from the Columbian Atlantic coast. Quim. Ind. (Bogotá) 7(2): 14-20. (C.A. 79:2784p)
- Papenfuss, G.F., 1977. Review of the genera of Dictyotales (Phaeophycophyta). Bull. Jap. Soc. Phycol. 25(supl.): 271-287.
- Parker, S.P. (Ed.), 1982. Synopsis and clasification of living organisms, vol. 1. MacGraw-Hill, Nueva York, 165 pp.
- Parekh, K.S., H.H. Parekh y P.S. Rao, 1984. Fatty acid content of some Indian marine algae. Indian J. Mar. Sci. 13: 45-46. (O.A. 21:84-08765)

- Patterson, G.W., 1971. The distribution of sterols in algae. Lipids 6:120-127.
- Pettit, G.R., C.L. Herald, R.H. Ode, P. Brown, D.J. Gust y C. Michel, 1980. The isolation of loliolide from an Indian Ocean opithobranch mollusc. J.Nat. Prod. 43(6): 752-755.
- Phillips, J.A. y M.N. Clayton, 1991. Biflagellate spermatozoids in the Dictyotales: the structure of gametes and gametangia in Zonarina angustata (Dictyotales, Phaeophyta). Phycologia 30(2): 205-214.
- Prezlin, B.B., 1981. Light reactions in photosynthesis. Can. Bull. Fish Aquat. Sci. 210:1-43.
- Prince, J.S., 1980. The ecology of Sargassum pteropleuron Grunow (Phaeophyceae, Fucales) in the waters off South Florida. II. Seasonal photosynthesis and respiration of S. pteropleuron and comparison of its phenology with that of S. polyceratium Montagne. Phycologia 19(3): 190-193.
- \_\_\_\_\_ y E.L. Daly, Jr., 1981. The ecology of Sargassum pteropleuron Grunow (Phaeophyceae, Fucales) in the waters off South Florida. Phycologia 20: 232-241.
- Qasim, P., 1986. Studies on fatty acid composition of eighteen species of seaweed from the Karachi coast. J. Chem. Soc. Pak. 8(2): 223-230. (c.A. 105:149727m)
- Queiroz Mandelli, M., 1964. Composition of some Brazilian species of marine algae. Ciencia Cult. (Sao Paulo) 16: 281-284. (C.A. 62:6799g)
- Ragan, M.A., 1981. Chemical constituents of seaweeds. En: C.S. Lobban y M.J. Wynne (Eds.). The biology of the seaweeds. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 589-626.
- Ramón, E. y I. Friedmann, 1965. The gametophyte of Padina in the Mediterranean. Procc. Int. Seaweed Symp. 5: 183-196.
- Ravi, B.N. y R.J. Wells, 1982. A series of new diterpenes from brown alga Dilophus marginatus (Dictyotaceae). J. Aust. J. Chem. 35: 129-144.

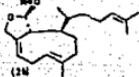
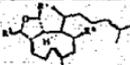
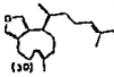
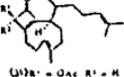
- Rosell, K. y L.M. Srivastava, 1987. Fatty acids as antimicrobial substances in brown algae. Hidrobiología 151/152: 471-475.
- Sadtler Standard Spectra. Infrared grating and proton NMR Collection. Sadtler Research Laboratories Inc., Filadelfia.
- Scheuer, P.J. (Ed.), 1978. Marine Natural Products. 5 vols. Academic Press, Nueva York.
- South, G.R. y A. Whittick, 1987. Introduction to phycology. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 341 pp.
- Stoloff, L. y P.C. Silva, 1957. An attempt to determine possible taxonomic significance of the properties of water extractable polysaccharides in red algae. Economic Botany 11: 327-330.
- Sun, H.H. y W. Fenical, 1979. Diterpenoids of the brown seaweeds Glossophora galapagensis. Phytochemistry 18: 340-341.
- Tablas de Predicción de Mareas para 1988 y 1989: Puertos del Golfo de México y mar Caribe. Instituto de Geofísica, Univ. Nac. Autón. México, México (1987, 1988).
- Takemoto, T. y Y. Takeshita, 1970. Constituents of Undaria pinnatifida. I. Methanol soluble constituents. Yakugaku Zasshi 90(8): 1057-1060. (C.A. 73: 127786y)
- Tamayo, J.L., 1962. Geografía general de México. vol. 1: Geografía Física. Inst. Mex. Invest. Econ., México, 562 pp.
- Taylor, W.R., 1960. Marine algae of the Eastern tropical and subtropical coast of the Americas. The University of Michigan Press, Ann Arbor, 870 pp.
- Taylor, H.F. y R.S. Burden, 1970. Identification of plant growth inhibitors produced by photolysis of violoxanthin. Phytochemistry 9: 2217-2223.
- Theivendirarajah, K., 1981. Preliminary studies on the alginic acids and agar contents of some marine algae. J. Natl. Sci. Council. Sri. Lanka. 9: 1-7. (C.A. 97: 52554f)
- Tringali, C., G. Nicolasi, M. Pittelli y C. Rocco, 1984a. Structure and conformation of new diterpenes based on the dolabellane skeleton from Dictyota species. Tetrahedron 40(4): 799-803.
- \_\_\_\_\_, 1984b. Three further dolabellane diterpenoids from Dictyota sp. Phytochemistry 23(8): 1681-1684.

- \_\_\_\_\_, G. Oriente, M. Piattelli y G. Nicolasi, 1984c. Structure and conformation of two new dolabellane based diterpenes from Dictyota sp. J. Nat. Products 47(4): 615-619.
- Umamaheswara Rao, M., 1969. Seasonal variations in growth, alginic acid and mannitol contents of Sargassum wightii and Turbinaria canoides from the Gulf of Mannar, India. Procc. Inter. Seaweed Symp. 6: 579-584.
- Valsan, A.P., 1955. Alginic acid content of common seaweeds of the Gulf of Mannar area. Current Sci. (India) 24: 343-345. (C.A. 50:6605b)
- Van den Hoek, C. y H.M. Jahns, 1978. Algen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 481 pp.
- Wefer, G., 1980. Carbonate production by algae Halimeda, Penicillus and Padina. Nature (London) 285: 323-324.
- Wynne, M.J., 1986. A checklist of benthic algae of the tropical and subtropical Western Atlantic. Canad. J. Bot. 64: 2239-2281.
- Yokoyama, M.Y. y O.A. Guimarães, 1977. Variação na composição química de algumas algas marinhas, da Ilha do Sai, Paraná, Brasil. Acta Biol. Paranaense 6:67-73.

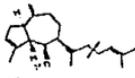
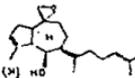
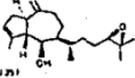
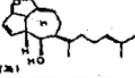
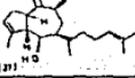
## DITERPENOS DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE

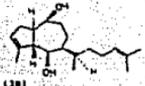
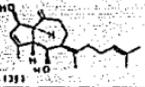
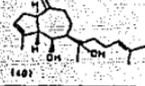
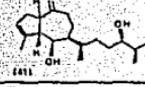
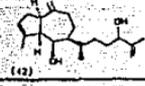
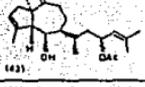
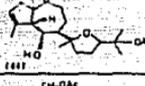
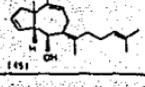
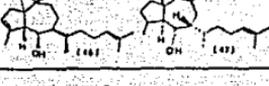
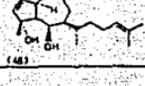
DITERPENOS MONOCÍCLICOS "TIPO GERMACRENO" Y OTROS DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Dilofol (1) Hidroxidilofol (2)	 (1) R=H (2) R=OH	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>D. masonii</u> <u>Nilophus ligatus</u> <u>D. linkiatus</u>	1,2
3-hidroxiacetildilofol	 (3) OH (13) OAc	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	7
Dilofol acetato	 (14) OAc	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	7
3-Acetoxiacetildilofol	 (15) OAc (13) OAc	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>Pachydictyon coriaceum</u>	2,7
Obacuronatina	 (16) OH	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	7
Acetoxilpaquidol	 (17) OH (13) OAc	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	7
Dilofolona (8) Acetoxidilofolona (9) Episacetoxidilofolona (10)	 (8) R=H (9) R=OAc (10) R=H	<u>Nilophus prolificans</u>	1
Epoxidilofolona	 (11) O	<u>Nilophus prolificans</u>	1
Paquitriol	 (12) OH (3) OH	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>Pachydictyon coriaceum</u>	1

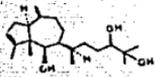
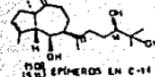
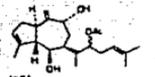
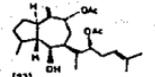
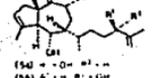
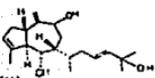
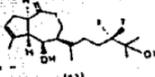
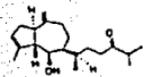
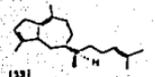
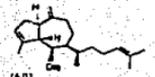
DITERPENOS MONOCÍCLICOS "TIPO XENICANO" DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Dictiolol	<p>(13)</p>	<u>Dictyota flabellata</u> <u>D. crenulata</u>	5,6
Hidrodictiolol (Antimicrobiano e ictiotóxico)	<p>(14)</p>	<u>Dictyota spinulosa</u>	2
Acido dilófico	<p>(15)</p>	<u>Dilophus guineensis</u>	4
Fukurinolol (16) Acetildictiolol (17) 4β - Acetoxidictiolol (18)	<p>(16) R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, OAc, R<sup>2</sup> = OH (17) R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, OAc, R<sup>2</sup> = H (18) R<sup>1</sup> = CHO, R<sup>2</sup> = OH</p>	<u>Dictyota crenulata</u> <u>D. dichotoma</u> <u>Dilophus okamurai</u>	1
Dictiolida A (Antitumoral)	<p>(19)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	5
Dictiolida B (20) Nordictiolida (21) (Antitumorales)	<p>(20) (21)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	5
Paquialdehído	<p>(22)</p>	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	2
Neodictiolactona	<p>(23)</p>	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	2
4-Acetoxidictiolactona	<p>(24)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	5
18-Acetoxidictiolactona	<p>(25)</p>	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	2

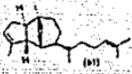
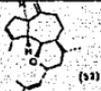
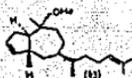
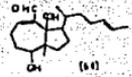
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Isodictioacetol	 (29)	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	2
Isodictiohesiacetal (27) Dictiodiacetal (28)	 (27) R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = H, R <sup>3</sup> = H, (28) R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = OAc, R <sup>3</sup> = H, OMe	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>D. prolifera</u>	1
Dictiofurano C	 (29)	<u>Dictyota dichotoma</u>	1
Dictiofurano T	 (30)	<u>Dictyota dichotoma</u>	1
Acetilcoriacenona (31) Isoacetilcoriacenona (32)	 (31) R <sup>1</sup> = OAc, R <sup>2</sup> = H (32) R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = OAc	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	1

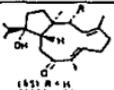
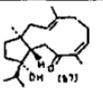
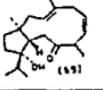
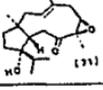
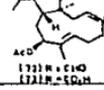
## DITERPENOS BICICLICOS "TIPO PA" DICTIOL DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Paquidictiol A (Antimicrobiano)	 (33)	<u>Dictyota binghamiae</u> <u>D. dentata</u> <u>D. dichotoma</u> <u>Pachydictyon coriaceum</u>	1,2 5
Paquidictiol A epóxido (Citotóxico, antibacteri- al, antiviral)	 (34)	<u>Dictyota flabellata</u>	6
Epoxipaquidictiol A	 (35)	<u>Dictyota dichotoma</u>	2
Dictiol A	 (36)	<u>Dictyota dichotoma</u> var. <u>implexa</u>	6
Dictiol B	 (37)	<u>Dictyota dichotoma</u>	1

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Dictiol C	 <p>(138)</p>	<u>Dictyota dentata</u> <u>D. dichotoma</u> <u>Dilophus linguatus</u>	2
Dictiol D	 <p>(139)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u> var. <u>implexa</u>	6
Dictiol E	 <p>(140)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>Dilophus guinonsis</u> <u>Glossophora galapagensis</u>	1,3
Dictiol F	 <p>(141)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	2
Epidictiol F	 <p>(142)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	2
Dictiol G acetato	 <p>(143)</p>	<u>Dictyota binghamiae</u>	2
Dictiol H	 <p>(144)</p>	<u>Dictyota dentata</u>	2
Dictiol I acetato	 <p>(145)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u> var. <u>implexa</u>	4
Nuevos diterpenos	 <p>(146) (147)</p>	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	5
Dictiotadiol	 <p>(148)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	1,6

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRES TAXONÓMICOS	REF.
Dictiotriol	 <p>(149)</p>	<u>Gliosporea kuntii</u>	4
Dictiotriol A Dictiotriol B	 <p>(150) EPÍMEROS EN C-14</p>	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>D. indica</u>	1,2, 4
Dictiotriol A monoacetato	 <p>(152)</p>	<u>Gliosporea kuntii</u>	4
Dictiotriol A diacetato	 <p>(153)</p>	<u>Dictyota binghamiae</u>	2,4
Dictiotriol C Dictiotriol D	 <p>(154) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H (154) R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OH</p>	varias especies de <u>Dictyota</u>	5
Dictiotriol E	 <p>(154)</p>	<u>Dictyota</u> sp.	5
Isodictiotriol	 <p>(157)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	3
Dictiona	 <p>(158)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	1
Dictiotriene	 <p>(159)</p>	<u>Dictyota dichotoma</u>	1
Dictiotetraene	 <p>(160)</p>	<u>Dictyota</u> sp.	

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Dictioxido	 (61)	<i>Dictyota binghamiae</i> <i>D. dichotoma</i>	2
Dictioxido A (Posible artefacto del Dictyol G)	 (62)	<i>Dictyota binghamiae</i>	2
Metoxidicti-dieno	 (63)	<i>Dictyota dichotoma</i>	2
7-hidroxi-2,6-ciclohexenicae 9,13-dieno 18, 19dial	 (64)	<i>Dictyota dichotoma</i>	1,6

DITERPENOS BICÍCLICOS "TIPO DOLABELLANO" DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
{1S, 3E, 7E, 11S, 12S}-12-hidroxiciclohexa-3,7-dieno-9-ona (65) {1R, 2R, 2E, 7E, 11E, 12E}-2-Acetoxi-12-hidroxi-dolabella-3,7-dieno-9-ona (66)	 (65)	<i>Dictyota dichotoma</i>	8
{1S, 3E, 7Z, 11S, 12S}-12-Hidroxiciclohexa-3,7-dieno-9-ona (67) {1S, 2E, 5R, 6Z, 11S, 12S}-4,12-dihidroxiciclohexa-2,6-dieno-9-ona (isómero) (68)	 (67)	<i>Dictyota dichotoma</i>	8
{1S, 3E, 6Z, 11S, 12S}-12-hidroxiciclohexa-3,6-dieno-9-ona (isómero) (69) {1S, 7S, 9R, 7E, 11S, 12S}-3,4-Epoxi-12-hidroxiciclohexa-7-eno-9-ona (70)	 (69)	<i>Dictyota dichotoma</i>	8
{1S, 3E, 7R, 9R, 11S, 12S}-7,9-Epoxi-12-hidroxiciclohexa-3-eno-9-ona (71) {1R, 3E, 7E, 9S, 11S}-9-Acetoxiciclohexa-3,7,12-trieno-10-ol (72)	 (71)	<i>Dictyota dichotoma</i>	8
{1R, 3E, 7E, 9S, 11S}-9-Acetoxiciclohexa-3,7,12-trieno-10-acido ácido (73) {1R, 3E, 7E, 11S, 12S}-9-Acetoxiciclohexa-3,7,12-ol (74)	 (73)  (74)	<i>Dictyota dichotoma</i>	8

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXINÓMICO	REF.
(1S, 3E, 11S, 12S)-9-Acetoxi-7,8-epoxidolabella-3-en-12-ol (75) (1S, 2E, 4R, 7Z, 11S, 12S)-4,12-dihidroxdolabella-2,7-dien-9-ona (76)	<p>(75)      (76)</p>	<u><i>Dictyota dichroma</i></u>	8
(1S, 2E, 4R, 7E, 11S, 12S)-4,12-dihidroxdolabella-2,7-dien-9-ona (77)	<p>(77)</p>	<u><i>Dictyota dichroma</i></u>	8
(1R, 2E, 4S, 5R, 6S, 7E, 10S, 11S, 12R)-5,6-diacetoxi-16,18-dihidroxi-2,7-dolabelladieno (78) (1R, 2E, 4S, 5R, 6S, 7E, 10S, 11S, 12R)-5,6,10-triacetoxi-16,18-dihidroxi-2,7-dolabelladieno (79) (1R, 2E, 4S, 5R, 6S, 7E, 10S, 11S, 12R)-5,6,10,15-Tetraacetoxi-2,7-dolabelladieno (80) (Ictiotóxicos y fitotóxicos)	<p>(78) R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H (79) R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = H (80) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ac</p>	<u><i>Dillonhus fasciola</i></u>	9
3,4-Epoxi-14-oxo-7,18-dolabelladieno (81) 3,4-Epoxi-14-hidroxi-7,18-dolabelladieno (82) 3,4-Epoxi-7,18-dolabelladieno (83) 14-oxo-3,7,18-dolabellatrieno (84)	<p>(81) R<sup>1</sup> = O, R<sup>2</sup> = H (82) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H (83) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H (84) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H</p>	<u><i>Dictyota dichroma</i></u>	13
10, 18-dihidroxi-2,7-dolabelladieno (85) 10-acetoxi-18-hidroxi-2,7-dolabelladieno (86) 18-hidroxi-2,7-dolabelladieno (87)	<p>(85) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = OH (86) R<sup>1</sup> = OAc, R<sup>2</sup> = OH (87) R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H</p>	<u><i>Dictyota dichroma</i></u> <u><i>Glossophora palapensis</i></u>	13, 14
(3R)-Acetoxi-16-hidroxi-1(S), 11(R), 12(S)-dolabella-4(E),8(E),18-trieno (citotóxico) (88) 3R,16-hidroxi-1(S), 11(R), 12(S)-dolabella-4(E),8(E),18-trieno (antimicrobiano) (89) 3(R)-Ac-toxi-1(S), 11(R), 12(S)-dolabella, 2(S), 8(E), 18-trien-16-ol (90) 3S-hidroxi-16acetoxi-1R, 11S, 12R-dolabella-4E, 8E, 18-trieno (91) 3S-hidroxi-1R, 11S, 12R-dolabella-4(E),8E, 18-trieno (92) 16hidroxi-1R, 11S, 12R-dolabella-4E,8E, 18-trieno (93) 1(R), 11(S), 12(R)-dolabella 4(Z),8(E),16-trien-15-ol (94) 3(S)-acetoxi-1(R), 11S, 12R, dolabella-4E,8E, 18-trien-16-ol. (95)	<p>(88) R<sup>1</sup> = OAc, R<sup>2</sup> = OH, OH (89) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = OH, OH (90) R<sup>1</sup> = OAc, R<sup>2</sup> = OH, OH (91) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = OH, OH (92) R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (93) R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OH, OH (94) R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CHO</p>	<u><i>Dictyota</i> sp.</u>	10, 11 12

DITERPENOS BICÍCLICOS "TIPO SECOSPATANO" DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE.			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
(5R,13Z)-5-acetoxi-10-oxo-4,10-secospa-2,13(15),17-trien-12-al (96) (13Z)-10-oxo-4,10-secospa-2,4,13,17-tetraen-17-en (99) (5R) y (5S)-5-hidroxi-10-oxo-4,10-secospa-2,13,17-trien-12-al (97, 98)	<p>(96) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = OAc (97) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = OH (98) R<sup>1</sup> = OH R<sup>2</sup> = H</p>	<u><i>Bilophus marginatus</i></u>	18
(2R,13Z)-2-acetoxi-10-oxo-4,13,17-trien-12-al (100) (2S,5R,13Z)-2-acetoxi-5-hidroxi-10-oxo-4,10-secospa-13,17,dien-12-al (101) (13Z)-5-acetoxi-12-hidroxi-4,10-secospa-1,13(15),17-trien-10-ona (103) Isómero de 101 (102)	<p>(100) R<sup>1</sup> = Ac R<sup>2</sup> = OH (101) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = OH (102) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = OAc (103)</p>	<u><i>Dilophus marginatus</i></u>	18

DITERPENOS BICÍCLICOS "TIPO CRENULIDAS" DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE.			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Crenulacetal A (104) Crenulacetal B (105) (epimérico en C <sub>19</sub> ) Crenulacetal C (106) Crenulacetal D (107) (posibles artefactos)	<p>(104) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = H (105) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = H (106) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = H (107) R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = H</p>	<u><i>Dictyota dichotoma</i></u> <u><i>D. spinulosa</i></u> <u><i>Dictyota</i> sp.</u>	3
Crenuladial (108) (posible mezcla, antimicrobiano)	<p>108</p>	<u><i>Dilophus ligatus</i></u>	5
Acetoxicrenulida (109)	<p>(109)</p>	<u><i>Pachydictyon criaceum</i></u> <u><i>Dictyota dichotoma</i></u>	1

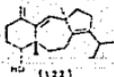
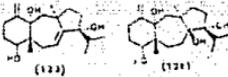
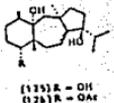
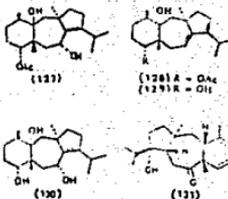
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXINÓMICO	REF.
Pachylactona (110)	 (110) (111)	<u>Pachydictyon coriaceum</u>	2
Acetoxicrenulatina (111)		<u>Dictyota crenulata</u>	6

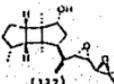
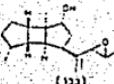
## DITERPENOS BICÍCLICOS DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE

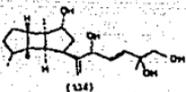
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXINÓMICO	REF.
Secodolastano (112)	 (112)	<u>Dictyota cervicornis</u>	3
Dictisal (113)	 (113)	<u>Dictyota dichotoma</u>	4
Taconiana (114)	 (114)	<u>Taconia atomaria</u> <u>T. australasiaca</u> <u>T. australis</u>	1,3 4

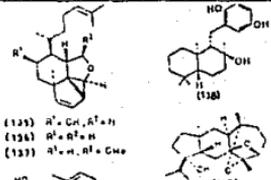
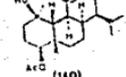
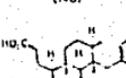
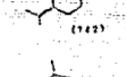
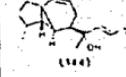
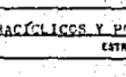
## DITERPENOS TRICÍCLICOS "TIPO DOLASTANO" DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE

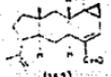
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXINÓMICO	REF.
Amidictiol (115) Amijol (116) Isoamijol (117) 14-doxiamijol (118)	 (115) R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = OH, R <sup>4</sup> = OAc (116) R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H, R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = OH (117) R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = OH, R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H (118) R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H, R <sup>4</sup> = OH	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>D. linearis</u> <u>Dictyota</u> indet.	1,2 3, 16
14-deoxisoamijol (119) (anticicrobiano)	 (119)	<u>Dictyota linearis</u>	5
14-hidroxi-dolasta-1(15),7, 9-triene-14-ol (120)	 (120)	<u>Dictyota divaricata</u> <u>D. linearis</u>	4,5
1-triacetil (121) (monoacetato)	 (121)	<u>Dictyota</u> sp.	

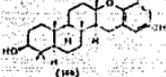
NOMBRE DIFUNICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Amijitrieno (122) (antimicrobiano)	 (122)	<u>Dictyota linearis</u>	3,5
(4R,9R,14S)-4α,9α,14α-trihidro-dolasta-1(15),7-dieno (123) (4R,-8S,9R,14S)-4α,8α,9α,14-tetrahidro-dolasta-1(15)-eno (124)	 (123) (124)	<u>Dictyota cervicornis</u>	17
(4R,9S,14S)-4,9,14-trihidroxi-dolasta-15,7-dieno (125) (4R,9S,14S)-4-acetoxi-9,14-dihidroxi-dolasta-dieno (126)	 (125) R = OH (126) R = OAc	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>D. linearis</u> <u>Dictyota</u> sp.	1,15
(8R,7R,14S)-4-acetoxi-7,14-dihidroxi-dolasta-1(15)-8-dieno (127) (4R,14S)-4-acetoxi-14-hidroxi-dolasta-1(15)-7,9-trieno (128) (4R,14S)-dihidroxi-dolasta-1(15),7,9-trieno (129) (4R,14S)-4-acetoxi-14-hidroxi-dolasta-1(15),8-dieno (130) (5S,8S,9S,12R,14R)-9hidroxi-dolasta-1,3-dieno-6-ona (131)	 (127) (128) R = OAc (129) R = OH (130) (131)	<u>Dictyota dichotoma</u> <u>D. divaricata</u> <u>D. linearis</u> <u>Dictyota</u> sp.	1,8, 15

DITERPENOS TRICÍCLICOS "TIPO ESPATANO" DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE			
NOMBRE DIFUNICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Spatol (132) (citotóxica)	 (132)	<u>Spatolossam howlettii</u> <u>S. schmittii</u>	1
(5H)-19acetoxi-15,16-epoxi-5-hidroxi-spat-13(14),17-dieno (133)	 (133)	<u>Steechospermum marginatum</u>	4

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Teraol (134) (posible artefacto)	 (134)	<u>Statopilosus howleyi</u> <u>Stoechospermum marginatum</u>	1

DITERPENOS TRICÍCLICOS DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Triciclodictofurano A (135)	 (135) R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H (136) R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H (137) R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	varias especies de <u>Dictyota dichotoma</u>	2
Triciclodictofurano B (136)			
Triciclodictofurano C (137)			
Yahuzanol (138)	 (138)	<u>Dictyopterta undulata</u>	1
Dictyoxetana (139)	 (139)	<u>Dictyota dichotoma</u>	3
α-Dictalediol (140) (monoacetato)	 (140)	<u>Dictyota sp.</u>	2
β-Dictalediol (141) (monoacetato)	 (141)	varias especies de <u>Dictyota</u>	5
Acido atomárico (142) (narcótico de peces)	 (142)	<u>Styposodia zonale</u>	1
Epoxidictinena (143)	 (143)	<u>Dictyota dichotoma</u>	1,4
Nueva estructura triciclica (144) (antialimento de abulones)	 (144)	<u>Dilepnus ekamura!</u>	5

DITERPENOS TETRACÍCLICOS Y POLICÍCLICOS DE LA FAMILIA DICTYOTACEAE			
NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Fasciola7,18-dien-17-ol (145)	 (145)	<u>Bilophus fasciola</u>	3

NOMBRE QUÍMICO Y OBSERVACIONES	ESTRUCTURA	NOMBRE TAXONÓMICO	REF.
Teonidol (146) (narcótico)	 <p style="text-align: center;">(146)</p>	<u>Styrcedion zonale</u> <u>Tacnia atararia</u>	1

---

**REFERENCIAS:**

- (1) Faulkner (1984)
  - (2) Faulkner (1986)
  - (3) Faulkner (1987)
  - (4) Faulkner (1988)
  - (5) Faulkner (1990)
  - (6) Fenical (1978)
  - (7) Ishitsuka et al. (1986)
  - (8) Bheemasankara Rao et al. (1986)
  - (9) De Rosa et al. (1984)
  - (10) Tringali et al. (1984a)
  - (11) Tringali et al. (1984b)
  - (12) Tringali et al. (1984c)
  - (13) Amico et al. (1980)
  - (14) Sun y Fenical (1979)
  - (15) González et al. (1983)
  - (16) Ochi et al. (1980)
  - (17) Kelcom y Teixeira (1988)
  - (18) Ravi y Wells (1982)
-