



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores
Cuautitlán

“MONOGRAFIA SOBRE SESQUITERPENOS,
DITERPENOS Y SESTERTERPENOS”

MANUALES 5, 6 Y 7 DE UNA SERIE DE 13 SOBRE
PRODUCTOS NATURALES

398090

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A:
ALVARO CASTILLO MENDIETA

Asesores: Dr. RENE MIRANDA RUVALCABA
M en C. BENJAMIN VELASCO BEJARANO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Cuautitlán

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Monografía sobre Sesquiterpenos, Diterpenos y Sesterterpenos
Manuales 5, 6 y 7 de una serie de 13 sobre Productos Naturales

que presenta El pasante: Alvaro Castillo Mendieta
con número de cuenta: 9555612-7 para obtener el TÍTULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 25 de Mayo de 2001

| | |
|------------------|---|
| PRESIDENTE | <u>Dr. René Miranda Ruvalcaba</u> |
| VOCAL | <u>Q. Rafael García Barrera</u> |
| SECRETARIO | <u>Dr. Guillermo Penieres Carrillo</u> |
| PRIMER SUPLENTE | <u>Q. Mario Arturo Morales Delgado</u> <i>Mario A. Morales D.</i> |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>Q. Victoria Hernández Palacios</u> <i>Victoria H. Palacios</i> |

INDICE

| | |
|---|----|
| ▶ GLOSARIO | 1 |
| ▶ INTRODUCCION | 2 |
| ▶ OBJETIVOS | 6 |
| ▶ SESQUITERPENOS | |
| • Introducción | 7 |
| • Nomenclatura y Estructuras Fundamentales | 9 |
| • Clasificación | 17 |
| • Biogénesis | 21 |
| • Sesquiterpenos de Interés y su Aplicación | 27 |
| ▶ DITERPENOS | |
| • Introducción | 29 |
| • Nomenclatura y Estructuras Fundamentales | 31 |
| • Clasificación | 45 |
| • Biogénesis | 50 |
| • Diterpenos de Interés y su Aplicación | 54 |

| | |
|---|----|
| ▷ SESTERTERPENOS | |
| • Introducción | 56 |
| • Nomenclatura y Estructuras Fundamentales | 58 |
| • Clasificación | 62 |
| • Biogénesis | 67 |
| • Sesterterpenos de Interés y su Aplicación | 69 |
| | |
| ▷ CONCLUSIONES | 71 |
| | |
| ▷ REFERENCIAS | 72 |

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por darme la oportunidad de cumplir una de mis metas y porque rodea mi vida con gente buena.

A mi Padre

Por darme la vida y enseñarme el buen camino.

A mi Madre

Por su amor, confianza, apoyo y por llenar mi vida de valores humanos.

A mis Hermanos

Porque son una razón para salir adelante.

A mis cuñados y sobrinos

Por alegrar mi vida.

A todos mis profesores

En especial a Rafael G. B. y Elia Catalina L., porque ellos construyeron mis bases para ser un buen profesionista.

A Benjamín V. B. y René M. R.

Por compartirme sus conocimientos para realizar este trabajo y por ser buenos amigos.

A la generación 22 de Química.

A la sección de Q. Orgánica

En especial a Raymundo por su apoyo técnico para la elaboración de esta tesis.

A mi jurado

Por su colaboración para que este trabajo esté bien realizado.

DEDICATORIAS

A Dolores Mendieta M

Por unir nuestra familia con amor puro.

A Constantino Castillo G

Por enseñarme a valerme por mí mismo.

**A Enrique, P. Andrea, L. Diana, Miguel A
Constantino y Jesús**

Por estar conmigo en las buenas y en las malas y brindarme apoyo y confianza.

A E. Misael, E. Fernanda y C. Estefani

Porque son una nueva razón para seguir superándome.

A Concepción, Miguel A. Y Antonio

Por enriquecer a mi familia.

A Rafael García B

Por guiar mi camino, por enriquecer mi vida de valores humanos y por enseñarme a vivir como la gente decente.

**A mis amigos Rigo, Agustín, Julio,
Rogelio, Alvaro, Alex, Wendy, Silvia,
Verónica, Xóchitl, Martha, Aida, Rubén,
Alejandro, Jorge y Daniel**

Por los buenos momentos que sólo nosotros podíamos pasar.

A Maria Luisa Sandoval, José Luna y

Rubén Jiménez

Por su apoyo incondicional y por ser otra familia para mí.

**A toda la gente que de alguna forma
contribuyó para que este sueño sea
realidad.**

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL LABORATORIO L-122

DE LA SECCION DE QUÍMICA ORGANICA DE LA FES-C

CON EL APOYO ECONÓMICO DEL PROYECTO

PAPIME MI 208999

GLOSARIO

| | |
|--------------------|--|
| OPP | Pirofosfato |
| UIQPA | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada |
| α y β | Descriptores estereoquímicos para configuración |
| <i>ent</i> | Prefijo que refiere a la inversión de la configuración de una molécula con respecto a otra |
| nor y homo | Prefijos utilizados para indicar decremento o incremento de un átomo de carbono |
| PPF | Pirofosfato de Farnesilo |
| PPGG | Pirofosfato de Geranil Geranilo |
| PPGL | Pirofosfato de Geranil Linalol |
| PPGF | Pirofosfato de Geranil Farnesilo |
| PPDMA | Pirifosfato de Dimetil Alilo |
| $[\alpha]_D^{25}$ | Rotación específica a 25° C y radiación D del sodio |
| <i>iso</i> | Descriptor empleado para referirse a regioisomería en posición 2 |
| <i>seco</i> | Prefijo utilizado para indicar escisión de un enlace |
| <i>vg</i> | Verbigracia |

INTRODUCCION

La asignatura de Productos Naturales se imparte en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES-C) en 3 carreras, está ubicada a partir del séptimo semestre del Plan de Estudios de la Carrera de Química, clasificada como obligatoria de elección, tiene asignados 10 créditos, de los cuales 6 corresponden a clases teóricas y 4 a trabajo de laboratorio; al respecto, los objetivos generales que establece el programa de estudios son “conocer los aspectos más relevantes como la biogénesis, clasificación, nomenclatura, propiedades, importancia y aplicaciones de los principales grupos de metabolitos secundarios, a través del empleo de las fuentes de información especializadas en el área”.

En la carrera de Química Industrial se imparte en el Paquete Terminal de Macro moléculas tiene asignados 14 créditos con 3 horas de teoría y 8 horas de laboratorio, los objetivos son similares a los de la carrera de Química.

Para la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo, consta de 8 créditos de los cuales 4 corresponden a teoría y 4 a trabajo de laboratorio, es de carácter obligatorio y se ubica en el quinto semestre de esta licenciatura y algunos de los objetivos y temas son similares a los descritos para la Carrera de Química y Química Industrial.

La importancia de esta asignatura en estos planes de estudios radica no sólo en la parte formativa de los estudiantes en esta área, sino también por su vinculación en el campo profesional, el cual es tan amplio como importante por sus numerosas aplicaciones en diversas áreas de la actividad productiva como son la industria de los colorantes, textil, cosméticos, alimentaria y en el campo de la medicina; es en esta última y como consecuencia del avance impresionante que ha tenido la Química, que parecía haberse asegurado la

síntesis de principios activos utilizándolos en la fabricación de medicamentos sin requerir de los productos naturales, ya que algunos de estos compuestos tanto de origen vegetal como animal presentan acción terapéutica definida, sin embargo con la detección de nuevas enfermedades se ha impulsado la investigación para la búsqueda nuevas sustancias de origen natural como alternativas terapéuticas.

En la impartición de los cursos de Productos Naturales en la FES-C se han presentado algunos problemas que van en detrimento de su comprensión y aprovechamiento por parte de los estudiantes que cursan la asignatura, ya que es notoria la falta de material didáctico para satisfacer las necesidades de éstos y porque el acervo bibliográfico en idioma Español existente en nuestro país y en particular en la biblioteca de nuestra Facultad es mínimo.

A pesar de que los temas que abarca la materia han sido objeto de estudio y análisis en publicaciones nacionales y extranjeras, es relativamente fácil disponer de libros y artículos principalmente en idioma Inglés, que tratan temas muy particulares, Vg, alcaloides, terpenoides y flavonoides entre otros, pero muy pocos cubren de manera conjunta y sencilla los temas del programa de estudio y menos en idioma Español. Por lo anterior para cubrir satisfactoriamente los objetivos de la materia, la Sección de Química Orgánica-FES-C, ha implementado un proyecto para mejoramiento de su enseñanza en donde uno de los objetivos principales es generar una serie de manuales que contemplen los aspectos teóricos clásicos de esta área de la Química.

En este proyecto un grupo de profesores de la sección de Química Orgánica a la que pertenece esta asignatura para las carreras de Química y Química Industrial y dada la experiencia adquirida a través del intercambio académico con otras Instituciones de Educación Superior de la República Mexicana, a

quienes se les ha brindado apoyo impartiendo el curso de Productos Naturales en el marco de los programas de superación para su personal docente*, se decidió llevar a cabo la elaboración de esta serie de manuales en idioma Español que contengan cada uno de ellos los temas indicados en el programa de estudios correspondiente; cabe resaltar que esta propuesta es una de las metas del proyecto PAPIME-M1208999 del cual el cDr. Gabriel Arturo Arroyo Razo, el Dr. René Miranda Rubalcava y el M. en C. Benjamín Velasco Bejarano son; responsable, corresponsable y participante respectivamente.

Este trabajo conjunta a través de una revisión bibliohemerográfica, información sobre sesquiterpenos, diterpenos y sesterterpenos presentados en tres de trece manuales cuyo contenido se estructura uniforme y lógicamente para su adecuada comprensión (Introducción, Biogénesis, Nomenclatura y Estructuras Fundamentales, Clasificación y Compuestos de Interés-Aplicación).

Finalmente se consideró apropiado generar material de apoyo audiovisual (acetatos, transparencias y presentación para cañón digital) sobre cada tema.

A continuación se mencionan los 13 temas de la serie.

*Instituto Tecnológico de Oaxaca, facultad de Química de la Universidad de Baja California y Escuela de Ciencia Química de Campeche

| Serie de manuales sobre Productos Naturales |
|--|
| Antecedentes |
| Terpenoides |
| Hemiterpenos |
| Monoterpenos |
| Sesquiterpenos |
| Diterpenos |
| Sesterterpenos |
| Triterpenos |
| Tetraterpenos |
| Politerpenos |
| Flavonoides |
| Alcaloides |
| Iridoides |

Estos manuales no pretenden sustituir las clases teórico-prácticas, sino ser un apoyo y complemento de éstas, razón por la cual no se consideró necesario hacer extensos la parte de Introducción, Interés y Aplicaciones, sino dar énfasis a biogénesis, nomenclatura y estructuras fundamentales así como clasificación.

OBJETIVOS

GENERAL

Realizar una investigación bibliohemerográfica para elaborar tres, de trece manuales sobre temas comunes de la materia de Productos Naturales, que formarán una serie utilizada como material de apoyo didáctico y de consulta para estudiantes de esta asignatura y profesores interesados en estos temas.

PARTICULARES

- Realizar una revisión bibliohemerográfica sobre sesquiterpenos, diterpenos y sesterterpenos.
- Generar tres manuales que contemplen: biogénesis, nomenclatura, clasificación, propiedades y aplicaciones para los terpenoides mencionados.
- Disponer en nuestro idioma la información básica de acuerdo al programa vigente del curso de Productos Naturales de las carreras de Química, Química Industrial y Químico Farmacéutico Biólogo.

SESQUITERPENOS

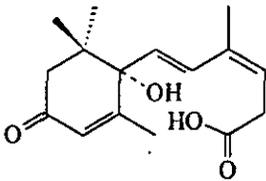
INTRODUCCIÓN

Los sesquiterpenos son derivados de sustancias biogénicas de la segunda y tercera unidad del isopreno, dichos compuestos son metabolitos secundarios, que contienen 15 átomos de carbono, con lo cual la regla del isopreno aplica para la unión de tres unidades del sistema base. Estos se encuentran distribuidos ampliamente en una gran variedad de plantas, hongos, microorganismos e insectos.

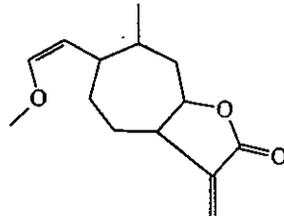
Algunos compuestos de esta clase, tienen funciones esenciales en diferentes organismos así como inhibiciones y actividades fisiológicas importantes. Las estructuras diversas que en tales moléculas se suelen presentar, han generado interés desde hace años como problemas de la Fitoquímica. En la actualidad la investigación en este campo incluye la búsqueda de compuestos nuevos, su elucidación estructural, síntesis química, así como estudios biosintéticos, biológicos y farmacológicos.

El interés de los químicos por estos compuestos se ha incrementado notablemente, dado que algunos de ellos son usados cada vez más en las industrias cosmética y alimenticia, las cuales han incluido en sus formulaciones algunas de estas moléculas. En especial la industria farmacéutica se ha interesado en la actividad farmacológica de algunos de ellos, para elaborar fármacos potenciales a futuro.

Dos sesquiterpenos merecen atención especial por su actividad biológica, el ácido abcísico (1) y la xanthinina (2). El primero de ellos es un ácido carboxílico con estructura parecida a los carotenoides; éste también es una hormona de la cual se sabe que es la principal controladora de la germinación de semillas; mientras que la xanthinina se encuentra en *Xanthinium pennsylvanicum*, atribuyéndosele un papel importante en la fisiología de la planta como antagonista de la auxina.



1



2

Otro grupo importante de esta clase de moléculas, son las lactonas sesquiterpénicas, comunmente distribuidas en la familia Compositae, una propiedad atribuida a estas lactonas es la de tener ocasionalmente sabor amargo y picante, por lo que actúa como alergeno. Por lo general, la extracción de los sesquiterpenos se lleva acabo tanto en especímenes frescos como secos y se debe tener cuidado especial al momento de eliminar el disolvente, dado que la temperatura puede favorecer la formación de productos de descomposición llamados artefactos; algunos sesquiterpenos suelen polimerizarse.

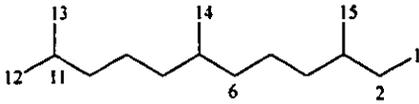
NOMENCLATURA Y ESTRUCTURAS FUNDAMENTALES

La forma de nombrar a los sesquiterpenos se basa principalmente en el empleo de un esqueleto fundamental, de los indicados en el esquema 1, complementando con las reglas mencionadas a continuación:

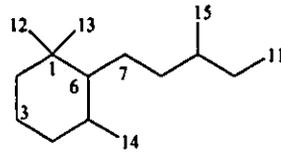
- 1.- Reconocer primeramente la estructura fundamental, y modificar la terminación (*ano*) de acuerdo a las funcionalidades presentes, como está establecido por la UIQPA en la nomenclatura sustitutiva.
- 2.- Indicar los sustituyentes con la numeración sugerida para cada estructura fundamental.
- 3.- Identificar y nombrar los sustituyentes, asignándoles como es clásico la posición en que se encuentran.
- 4.- El nombre se escribe sin espacios excepto cuando se establecen genéricos como ácido u otros.
- 5.- Cuando dos o más sustituyentes son idénticos, sus nombres se agrupan en uno solo, precedidos de prefijos multiplicativos (di, tri, tetra, etc.) los cuales han de ir precedidos de los indicadores numerales de posición, utilizando de manera apropiada comas y guiones para separarlos.
- 6.- Finalmente, cuando se tiene una estructura a la cual le hace falta uno o más carbonos con respecto a la estructura fundamental, se indica la posición seguida de los multiplicativos nor, dinor, trinor, etc; por el contrario, cuando ésta presenta carbonos de más se indican esas posiciones seguidas del multiplicativo homo, dihomo, trihomo etc.

En relación a las reglas (1-6), en el esquema 2, se presentan algunos ejemplos representativos y en el esquema 1 se presentan las estructuras fundamentales sesquiterpénicas así como la numeración sugerida para cada átomo de carbono.

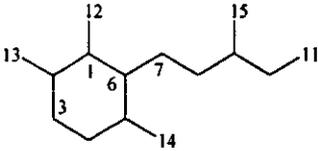
Esquema 1. Estructuras fundamentales de sesquiterpenos.



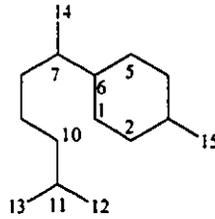
Farnesano



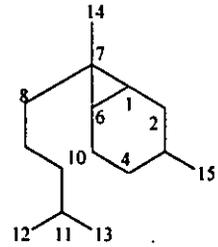
Ciclofarnesano



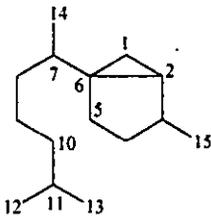
Isómero del Ciclofarnesano



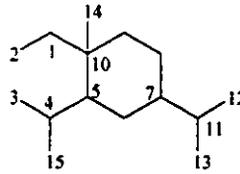
Bisabolano



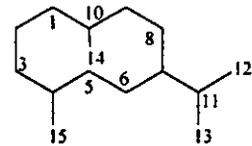
Sesquicaranano



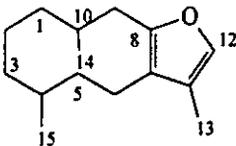
Sesquisabinano



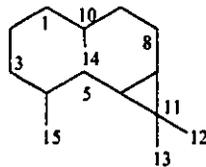
Elemeno



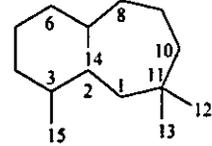
Germacrano



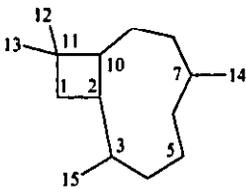
Furanogermacrano



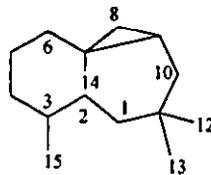
Biciclogermacrano



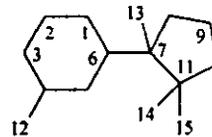
Humulano



Cariofilano

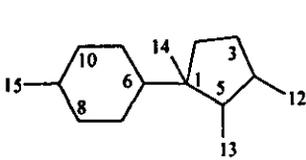


Biciclohumulano

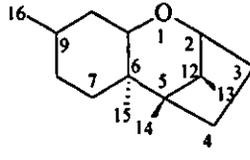


Herbertano

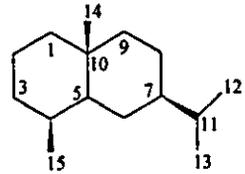
Esquema 1 continuación



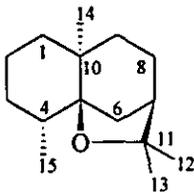
Laurano



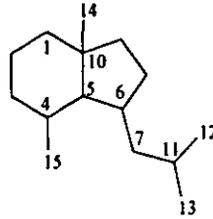
Tricotecano



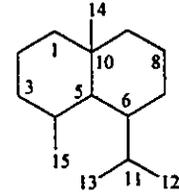
Eudesmano



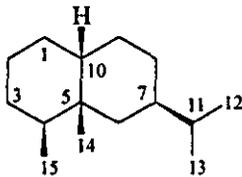
Dihidro-β-agarofurano



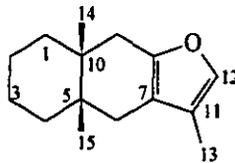
Oppositano



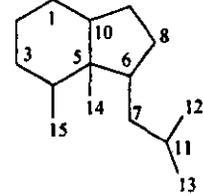
Gorgonano



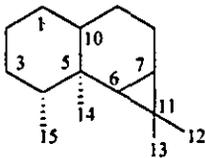
Eremofilano



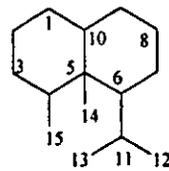
Furanoeremofilano



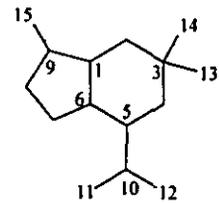
Chiloscitano



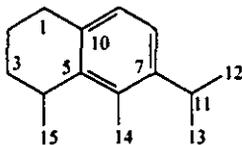
Aristolano



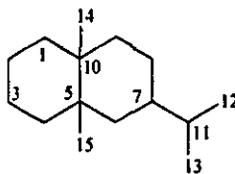
Nardosinano



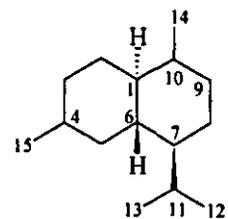
Brasilano



Cacalol

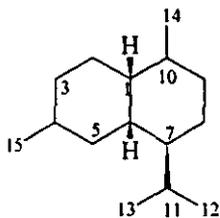


Valerano

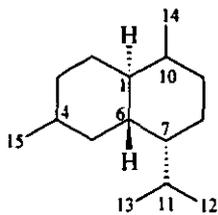


Cadinano

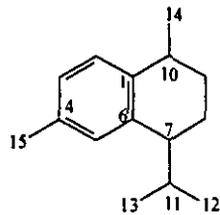
Esquema 1 continuación



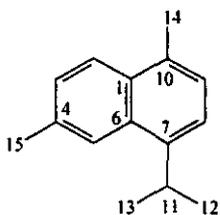
Muurolano



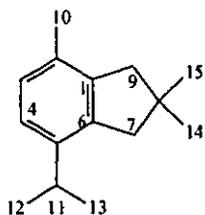
Bulgarano



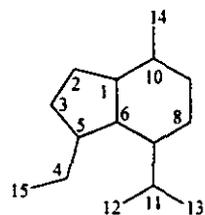
Calameneno



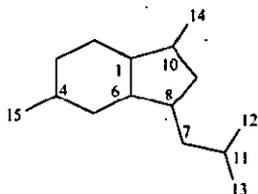
Cadeleno



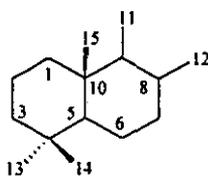
Primnatrieno



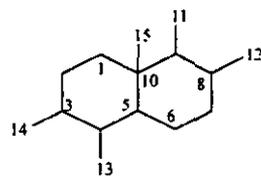
Opolano



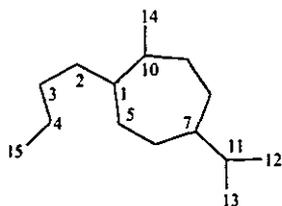
Mutisiantol



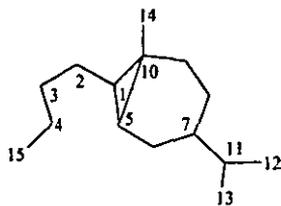
Drimano



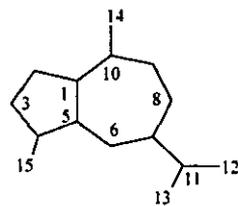
Colorano



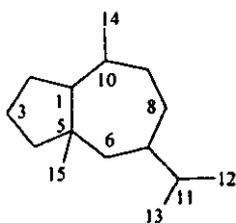
Xantano



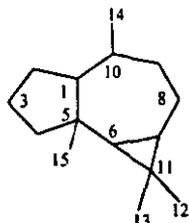
Carabrano



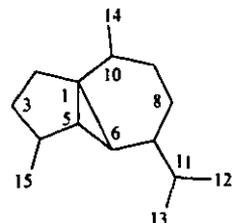
Guayano



Pseudoguayano

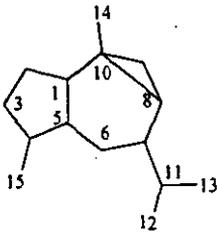


Aromadrendrano

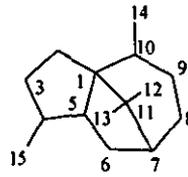


Cubebano

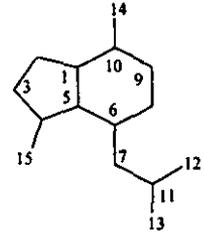
Esquema I continuación



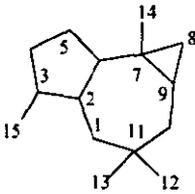
Ivaxillarano



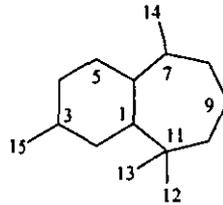
Patchoulano



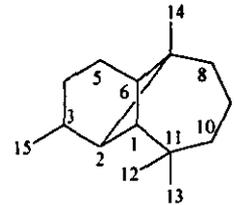
Valerenano



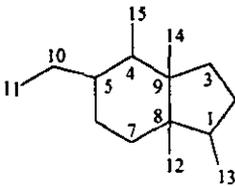
Africanano



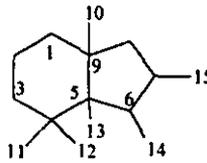
Himachalano



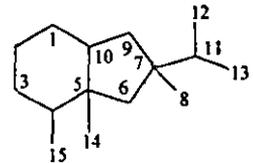
Longipinano



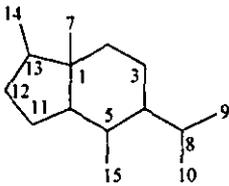
Pinguisano



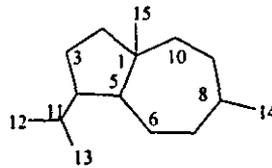
Tapsano



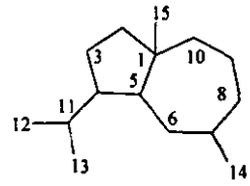
Fukinano



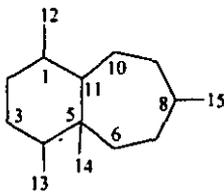
Picrotoxano



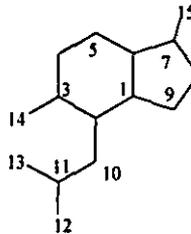
Daucano



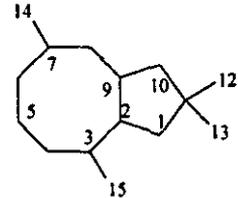
Isodaucano



Perforano

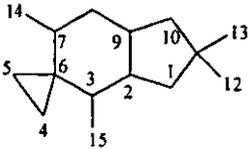


Pacifigorgiano

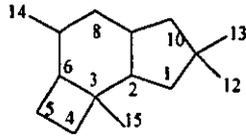


Asteriscano

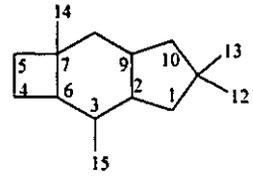
Esquema I continuación



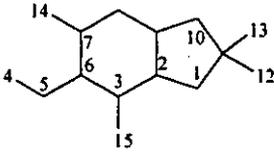
Iludano



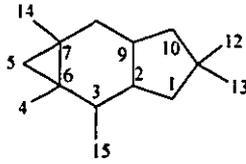
Protoiludano



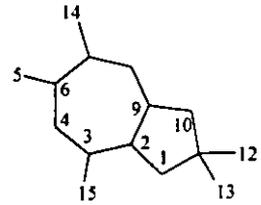
Esterpurano



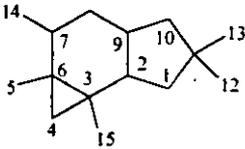
Iludalano



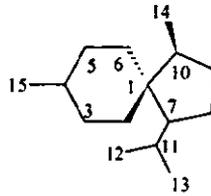
Isolactarano



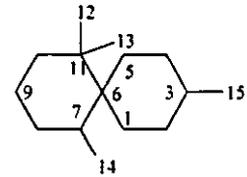
Lactarano



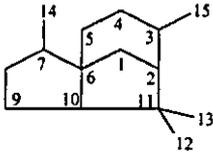
Marasmanano



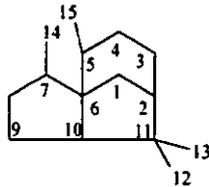
Acorano



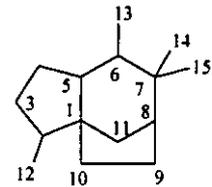
Chamigrano



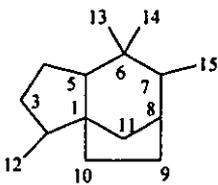
Cedrano



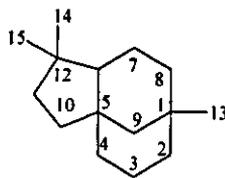
Isocedrano



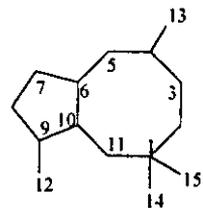
Zizaano



Prezizaano

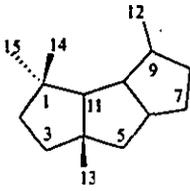


Clovano

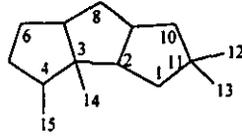


Precapnelano

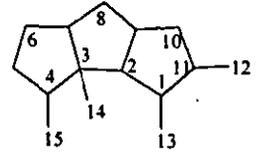
Esquema 1 continuación



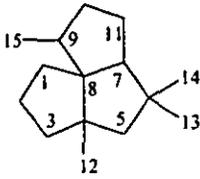
Capnelano



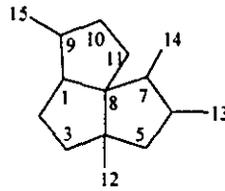
Hirsutano



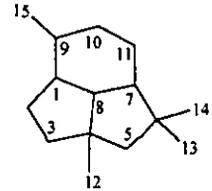
Isomero del Hirsutano



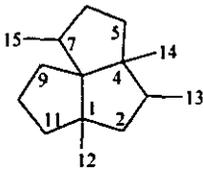
Silfinano



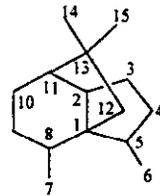
Silfiperfoliano



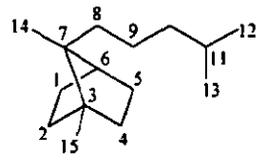
Presilfiperfolano



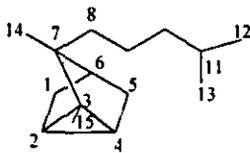
Isocomano



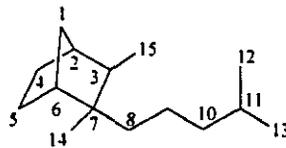
Cuadrano



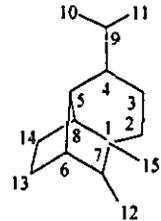
Camferenano



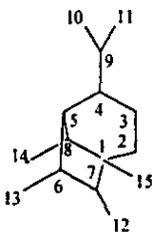
α -Santalano



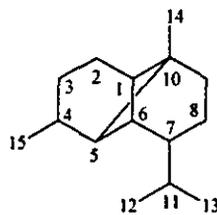
β -Santalano



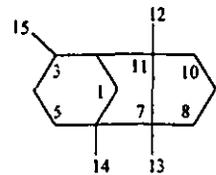
Sativano



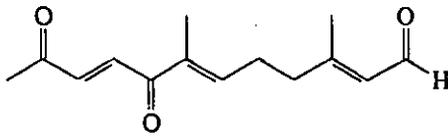
Helmintosporano



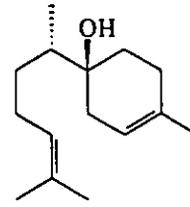
Copaano



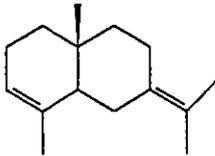
Gimmonitrano



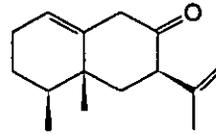
3,7-Dimetil-8,11-dioxo-2,6,9-dodecatrienal



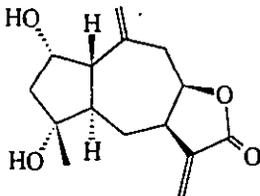
2,10-Bisoboladien-6-ol



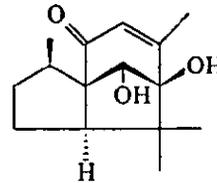
3,7(11)-Eudesmadieno



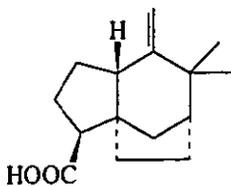
1(10),11-Eremofiladien-8-ona



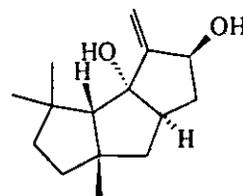
2,4-Dihidroxi-10(14),11(13)-guayadien-12,8-ólida



1,2-Dihidroxi-3-cedren-5-ona



Acido 6(13)-Zizaaen-12-oico



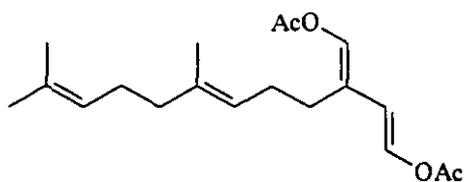
9(12)-Capnelen-8 α ,10 β -diol

Esquema 2

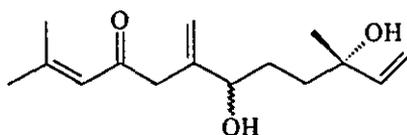
CLASIFICACIÓN

La forma de clasificar a los sesquiterpenos, está dada principalmente mediante la conectividad presente en cada uno de ellos; es decir, si son acíclicos, monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos, con respecto a la cadena carbonada como se muestra a continuación.

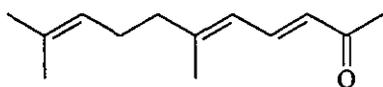
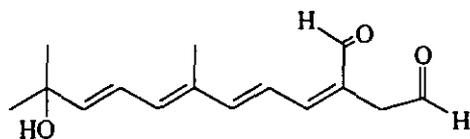
Acíclicos



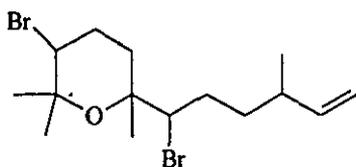
Flexilina



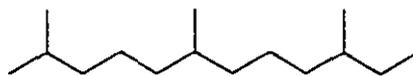
Kobusimina A

 Ψ -Ionona

Ripocefenal

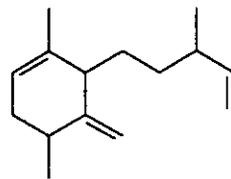
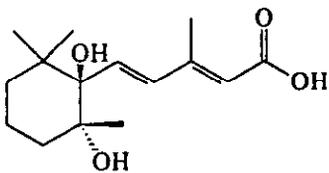
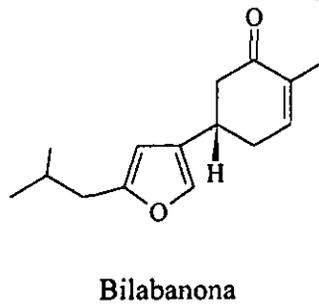
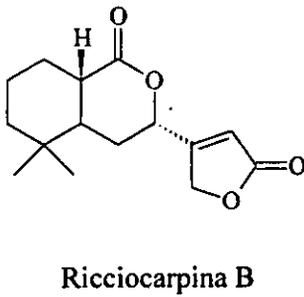
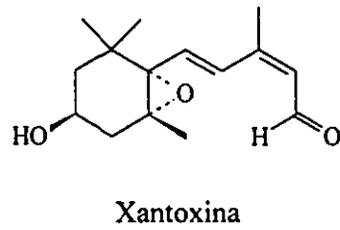
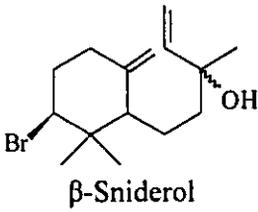


Obtuseno

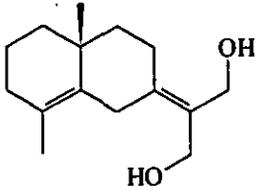


Farnesano

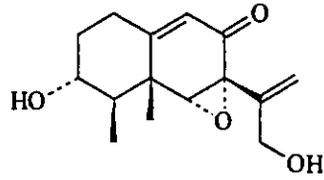
Monocíclicos



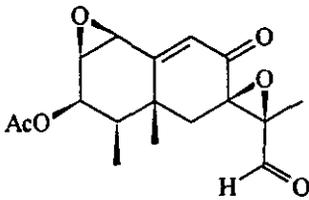
Biciclicos



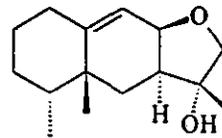
4,7(11)-Eudesmadien-12,13-diol



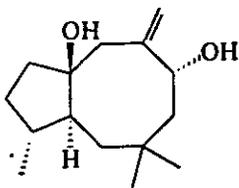
Fomenona



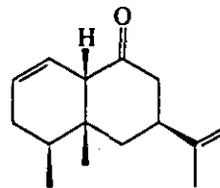
PR Toxin



Ciclobeneyol

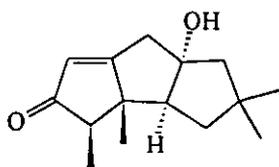


4(13)-Precapnellen-3,6-diol

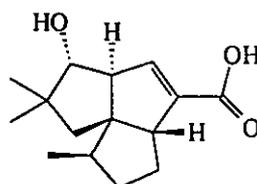


9,11-Eremofiladien-9-ona

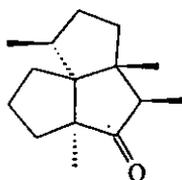
Tricíclicos



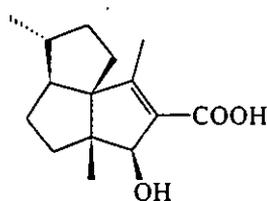
9-Hidroxi-6-hirsuten-5-ona



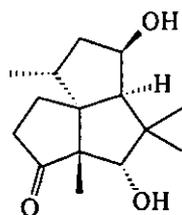
Acido Pentalénico



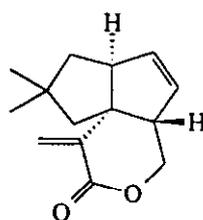
2-Isocomanona



Acido 5-Hidroxi-6-silfiperfolén-13-oico



5,11-Dihidroxi-1-silfinén-3-ona



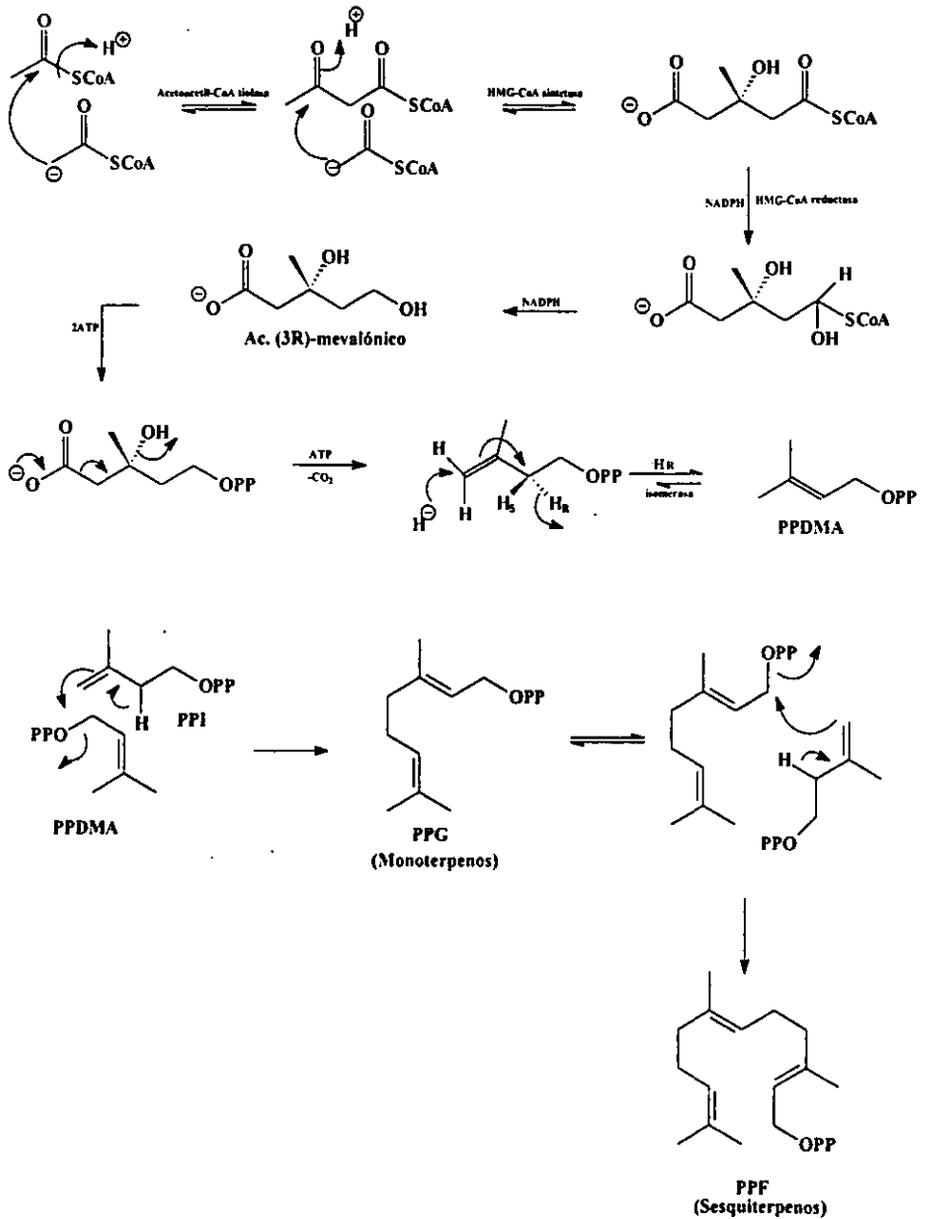
Pentalenolactona E

BIOGÉNESIS

La biogénesis de los sesquiterpenos se origina por la ruta del ácido mevalónico, inicia al condensarse dos moléculas de acetil coenzima A (Acetil CoA) en la que se involucra la enzima acetil CoA tiolasa, generando una estructura con 4 átomos de carbono; posteriormente esta estructura reacciona con una molécula más de Acetil Co A interviniendo la enzima 3-hidroxi-3-metil-glutaril-CoA (HMG-CoA) sintetasa, generando una molécula con 5 átomos de carbono. Esta molécula posteriormente es reducida vía tioacetal produciendo una molécula de ácido mevalónico (AMV), solamente el estereoisómero R del AMV se ve implicado en la biosíntesis del isopreno.

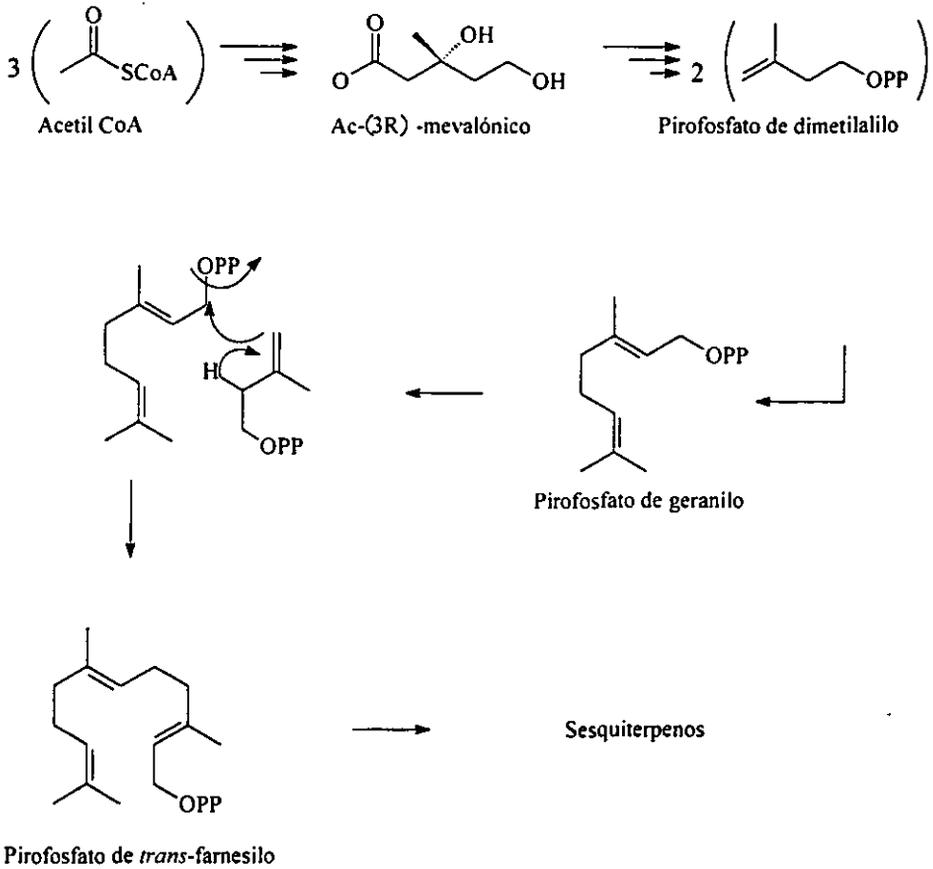
El (3R)-AMV es fosforilado, descarboxilado y deshidratado para generar el pirofosfato de isopentenilo (PPI); el cual se isomeriza por medio de la adición y eliminación de un protón del medio para generar el pirofosfato de dimetil alilo (PPDMA). Ambas moléculas están en equilibrio en una relación 7:93 respectivamente las cuales son conocidas como isopreno activo.[10]

Finalmente el PPI y el PPDMA reaccionan entre sí, generando el pirofosfato de geranilo (PPG), el cual es considerado como precursor biogenético de los monoterpenos. Así mismo la unión de una molécula de PPI a una de PPG da como resultado la formación de una nueva estructura conformada por 15 átomos de carbono conocida como pirofosfato de farnesilo (PPF), la cual se propone como el precursor biogenético de los sesquiterpenos Esquema 3.



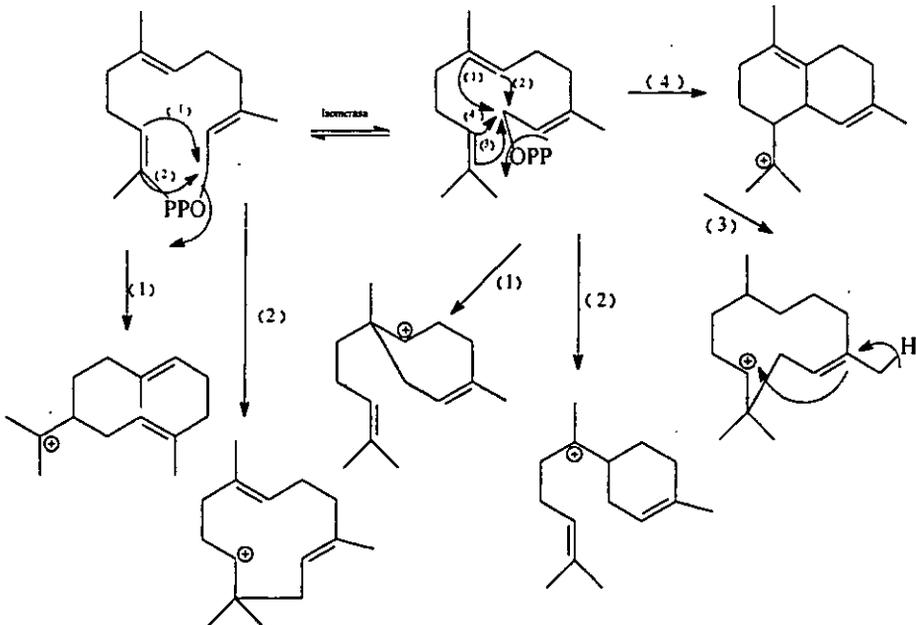
Esquema 3

Dentro del gran cúmulo de sesquiterpenos existe un grupo de ellos proveniente del pirofosfato de *trans*-farnesilo, (esquema 4).

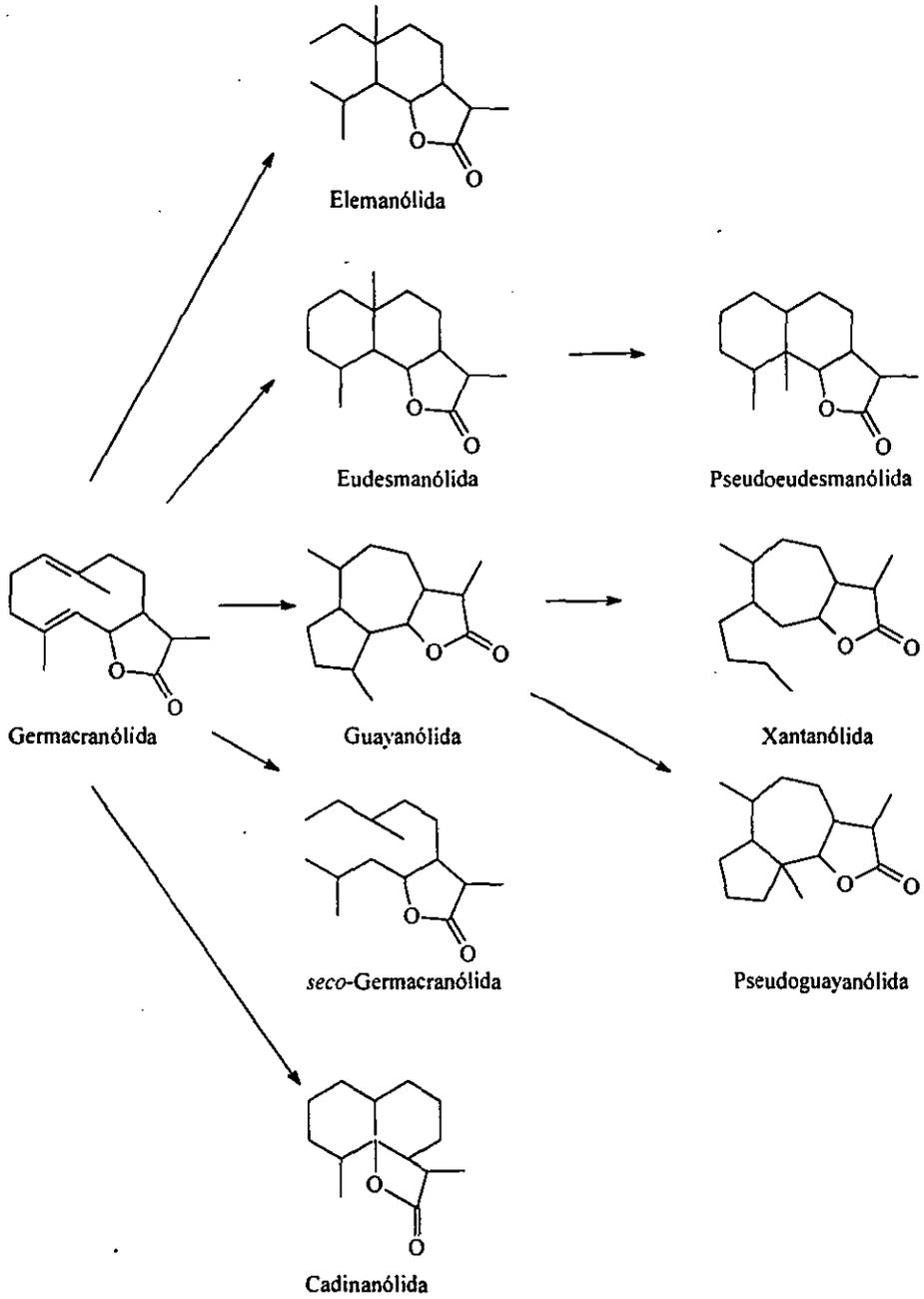


Esquema 4

La propuesta anterior ha sido satisfactoria para explicar el origen de estos metabolitos secundarios. Sin embargo, Wagner y Merwein propusieron un modelo para la formación biogénica de los diastereoisómeros y enantiómeros correspondientes a algunos sesquiterpenos; por consiguiente se pueden considerar diversas rutas relacionadas con la biogénesis de sesquiterpenos tal y como se muestra en el esquema 5. Como complemento en el esquema 6 se muestra la relación biogénica que existe entre algunas estructuras sesquiterpénicas derivadas de una germacranólida.

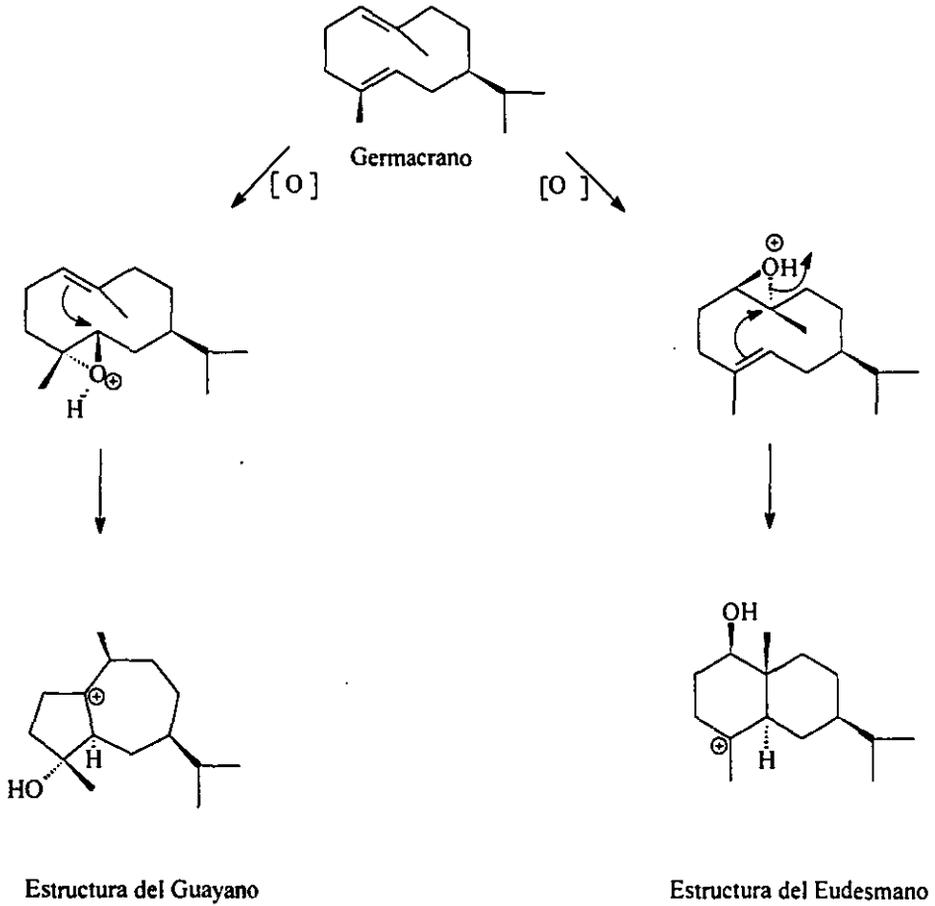


Esquema 5



Esquema 6

A su vez, en el esquema 7 se ilustra una serie de transformaciones químicas mediante las cuales se pueden sugerir apropiadamente, la formación de guayanos y eudesmanos a partir de un germacrano.

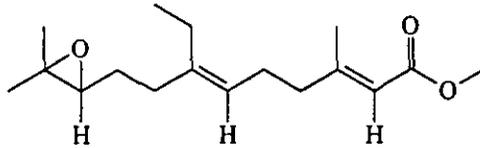


Esquema 7

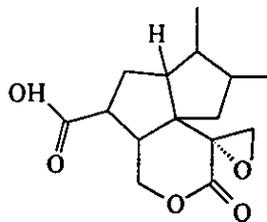
SESQUITERPENOS DE INTERÉS Y SU APLICACIÓN

Los sesquiterpenos son metabolitos que tienen diferentes aplicaciones tanto en la industria farmacéutica como en la industria química y en la industria alimentaria; por ello a continuación se muestran algunas moléculas de esta clase que destacan por su interés específico.

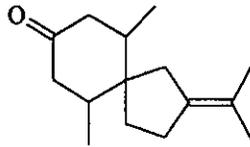
Cecropía: La hormona juvenil cecropía fue aislada de los abdómenes de los gusanos de seda cecropia macho, y es uno de los principales atrayentes sexuales de los insectos.



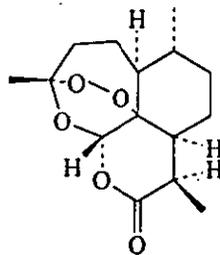
Pantaleonolactona: Este compuesto es un antibiótico aislado del caldo de fermentación de *Streptomyces spp.*



β-Vetivona: Son cristales que recristalizan de pentano funden entre 44-46 °C, y presenta una rotación específica $[\alpha]_D^{20}$ -38.9°; es un compuesto aislado del aceite esencial del vetiver, hay varios compuestos relacionados estructuralmente *Vg*, el hinesol, agarospirol, así como isovetina y ciclovetinol. Es muy utilizado en la industria de los perfumes.



Artemisinina: Son cristales que funden a 156-157 °C, presenta una rotación específica $[\alpha]_D^{17}$ +63°, es muy soluble en disolventes apróticos; se utiliza para el tratamiento de la malaria en la medicina tradicional china desde hace más de 2000 años, también se le conoce con el nombre de Qinghao. Fue aislado en 1972, identificándose como una lactona sesquiterpénica.



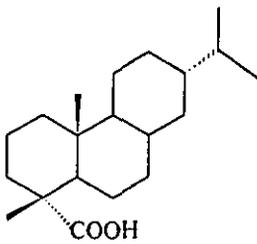
DITERPENOS

INTRODUCCIÓN

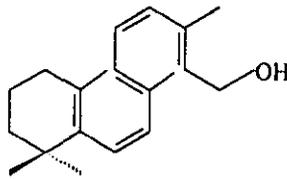
Los diterpenos pertenecen a un gran grupo de sustancias (aproximadamente 2500 reportados hasta 1991) de 20 átomos de carbono que implican cuatro unidades de isopreno, dichas moléculas son comunes en hongos, plantas superiores y algas marinas. Interesante es el hecho de que gran parte de las fragancias vegetales se deben a esta clase de compuestos; por ejemplo el olor de un bosque de coníferas en un día de verano se debe principalmente a los diterpenos presentes en los pinos. Otras entidades diterpénicas son de interés, tanto por su comportamiento químico como por sus propiedades biológicas, entre las que destacan algunos antibióticos, la actividad reguladora de las gibberelinas encargadas del crecimiento de las plantas, la actividad antialimentaria para los insectos que tienen algunos diterpenos *ent*-kaurénicos así como las propiedades tóxicas que presentan los diterpenos con estructura de taxano y algunos otros diterpenos usados en la perfumería.

La química de este tipo de sustancias ha sido atractiva para los químicos especializados en productos naturales desde hace aproximadamente 200 años; algunos de los primeros estudios se realizaron en la resina de la madera de los pinos y como ésta es una mezcla muy compleja, los resultados obtenidos no fueron claros, en consecuencia la información relativa a esos estudios es confusa.

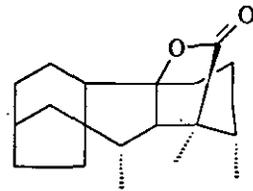
En el esquema 1 se muestran las estructuras de 3 diterpenos que resaltan por su utilidad. Es recomendable tener presente que el precursor biogénico en esta clase de sustancias es el pirofosfato de geranyl geranyl (PPGG) y en algunos casos el pirofosfato de geranyl linalol (PPGL).



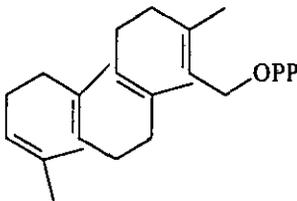
Acido recínico



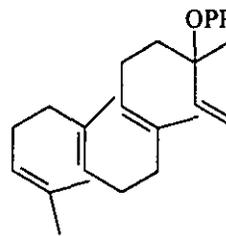
Vitamina A



Acido giberélico



PPGG



PPGL

Esquema 1

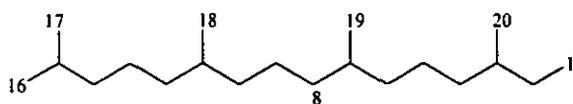
NOMENCLATURA Y ESTRUCTURAS FUNDAMENTALES

La forma de nombrar a los diterpenos se basa principalmente en el empleo de un esqueleto fundamental, de los indicados en el esquema 2, complementando con las reglas mencionadas a continuación:

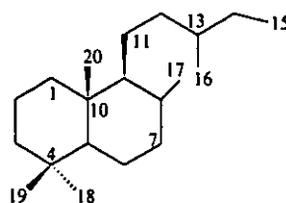
- 1.- Reconocer primeramente la estructura fundamental, y modificar la terminación (*ano*) de acuerdo a las funcionalidades presentes, como está establecido por la UIQPA en la nomenclatura sustitutiva.
- 2.- Indicar los sustituyentes con la numeración sugerida para cada estructura fundamental.
- 3.- Identificar y nombrar los sustituyentes, asignándoles como es clásico la posición en que se encuentran.
- 4.- El nombre se escribe sin espacios excepto cuando se establecen genéricos como ácido u otros.
- 5.- Cuando dos o más sustituyentes son idénticos, sus nombres se agrupan en uno solo, precedidos de prefijos multiplicativos (di, tri, tetra, etc.) los cuales han de ir precedidos de los indicadores numerales de posición, utilizando de manera apropiada comas y guiones para separarlos.
- 6.- Finalmente, cuando se tiene una estructura a la cual le hace falta uno o más carbonos con respecto a la estructura fundamental, se indica la posición seguida de los multiplicativos nor, dinor, trinor, etc; por el contrario, cuando ésta presenta carbonos de más se indican esas posiciones seguidas del multiplicativo homo, dihomo, trihomo etc.

En relación a las reglas (1-6), en el esquema 3, se presentan algunos ejemplos representativos y en el esquema 2 se presentan las estructuras fundamentales diterpénicas así como la numeración sugerida para cada átomo de carbono.

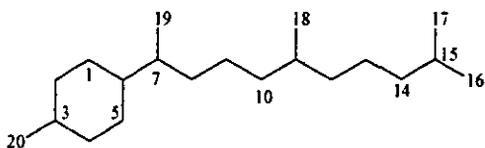
Esquema 2. Esqueletos fundamentales de diterpenos



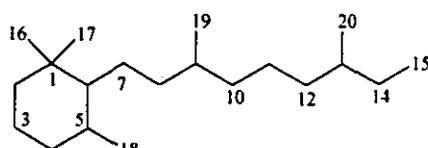
Fittano



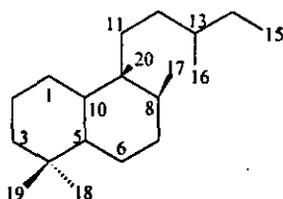
Labdano



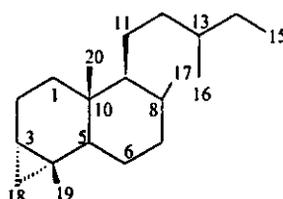
Prenilbisabolano



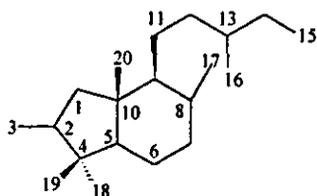
10,15-Ciclofitano



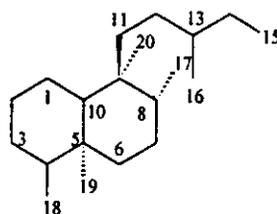
Halimano



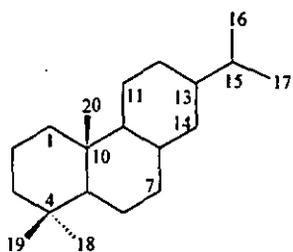
Gnafalano



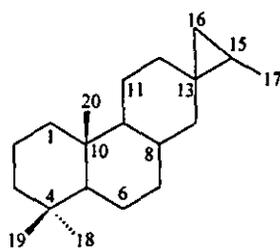
Colensano

*ent*-Clerodano

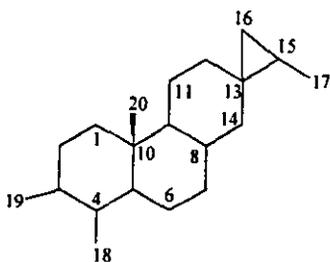
Esquema 2 continuación



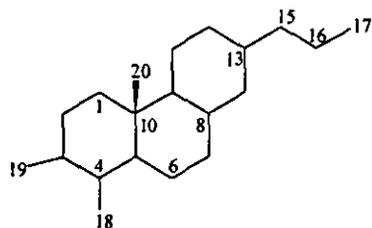
Abietano



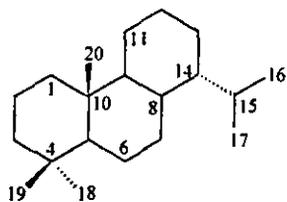
13,16-Cicloabietano



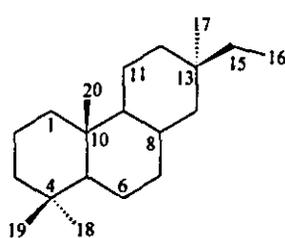
19(4→3)-Abeo-13,16-cicloabietano



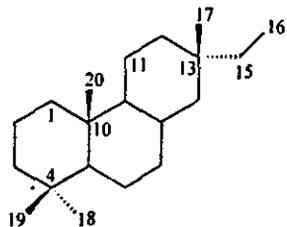
17(15→16),19(4→3)Bisabeoabietano



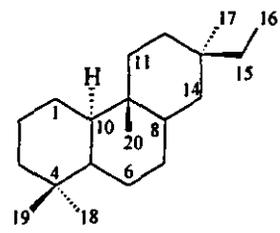
Totarano



Pimarano

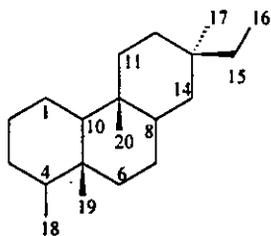


Isopimarano

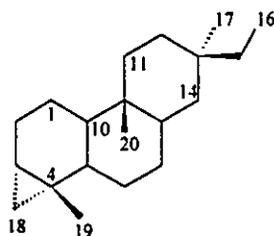


Rosano

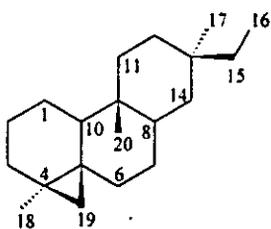
Esquema 2 continuación



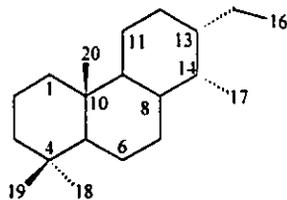
Eritroxilano



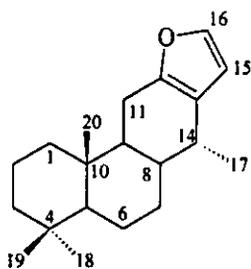
Paraguarano



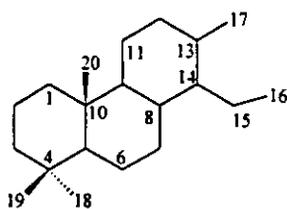
Devadarano



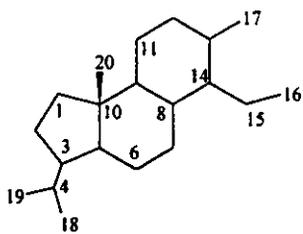
Cassano



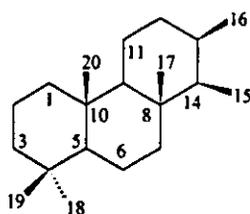
Vouacapano



Cleistantano

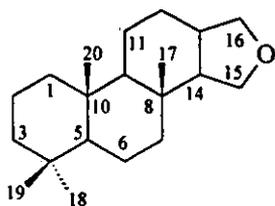


Isocleistantano

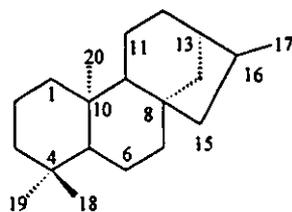
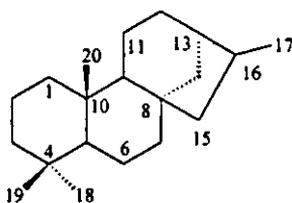


Isocopalano

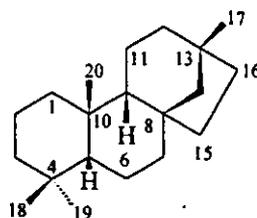
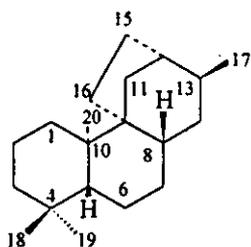
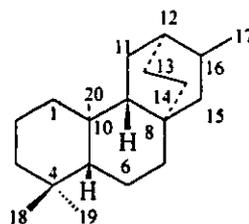
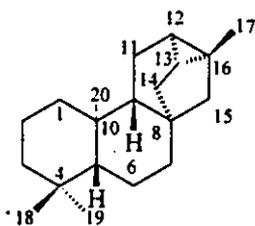
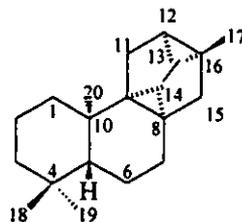
Esquema 2 continuación



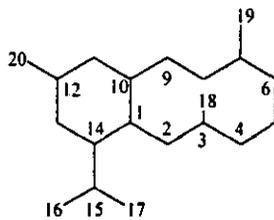
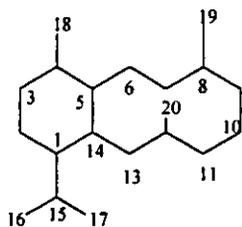
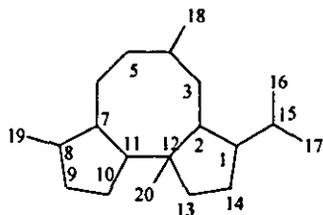
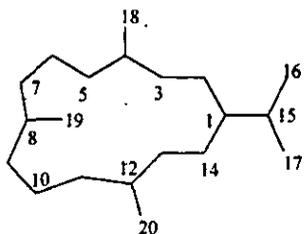
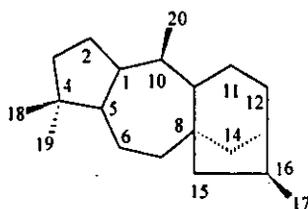
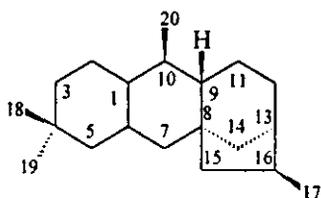
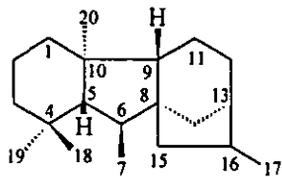
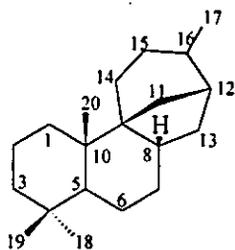
Spongiano

*ent*-Kaurano

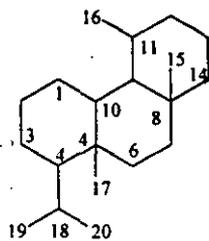
Filocladano

*ent*-Beyarano*ent*-Vilanovano*ent*-Atisano*ent*-Trachilobano*ent*-Helvifulvano

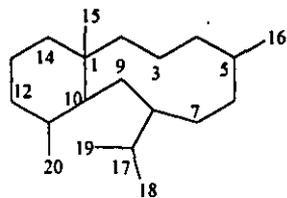
Esquema 2 continuación



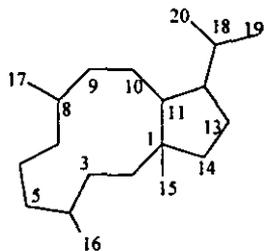
Esquema 2 continuación



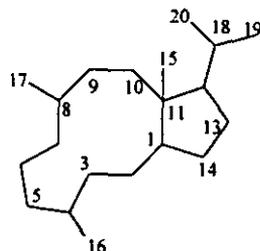
Esfaerano



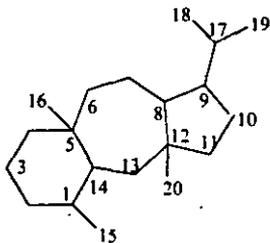
Briarano



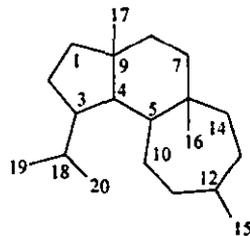
Dolabelano



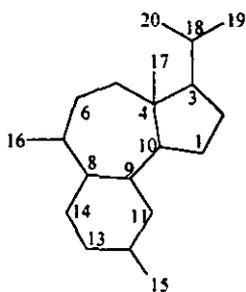
Neodolabelano



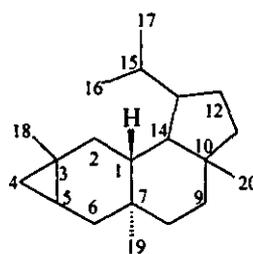
Dolastano



Ciatano

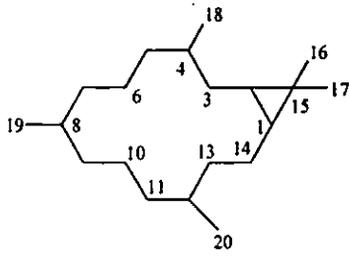


Esfaeroano

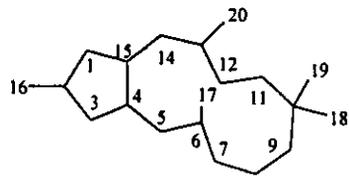


Verrucosano

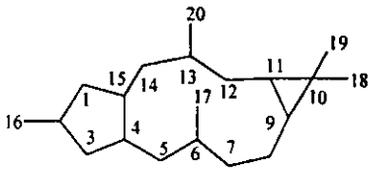
Esquema 2 continuación



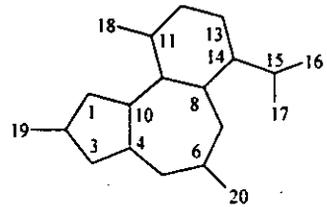
Casbano



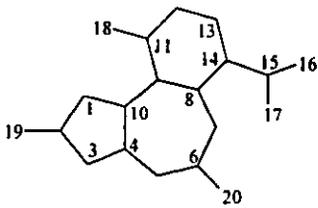
Jatrofano



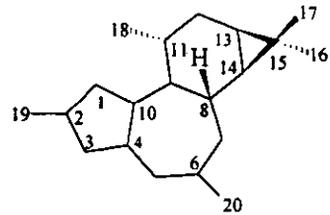
Latirano



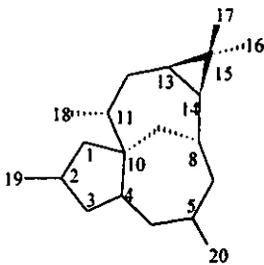
Ramnofolano



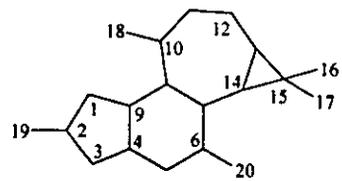
Dafnano



Tigliano

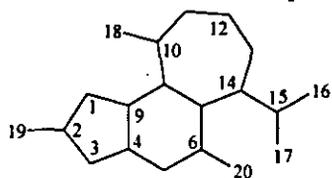


Ingenano

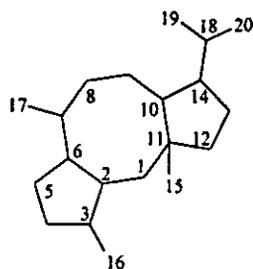


Jatrofolano

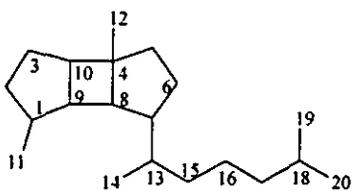
Esquema 2 continuación



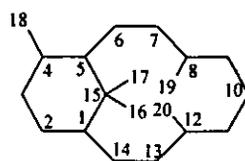
Crotofolano



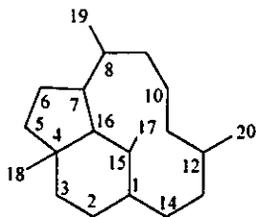
Fusicoccano



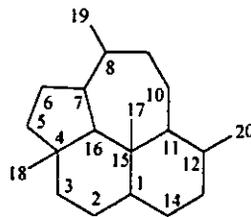
Espatano



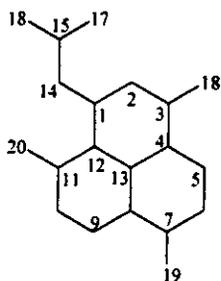
Verticilano



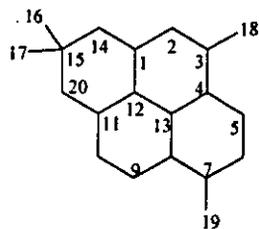
Trinervitano



Kempano

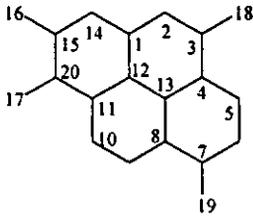


Amfilectano

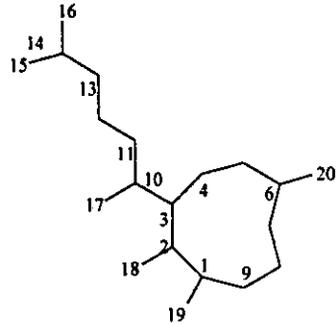


Cicloamfilectano

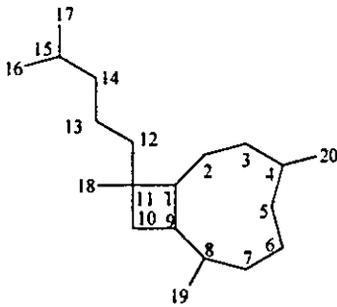
Esquema 2 continuación



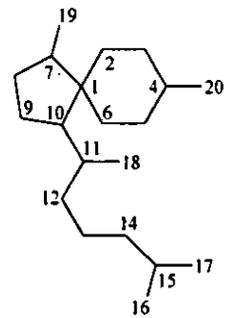
Adociano



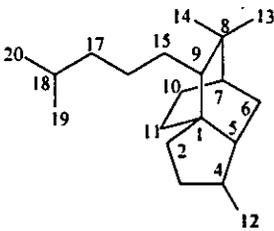
Xenicano



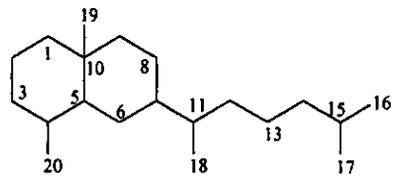
Xeniafilano



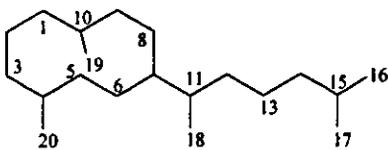
Viscidano



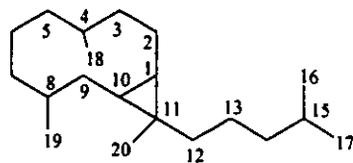
Eremano



Prenileudesmano

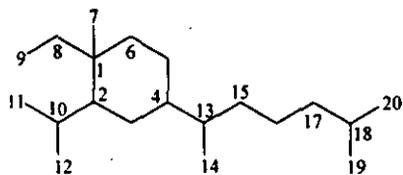


Prenilgermacrano

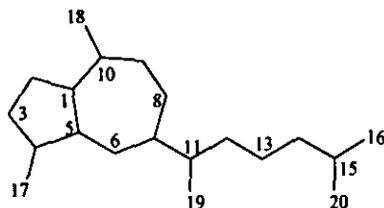


Prenilbicyclogermacrano

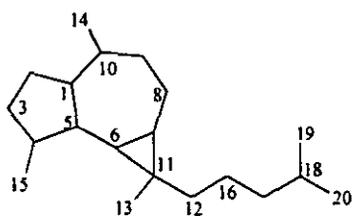
Esquema 2 continuación



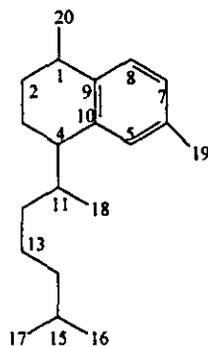
Lobano



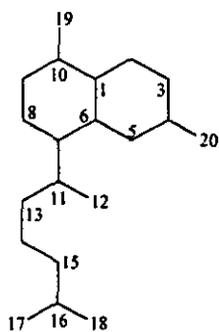
Prenilguayano



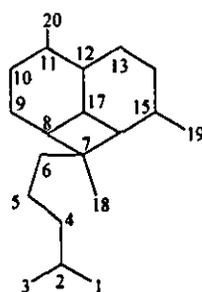
Prenilaromadendrano



Serrulatano

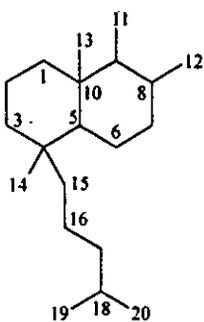


Biflorano

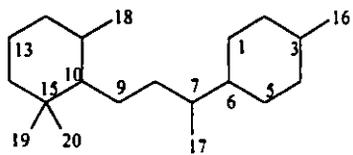


Decipiano

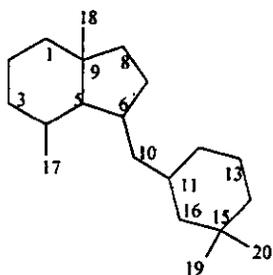
Esquema 2 continuación



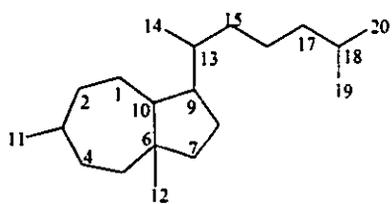
Sacculatano



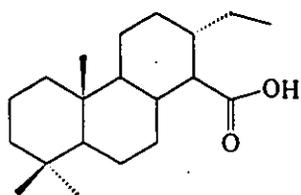
Obtusano



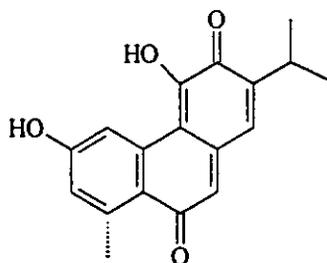
Ireol



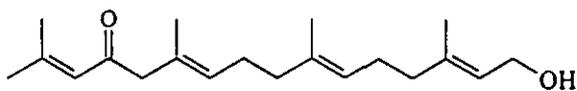
Esfenolobano



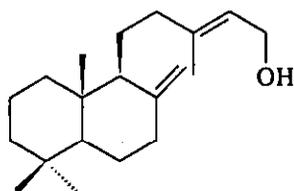
Acido Cassan-17-oico



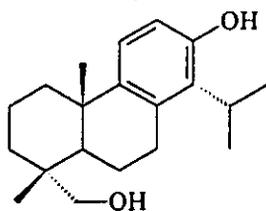
2,11-Dihidroxi-19,20-dinor-
1,3,5(10),7,9(11),13-abietahexaen-
6,12-diona



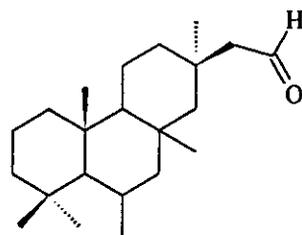
1-Hidroxi-2,6,10,14-fittetraen-13-ona



Labda-8(17),13-dien-15-ol



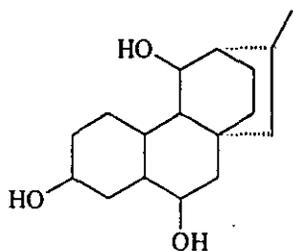
Totara-8,11,13-trien-13,19-diol



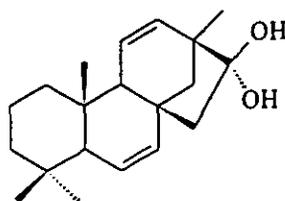
6,8-Dihomometil-16-oxo-
pimarano

Esquema 3

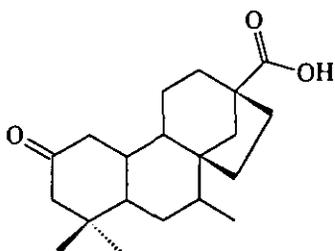
Esquema 3 continuación



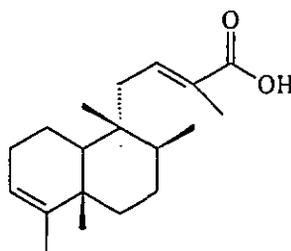
Atisa-18,19,20-trinor-3,6,11-triol



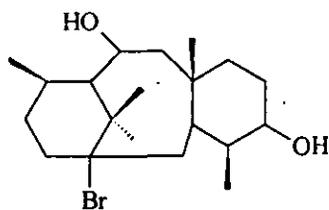
16,16-Dihidroxi-beyer-6,11-dieno



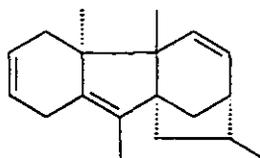
Acido 7-Metil-20-nor-2-oxo-cauren-17-oico



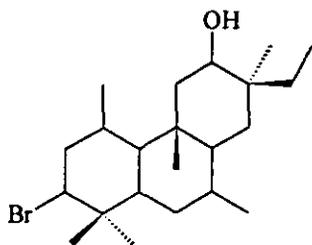
Acido Clerodan-3,13-dien-15-oico



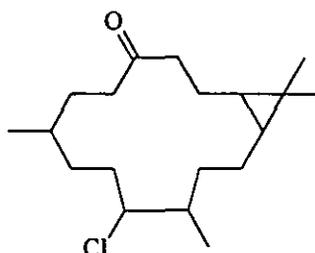
1-Bromo-5,10-taxadiol



9-Metil-18,19-dinor-gibberelin-2,5,11-trieno



3-Bromo-1,7-dihomometil-rosan-12-ol

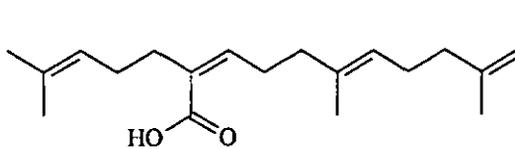


11-Cloro-18-nor-casban-5-ona

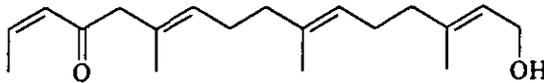
CLASIFICACIÓN

Los diterpenos son un grupo de moléculas las cuales se clasifican de acuerdo a la conectividad fundamental en: acíclicas, monocíclicas, bicíclicas, tricíclicas y tetracíclicas en relación a la cadena carbonada como a continuación se muestra.

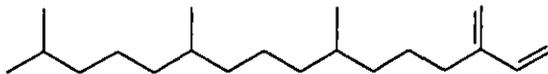
Acíclicos



Acido Wiético

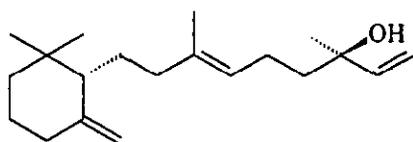


Eleganona

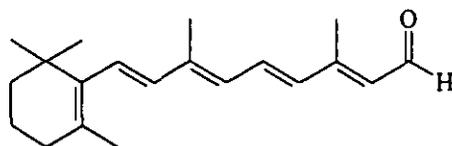


Fitadieno

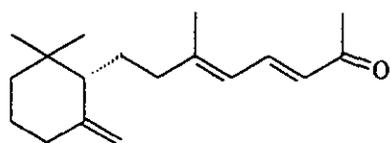
Monocíclicos



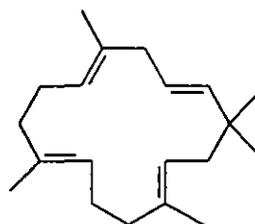
Iso-Trixagol



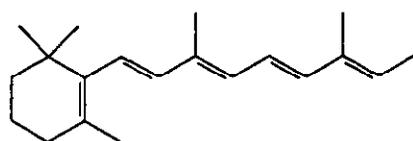
Retinal



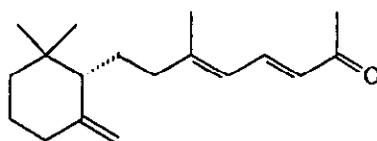
Dinortrixagenona



Flexibileno

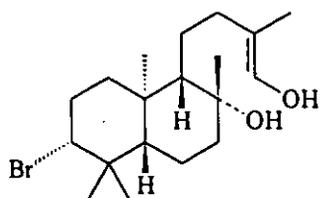


Acerofteno

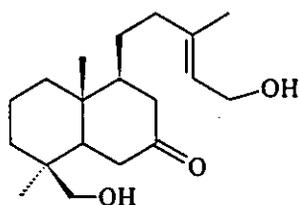


Dinortrixagona

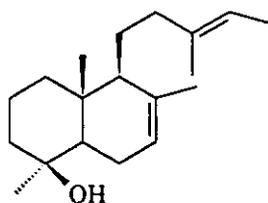
Bicíclicos



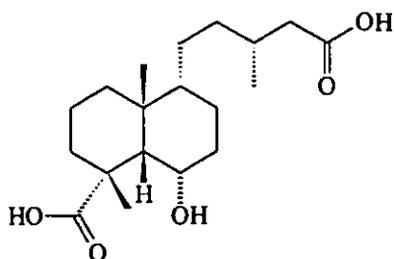
Aplisina



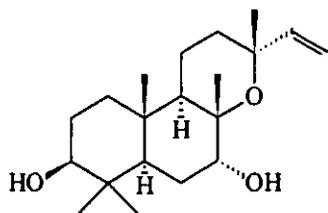
Vilenolena



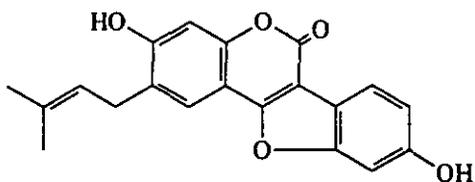
Vilenol



Acido hartwrigtico

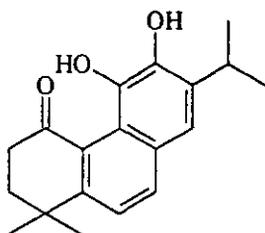


Amachilobeno

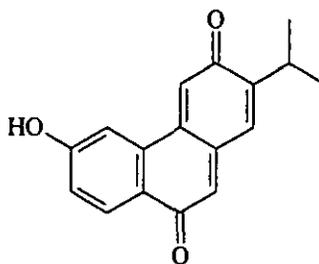


Soradina

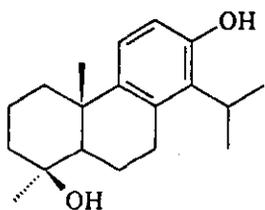
Tricíclicos



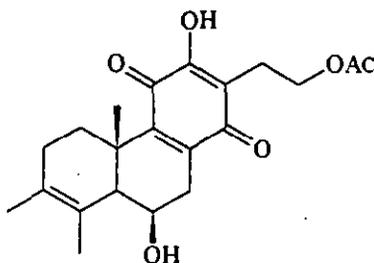
Erucadiol



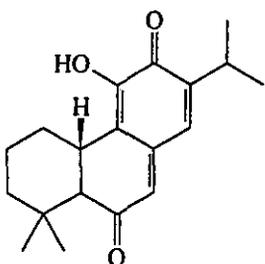
Fruticulin B



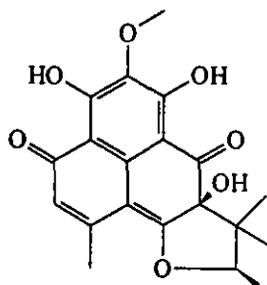
Totaradiol



Fredericona

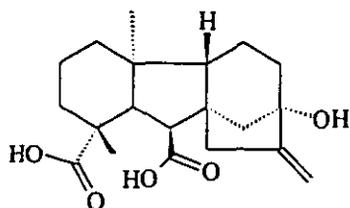


Taxodiona

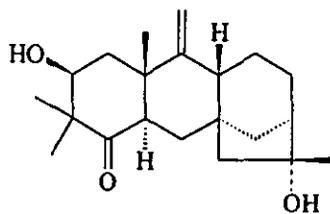


Erqueinona

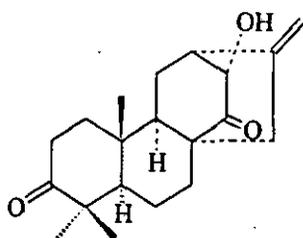
Tetracíclicos



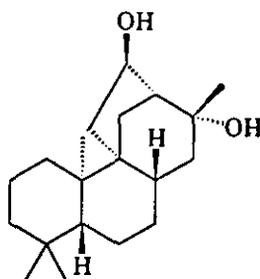
Gibberelina A



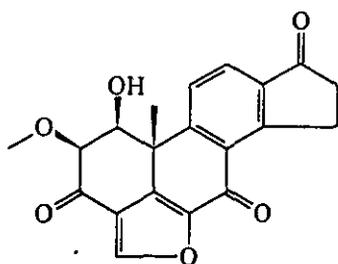
Leucotol A



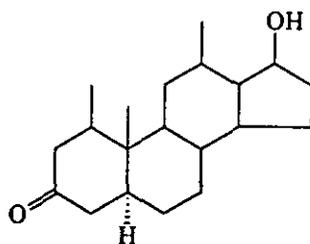
Antiguorina



Vilavanodiol



Viridina



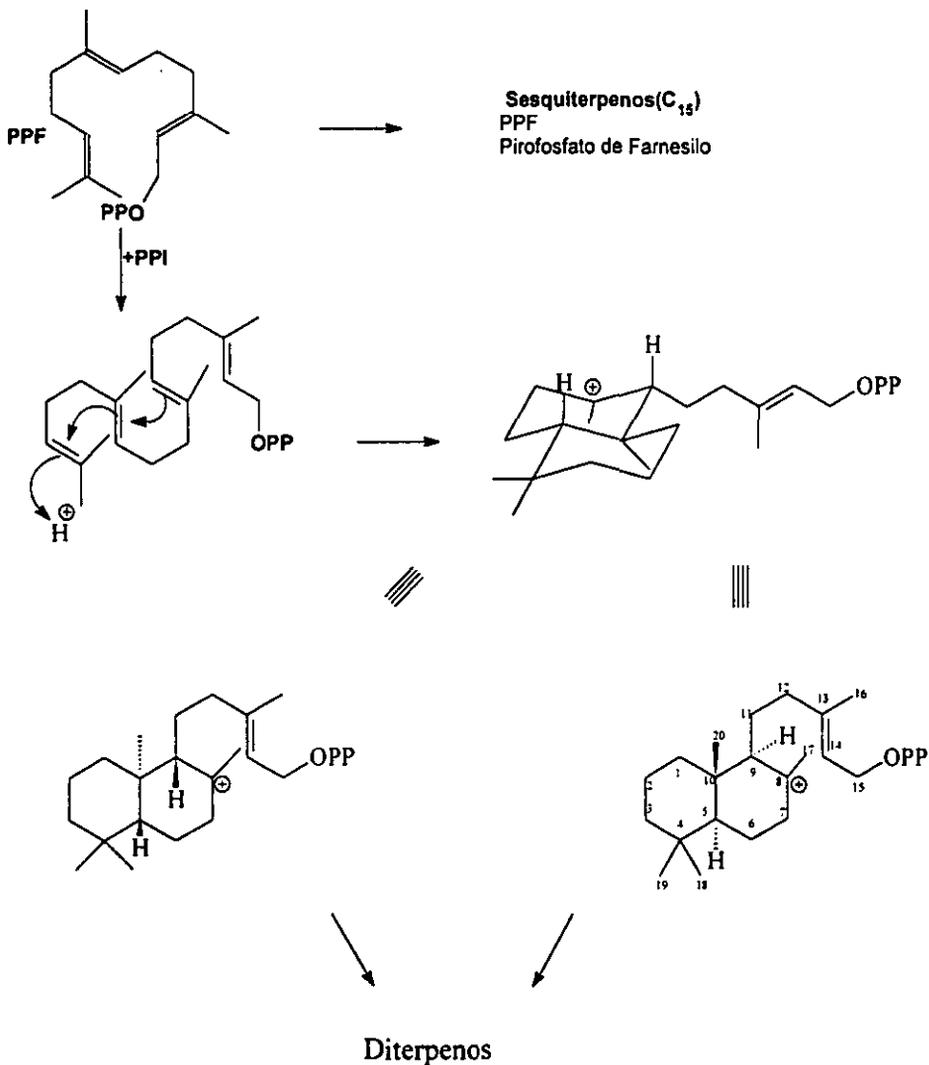
Metenolona

BIOGÉNESIS

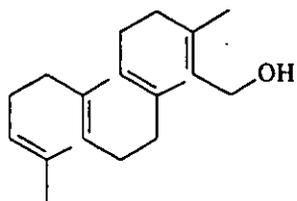
La biogénesis de esta clase de moléculas, comienza a partir del mevalonato hasta llegar al pirofosfato de geranil geranilo, de esta manera los principales productos de éste se encuentran en la naturaleza como derivados funcionalizados, por lo que la mayoría de los diterpenos son productos de una ciclización del PPGG. Este proceso da lugar a un sistema de tipo *cis-trans* que evoluciona *vía* la eliminación de un protón hacia un intermediario importante que es el pirofosfato de labdadienilo. Después de la solvólisis del grupo pirofosfato se lleva a cabo la formación de un carbocatión alílico que puede interaccionar con el metileno *exo*, dando lugar a una serie de combinaciones y de esta manera originar los diferentes esqueletos diterpénicos policíclicos como: monocíclicos (cembrano, verticinol), bicíclicos (manol, marrubín, labdano), tricíclicos (pimarano, abietanos, casanos) y tetracíclicos (kauranos, cafestol, gibberelinas).

La formación de muchos y distintos metabolitos tanto monocíclicos como policíclicos se catalizan *vía* ácida. Así mismo las ciclizaciones estereoespecíficas del pirofosfato de geranil geranilo y sus análogos originan una variedad de diterpenos con múltiples configuraciones estructurales, un proceso similar puede asumirse que ocurre *in vivo*. Dos formas posibles de ciclización son el resultado de una configuración posible $5\alpha, 10\beta$ (la más comúnmente encontrada) o una configuración $10\alpha, 5\beta$ a la unión del anillo "A:B", como se ilustra en el esquema 4, el cual es la continuación de la biogénesis de los sesquiterpenos (pag 22). Finalmente se ha propuesto que el resto de diterpenos provienen de una modificación posterior de las especies catiónicas hipotéticas.

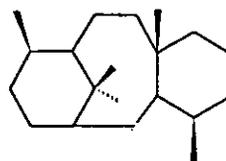
En el esquema 5 se ilustra la relación biogénica que existe entre los principales grupos diterpénicos.



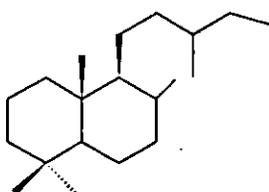
Esquema 4



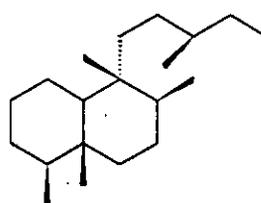
Geranyl Geraniol



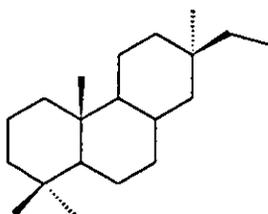
Grupo Taxano



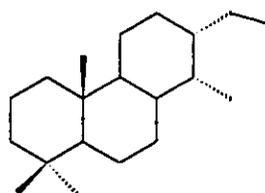
Grupo Labdano



Grupo Clerodano



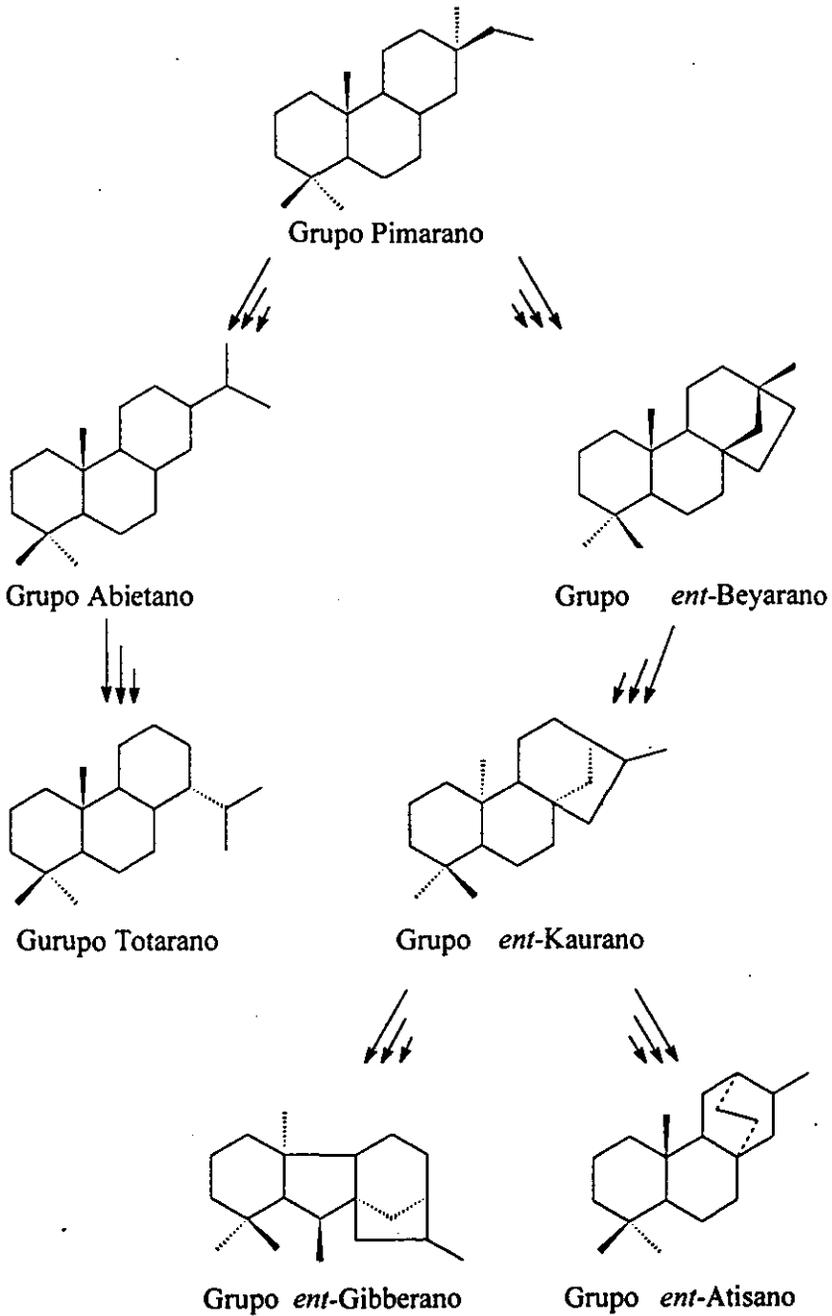
Grupo Pimarano



Grupo Cassano

Esquema 5

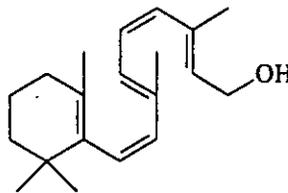
Esquema 5 continuación



DITERPENOS DE INTERÉS Y SU APLICACIÓN

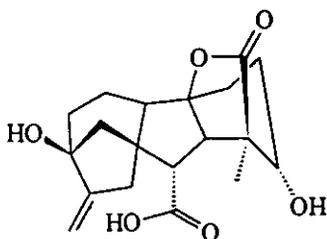
Los diterpenos tienen diversas aplicaciones, tanto a nivel biológico como industrial, como consecuencia ha llamado mucho la atención de los químicos y algunas de estas moléculas que resaltan por su utilidad se muestran a continuación.

Vitamina A: Cristaliza en forma de prismas amarillos, que tienen un punto de fusión de 62-64 °C, prácticamente son insolubles en agua y glicerol, solubles en etanol, metanol, éter etílico y cloroformo; la luz ultravioleta desactiva a la vitamina A, pura o en disolución y como indicativo de esa desactivación se observa una coloración verde fosforescente. La vitamina A tiene diversas aplicaciones, por ejemplo en la industria dermatológica en su forma de palmitato se utiliza como desvanecedor de arrugas de la piel, en la industria farmacéutica como antixerofálmico y en veterinaria como factor nutricional .

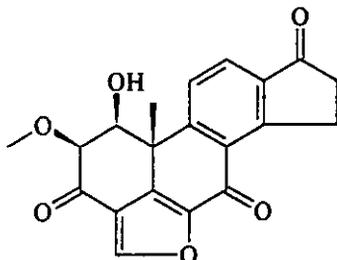


Aceite de los pinos: Estos, son extraídos de los *Pinus sylvestris* y *Pinaceae*, sus principales constituyentes son el pinano, silvestreno y el cadinano, el color del aceite es amarillo con una densidad de 0.884 g/ml y una rotación específica de $[\alpha]_D^{20} +7.3^\circ$. Es insoluble en agua pero soluble 10:90 en etanol; el aceite se utiliza en la industria farmacéutica como expectorante, saborizante y como perfume.

Acido gibberélico: Es extraído de las *Gibberillin fujikuroi* y producido comercialmente por un proceso de fermentación, es utilizado para favorecer el crecimiento de especímenes vegetales. Se obtiene en forma de cristales blancos con un punto de fusión de 233-235 °C; ópticamente puro presenta una rotación específica $[\alpha]_D^{25} +86^\circ$. Es ligeramente soluble en agua y éter etílico; se le utiliza en la industria alimenticia como aditivo en el malteado de la cebada.



Viridina: Cristaliza en forma de agujas blancas, comúnmente se extrae de *Glioyadium virens*; tiene un punto de fusión de 245 °C cuando se recrystaliza de benceno, 222-224 °C cuando se recrystaliza con acetona ; soluble en agua y cloroformo e insoluble en éter etílico; se emplea como antibiótico y fungicida.



SESTERTERPENOS

INTRODUCCIÓN

Los sesterterpenos son una clase poco común de terpenos con un esqueleto fundamental de 25 átomos de carbono. En la literatura se encuentran publicados aproximadamente 200 trabajos al respecto; este tipo de compuestos son derivados del pirofosfato de geranil farnesilo (1).

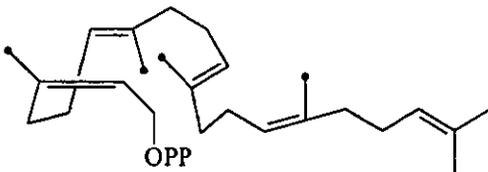
Las primeras muestras representativas de estas moléculas fueron descritas en 1965 por el Dr. Tirso Ríos Castillo* y colaboradores, quienes las dieron a conocer como resultado del estudio realizado a la cera del insecto *Ceroplastes albolineatus*. En la actualidad se han publicado un número significativo de trabajos relacionados con el tema, contribuyendo al acervo de compuestos de este tipo, los cuales están relacionados con el aislamiento del geranilfarnesol que es el precursor biogénico de estas moléculas, cuya denominación genérica se debe también al grupo de este investigador.

Algunos sesterterpenos han sido aislados de hongos, siendo los principios fitotóxicos en particular en el *Helmintos porium* y *cochliobolus*; el aislamiento de otras sustancias de este tipo ha incrementado el conocimiento de este grupo de moléculas. Con base en lo anterior ha sido posible determinar la clasificación de estos compuestos. Así la descripción estructural de los sesterterpenos se realizó mediante el estudio del ácido gascárdico (2) obtenido del insecto *Gascardia madagascariensis*; complementariamente el aislamiento tanto del ceroplastol I y II, como del albolineol, además del geranil farnesol componentes de la cera producida por

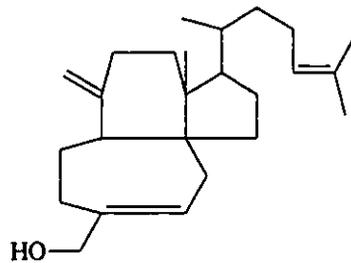
*Profesor e Investigador emérito;
Instituto de Química-UNAM

el insecto (*C. albolineatus*) han permitido fundamentar la hipótesis de la biogénesis propuesta para los sesterterpenos tricíclicos. Con el empleo de las técnicas espectroscópicas modernas* se ha facilitado la determinación de estructuras sesterterpénicas novedosas, diversas y complicadas, como los alcoholes acíclicos del pirofosfato de geranil farnesol o como el geranil nerolidol, aislados de diferentes fuentes naturales.

Finalmente cabe resaltar su importancia en la medicina, la cual se debe a sus inesperadas y extraordinarias aplicaciones farmacológicas además a su uso potencial en el arsenal terapéutico contra algunas de las enfermedades del hombre.



1



2

* RMN H^1 y C^{13} ; EM; DRx

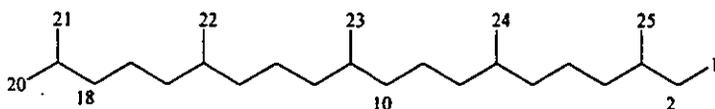
NOMENCLATURA Y ESTRUCTURAS FUNDAMENTALES

La forma de nombrar a los sesterterpenos se basa principalmente en el empleo de un esqueleto fundamental, de los indicados en el esquema 1, complementando con las reglas mencionadas a continuación:

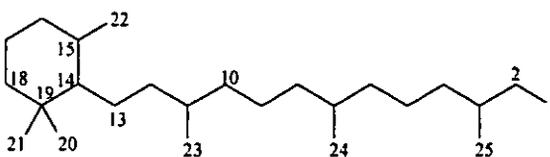
- 1.- Reconocer primeramente la estructura fundamental, y modificar la terminación (*ano*) de acuerdo a las funcionalidades presentes, como está establecido por la UIQPA en la nomenclatura sustitutiva.
- 2.- Indicar los sustituyentes con la numeración sugerida para cada estructura fundamental.
- 3.- Identificar y nombrar los sustituyentes, asignándoles como es clásico la posición en que se encuentran.
- 4.- El nombre se escribe sin espacios excepto cuando se establecen genéricos como ácido u otros.
- 5.- Cuando dos o más sustituyentes son idénticos, sus nombres se agrupan en uno solo, precedidos de prefijos multiplicativos (di, tri, tetra, etc.) los cuales han de ir precedidos de los indicadores numerales de posición, utilizando de manera apropiada comas y guiones para separarlos.
- 6.- Finalmente, cuando se tiene una estructura a la cual le hace falta uno o más carbonos con respecto a la estructura fundamental, se indica la posición seguida de los multiplicativos *nor*, *dinor*, *trinor*, etc; por el contrario, cuando ésta presenta carbonos de más se indican esas posiciones seguidas del multiplicativo *homo*, *dihomo*, *trihomo* etc.

En relación a las reglas 1-6, en el esquema 2, se presentan algunos ejemplos representativos y como complemento en el esquema 1 están contempladas las estructuras fundamentales sesterterpénicas, con la numeración sugerida para cada átomo de carbono.

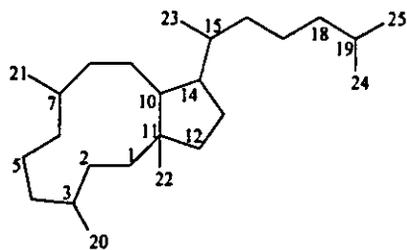
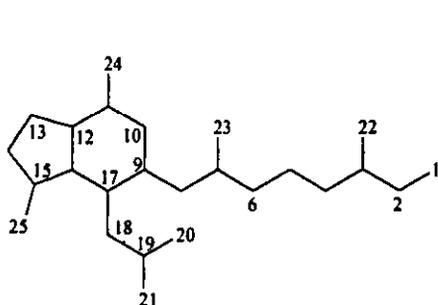
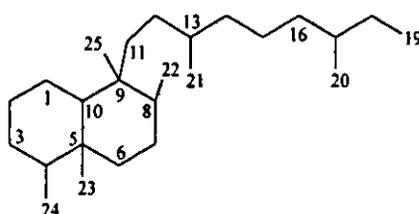
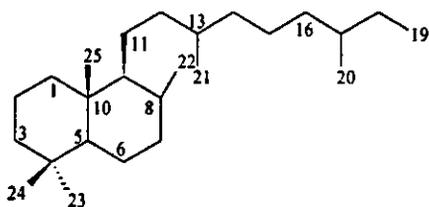
Esquema 1. Esqueletos fundamentales de sesterterpenos



Sesterterpeno acíclico

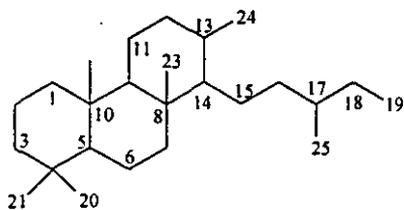


Ciclohexansesterterpeno

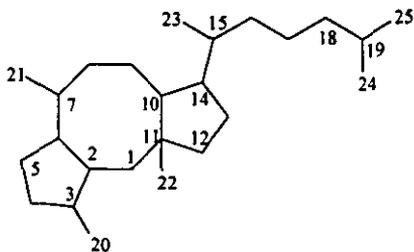


Sesterterpenos bicíclicos

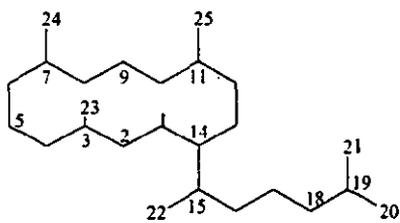
Esquema 1 continuación



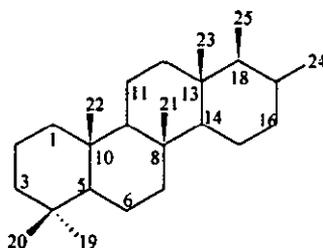
Cheilantano



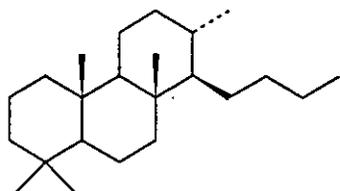
Ofiobolano



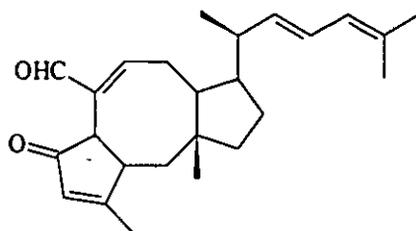
Cericarano



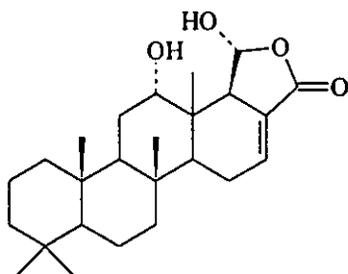
Esclarano



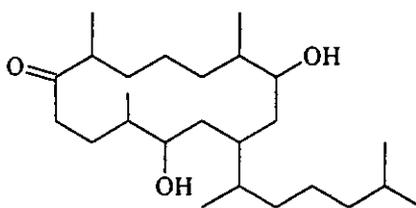
18,19-Dinorcheilantano



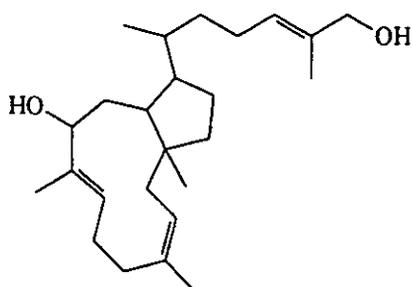
5-Oxo-3,7,16,18-ofibolatetraen-21-al



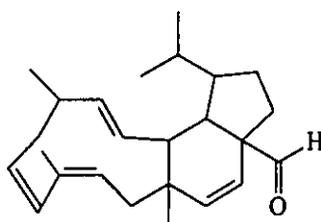
12,25-Dihidroxi-16-esclaren-24,25-ólida



2,12-Dihidroxi-6-cericarona



4,8,18-Albolinetrien-3,20-diol



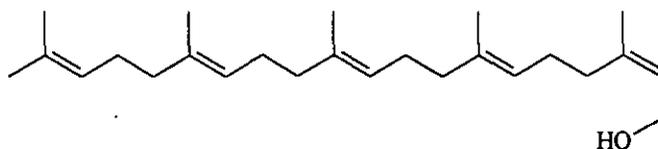
2,6,8,12-Tetraen-22-floceral

Esquema 2

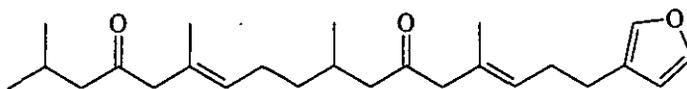
CLASIFICACIÓN

Los sesterterpenos constituyen un pequeño grupo de compuestos derivados del pirofosfato de geranyl farnesilo, se encuentran en plantas, hongos, insectos y organismos marinos, dichos compuestos se subdividen en varios grupos los cuales se pueden clasificar en acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos y tetracíclicos, en relación a la conectividad de la cadena carbonada como se muestra a continuación.

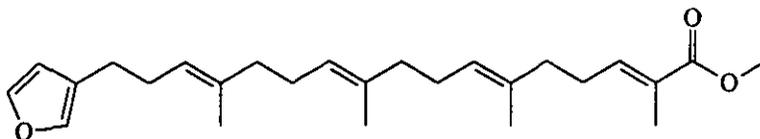
Acíclicos



Geranyl Farnesol

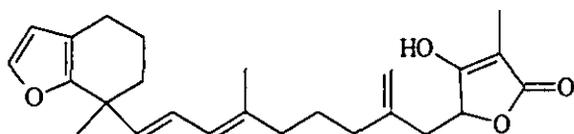


Idiadiona

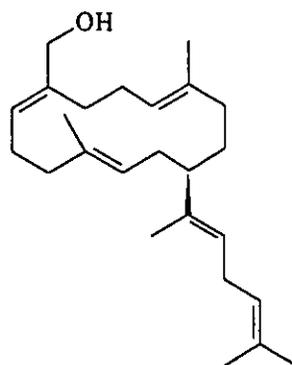
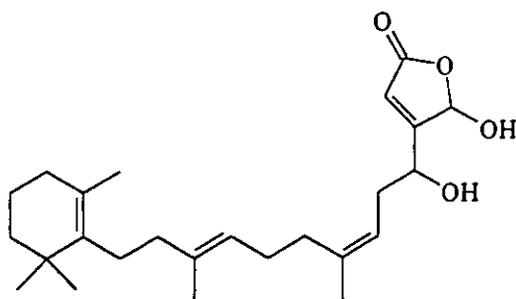
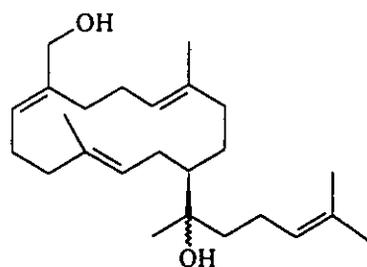


Furosogin 3

Monocíclicos

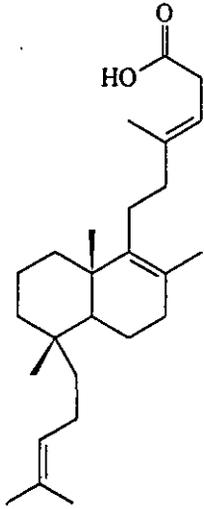


Hipospogina

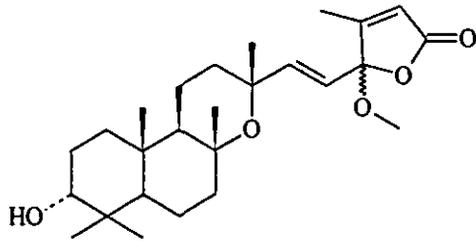
 α -Cericerol*seco*-Manólida

Cericerol

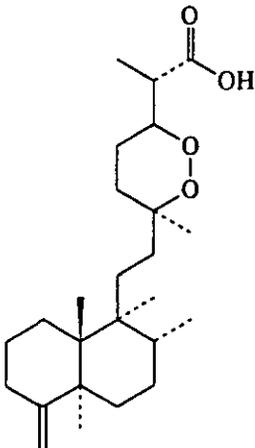
Bicíclicos



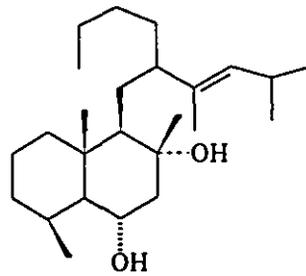
Acido Disipalúnico



Salviaetiopisólida

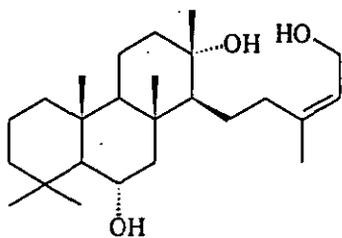


Sigmosseptrelin A

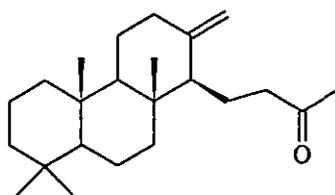


Salvisiricólida

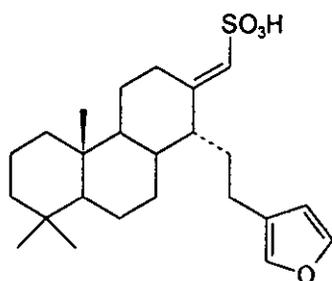
Tricíclicos



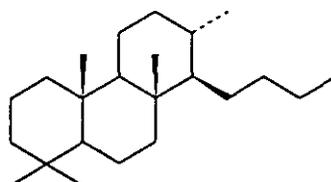
Cheilatatriol



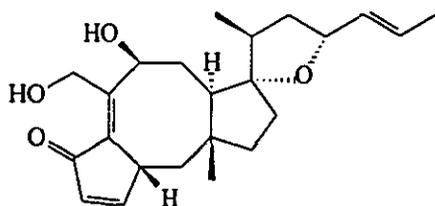
Luteona



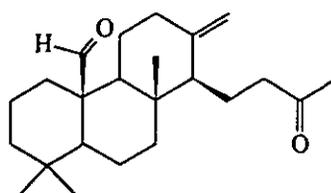
Suvanina



18,19-Dinorcheilantano

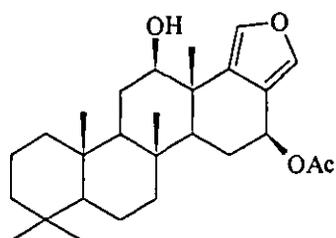


Ofibolina J

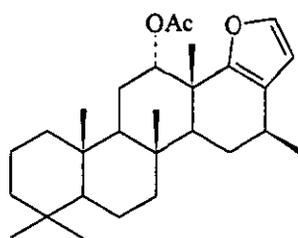


Leutano

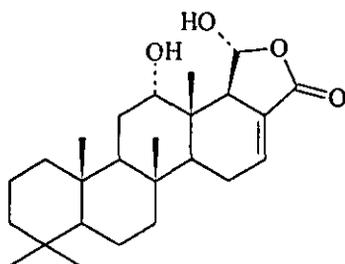
Tetracíclicos



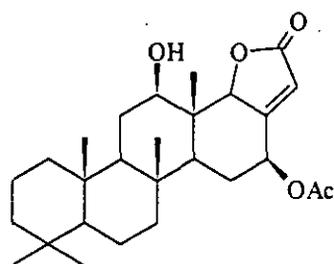
Escalarofurano



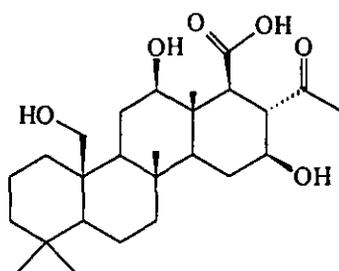
Furoscarol



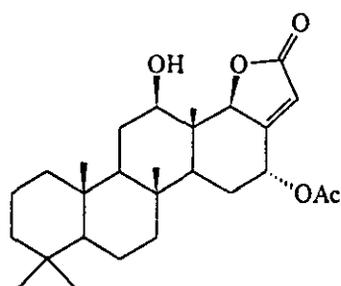
Esclarin



Escarolbutenolida



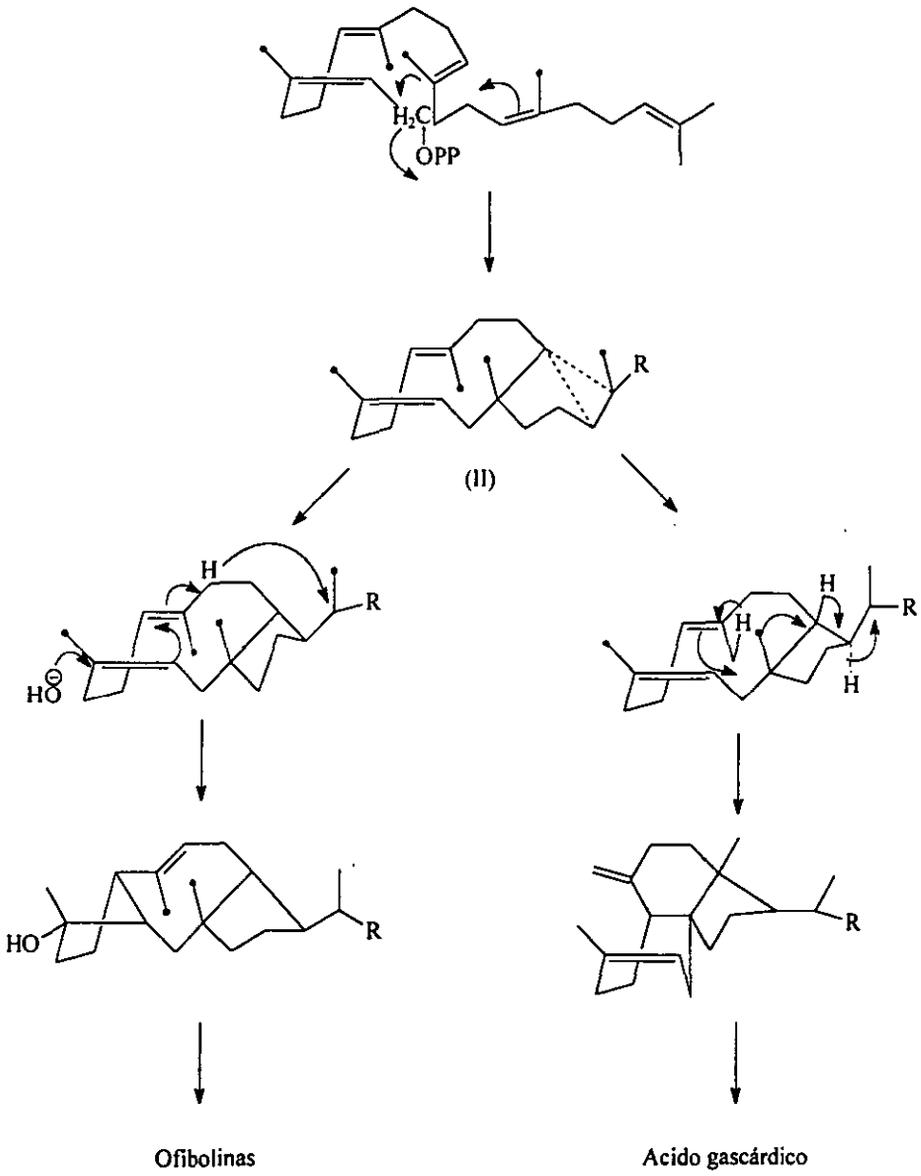
Escaranólida



Escarolbutenólida

BIOGÉNESIS

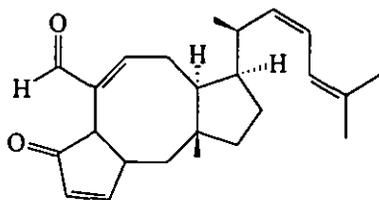
En los sesterterpenos, las moléculas más estudiadas biogénicamente han sido las ofiobolinas, obtenidas de los hongos *Cochliobolus miyabeanus* que son cultivados en un medio sintético. Los resultados de estos estudios han confirmado que el pirofosfato de geranil farnesilo es el precursor de los sesterterpenos. Además, biogénicamente se han descrito dos estructuras que se relacionan entre sí, esta relación se da por dos vías diferentes como se muestra en el esquema 1; el pirofosfato actúa como grupo saliente, iniciando la ciclización mediante esta migración dando el intermediario (II) que contiene un anillo de once átomos de carbono el cual mediante una transposición 1→2 lleva a otra ciclización que es la que da la base principal de la estructura del ácido gascárdico. Una ciclización alternativa involucra una transposición de hidruro 1→5, la cual da un sistema cíclico poco común de ocho átomos de carbono que corresponden a las ofiobolinas; la presencia del hidruro, se ha confirmado mediante varios experimentos biogénicos empleando el mevalonato marcado apropiadamente. Al respecto se han generado resultados satisfactorios mediante los cuales se confirma que los sesterterpenos siguen estas vías en específico, Así mismo es importante conocer las rutas de estos compuestos para no caer en errores, como el que ocurrió al estudiar un mismo metabolito proveniente de hongos de manera independiente por diferentes investigadores quienes les asignaron varios nombres triviales; de aquí la importancia de saber como se llevan a cabo las ciclizaciones porque a partir de éstas se puede sugerir adecuadamente la numeración de las estructuras fundamentales y establecer su identidad.



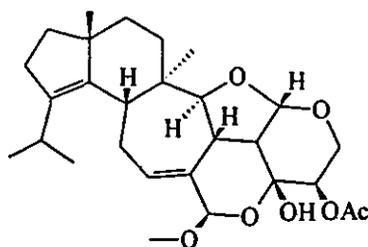
Esquema 1

SESTERTERPENOS DE INTERÉS Y SU APLICACIÓN.

Ofiobolina G: Agujas muy finas extraídas de *Aspergillus ustus*; éstas, funden a 131-133 ° C; compuesto aislado en 1984 por H. G. Cutler, el cual es utilizado como antibiótico.

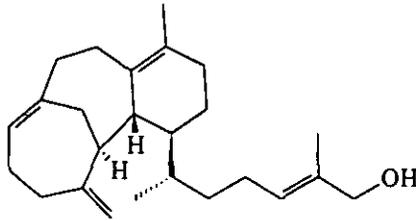


Estriatrin A: Cristales extraídos de *Ciathus estriatus*, los cuales funden a 144-145 °C; actúa como agente fungicida y antibacterial.

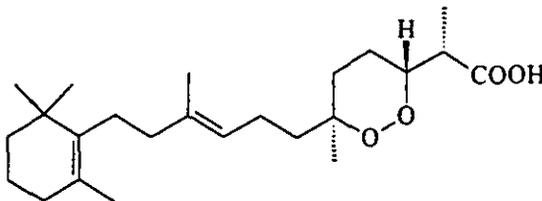


**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Cerorubenol: Es un aceite que utilizan algunos insectos de la especie *Ceroplastes rubens* como defensa química de secreción contra sus agresores.



Prianicina: Es un aceite amarillo obtenido de los *Prianos* spp. Se utiliza como antibiótico y actúa contra los *Estreptococos* y hongos, e inhibe la división de los huevos de la esponja marina urchin.



CONCLUSIONES

- El trabajo puede contribuir al mejoramiento del proceso enseñanza aprendizaje de los Productos Naturales en el nivel licenciatura.
- La estructura de los manuales permite abordar de forma sencilla los temas más relevantes que el estudiante debe conocer como son la biogénesis, nomenclatura, clasificación, propiedades y algunos usos de este grupo de sustancias, previa introducción sobre aspectos generales de los mismos.
- Los manuales abordan los temas con una secuencia lógica y el adecuado grado de dificultad para asegurar su comprensión.
- Sintetizan la información por tema de cada grupo de compuestos que se encuentran en la literatura especializada de diversas fuentes de información primarias y secundarias.
- Contribuye como apoyo didáctico a los docentes interesados en esta área de la química y futuros docentes de la misma.

REFERENCIAS

- 1.- Newman, A. A., "Chemistry of Terpenes and Terpenoids", London-England, 1972, Academic Press. pag. 155-205.
- 2.- Ikan Raphael., "Naturally Occurring glycosides", Chichester-England, 1999, John Wiley & Sons. pag. 403-429.
- 3.- Hale Karl J., "The Chemical Synthesis of Natural Products", London- England, 2000, Shiffeld Academic Press. pag. 167-198.
- 4.- Ikan Raphael, "Natural Products a Laboratory Guide", San Diego, California, USA. 1991, Academics Press. Pag. 169-177.
- 5.- Cane David E., "Comprehensive Natural Products Chemistry", vol 2. Oxford. 1999, Elsevier. Pag. 155-175.
- 6.- Richards John H., "The Biosynthesis of Steroids, Terpenes & acetogenines", New York, USA. 1964, W. A. Benjamin, Inc. pag. 240-256.
- 7.- Pinder A. R., "The Chemistry of The Terpenes", New York USA., 1960, John Wiley & Sons Inc. pag. 147-157.
- 8.- Schever Paul. J., "Marine Natural Products", New York. 1978, Academic Press Pag. 207-218.

-
- 9.- J. Mann, "Secondary metabolism", 1980. Ed. Oxford University.
- 10.- J. D. Connolly and R. A. Hill, "Dictionary of terpenoids", 1991. Vol. 1. Pag. xxxi-xli, xli-xliii, xix-xxxi y 153-653. London, Chapman & Hall.
- 11.- Op. Cit. Vol. 2. Pag. 655-1095, 1099-1117.
- 12.- J. R. Hanson, "Terpenoids and Steroids", Vol. 12. Pag. 186-206, London, The Royal Society of Chemistry.
- 13.- Michael C. Flickinger, "Bioprocess Technology: Fermentación, Biocatalysis and Bioseparation", Vol 5. pag. 2352-2363; New York. John Wiley & Sons, Inc.
- 14.- Op. Cit. Vol. 3. pag. 1727.
- 15.- David E. Cane, "Comprehensive Natural Products Chemistry", Vol. 2. Pag. 217-243. Pergamon. 1999.
- 16.- L. F. Fieser, W. P. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 159 (1938).
- 17.- Ríos T. and Colunga F., *Chem. and Ind.*, 1184, (1965).
- 18.- Ríos T, and Quijano, L., *Tetrahedron Lett.*, 1317, (1969).
- 19.- Ríos T and Gómez, F., *ibid*, 2929, (1969).
- 20.- Ríos T, Quijano L and Calderón, J. *Chem. Comun.*, 728, (1974).

-
- 21.- G. C. Harris, T. F. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2079 (1948).
- 22.- L. Ruzika, *Experientia*, **9**, 357 (1953).
- 23.- L. Ruzika, L. Balas, *Helv. Chim. Acta*, **6**, 677 (1923).
- 24.- F. G. Fischer, *Ann.*, **464**, 69 (1928).
- 25.- A. J. Birch, R. W. Richards, H. Smith, W. B. Whalley, *Tetrahedron*, **7**, 241 (1959).
- 26.- K. Nakanishi, T. Goto Ho. Norden, *Natural Products Chemistry*, **1**, 183 (1974).
- 27.- J. R. Hanson, A. F. White, *J. Chem. Soc. Perkins*, **6**, 981 (1969).
- 28.- J. R. Hanson, A. F. White, *J. Chem. Soc. Commun. I*, 208 (1971).
- 29.- F. Bohlmann, K. R. Gupta, R. Harold, M. K. Robert, *Phytochemistry*, **20**, 275 (1981).
- 30.- Eiichikitazawa, O. Akira, *Phytochemistry*, **20**, 287 (1981).
- 31.- M. T. Calabuig, M. Cortés, C. G. Francisco, R. Hernández, E. Suárez, *Phytochemistry*, **20**, 1937 (1981).
- 32.- L. Ruzicka, A. Eschoenmoser, H. Heurser, *Experientia*, **9**, 3571 (1953).

- 33.- B. R. Robinson, C. A. West, *Biochem.*, **9**, 80 (1970).
- 34.- Canonica, L., Fiecchi, A. *Tetrahedron Letters*, **35**, 3371 (1967).
- 35.- S. Nozoe, M. Morisaki, K. Fukushima and S. Okuda, *Tetraedron Letters*, 4457 (1968).
- 36.- S. Nozoe, M. Morisaki, K. Tzuda, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4968 (1965).