



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“MONOGRAFÍA SOBRE TETRATERPENOS Y
POLITERPENOS, MANUALES 9 Y 10 DE UNA SERIE
DE 13, SOBRE PRODUCTOS NATURALES”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL
P R E S E N T A
RICARDO SÁNCHEZ REYES

Asesores: Dr. BENJAMÍN VELASCO BEJARANO

M. en C. JOEL OMAR MARTÍNEZ



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.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrollo en el Laboratorio L-122 de la Sección de Química Orgánica del Departamento de Ciencias Químicas, como parte del proyecto PAPIME 192089, “Modificación de la Enseñanza Teórico-Experimental de los Productos Naturales en la FESC-UNAM, Iniciación Temprana hacia la Investigación Multidisciplinaria”, bajo la dirección del Dr. Benjamín Velasco Bejarano y del M en C. Joel Omar Martínez.

Por su apoyo dedicación y tiempo que brindaron para hacer posible la realización del presente trabajo.

En especial.

A mis padres:

Juan Sánchez Navaríjo y Guadalupe Reyes Ortiz.

A mis Hermanos:

Ma. De Jesús, José Juan, Ma. Magdalena y Ana Rosa.

A Mis Familiares:

Viridiana, Pamela, Cesarin, Jair, Mariana, Elisa, Carlitos, Cesar R.,
Alejandro Z. y Elias G.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
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 Tetraterpenos y Politerpenos. Manuales
9 y 10 de una serie de 13 sobre Productos Naturales.

que presenta el pasante: Ricardo Sánchez Reyes
con número de cuenta: 9756393-6 para obtener el título de:
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 31 de Agosto de 2007

PRESIDENTE

MC. Georgina Enrique Espinosa Pérez

Georgina Enrique Espinosa Pérez

VOCAL

MC. Ma. Cristina Mavela García Ruiz

Ma. Cristina Mavela García Ruiz

SECRETARIO

Dr. Benjamín Velasco Bejarano

Benjamín Velasco Bejarano

PRIMER SUPLENTE

Dra. Adriana Morales Pérez

Adriana Morales Pérez

SEGUNDO SUPLENTE

Dra. Raquel Gómez Pliego

Raquel Gómez Pliego

ÍNDICE

➤ RESUMEN	i
➤ GLOSARIO	ii
➤ INTRODUCCIÓN	iii
➤ HIPÓTESIS	vii
➤ OBJETIVOS	viii
• General	
• Particulares	
➤ TETRATERPENOS	
• GENERALIDADES	1
▪ Extracción y Purificación	4
• NOMENCLATURA	10
• CLASIFICACIÓN	23
• BIOGÉNESIS	26
• TETRATERPENOS DE INTERÉS, USOS Y APLICACIONES	31

➤	POLITERPENOS			
	•	GENERALIDADES	39	
		▪	Características Físicas y Químicas del Caucho	44
	•	NOMENCLATURA	50	
	•	CLASIFICACIÓN	52	
	•	BIOGÉNESIS	55	
	•	POLITERPENOS DE INTERES, USOS Y APLICACIONES	59	
➤	CONCLUSIONES		63	
➤	REFERENCIAS		64	

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta una recopilación de la información más relevante acerca de los temas de Tetraterpenos y Politerpenos, incluyendo los tópicos más importantes, es decir, Generalidades, Nomenclatura y Estructuras Fundamentales, Clasificación, Biogénesis, Aplicaciones y Usos.

Con este material se pretende crear un acervo bibliográfico en nuestro idioma, que sea de utilidad para los alumnos y profesores interesados en el área de los Productos Naturales.

GLOSARIO

ccf: Cromatografía en capa fina.

cc: Cromatografía en columna.

RMN: Resonancia Magnética Nuclear.

IR: Infra-Rojo

UV/Vis: Ultravioleta / Visible.

EM: Espectrometría de Masas.

INTRODUCCIÓN

La asignatura de Productos Naturales que se imparte en la FES-Cuautitlán, para la carrera de Química Industrial, consta de 14 créditos de los cuales 6 corresponden a la teoría y 8 a trabajo de laboratorio, esta está ubicada en el Terminal de Macromoléculas en el noveno semestre de esta licenciatura; 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”. La misma materia está ubicada a partir del séptimo semestre del Plan de Estudios de la carrera de Química, y está clasificada como obligatoria de elección, tiene asignados 10 créditos, de los cuales 6 corresponden a clases teóricas y 4 a trabajo de laboratorio; así mismo en quinto semestre de la Carrera de Químico Farmacéutico Biólogo, clasificada como obligatoria, con 8 créditos, de los cuales 4 corresponden a teoría y 4 a trabajo de laboratorio.

La importancia de esta asignatura en los planes de estudio 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; 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 de nuevas sustancias de origen natural como alternativas terapéuticas.

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 *e.g.*, Tetraterpenos y Politerpenos 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 con los objetivos de la materia, la sección de Química Orgánica de la FES-C, ha implementado un proyecto para el mejoramiento de su enseñanza en donde una de las metas 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 encargada de impartir esta asignatura y dada la experiencia adquirida a través del intercambio académico con otras Instituciones de Educación Superior de la Republica Mexicana y del extranjero, 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

* Instituto Tecnológico de Oaxaca, Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Baja California y Escuela de Ciencia Química de Campeche, Escuela de Química Universidad del Salvador.

como se mencionó, contengan cada uno de ellos los temas indicados en el programa de estudios correspondientes; cabe resaltar que esta propuesta es una de las metas del proyecto PAPIME-MI208999.

Este trabajo de tesis reúne, a través de una revisión bibliohemerográfica, información sobre Tetraterpenos y Politerpenos, presentado en dos de trece manuales, cuyo contenido se estructura uniforme y lógicamente para su adecuada comprensión (Generalidades, Nomenclatura y Estructuras Fundamentales, Clasificación, Biogénesis y Compuestos de Interés y su Aplicación). Finalmente, se consideró apropiado generar material de apoyo audiovisual (acetatos, transparencias y presentación para proyector digital) sobre cada tema.

Como complemento, se mencionan los 13 temas que se contemplan en el total de los manuales.

Serie de Manuales sobre Productos Naturales

Antecedentes de los Productos Naturales en México

Generalidades de 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.

HIPÓTESIS

Dado que en la actualidad no se encuentra en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán con un documento que contemple de manera tutorial, de forma clara y en idioma Español, los tópicos más importantes de Tetraterpenos y Politerpenos para el área de los Productos Naturales. Por lo que si se elabora un documento con tales características, entonces se podrá contribuir al mejoramiento de la enseñanza de esta materia.

OBJETIVOS

GENERAL

Realizar una investigación bibliohemerográfica para elaborar dos 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 generalidades de Tetraterpenos y Politerpenos.
- Generar un manual que contemple: Generalidades, Nomenclatura, Biogénesis, Clasificación, Propiedades y aplicaciones.
- Disponer en nuestro idioma de la información básica de acuerdo al programa vigente del curso de Productos Naturales de las carreras de Química Industrial, Químico (plan 1974 y 2004) y Químico Farmacéutico Biólogo.

➤ TETRATERPENOS

• Generalidades

Los tetraterpenos son moléculas lineales o cíclicas derivadas de sustancias biogénicas que contienen ocho unidades de isopreno con un total de 40 átomos de carbono. Estas se forman por la unión irregular cabeza-cabeza de dos moléculas de pirofosfato de geranilgeranilo (GGPP) C_{20} .^{1,2} Estas estructuras presentan dobles enlaces conjugados a través del sistema lineal hidrocarbonado, unidas de manera tal, que el orden se invierte al centro (*Figura 1*). Este esqueleto básico puede modificarse de varias maneras como por ejemplo por hidrogenación, dehidrogenación, ciclación, transposición de los dobles enlaces, acortamiento o extensión de la cadena, reordenamiento, isomerización, introducción de funciones oxigenadas o por combinaciones de estos procesos, dando como resultado una gran diversidad de estructuras.

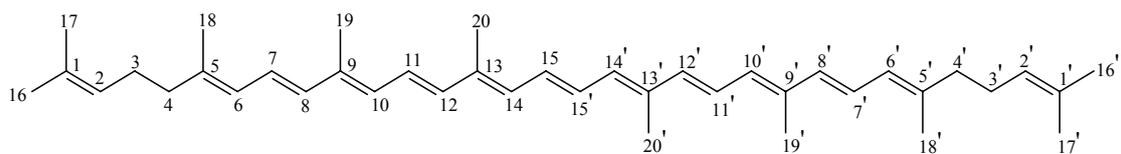


Figura 1. Licopeno.

Aunque la mayor parte del color en la gama espectral visible se genera por sistemas de anillos aromáticos conjugados, otra subclase de colorantes que se encuentra en la naturaleza obtienen su color debido a la presencia de largas cadenas de dobles enlaces

conjugados llamados carotenos,² los cuales pertenecen al grupo de los terpenoides y en particular a los tetraterpenos.

Los tetraterpenos en especial los carotenos son pigmentos naturales ampliamente distribuidos en la naturaleza, los cuales son responsables de colores brillantes como: amarillos, naranja y rojo. Este tipo de compuestos son producidos por todos los eucariotes fotosintéticos desde algas hasta plantas superiores,³ así como también por algunas especies de hongos,^{4,5} levaduras, animales e invariablemente en vegetales y frutas tales como: tomate, perejil, naranja, espinaca, zanahoria, calabaza además de especímenes que tienen hojas verdes, amarillas y rojas. Es importante destacar que algunos animales que presentan colores brillantes como los flamencos y los mariscos deben su color característico a los carotenos.⁶ De igual manera la yema del huevo presenta gran cantidad de carotenoides los cuales protegen a su grasa de la oxidación. Se estima que en la naturaleza se producen aproximadamente 100 millones de toneladas de carotenoides al año.

Se han aislado y caracterizado más de 600 carotenoides que se generan de forma natural.^{7,8} Su característica cromófora de los 10 últimos dobles enlaces explica los colores amarillo ó naranja y la extremada tendencia a ser oxidados. El número de carotenoides hasta ahora encontrados en los alimentos es mucho menor; sin embargo, la composición de los carotenoides de los alimentos de origen animal, puede ser bastante compleja. Los carotenoides se encuentran invariablemente localizados en los cloroplastos de las plantas superiores, aunque en este tejido fotosintético su color está enmascarado por el de la clorofila.⁹

Existen 2 grupos principales de los tetraterpenos: los carotenoides que son compuestos hidrocarbonados y las xantofilas que son derivados oxigenados. Los carotenos pueden ser acíclicos, por ejemplo el licopeno, o presentar en uno o en ambos de sus extremos uno o dos anillos penta o hexacíclicos, así como también pueden ser α ó β ,¹⁰ además también pueden ser descritos como acíclicos, monocíclicos o bicíclicos, dependiendo de las cadenas terminales, a su vez dependiendo de la estructura del anillo si es aromático o alifático.³

En plantas y animales, los carotenoides se encuentran como cristales o sólidos amorfos, ó en disolución en medios lipídicos, en dispersión coloidal o en combinación con proteínas en fase acuosa. Aparte de permitir el acceso a los medios acuosos, la asociación de los carotenoides con las proteínas estabiliza el pigmento y cambia su color, por ejemplo, en invertebrados tales como el camarón, el cangrejo y la langosta, el carotenoide astaxantina aparece como complejos caroteno-proteicos azules, verdes o púrpuras. En la cocción, la desnaturalización de la proteína libera la astaxantina y aparece el color rojo característico.

El primer carotenoide aislado fue el β -caroteno de las zanahorias y la capsantina de los pimientos rojos. Entre 1913 y 1914 se descubrió la existencia de un factor de crecimiento soluble en las grasas, ahora conocido como la vitamina A, fue probado en experimentos de alimentación y se encontró que estaba presente en la mantequilla y en el aceite de hígado de bacalao.

▪ **Extracción y Purificación.**¹¹

Los carotenos son pigmentos inestables fácilmente oxidables, particularmente cuando son expuestos al aire durante su aislamiento por *ccf*, y pueden también cambiar en los isómeros *cis-trans* durante el manejo, por lo cual es importante tomar en cuenta tal situación, aunque muchos de estos experimentos se pueden llevar a cabo en el laboratorio bajo condiciones normales de trabajo, sin incurrir en pérdidas de estos. De cualquier forma las soluciones de carotenos deben de mantenerse en lo posible en la oscuridad, idealmente ellas deben de ser almacenadas a bajas temperaturas en atmósfera de nitrógeno y es recomendable el uso de disolventes libres de peróxido. Una manera clásica de obtener los carotenoides es a partir del tejido fresco de planta, es extraído en licuadora con metanol o acetona, después de la filtración, los carotenoides son extraídos con éter de estos extractos, si es necesario se puede agregar agua para formar dos capas. El extracto de éter es entonces evaporado a vacío a temperaturas por debajo de los 35 °C, preferentemente en presencia de nitrógeno.

Los carotenoides pueden estar esterificados, por lo que para liberar el caroteno es necesario que el residuo del extracto natural se disuelva en un mínimo de volumen de etanol, al cual se le agrega hidróxido de sodio al 60% p/p (1 mL por cada 10 mL de la solución de etanol), y se debe mantener en lo posterior en la oscuridad y en presencia de nitrógeno, después se calienta a ebullición por 5-10 min. Después de diluir con agua, los pigmentos son extraídos con éter y los extractos de éter son cuidadosamente lavados, secados y concentrados. Ocasionalmente, algunas cantidades de esteroides pueden estar presentes en esta etapa, los cuales pueden ser convenientemente removidos por una

solución de éter de petróleo a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ toda la noche, cuando la mayoría de los esteroides son precipitados estos pueden ser removidos por centrifugación.

En esta etapa los terpenoides pueden ser directamente separados por *ccf* (*Tabla 1*). De las mezclas de carotenoides acorde a su diferencia de polaridades ya sea por extracciones, ó por columna cromatográfica (*cc*).

La identificación concluyente de los carotenoides puede llevarse a cabo comparando los espectros en el UV/Vis ya que las ondas características se encuentran entre los 400 y 500 nm, con un pico máximo de absorbancia en los 450 nm usualmente, se presentan dos picos menores en cada lado (*Tabla 2* y *Figura 2*). El IR no es muy útil para la mayoría de los carotenoides, pero es de mucha valía para detectar ciertas estructuras, tales como los grupos ceto o acetilénicos, de algunos pigmentos raros. La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la Espectrofotometría de Masas (EM) son importantes métodos en el análisis estructural de ciertos pigmentos, éste último es particularmente de utilidad, ya que sólo se necesita 0.1 mg de muestra y la fragmentación da una clara indicación de la posible estructura.

Tabla 1. Cromatografía en Capa Fina de Carotenoides y Xantofilas.

Pigmento	Rf (x100) en sistemas		
	1	2	3
<i>Hidrocarbonatos</i>			
α -Caroteno	66	80	88
β -Caroteno	49	74	84
γ -Caroteno	11	41	45
ϵ -Caroteno	70	84	--
Licopeno	01	13	15
Pigmento	Rf (x100) en sistemas		
	4	5	6
Luteína	10	35	56
Zeaxantina	05	24	55
Violaxantina	05	21	84
Criptoxantina	54	75	07
Capxantina	06	16	---
Neoxantina	---	---	95

Sistemas: 1. MgO activado, éter de petróleo (p.eb. 90-110°C)-C₆H₆ (1:1); 2. MgO activado, éter de petróleo (p.eb. 90-110°C)-C₆H₆ (1:9); 3. Sílica gel-Ca(OH)₂ (1:6); éter de petróleo-C₆H₆(49:1); 4. Fosfato de Magnesio, éter de petróleo (p.eb. 40-60°C)-C₆H₆ (9:1); 5. Sílica gel, CH₂Cl₂-EtOAc (4:1); 6. Kieselguhr G impregnada con 8% de solución de triglicérido, acetona-MeOH- H₂O (3:15:2).

Tabla 2. Espectros Visibles de Algunos Carotenoides.

Pigmento	Máximos de Absorbancia en (nm)	
	Éter de Petróleo o <i>n</i> -hexano	Cloroformo
<i>Hidrocarbonatos</i>		
α -Caroteno	422, 424, 473	---, 454, 485
β -Caroteno	425, 451, 482	---, 466, 497
γ -Caroteno	437, 462, 494	447, 475, 508
ϵ -Caroteno	419, 444, 475	418, 442, 471
Lycopeno	446, 472, 505	456, 485, 520
<i>Xantofilas</i>		
Luteína	420, 447, 477	428, 456, 487
Violaxantina	---, 443, 472	424, 452, 482
Zeaxantina	423, 451, 483	429, 462, 494
Neoxantina	415, 437, 466	421, 447, 477
Rubixantina	432, 462, 494	439, 474, 509
Fucoxantina	425, 450, 478	---, 457, 492
Criptoxantina	425, 451, 483	433, 463, 497

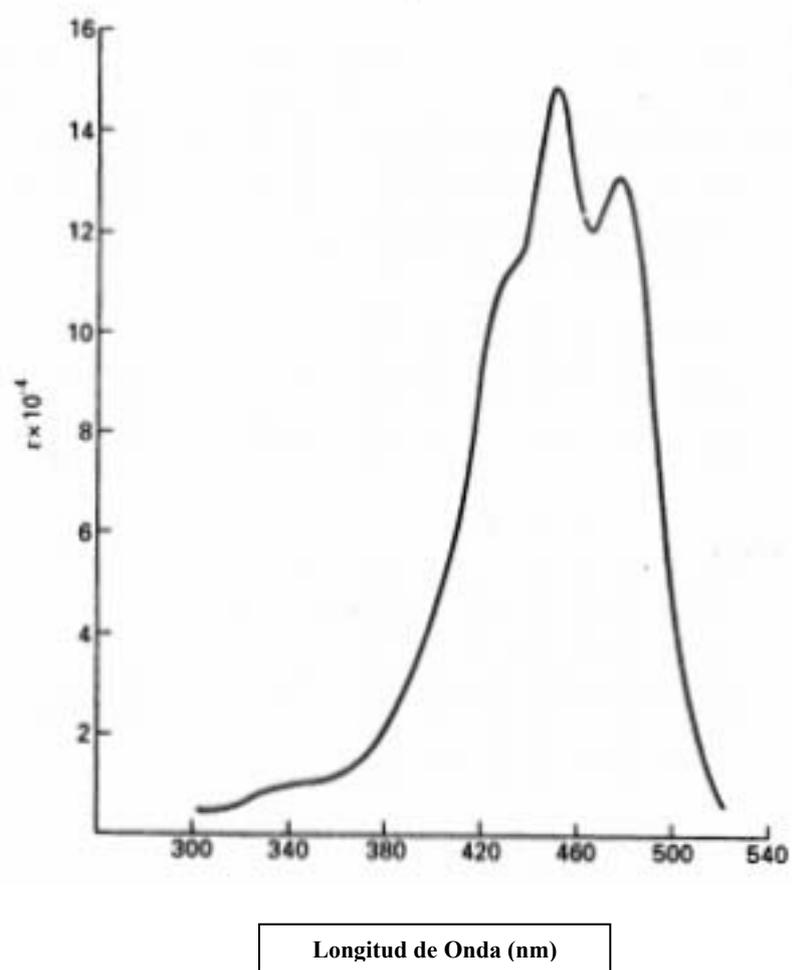


Figura 2. Espectro Visible de β -Caroteno.

Algunos de los métodos para determinar la constitución de los carotenoides son la hidrogenación catalítica, adición de I_2 o adición de oxígeno para determinar las dobles ligaduras. La transformación de los metilos de la cadena en grupos carboxilos se efectúa cuando se oxida con ácido crómico y la degradación se hace por oxidación con permanganato de potasio y ozono.¹²

La cromatografía en columna, papel y capa fina, son métodos esenciales para el aislamiento y la determinación estructural de los carotenoides, cuya síntesis ha sido estudiada ampliamente, teniéndose varias rutas posibles para obtenerlos.

• Nomenclatura

Estas moléculas pueden recibir un nombre sistematizado de acuerdo a la Union Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA), haciendo uso de las reglas siguientes:

La forma de nombrar a estas moléculas se basa principalmente en el empleo de varios esqueletos fundamentales, los cuales se indican en el Esquema 1.^{8,13}

1. Reconocer primeramente la estructura fundamental, la molécula del caroteno es considerada como una composición de dos partes similares, los correspondientes átomos de carbón de las dos partes reciben la misma numeración, una parte con numeración prima, y la otra no. La numeración debe tomar lugar acorde al principio indicado.
2. Modificar la terminación (ano) de acuerdo a las funcionalidades presentes como esta establecido para UIQPA, para la nomenclatura sustitutiva.
3. Se pueden presentar hasta dos estructuras base, las cuales se deben indicar con letras griegas, el nombre base utilizado es caroteno.
4. Identificar y nombrar los sustituyentes, asignándoles como es clásico la posición en la que se encuentran.
5. El nombre es uno sólo, excepto cuando se establecen genéricos como ácidos u otros; Los carotenoides de alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos son caracterizados por el sufijo “-ol”, “-al” y “-oico”, ó por prefijos “hidróxi-”, “carbaldehído-” y “carboxi-”, cuando los sustituyentes son idénticos, sus nombres se agrupan en uno solo, precedidos de prefijos multiplicativos (di, tri,

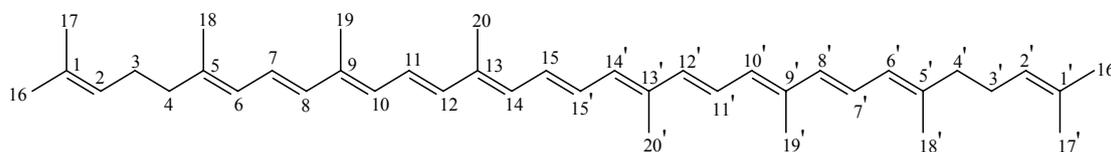
- tetra, etc.) los cuales han de ir precedidos de los indicadores numerales de su posición, utilizando de manera apropiada comas y guiones para separarlos.
6. Es necesario mencionar que cuando se tiene una estructura a la cual le hacen falta uno o más hidrógenos con respecto a la estructura fundamental, se indica la posición seguida de los multiplicativos dideshidro, trideshidro, etc.; por el contrario, cuando están presentes hidrógenos de más se indican esas posiciones seguidas del multiplicativo dihidro, trihidro, etc.
 7. El nombre luteína se prefiere ser usado para designar al dihidroxi- α -caroteno, el principal dihidroxicaroteno de los tejidos. El nombre “xantofila” es un grupo de nombres para carotenos derivados de los anteriores los cuales son solubles en alcohol y no saponificables.
 8. Para nuevos carotenos que contienen oxígeno cuyas estructuras no son conocidas aún, los nombres pueden ser escogidos con la terminación “xantina” con el prefijo que expresa el origen o alguna propiedad de la materia colorida.
 9. Modificaciones a la terminación “xantina” a “xantol,” “xantona,” etc., indicando la naturaleza de el átomo o átomos de oxígeno, no es permitida.
 10. Productos de la degradación de carotenos que tienen aldehídos, cetonas, ó propiedades ácidas, deben ser caracterizadas por el prefijo “apo-” y las terminaciones “-al,” “ona,” ó “-ioco,” el número de átomos de carbono los cuales refiere al grupo de aldehído, cetona, ó ácido carboxílico, son puestos en cada caso después de “apo”.
 11. Nombrando los carotenoides epóxidos, el número de los átomos de carbono enlazados al oxígeno debe ser indicado, *e.g.* Xantofila 5,6-epóxido.
 12. El prefijo “neo” será usado para carotenoides que son isómeros lábiles mutuamente transformables.

Con relación a los puntos 1-3, se presentan en los *Esquemas 1* y *2* las estructuras fundamentales de carotenoides.

Esquema 1. Estructuras Fundamentales de los Tetraterpenos.⁹

Carotenos.

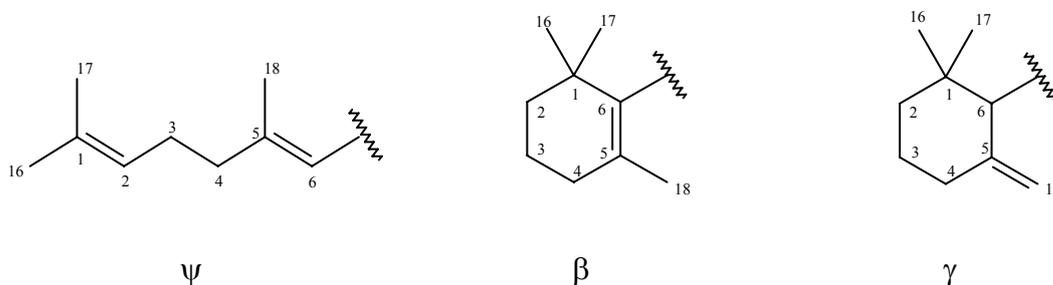
$C_{40}H_{56}$; P. Mol: 536.87 g/mol.

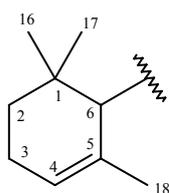
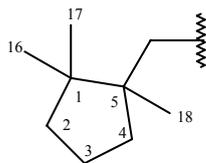
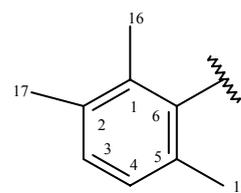
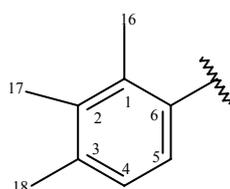


ψ, ψ -Caroteno

Los carotenos y apocarotenoides pueden presentar cualquiera de las siguientes estructuras en las cadenas laterales, y denominarse empleando la correspondiente letra griega.

Esquema 2. Estructuras Fundamentales de los Tetraterpenos.



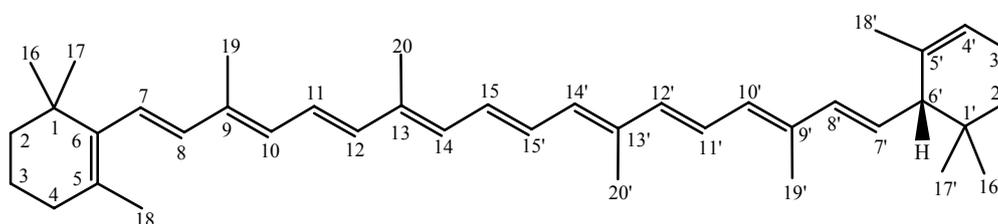
 ϵ  κ  ϕ  χ

En el *Esquema 3* se presenta una serie de ejercicios resueltos de nomenclatura de Tetraterpenos:

Esquema 3. Ejemplos Resueltos de la Nomenclatura de Tetraterpenos.

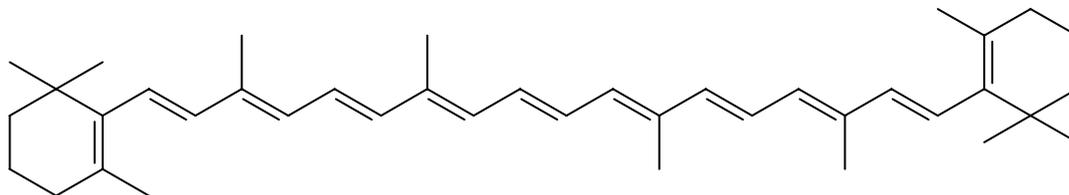
Nombre trivial: α -Caroteno.^{14,15}

Nombre sistematizado: β,ϵ -caroteno.



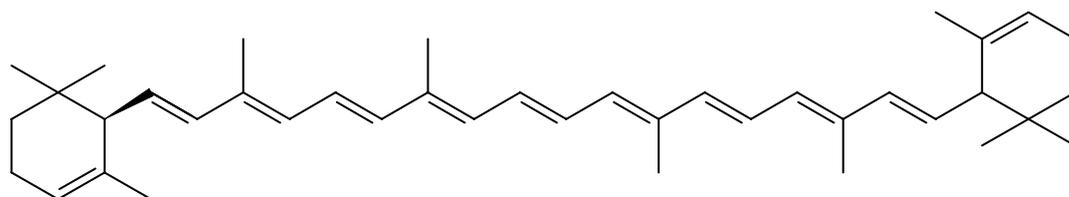
Nombre trivial: β -Caroteno.^{16,17,14}

Nombre sistematizado: β,β -caroteno.



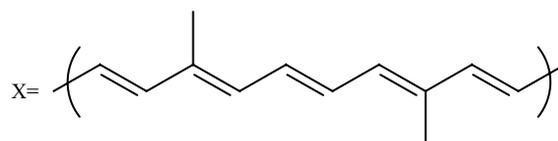
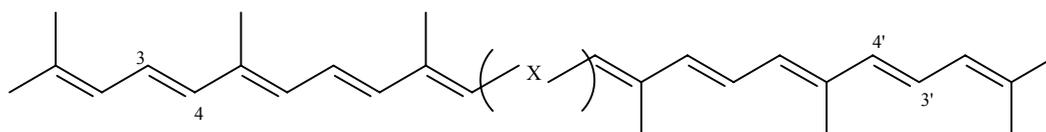
Nombre trivial: ϵ -Caroteno.^{18,14}

Nombre sistematizado: ϵ,ϵ -Caroteno.



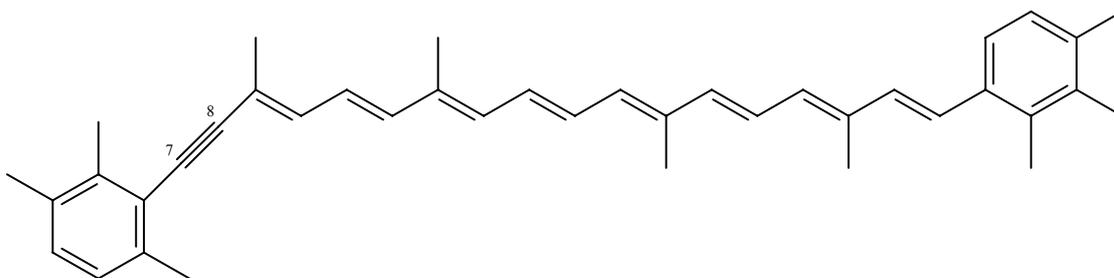
Nombre trivial: Deshidrolicopeno.^{19,20}

Nombre sistematizado: 3,3',4,4'-tetradehidro- ψ,ψ -caroteno.



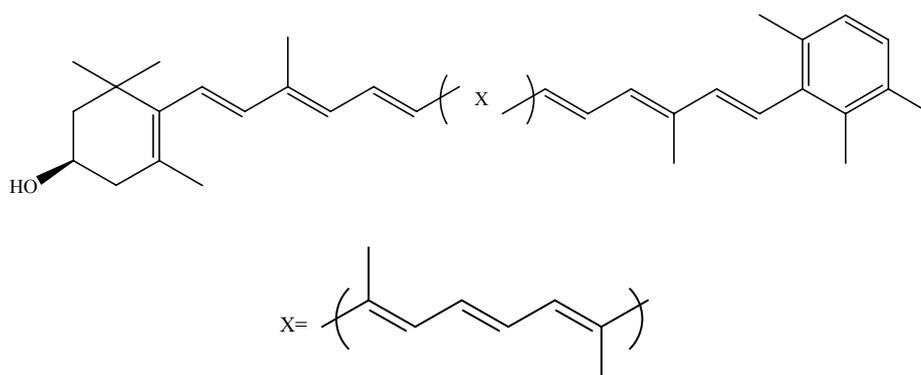
Nombre trivial: 7,8-Dideshidroenierateno.^{21,22,19}

Nombre sistematizado: 7,8-dideshidro- ϕ,χ -caroteno.



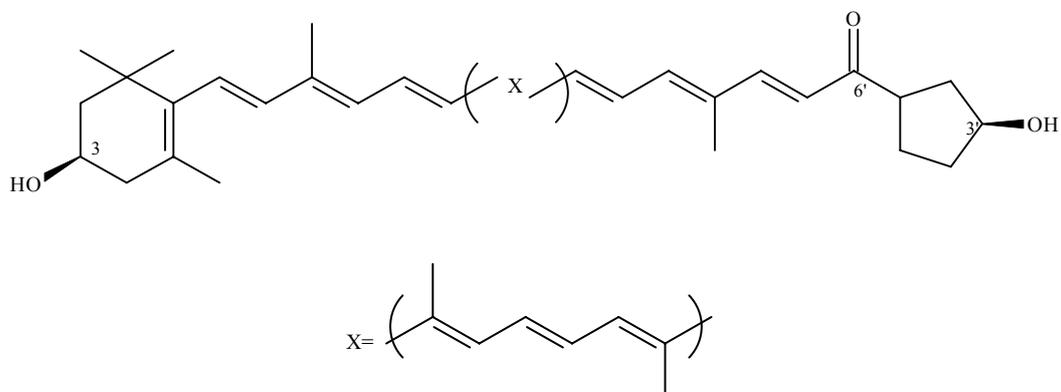
Nombre trivial: Agelaxantin A.^{23,14}

Nombre sistematizado: β,ϕ -Caroten-3-ol.



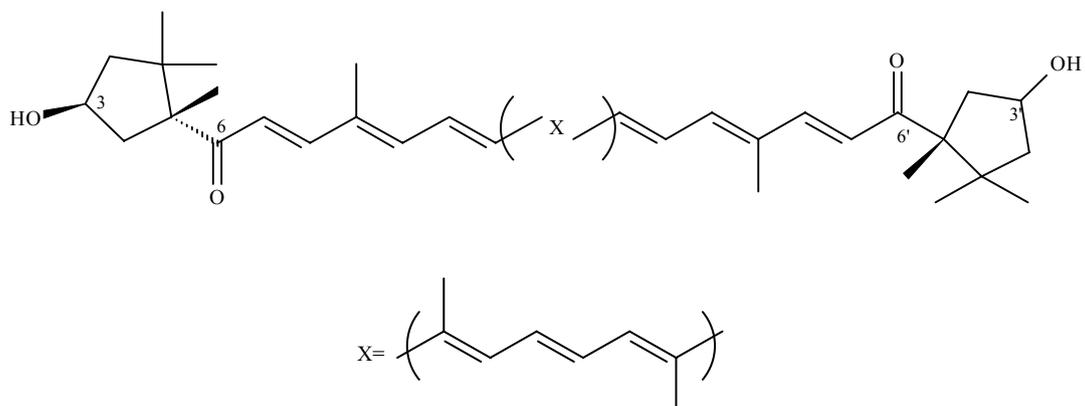
Nombre trivial: Capsantin.^{24,14}

Nombre sistematizado: 3,3'-dihidroxi- β,κ -caroten-6'-ona.



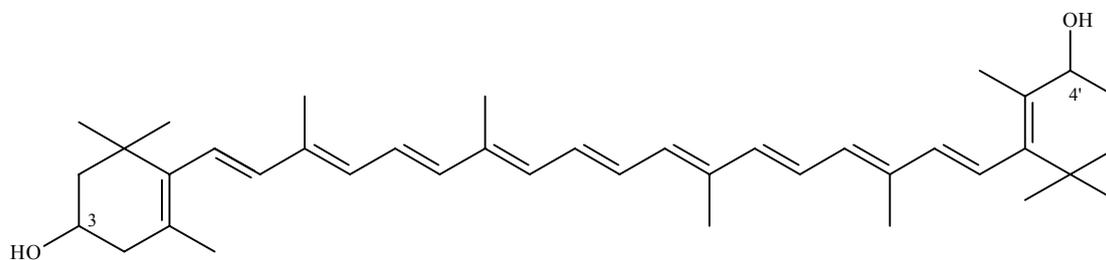
Nombre trivial: Capsorubin.^{25,14}

Nombre sistematizado: 3,3'-dihidroxi- κ,κ -caroten-6,6'-diona.



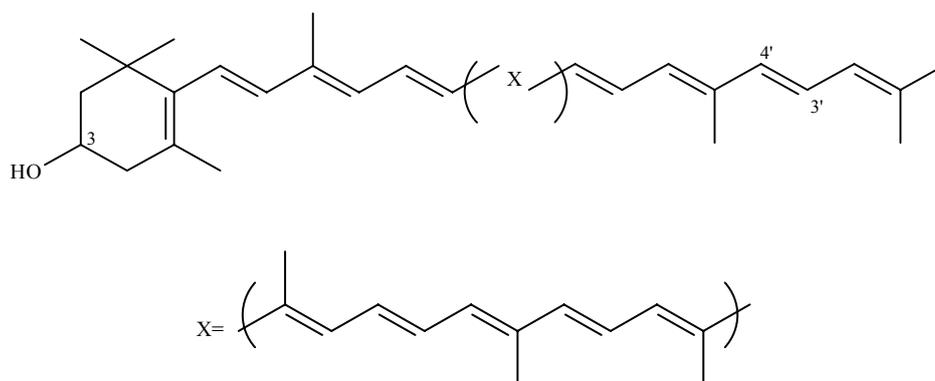
Nombre trivial: ---

Nombre sistematizado: β,β -caroten-3,4-diol.^{26,14}



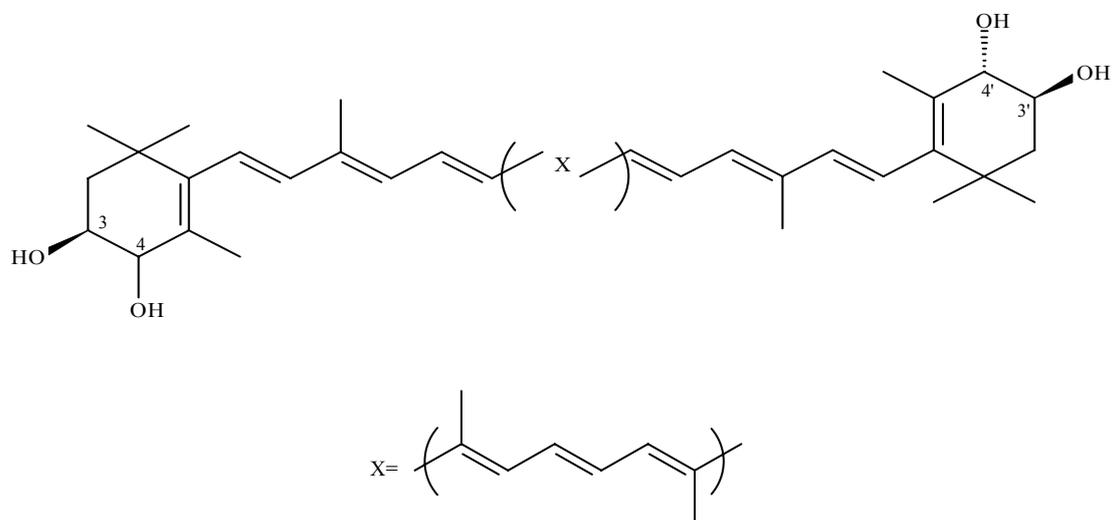
Nombre trivial: Celaxantin.^{27,28,19}

Nombre sistematizado: 3,4'-dideshidro- β,ψ -caroten-3-ol.



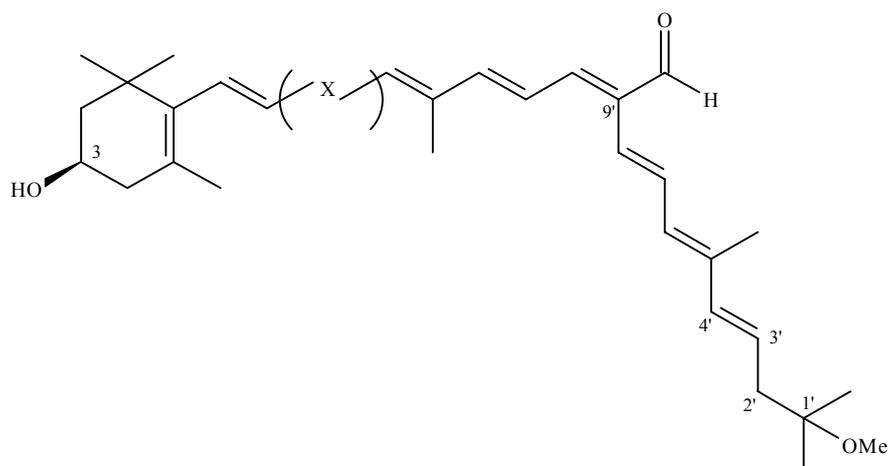
Nombre trivial: Crustaxantin.^{29,14}

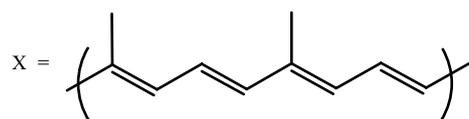
Nombre sistematizado: β,β -caroten-3,3',4,4'-tetrol.



Nombre trivial: ---

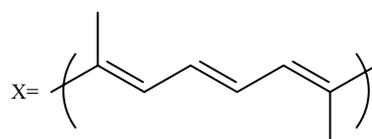
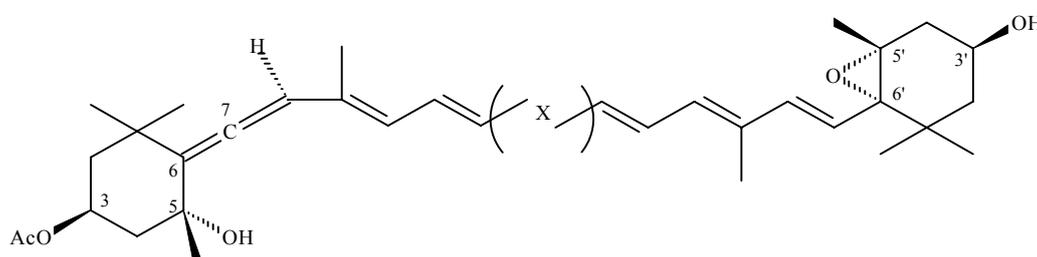
Nombre sistematizado: 3',4'-didehidro-1',2'-dihidro-3-hidroxi-1'-metoxi- β,ψ -caroten-9'-al.^{30,19}





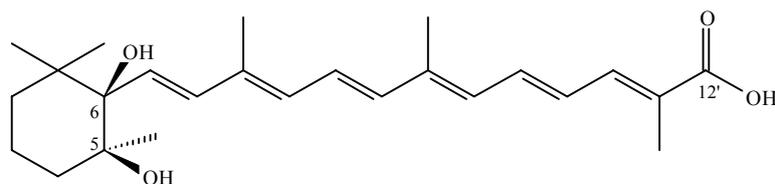
Nombre trivial: Dinoxantin.^{31,32,19}

Nombre sistematizado: 3-Acetoxi-6,7-dideshidro-5',6'-epoxi-5,5',6,6'-tetrahidro-β,β-caroten-3',5-diol.



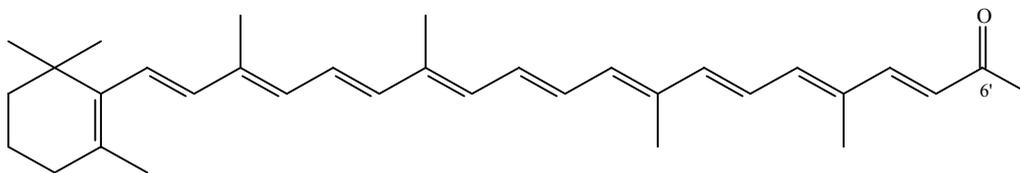
Nombre trivial: Aegonetin.^{33,19}

Nombre sistematizado: Ácido-5,6-dihidroxi-5,6-dihidro-12'-apo-β-caroten-12'-oico.



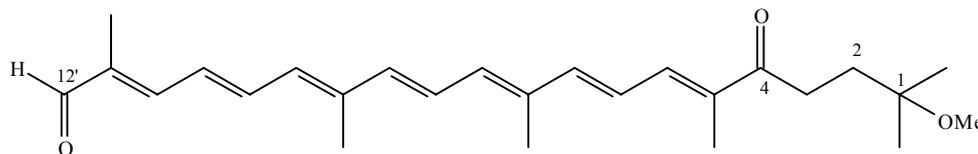
Nombre trivial: Citraxantin.^{34,19}

Nombre sistematizado: 6'-metil-6'-apo- β -caroten-6'-ona.



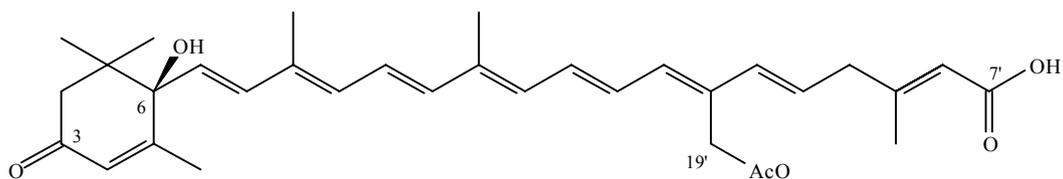
Nombre trivial: Tiotese 425.^{35,19}

Nombre sistematizado: 1,2-dihidro-1-metoxi-4-oxo-12'-apo- ψ -caroten-12'-al.



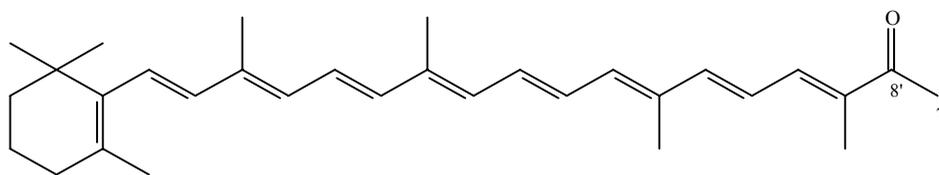
Nombre trivial: Vitixantin.¹⁹

Nombre sistematizado: Ácido 19'-acetoxi-6-hidroxi-3-oxo-7'-apo- ϵ -caroten-7'-oico.



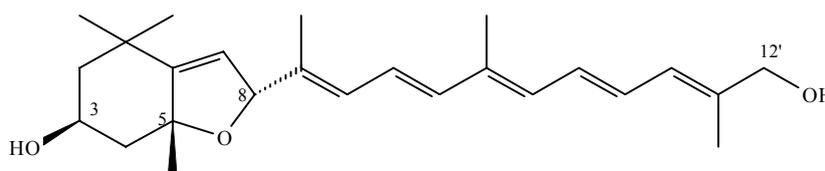
Nombre trivial: Sintaxantin.^{36,19}

Nombre sistematizado: 7'-apo- β -caroten-8'-ona.



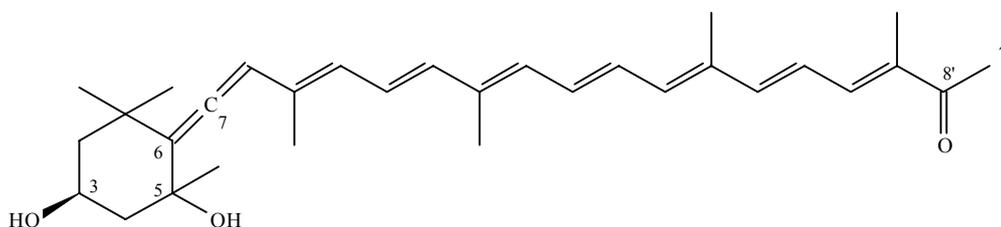
Nombre trivial: ---

Nombre sistematizado: 5,8-epoxi-5,8-dihidro-12'-apo- β -caroten-3,12'-diol.^{37,19}



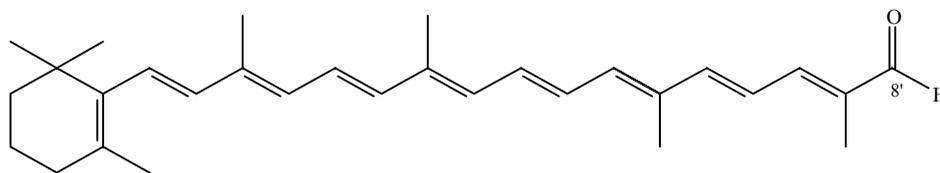
Nombre trivial: Paracentrona.^{38,19}

Nombre sistematizado: 6,7-dideshidro-5,6-dihidro-3,5-dihidroxi-7'-apo- β -caroten-8'ona.



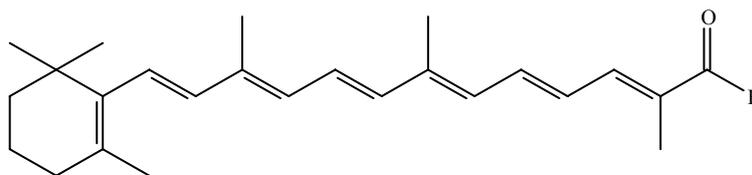
Nombre trivial: β -carotinal.^{39,19}

Nombre sistematizado: 8'-Apo- β -caroten-8'-al.



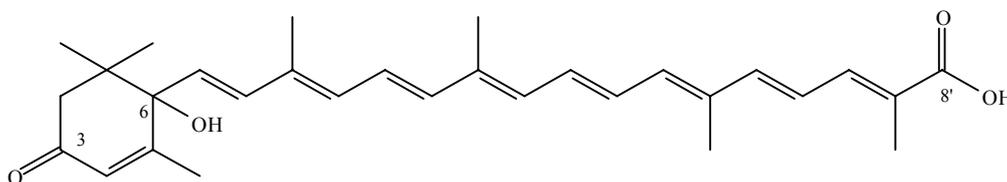
Nombre trivial: ---

Nombre sistematizado: β -Apo-12'-carotenal.^{40,19}



Nombre trivial: Coboxantina.^{41,19}

Nombre sistematizado: Ácido 6-hidroxi-3-oxo-8'-apo- ϵ -caroten-8'-oico.



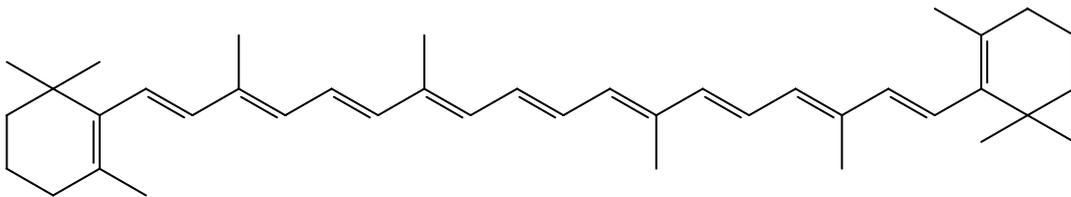
• Clasificación

Los tetraterpenos se dividen en dos tipos: los carotenos (*Esquema 4*) y las xantofilas (*Esquema 5*), particularmente las xantofilas son conocidas como carotenoides alcohólicos o ceto carotenoides, es decir que contienen oxígeno, las funciones oxigenadas más comunes son: hidroxilo, epoxi, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbometoxi y metoxi.

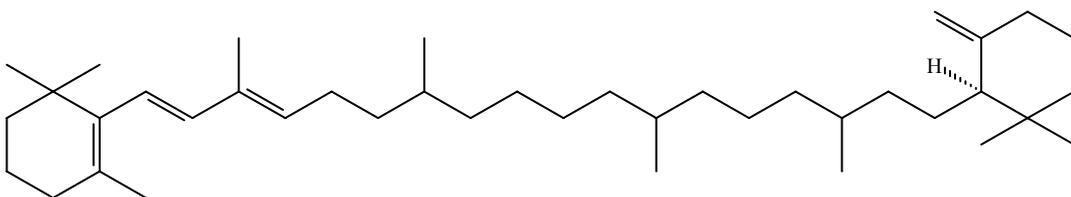
Los apocarotenoides (*Esquema 6*) son carotenoides en los que el esqueleto hidrocarbonado es más pequeño, debido a la remoción formal de fragmentos de uno o ambos extremos.

Esquema 4. Ejemplos de Carotenos.

β -Caroteno.

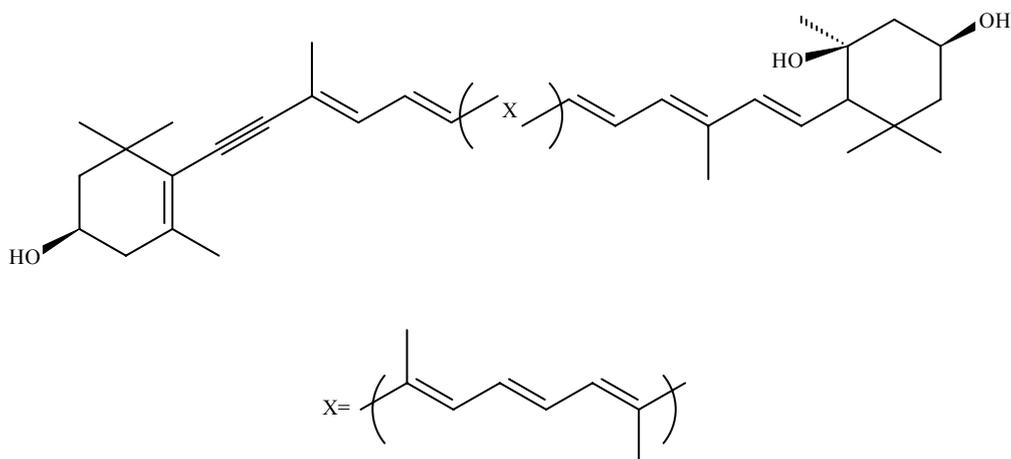


β,γ -Caroteno.

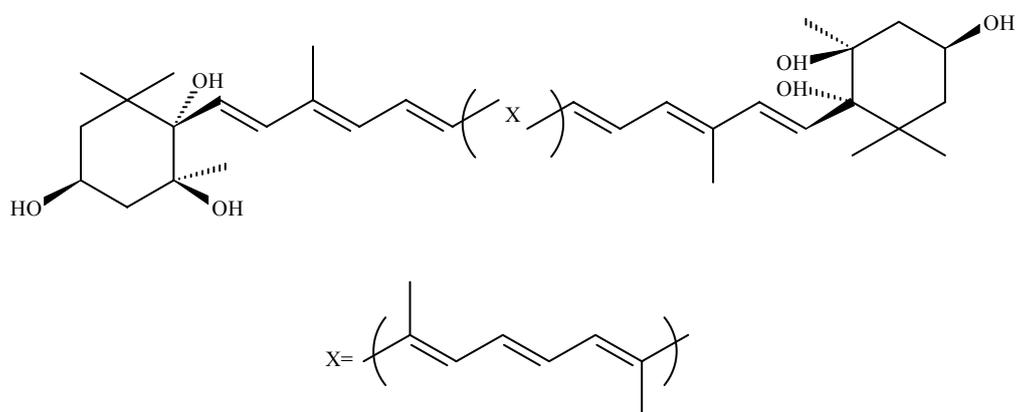


Esquema 5. Ejemplos de Xantofilas.

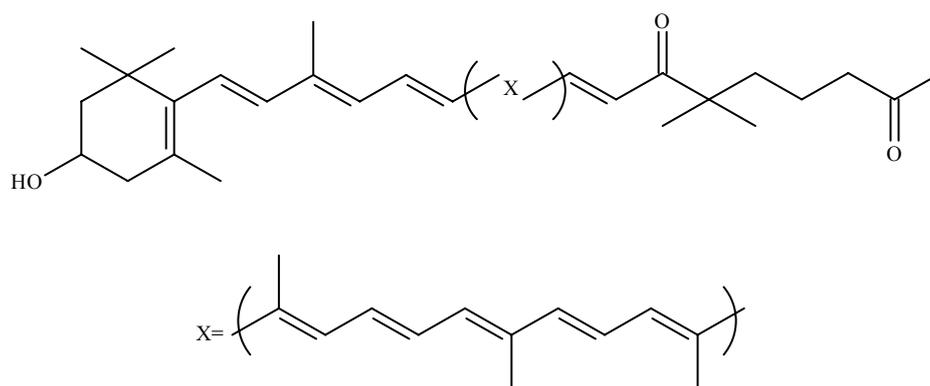
Heteroxantin.



Mactraxantin.

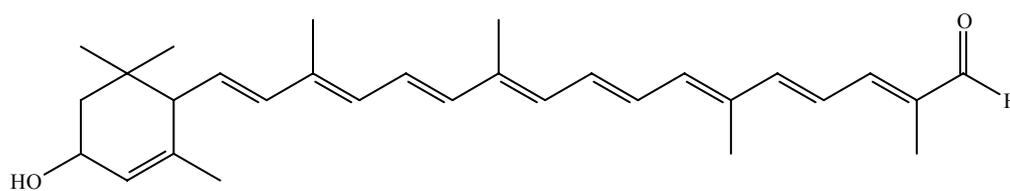


Tripasiaxantin.

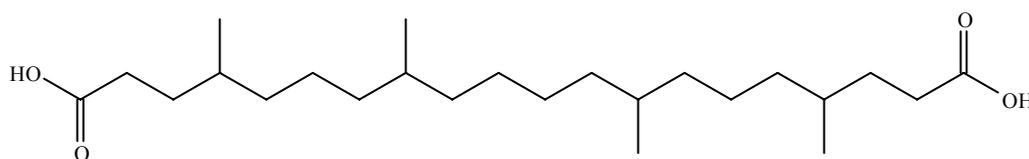


Esquema 6. Ejemplos de Apocarotenos.

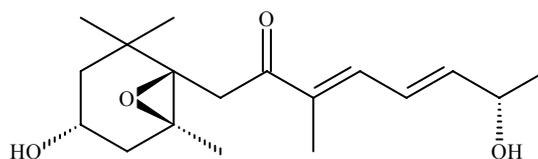
α -Citaurin.



Norbixin.

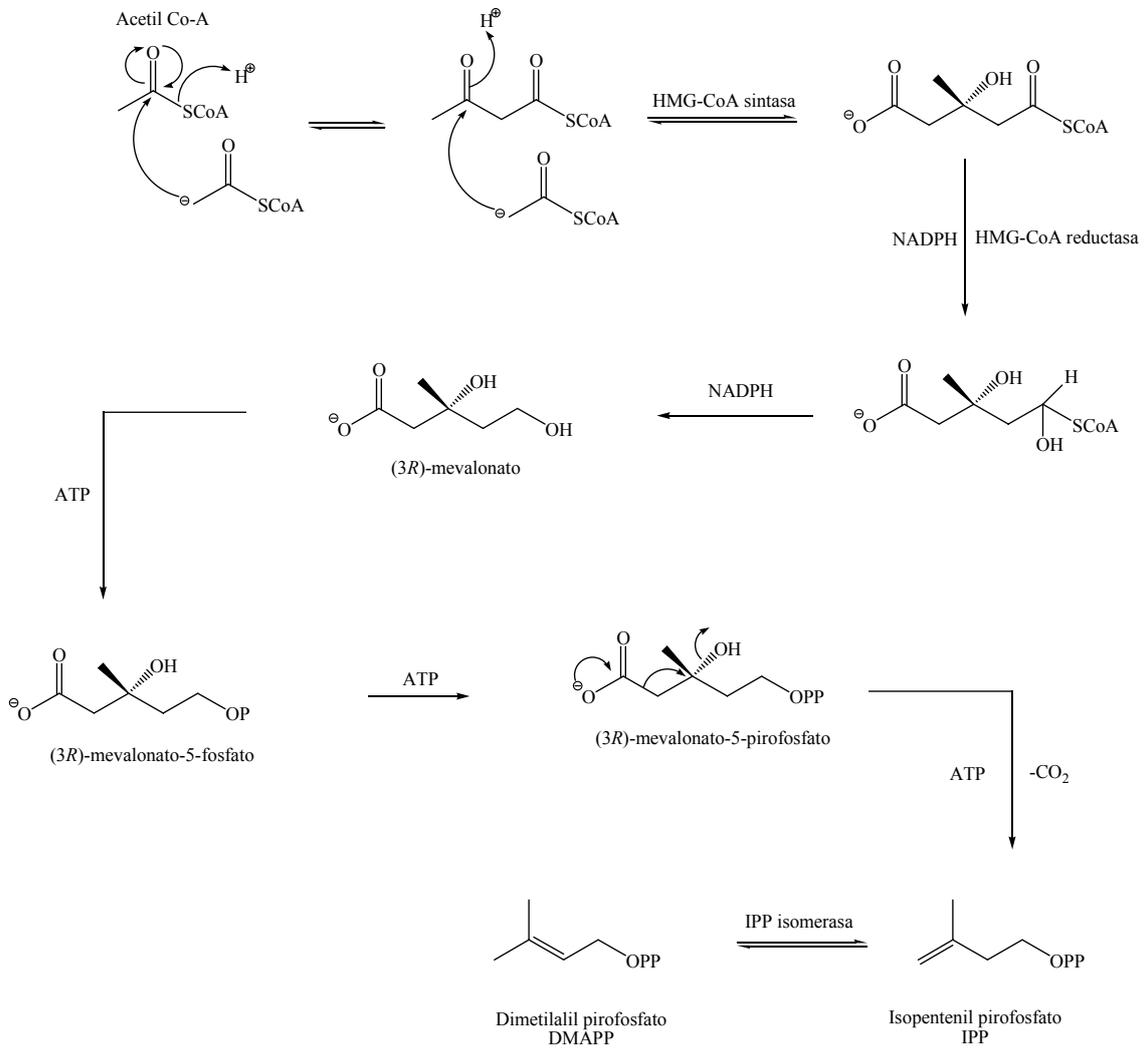


Xestodiol.

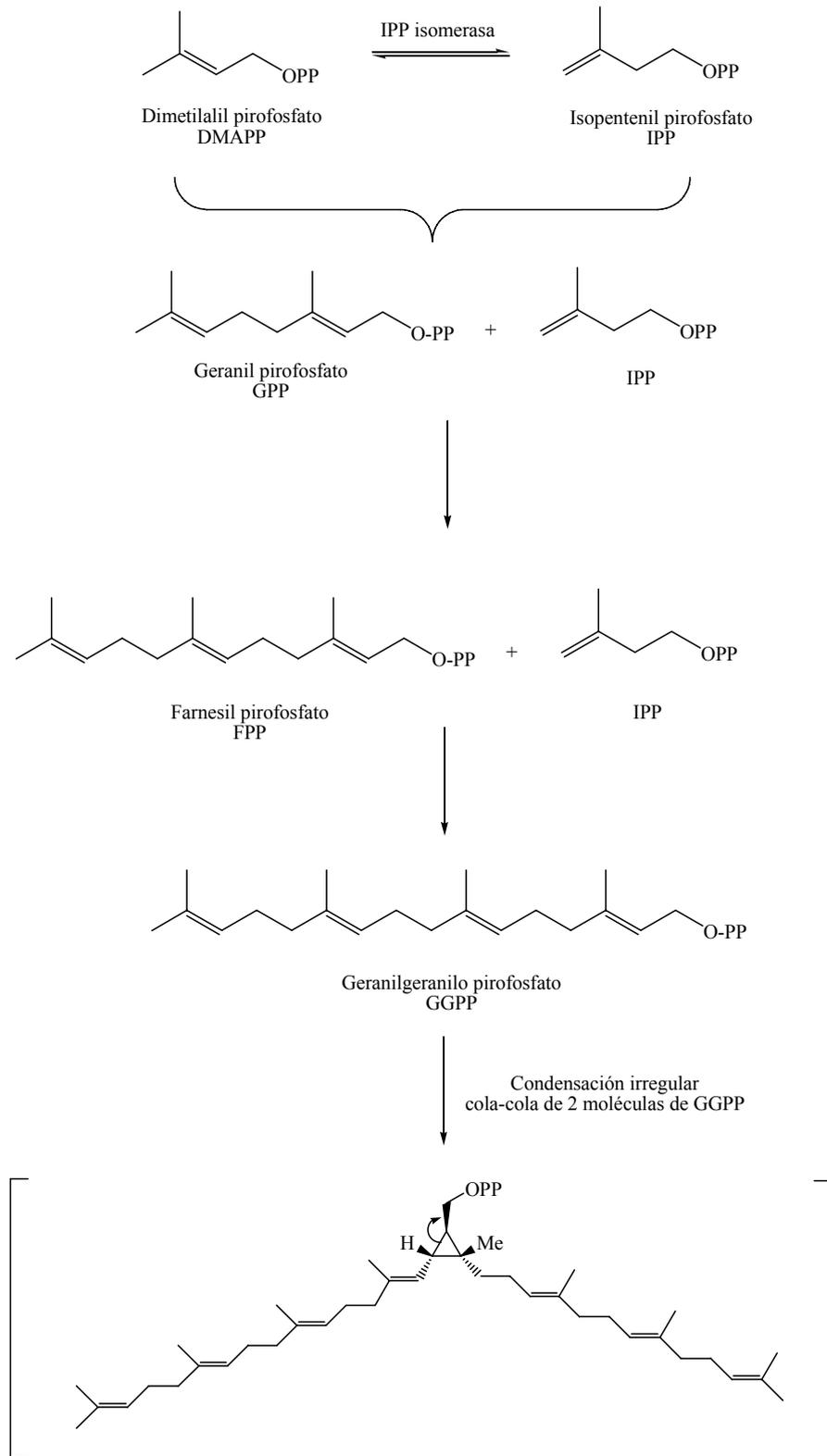


• Biogénesis

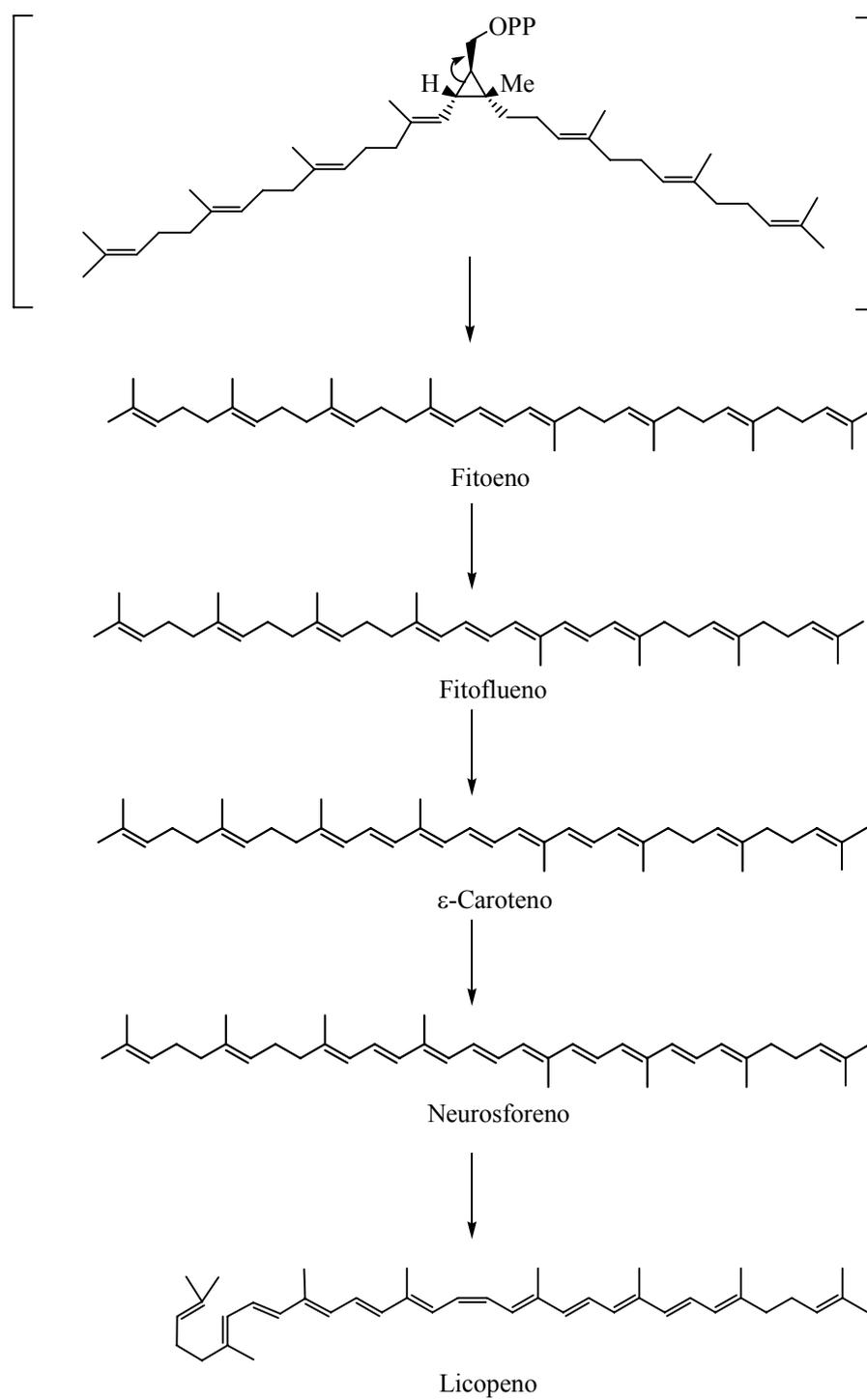
De la misma forma, la biogénesis de éste tipo de metabolitos, ha sido estudiada mucho más que la de los otros terpenoides y se ha demostrado ampliamente que el isopentil pirofosfato (IPP) es la unidad principal.⁷ Se conocen muchos tipos de esqueletos de tetraterpenos con variedad de grupos funcionales oxigenados. La mayoría de los pasos para esta biogénesis puede resumirse en tan sólo unos pocos tipos de reacciones principales. La ruta biogénica para la formación de tetraterpenos, puede dividirse convenientemente en varias etapas. La primera de ellas comprende la síntesis de la unidad biogénica del isopreno C₅, el isopentil pirofosfato (IPP) el cual se forma a partir de la unión de tres moléculas de Acetil Co-A. Este proceso ocurre mediante una secuencia de pasos, en la segunda etapa el IPP, que es producto del (3*R*)-mevalonato-5-pirofosfato, que es la unidad de isopreno biológicamente activo, que sirve como bloque básico de construcción de terpenoides, la siguiente etapa de la biogénesis de tetraterpenos comienza con la isomerización de IPP a dimetilalil pirofosfato (DMAPP; *Esquema 7*). El primer pirofosfato alílico en la ruta, DMAPP, sirve como iniciador a la cual pueden unirse varias unidades de IPP en pasos secuenciales de elongación de la cadena así, IPP y DMAPP se condensan para formar el compuesto alílico geranil pirofosfato (GPP) C₁₀. Otra molécula de IPP puede condensarse con GPP para generar el pirofosfato alílico farnesil pirofosfato (FPP) C₁₅. La adición posterior de una unidad de IPP forma el geranilgeranilo pirofosfato (GGPP) C₂₀ (*Esquema 8*). Posteriormente al haber una condensación cola-cola de otra molécula de GGPP se forma el fitoeno el cual es el tetraterpeno más sencillo y del cual se derivan todos los tetraterpenos (*Esquema 9*), incluyendo la formación de los anillos terminales (*Esquema 10*).



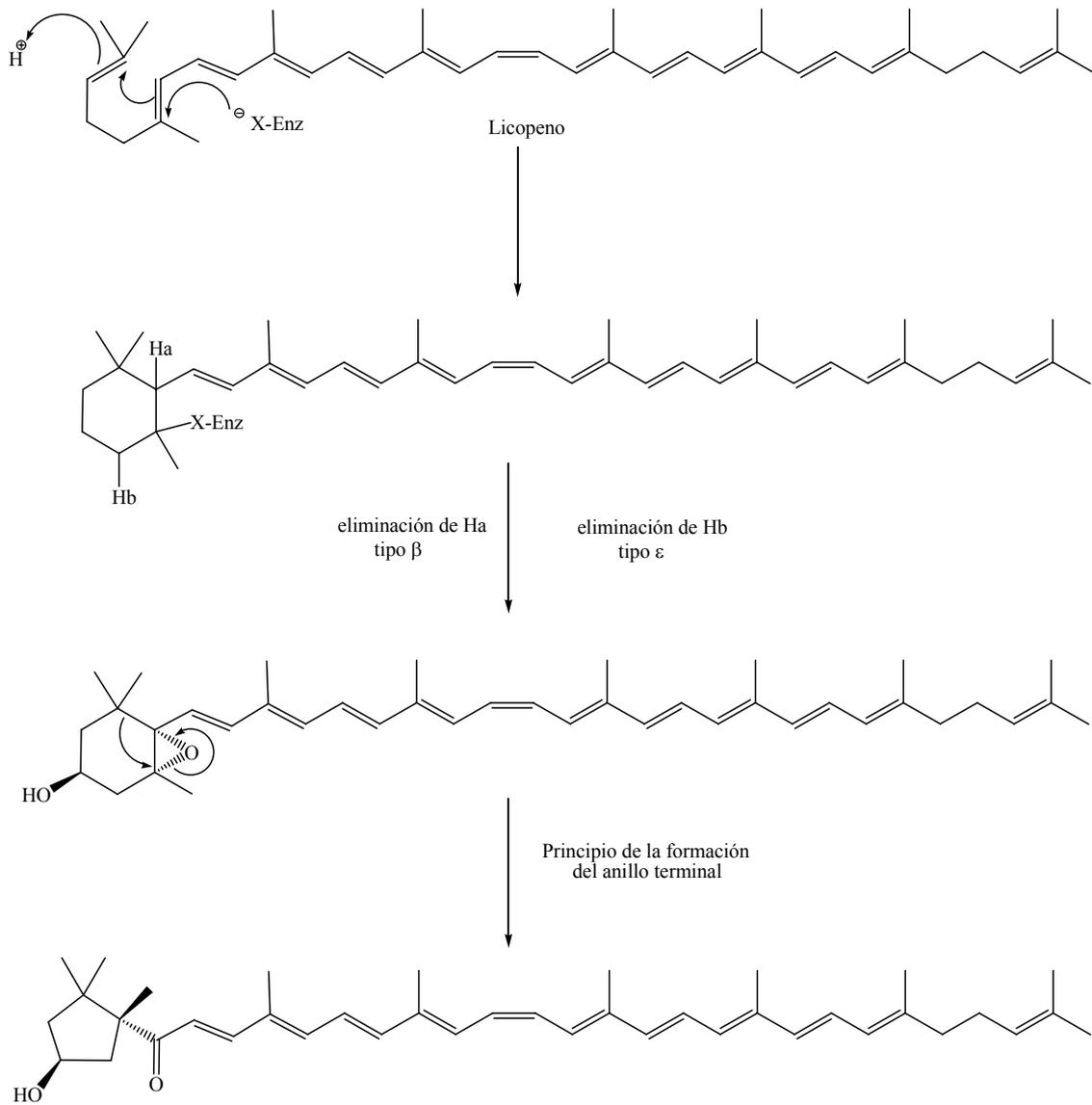
Esquema 7. Ruta Biogénica Sugerida para el DMAPP.



Esquema 8. Ruta Biogénica Sugerida para la Formación de Tetraterpenos.



Esquema 9. Ruta Biogénica Sugerida para la Formación de Tetraterpenos.



Esquema 10. Principio de Formación del Anillo Terminal para los Tetraterpenos.⁴²

- **Tetraterpenos de interés, usos y aplicaciones**¹⁰

Estos tetraterpenos desempeñan un papel muy importante ya que sus usos y aplicaciones son de gran importancia para la vida tanto animal como vegetal.

Los β -carotenos y compuestos relativamente similares, son degradados en la mucosa del intestino humano a Retinal (Vitamina A), de ahí el valor de las contribuciones de algunas frutas y vegetales como la zanahoria, las espinacas, los jitomates, los pimientos, cítricos y el melón, y también algunos productos animales (huevos, pescado). La actividad de la vitamina A del β -caroteno es 1, 600, 600 IU/g (1 IU de vitamina A corresponde a 0.3 μ g de retinol y un 0.6 μ g de β -caroteno).

Se piensa que los carotenos previenen acciones de desorden degenerativo. Como resultados de muchos estudios epidemiológicos diseñados para encontrar la relación entre el consumo de frutas y vegetales que los contienen entre otros carotenos (o ingestión de carotenos) y diferentes tipos de cáncer.

Es clara una inversa relación entre los niveles de carotenos en la sangre y el riesgo de cáncer de pulmón, pero para todos los otros tipos de cáncer, el resultado es inconcluso; y la relación entre la incidencia de cáncer y los alimentos ricos en carotenos, el resultado es variado.

Los carotenoides quizás son los de mayor importancia, de estos se conocen más de 600,^{43,11} los cuales son naturales, pero dentro de ellos menos del 10 % tienen actividad como vitamina A.

Entre ellos sólo el α , β y ϵ tienen actividad como vitamina A, de los cuales el β -caroteno es el más activo. Con respecto a la actividad antioxidante el α -caroteno posee entre 50 % y 54 %, mientras que el ϵ -caroteno entre el 42 % y 50 % de actividad. Los γ -carotenos, licopenos y luteína se convierten en vitamina A, favoreciendo la protección contra el cáncer de pulmón, colon rectal, mama, útero y próstata.

La totalidad de los efectos protectores son mayores cuando todos los carotenos son consumidos juntos. Los carotenos además mejoran la respuesta inmune y protegen las células de la piel de la radiación UV. Dentro de los carotenoides se incluyen varias moléculas interesantes, una de ellas es la cantoxantina que fue popular en tabletas bronceadoras, ella migra a la piel y la protege de la luz UV.

Por otro lado, las xantofilas protegen a la vitamina A, E y otros carotenoides de la oxidación. Las criptoxantinas son altamente protectoras de los tejidos cervical, uterino y vaginal.

Hoy en día, algunos carotenoides se usan principalmente como colorantes en productos lácteos; como la mantequilla, el queso y en la margarina. El achiote el cual se obtiene de la porción de la pulpa de la *bixa orellana*, que se encuentra en México, la India y Brasil, se usa como condimento.

La tecnología de la industria farmacéutica así como en la alimenticia, los carotenos tienen aplicaciones como colorantes naturales, eficientes y no tóxicos. Frecuentemente los siguientes son usados como colorantes en alimentos: como extractos naturales (Extracto de *annato*, Eur.id código E_{160b}, pprika E_{160c}) o carotenos extraídos de tubérculos (zanahorias [caroteno], la piel del jitomate [licopeno], alfalfa [xantofilas] o carotenos sintéticos (β -caroteno E_{160a}, licopeno E_{160d}, β -apo-8'-carotenal E_{160e}, y xantofilas E₁₆₁, por ejemplo E_{161g}). Los productos naturales están comercialmente disponibles como extractos.

Los carotenos puros son viables en dos formas: como una suspensión de microcristales en un aceite vegetal o polvos para ser dispersos en agua (dispersos en una fase de tipo polisacáridos o en emulsión de agua-aceite). Asimismo, se pueden encontrar en productos como las carnes frías, los productos lácteos, los sasonadores, las pastas, los licores, las bebidas y los jarabes, entre otros. En los animales, se usan los carotenos para realizar la pigmentación en la carne de aves y el color de los huevos.¹⁰

Los carotenos presentan ciertas características que a continuación se describen:

Licopeno (Figura 3): se presenta como agujas rojas largas cristalizadas de disulfuro de carbono y etanol o de cloruro de metilo y metanol, absorbancia máxima de la forma *trans* 446, 472, 505 nm. Un gramo se disuelve en 50 mL de disulfuro de carbono, en 3 L de éter a ebullición, en 12 L de éter de petróleo a ebullición, en 14 L de *n*-hexano a 0 °C, soluble en cloroformo y benceno, casi insoluble en metanol y etanol.

El licopeno es el carotenoide más simple, está relacionado con otros carotenoides por cambios en su estructura, tales como la reducción de algunos dobles enlaces, anillaciones en los extremos de las cadenas, la isomerización de la posición de un doble enlace o la introducción de grupos funcionales oxigenados.

Es un miembro de la familia de los carotenoides, obtenido sobre todo de los jitomates (*Lycopersicon esculentum*). El licopeno es responsable del color rojo en el jitomate, la toronja, la sandía y la guayaba. La investigación substancial ha documentado las capacidades antioxidantes potentes del licopeno, especialmente su capacidad de reducir la peroxidación de lípidos, sugiriendo la disminución de las enfermedades cardiovasculares. Su capacidad antioxidante se está evaluando actualmente como posible protector en la prevención del cáncer, especialmente cervical, de próstata, pancreático y de estómago.

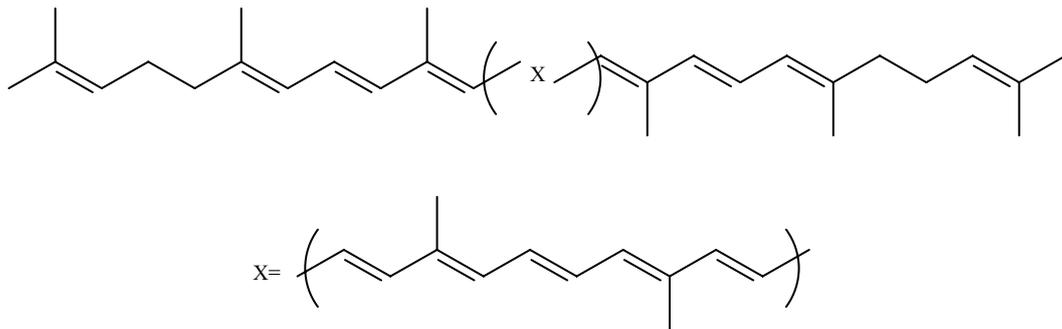


Figura 3. Licopeno.

Debe destacarse que todos los dobles enlaces del licopeno son de configuración *trans* y que excepto los más cercanos a los extremos de la molécula, están conjugados.

Luteína (Figura 4): se presenta en formas de prismas amarillos con brillo metálico, cuando es cristalizada en éter y metanol, absorbancia máxima en dioxano 481, 453, 429, 333, 268 nm. Insoluble en agua, soluble en grasas y disolventes de grasas. La luteína (también conocida como xantofila) es un pigmento amarillo del carotenoide encontrado en varias frutas, maíz, y flores, también se encuentra en la yema del huevo, hojas y microorganismos, se extrae y se refina de la flor maravilla.

Es un antioxidante eficiente, y por lo tanto, puede proteger las células del cuerpo humano contra la adición de radicales libres, la luteína se transforma en vitamina A en el cuerpo humano, es un microalimento esencial para la visión, pues normalmente evita el paso de la luz azul potencialmente dañina, además de la radiación UV, protegiendo las células ópticas.

Además de ser preservativo de los ojos, estudios recientes indican que probablemente también lo es de otras enfermedades, tales como cataratas, glaucoma y de otras partes del cuerpo, como el cáncer de pulmón, cáncer de la próstata, cáncer de pecho, y enfermedades cardiovasculares.

También se usa en colorantes por su brillante color, estabilización y alta seguridad para el consumo humano.

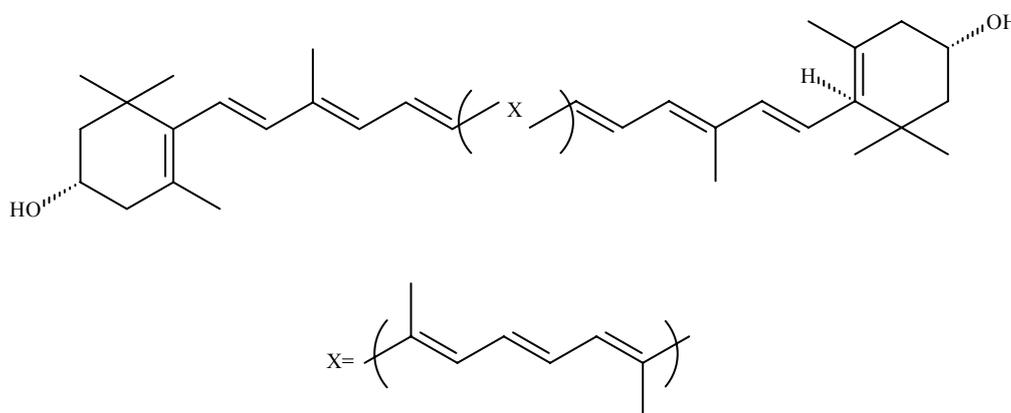


Figura 4. Luteína.

β -Caroteno (*Figura 5*): se presenta como cristales rojos rubí, si se cristalizan de benceno y metanol. En prismas hexagonales morados oscuros si se cristalizan de éter de petróleo, absorbancia máxima en cloroformo 497,466 nm. Menos soluble que el α -caroteno, soluble en disulfuro de carbono, benceno y cloroformo, moderadamente soluble en éter, éter de petróleo y aceites, 100 mL de hexano disuelven 109 mg a 0 °C, muy poco soluble en metanol y etanol, prácticamente insoluble en agua, ácidos y álcalis. Las soluciones diluidas son amarillas, absorbe oxígeno del aire dando lugar a productos de oxidación incoloros e inactivos.

Se debe mantener muy bien cerrado y protegido de cualquier tipo de luz y almacenarse a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La U.I de 0.6 mg de β -caroteno es equivalente a 0.3 mg de vitamina A.

El β -caroteno es el más importante carotenoide precursor de la vitamina A, y se encuentra distribuido en todas las plantas y en todo el reino animal. En las plantas esta casi siempre acompañando con la clorofila. Su producción microbiológica se realiza a través de *Choanephora trispora*.

Se utiliza como colorante amarillo para alimentos, es precursor de vitamina A para todas las especies excepto para los gatos.

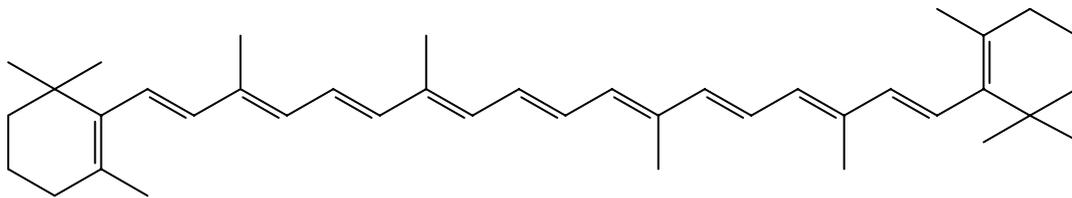


Figura 5. β -Caroteno.

β -Criptoxantina (*Figura 6*): se presenta como prismas de color rojo granate con lustre metálico, cristalizados de éter y metanol, absorbancia máxima 452, 480 nm. Muy soluble en cloroformo, benceno, piridina y disulfuro de carbono, menos soluble en éter de petróleo, alcohol y metanol. Es un pigmento carotenoide con actividad precursora de vitamina A, se encuentra ampliamente distribuido en la planta de papaya (*Carica papaya*), también se encuentra y se puede extraer de hongos y otras plantas. Se pueden

fabricar sintéticamente además de usarse en la industria farmacéutica y en la industria alimenticia.

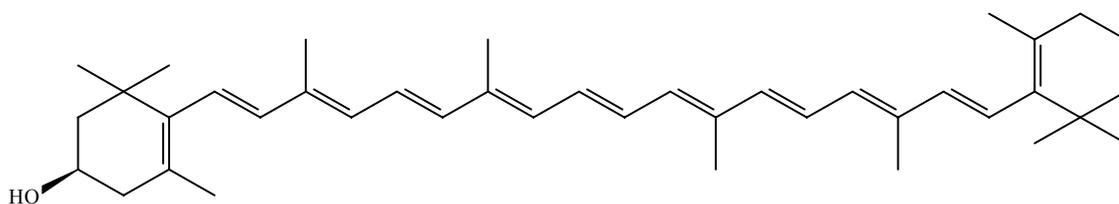


Figura 6. β -Criptoxantina.

➤ POLITERPENOS

• Generalidades

Los politerpenos, que también son conocidos como terpenos superiores, son lípidos insaponificables, es decir, que no poseen ácidos grasos en su composición, por lo que no pueden originar jabones. Los politerpenos son macromoléculas sumamente complejas compuestas de un gran número de unidades de isopreno entre las cuales se encuentra el compuesto más característico de esta serie, el caucho, que se obtiene del líquido lechoso de color blanco, que se encuentra en numerosas plantas, llamado látex.

El caucho es uno de los más importantes, tiene el más alto peso molecular que pertenece a los politerpenos, es un polímero que contiene entre 3000 a 6000 unidades de isopreno, otro ejemplo, es el solanesol el cual se ha identificado en los tejidos fotosintéticos de las plantas.

Algunas de las propiedades y usos de caucho fueron descubiertas por los indios que habitaban las regiones tropicales de Sudamérica, mucho antes de llegada de Colón a América.⁴⁴

En 1731 el gobierno Francés envió al geógrafo y matemático Charles Marie Condamine a Sudamérica a una expedición geográfica. En 1736 él envió a Francia varios rollos de caucho crudo, junto con una descripción de los productos fabricados por los Indios del Valle del Amazonas. El interés científico general en la sustancia y sus propiedades se

revivió, y se buscaron las maneras para disolver el látex el cual se endurece rápidamente después de ser extraído lo que dificulta su manejo a distancia desde su fuente natural.^{45,46}

Muchos científicos trabajaron sobre el problema y en 1770 el químico británico Joseph Priestley descubrió que ese caucho puede usarse para borrar marcas y trazos de lápiz frotándolo, propiedad de la cual deriva el nombre de la sustancia en inglés “rubber”. En 1791 se inició la primera aplicación comercial del caucho cuando un fabricante inglés, Samuel Peal, patentó un método para impermeabilizar un paño al tratarlo con una solución de caucho en trementina. El químico e inventor británico Charles Macintosh, en 1823, estableció una fábrica en Glasgow para la obtención de telas impermeables y ropa para lluvia, que lleva desde entonces su nombre.

En 1834, el químico alemán Friedrich Ludersdof y el químico estadounidense Nathaniel Hayward descubrieron que al impregnar con azufre el caucho reducían y eliminaban la pegajosidad de los artículos de caucho. Años más tarde, en 1839, Charles Goodyear descubrió por casualidad el vulcanizado, que da estabilidad térmica al caucho, fue la base en la que se asentó la industria de esta sustancia, sobre todo a partir del desarrollo de los procesos de producción industrial por parte de Thomas Hancock en 1846. A partir de entonces la demanda de productos de caucho se incrementó notablemente, ese mismo año se produce la invención de las ruedas de cámara de aire o neumáticos por R. W. Thomson, aunque su principal aplicación surgiría con la popularización de los automóviles cuarenta años después, tras las mejoras introducidas por J. B. Dunlop.

En 1860, el químico británico Charles Hanson Greville, descubrió que el caucho natural era un polímero del monómero isopreno. En 1877, el fabricante estadounidense Chapman Mitchel introdujo el proceso de recuperación del caucho de desecho con ácido, reciclándolo para usarlo en nuevos productos, empleó ácido sulfúrico, que destruye los tejidos incorporados al caucho, y después, al calentarlo, consiguió que el caucho adquiriera la plasticidad suficiente. Arthur H. Marks, en 1905, inventó el proceso de recuperación alcalina y estableció el primer laboratorio de fábrica de caucho, método que permitió la producción de grandes cantidades de caucho. Finalmente en 1906, el químico estadounidense George Oenslayer, descubrió los aceleradores orgánicos de la vulcanización, como la fenilamina y la tiocarbanilida, que reducían en un 60 a 80 % el tiempo necesario de calentamiento para la vulcanización y además mejoraban la calidad del producto.

Recolección del látex.^{44,47}

Para recoger el látex de las plantaciones, se practica un corte diagonal en ángulo hacia abajo en la corteza del árbol. El corte tiene una extensión de un tercio o de la mitad de la circunferencia del tronco. El látex exuda desde el corte y se recoge en un recipiente. La cantidad de látex que se extrae de cada corte suele ser de unos 30 mL. El látex se haya contenido dentro de unas células tubulosas especiales que constituyen los llamados tubos laticíferos. Es un líquido lechoso, constituido por diversas sustancias que pueden estar disueltas (azúcares, gomas, alcaloides) o en emulsión (caucho, resinas). Después se arranca un trozo de corteza de la base del tronco para volver a tapar el corte, normalmente al día siguiente. Cuando los cortes llegan hasta el suelo, se deja que la corteza se renueve antes de practicar nuevos cortes, por otro lado se plantan unos 250

árboles por hectárea, y la cosecha anual de caucho bruto en seco, suele ser de unos 450 Kg por hectárea. En árboles de alto rendimiento, la producción anual puede llegar a los 2, 225 Kg por hectárea, y se ha conseguido desarrollar ejemplares experimentales que alcanzan los 3, 335 Kg por hectárea.

Algunos de los árboles que más se han empleado para la obtención de caucho natural es el de *hevea brasiliensis*. Producen este látex varias especies silvestres de *Hevea*, el *Manihot glaziivii*, la *castilloa elástica*, *Picus elástica*, especies del genero *Landolphia* y otras plantas menos conocidas de guayule (*Parthenium argentatum*), arbusto de México y Texas, del cual se obtiene una variedad de caucho.⁴⁸ En la *Tabla 3*, se muestran las familias más importantes de plantas productoras del mismo, así como su ubicación geográfica.

Tabla 3. Ubicación Geográfica de las Familias más Importantes de Plantas Productoras de Caucho.

Familia	Género	Especie	Ubicación Geográfica
	<i>Hevea</i>	<i>brasiliensis</i>	Brasil
Euforbiáceas	<i>Manihot</i>	<i>glaziovii</i>	Brasil y zonas tropicales de África
	<i>Sapium</i>	<i>tolimense; varum</i>	América central y del sur
	<i>Funtumia</i>	<i>elástica</i>	África tropical
	<i>Landolphia</i>	<i>owariensis</i>	Congo y Madagascar
Apocináceas	<i>Clitandra</i>	<i>ssp</i>	África tropical; Costa de Oro y Madagascar
	<i>Hancornia</i>	<i>especiosa</i>	Brasil, Bolivia.
	<i>Dyera</i>	<i>costulata</i>	Península de Malaya
Urticáceas	<i>Ficus</i>	<i>elástica</i>	Birmania, Malaya, Java y India
	<i>Castilloa</i>	<i>elástica</i>	México, América Central y Perú
Compuestas	<i>Parthenium</i>	<i>argentatum</i>	México y E.U.A (Texas)

▪ Características Físicas y Químicas del Caucho.

Los tipos de caucho silvestre según su procedencia, difieren en pureza, peso molecular de su hidrocarburo y otras propiedades químicas y físicas. El caucho bruto en estado natural es un hidrocarburo blanco o incoloro. El compuesto de caucho más simple es el isopreno o 2-metilbutadieno (*Figura 8*). A la temperatura del aire líquido, alrededor de $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$, el caucho puro es un sólido duro y transparente. De 0 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ es frágil y opaco, y por encima de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vuelve blando, flexible y translúcido.

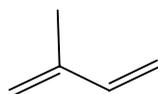


Figura 8. Isopreno.

Al amasarlo mecánicamente, o al calentarlo por encima de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, el caucho adquiere una textura de plástico pegajoso. A temperaturas de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ o superiores se descompone. El caucho en bruto obtenido de otras plantas suele estar contaminado por una mezcla de resinas que deben extraerse para que el caucho sea apto para el consumo.

Obtención:^{49,44} para separar el caucho de dicha emulsión se emplean diversos procedimientos de coagulación:

Espontánea: el caucho se separa espontáneamente en la parte superior y luego se quita. Este método tiene el inconveniente de retener bastante agua en el caucho.

Por acción del humo caliente: método que actualmente es utilizado en el norte de Brasil, para ello los seringueiros hacen un pozo en el terreno y colocan frutos de

palmeras, que al ser encendidos producen fuego con abundante humo, aquí el operador sumerge la parte final de un palo en látex y rotándolo lo coloca en el humo y al fuego, hasta que el látex haya coagulado, la operación es repetida hasta obtener una pieza de caucho de aproximadamente 5 Kg, finalmente lo separa del palo una incisión que practica a lo largo del mismo.

Por centrifugación: es el método más moderno y de mejor rendimiento. Para ello se diluye el látex con agua y se somete al proceso de centrifugación.

Por la acción de sustancias químicas: son sustancias usadas como coagulantes, pueden ser: el cloruro de sodio, el ácido acético, el ácido sulfúrico diluido, aunque también son usados los jugos de limón y el de ciertos frutos y tallos que son ácidos.

Composición del látex:⁴⁹ la composición del látex varía en las distintas partes del árbol; generalmente el porcentaje de caucho (hidrocarburo) decrece del tronco a las ramas y hojas: 30 a 36% del hidrocarburo del caucho; 0.3 a 2.0 % de cenizas; 1.0 a 2.0 % de proteínas; 2.0 % de resina y 0.5 % de quebrachitol.

Propiedades físicas: las propiedades físicas (*Tabla 4*) del caucho bruto varían con la temperatura. A bajas temperaturas se vuelve rígido, y cuando se congela en estado de extensión adquiere estructura fibrosa. La plasticidad del caucho varía de un árbol a otro y también depende de la cantidad de trabajo dado. La plasticidad puede modificarse dentro de ciertos límites por la acción de productos químicos.

Tabla 4. Algunas Propiedades Físicas del Caucho.

Coefficiente de dilatación cúbica.	Resistencia a la tracción.	Alargamiento a la fractura.	Densidad a 0 °C.
670X10 ⁻⁶ in/°F	5.0 Kg/cm ²	118%	0.950 g/cm ³

Las propiedades eléctricas están influenciadas por las impurezas solubles en el agua, las cuales afectan también la capacidad de adsorción del agua. Cuando el caucho ha sido purificado por digestión y extracto con agua y alcohol, tiene una resistencia de volumen de 2.1×10^{15} ohmios/cm. El caucho bruto deshelado después de la maceración por cilindros fríos no varía de densidad. El efecto de fibra en el caucho se nota en las propiedades de esfuerzo/deformación. Cuando el caucho bruto ha sido estirado y deformado durante algún tiempo, no vuelve completamente a su estado original. Si entonces se calienta, la recuperación es mayor que la temperatura ordinaria. Este fenómeno se denomina deformación residual o estiramiento permanente y es propio del caucho.

El caucho posee propiedades derivadas de la resiliencia. Los difractogramas de rayos X muestran que el caucho bruto sin estirar es amorfo, pero cuando se estira aparecen franjas de interferencia que prueban la existencia de estructura cristalina. Cuando el caucho estirado se calienta o se coloca en el vapor de un disolvente, los anillos cristalinos desaparecen. Los coagulantes usados en el látex al preparar el caucho afectan al grado de absorción de agua; usando ácido clorhídrico, sulfúrico o alumbre se obtienen

cauchos con poder de absorción relativamente elevado. El poder de absorción de agua del caucho purificado es muy elevado.

Efecto del calor: el caucho bruto calentado hasta 200 °C, se ablanda y sus soluciones tienen menor viscosidad, pero el número de dobles enlaces se conserva sin alteración. Cuando la temperatura se eleva hasta 250 °C los enlaces dobles se separan y tiene lugar la formación de anillos. El cambio a caucho cíclico eleva la densidad y la solubilidad, y el producto obtenido es una dura y frágil resina.

Propiedades químicas:⁵⁰ la solubilidad del caucho bruto en los disolventes más comunes no es muy elevada. Para hacer una disolución al 10 % es necesaria cierta disociación. En la práctica, los disolventes del caucho son el benceno y nafta. Otros buenos disolventes adecuados son el tricloroetileno, tetracloroetano, pentacloroetano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tolueno, xileno, keroseno y el éter. En contacto con un disolvente, el caucho se hincha primero poco a poco hasta la consistencia de gel y después se dispersa formando una disolución. El caucho bruto aumenta de 10 a 40 veces su propio peso en disolventes que a temperatura ordinaria melifica con el caucho, así el efecto Tyndall, propio de las dispersiones coloidales, se produce en las soluciones del caucho. La viscosidad de la solución del caucho bruto es grande; no obstante, es tan sensible a la acción de la luz, calor y agentes químicos que los datos cuantitativos son difíciles de obtener y poco exactos.

Reacciones Químicas: la hidrogenación del caucho se consigue tratando con hidrógeno una disolución diluida del mismo, purificada en una mezcla de *n*-hexano y

metilciclohexano, catalizando la reacción con negro de platino. Por otro procedimiento se trata el caucho con hidrógeno a temperatura y presión elevadas.

La reacción del caucho con los haluros de hidrógeno da por resultado la desaparición de un doble enlace por cada grupo C_5H_8 de la molécula con formación de $(C_5H_8 HX)_x$, el clorhidrato de caucho, que tiene importancia comercial.

Los óxidos de nitrógeno reaccionan con el caucho, se produce la degradación de la molécula de caucho y entran a formar parte de ella, el oxígeno y el nitrógeno.

El caucho bruto reacciona lentamente con el oxígeno del aire y se vuelve blando, pegajoso y después resinoso. La luz acelera mucho esta reacción. La velocidad de oxidación del caucho en condiciones normales de almacenaje disminuye si se añade al caucho una pequeña cantidad de antioxidantes, tal como la *N*-fenil-2-naftalina. El ácido nítrico, ácido benzoico, peróxido de hidrógeno y el permanganato también oxidan el caucho.

Una teoría sobre la oxidación normal del caucho bruto postula la formación inicial de un peróxido inestable del caucho que luego se transforma en óxido estable. La oxidación del caucho bruto por medio de ácido sulfúrico concentrado da un producto castaño rojizo cuya fórmula empírica es $C_{10}H_{14}O$. El cobre y el manganeso aceleran la oxidación del caucho bruto, sobre todo en presencia del hierro. Calentando a 125-135 °C, el caucho junto con 1 % de un cloruro de sulfonilo o de ácido sulfónico, se convierte en una resina termoplástica tenaz.

El caucho puro es insoluble en agua, álcalis o ácidos débiles, y soluble en benceno, petróleo, hidrocarburos clorados y disulfuro de carbono. Con agentes oxidantes químicos se oxida rápidamente, por el contrario, tanto el natural como el sintético se oxidan lentamente con el oxígeno de la atmósfera. Se caracteriza por su elasticidad, repelencia al agua y resistencia eléctrica.

• Nomenclatura

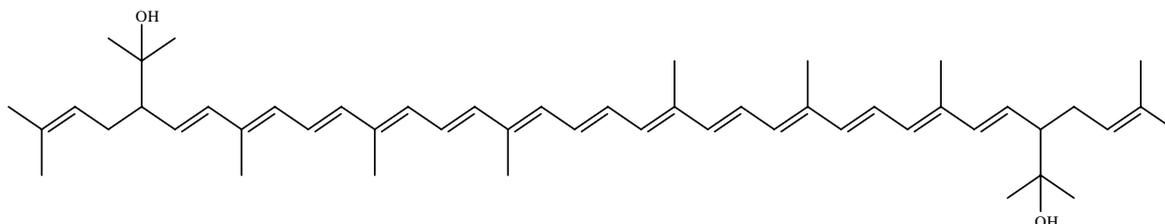
Los politerpenos no tienen una nomenclatura muy bien definida, a algunos de ellos se les da un nombre común, es decir trivial (*Esquema 11*), a otros se les asigna el nombre UIQPA (*Esquema 12*) considerándolos como hidrocarburos, y en ocasiones se usa la nomenclatura de los tetraterpenos en especial la de los carotenos.

• Nombre Sistemático UIQPA:

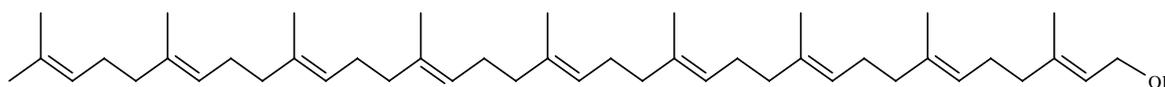
1. Reconocer primeramente la estructura fundamental, y modificar la terminación (ano) de acuerdo a las funcionalidades presentes, como esta establecido por la UIQPA, para la nomenclatura sustitutiva.
2. Indicar los sustituyentes, asignándoles, como es clásico, la posición en que se encuentran.
3. Identificar y nombrar sustituyentes, asignándoles, como es clásico, la posición en que se encuentran.
4. El nombre es uno solo, 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.

Esquema 11. Nombre Trivial de Politerpenos.

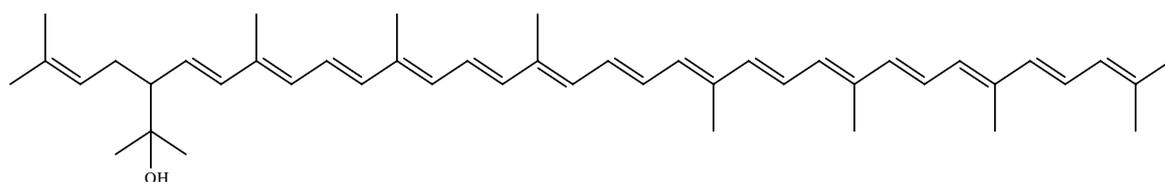
Nombre Trivial: Bisanhidrobacterioruberin.^{51, 52, 19}



Nombre Trivial: Malloprenol.^{53,19}

**Esquema 12. Nombre Sistematizados de Politerpenos.**

Nombre sistemático: 5-(Hidroxi-1-metiletil)-2,8,12,16,21,25,29,33-octametil-2,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,32-tetratricontatetradecaeno.^{54,19}



• Clasificación

Los politerpenos no tienen una clasificación en especial dada en la bibliografía, pero se puede asignar una de la manera siguiente:

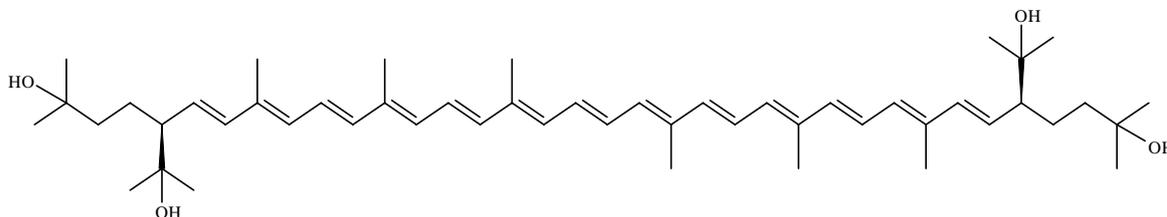
1. Politerpenos de peso molecular específico.
2. Politerpenos de peso molecular no específico.

◆ Politerpenos de Peso Molecular Específico

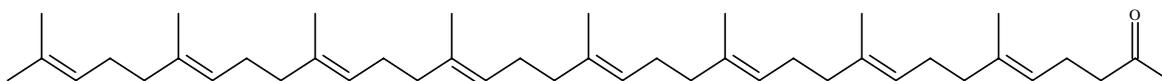
Estos son los que por conocer su tamaño y sustituyentes, se les puede asignar el peso molecular definido, es decir, se sabe de cuanto es y no varia, ejemplos de estos se presentan en el *Esquema 13*.

Esquema 13. Clasificación de Politerpenos de Peso Molecular Específico.

Bacterioruberin.^{55,19}



Bombiprenona.^{56, 19}



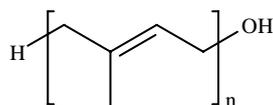
◆ Politerpenos de Peso Molecular No Específico

Son los politerpenos en los cuales su peso molecular no se encuentra bien definido, ya que este varía debido al tamaño de la molécula y a los sustituyentes que la componen.

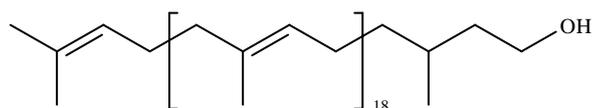
Algunos ejemplos al respecto se muestran en el *Esquema 14*, donde se hace referencia entre corchetes a la unidad de isopreno que se repite de manera continua dentro de una estructura.

Esquema 14. Clasificación de Politerpenos de Peso Molecular No Específico.

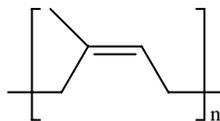
Bectulaprenoles.



Dolichol.

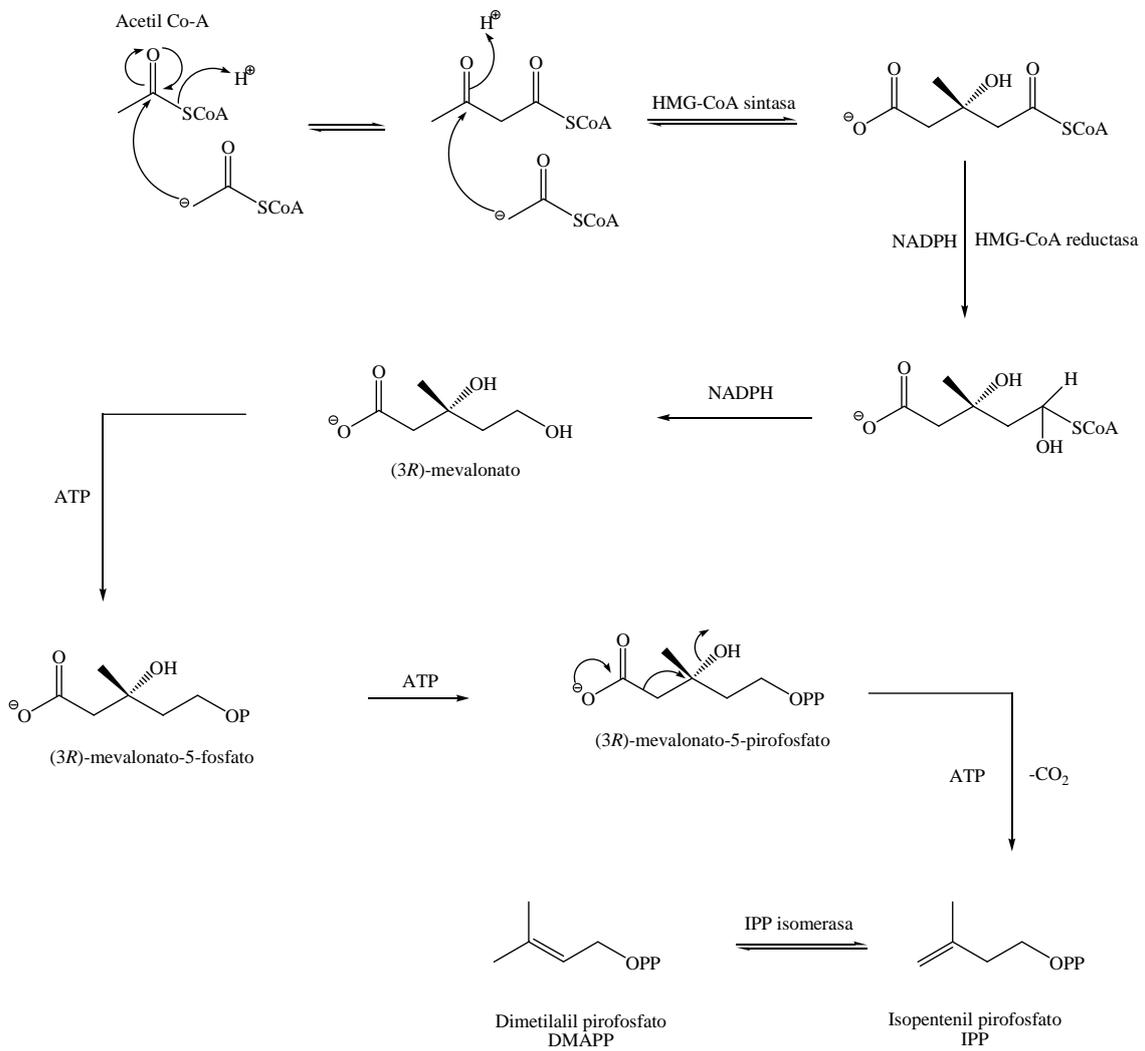


Caucho Natural.

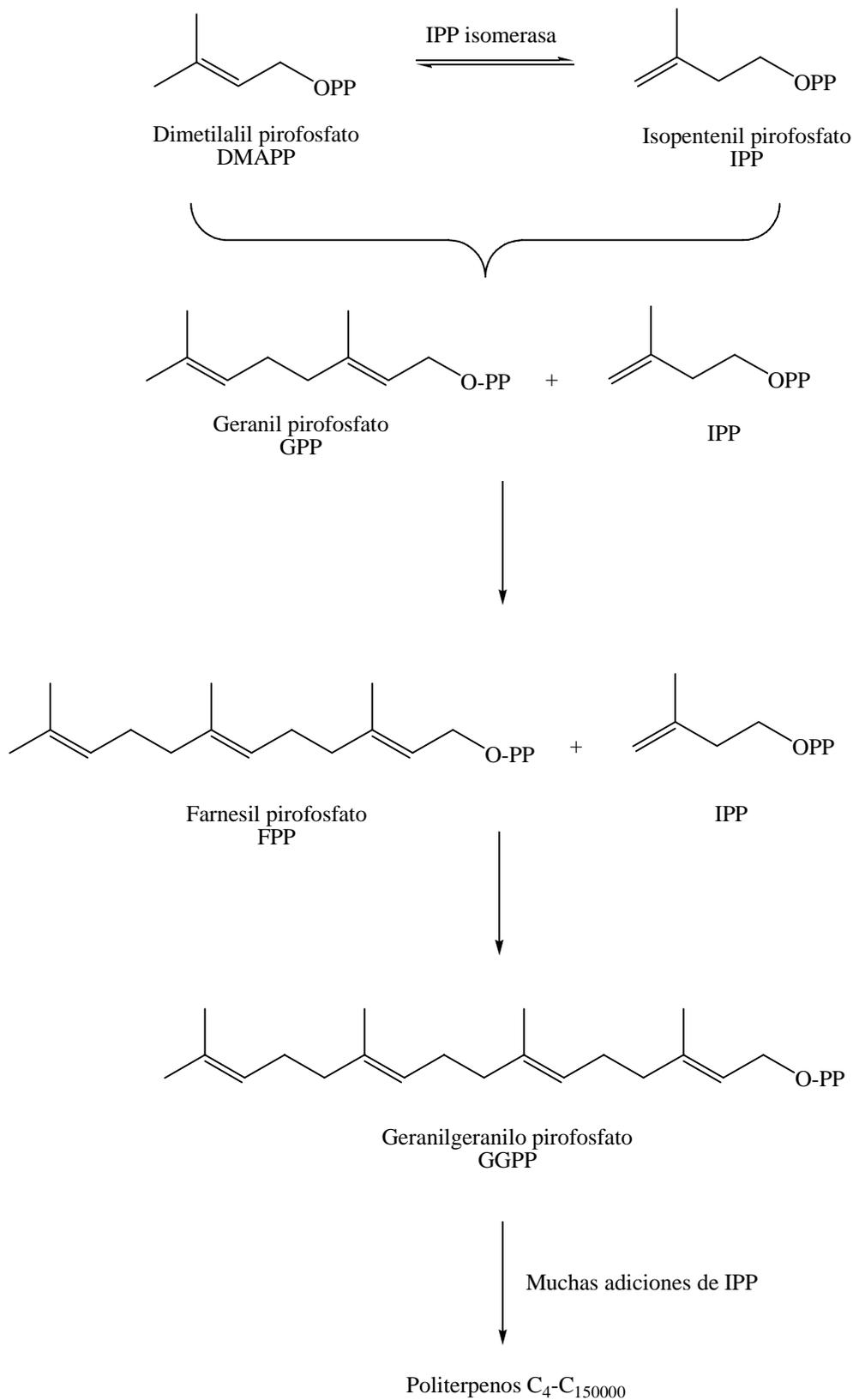


- **Biogénesis**

Los politerpenos se forman por fusión de unidades isopentanoideas derivadas de acetil Co-A. La ruta biogénica de politerpenos puede dividirse convenientemente en varias etapas. La primera etapa comprende la síntesis de la unidad biológica de isopreno C₅ isopentil pirofosfato (IPP), a partir de tres moléculas de Acetil Co-A, este proceso ocurre mediante una secuencia de pasos visualmente designados. En la segunda etapa IPP, que es producto del (3*R*)-mevalonato-5-pirofosfato, que es la unidad de isopreno biológicamente activo, que sirve como bloque básico de construcción de politerpenos, la segunda fase de biosíntesis de politerpenos comienza con la isomerización de IPP a dimetilalil pirofosfato (DMAPP, *Esquema 15*). El primer pirofosfato alílico en la ruta, DMAPP, sirve como iniciador a la cual pueden unirse varias unidades de IPP en pasos secuenciales de elongación de la cadena así, IPP y DMAPP se condensan para formar el compuesto alílico geranil pirofosfato (GPP) C₁₀. Otra molécula de IPP puede condensarse con GPP para generar el pirofosfato alílico farnesil pirofosfato (FPP) C₁₅. La posterior adición de una unidad de IPP forma el geranilgeranilo pirofosfato (GGPP) C₂₀, posteriormente al haber muchas adiciones de IPP se llega a la formación de los politerpenos (*Esquema 16*). Esta polimerización cabeza-cola de unidades de isopreno está catalizada por enzimas prenil transferasas, el proceso resulta en pirofosfatos de prenilo alílicos, acíclicos más grandes, que finalmente sirven como precursores de los politerpenos y otros terpenoides, *Esquema 17*.

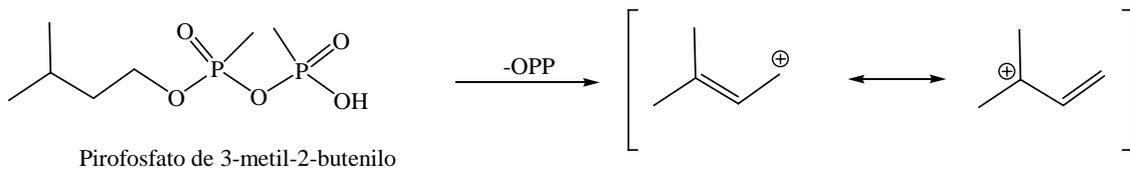


Esquema 15. Ruta Biogénica sugerida para el DMAPP.

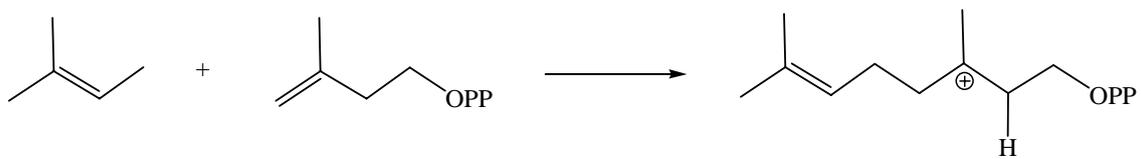


Esquema 16. Ruta Biogénica Sugerida para la Formación de Politerpenos.

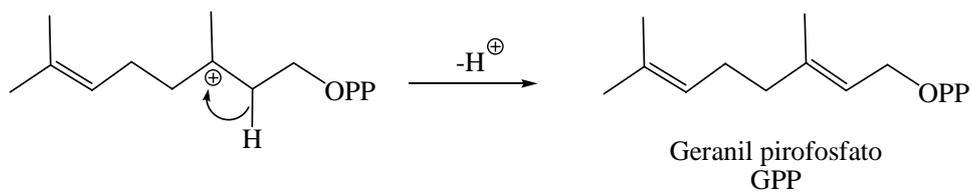
1) Ionización



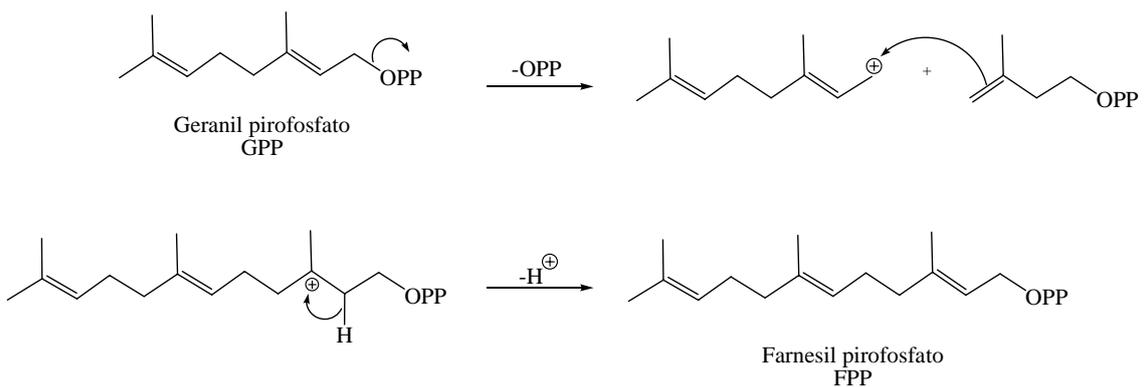
2) Ataque electrofilico



3) Pérdida de un protón



4) Segunda oligomerización



Esquema 17. Polimerización del Caucho.

- **Politerpenos de interés, usos y aplicaciones**

El caucho es una de las materias primas más importantes del mundo. Primero se usaba para fabricar gomas de borrar, luego para fabricar impermeables y hoy debido al auge de la industria automovilística se fabrican millones de neumáticos, material permeable en prendas textiles, mangueras, además de ser utilizado en los pisos recubiertos.

Derivados del caucho: el hule, sobre todo el hule natural, se ha utilizado como materia prima para reacciones químicas que producen diferentes derivados de naturaleza distinta, por ejemplo, la gutarpecha y la balata.⁵⁷

La tecnología de los plásticos, esta sustituyendo estos productos químicos basados en el hule, ya que éste es una materia prima bastante costosa.

Los haluros reaccionan con el hule, rompiendo las dobles ligaduras, para formar hules clorados (también se pueden emplear bromuro y yoduros) que son útiles como ingredientes para pintura y resistentes al ataque químico. La adición del ácido clorhídrico sobre una solución de hule en benceno produce hidrocloruros de hule, que difieren del hule de muchas maneras, ya que es un plástico transparente y resistente, se pueden formar películas utilizadas en empaques. El cloruro de polivinilo, mejor conocido por sus siglas en inglés como PVC, el polietileno, el polipropileno y los nuevos plásticos limitan el empleo del hidrocarburo de hule, que es muy costoso; más las combinaciones de hule con resina se utilizan ampliamente, y el hule añade sus propiedades peculiares de resistencia al impacto, extensibilidad y elasticidad. Por ser un material plástico, el hule se puede extender, cementar, calandrear, moldear, extruir,

aplicar con pistola, hacer masilla o envolver para producir casi cualquier forma; se puede recubrir sobre tela, plástico o metal, y se puede obligar a penetrar en ranuras. Uno de los primeros usos del hule fue para recubrir las telas con el fin de hacerlas impermeables.

El caucho natural tiene una estructura que es muy semejante a la de los polidienos sintéticos. Se puede considerar un polímero conjugado del 2-metil-1,3-butadieno, o isopreno. El caucho se utiliza en la fabricación de cubiertas para automóviles. Esta es la aplicación más importante del caucho, aunque actualmente la mayor parte del caucho utilizado en la fabricación de cubiertas para automóviles es caucho sintético, ya que las propiedades de este caucho son más adecuadas para este tipo de productos.

Los dobles enlaces de la molécula del caucho son de gran importancia porque permiten la vulcanización (*Figura 9*),⁵⁸ proporcionando hidrógenos alílicos reactivos, es decir, la formación de puentes de azufre entre cadenas diferentes. Estos enlaces cruzados endurecen y dan forma al caucho, eliminando el carácter pegajoso del caucho no tratado.

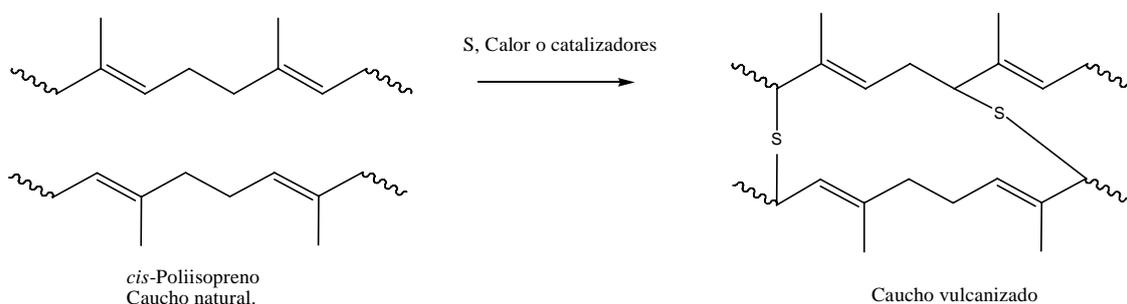


Figura 9. Vulcanización del Caucho.

La polimerización de los dienos para obtener sustituidos del caucho fue la precursora de la actual industria gigantesca de los plásticos.

Adhesivos y cementos:⁵⁹ es un hecho interesante del látex-caucho, que es ventajoso porque es fibroso y posee plasticidad, por lo que posee aplicación comercial en los adhesivos y cementos.

El látex posee dos particulares virtudes, la primera de ellas es que el látex posee gran resistencia aun sin vulcanizar, y la segunda es que es un excelente adhesivo en instancias en las que el material a pegar está mojado con agua.

Solanesol (Figura 10): con formula molecular $C_{45}H_{74}O$, p.m. 570.39 g/mol, p.f. 41.5-42.5 °C. Es un sólido blanco grasoso, soluble en solventes orgánicos e insoluble en agua. Es un marcador de exposición ambiental al humo del tabaco, es un politerpeno aislado de la hoja del tabaco, esta asociado a la fracción particulada del humo del tabaco. Se extrae del tabaco, él es el material que comienza para muchos productos bioquímicos de alto valor como análogos, la vitamina y coenzima Q10 de la vitamina-K. Es también un agente de refuerzo en estas medicinas. Las muestras de la investigación que después de introducir el radical del "solanesol" en la estructura de algunas medicinas, el efecto se aumenta distintamente. Con solanesol como su material primario, la coenzima Q es útil en el tratamiento de las enfermedades cardíacas, de los cánceres y de las úlceras.

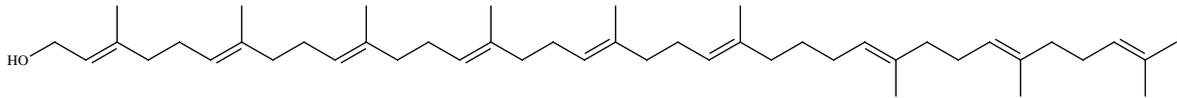


Figura 10. Solanesol.

Fosfato de Dolichol (*Figura 11*): es un politerpeno (90-100 carbonos totales) hecho de dolichol por la fosforilación catalizado por una kinasa que utiliza ATP como la energía y la fuente del fosfato. El fosfato de dolichol realiza dos funciones importantes en la síntesis de glicoproteínas *N*-ligadas. El dolichol es un politerpeno sintetizado por la misma ruta metabólica que el colesterol. En tejidos finos vertebrados, el dolichol contiene 18-20 unidades del isoprenoide (90-100 carbonos totales).

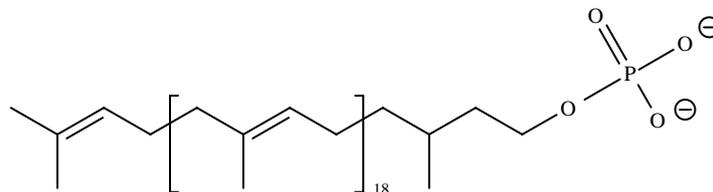


Figura 11. Fosfato de Dolichol.

➤ CONCLUSIONES

- El trabajo contribuye al mejoramiento de la enseñanza y aprendizaje de los Productos Naturales.
- La estructura del manual permite abordar de forma sencilla los temas más relevantes que el estudiante debe conocer, como son sus generalidades, nomenclatura, clasificación, biogénesis, usos y propiedades de algunos de estos grupos de sustancias.
- El manual aborda los temas con una secuencia lógica y el adecuado grado de dificultad para favorecer a su comprensión.
- El material aquí presentado sintetiza 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. McGarvey, D. J. and Crouteau, R., Terpenoid metabolism, *The Plant Cell*, **7**, 1015, (1995).
2. Bartley, G. E. and Scolnik, P.A., Plant carotenoids: pigments for photoprotection, visual attraction, and human health, *The plant Cell*, **7**, 1027, (1995).
3. Nakaishi, K., Barton, Sir D., *Natural Products Chemistry*, Editorial Elsevier Science LTD, 321 (1999).
4. Goodwin, T. W., *The Biochemistry of Carotenoids: Plants*, Chapman & Hall, London, Vol. 1, 1, (1980).
5. Britton, G., *The Biochemistry of Pigments*, Cambridge University Press, Cambridge, 23, (1983).
6. Kaufman, P. B., Cseke L. J., Warber S., Duke, J. A., Briemann, H. L., *Natural products from plants*, Editorial SRC Press, 17, 63, (1999).
7. Valencia, C., *Fundamentos de Fotoquímica*, ed. Trillas México, 1995.
8. Weedon, B. C. L. and Moss, G. P., in *Carotenoids: Isolation And Analysis*, eds. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, and H. Pfander, Brkhäuser Verlag, Basel, vol. 1A, 27, (1995).
9. Rafael, I., *Natural Products, A Laboratory guide*, Editorial Academic Press, 105, (1991).
10. Brumeton, Jean., *Pharmacognosy*, Editorial Lavoiser París, Segunda Edición, (1999).
11. Haborne, J. B., *Phytochemical Methods, A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, Chapman & Hall, 84, 98, 138, (1973).

12. Domínguez, X. A., *Métodos de Investigación Fotoquímica*, Limusa, 39, (1973).
13. Internacional Union of Pure Applied Chemistry, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Section C-1, C-2,...C-11., Pergemon Press, Oxford, (1979).
14. Glasby, S. J., *Encyclopedia of the Terpenoids*, John Wiley & Sons Ltd, Great Britain London, 406, (1982).
15. Goodwin, W., *Biochem. J.; Biosynthesis*, **97**, 28C (1965).
16. Karrer, W., *et al, Helv. Chim. Acta*, **12**, 1142 (1929).
17. Surmatis, Ofner, *J. Org. Chem.*, **26**, 1171 (1961).
18. Manchand, P. S., *J. Chem. Soc.*, 2019 (1965).
19. Connolly, J. D., Hill, R. A., *Dictionary of Terpenoids*, Chapman & Hall, **2**,1419, (1991).
20. Karrer, P., *et al, Helv. Chim. Acta*, **28**, 793 (1945).
21. Hamasaki, T., *et al, Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1884 (1973).
22. Ike, T., *et al, Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1350 (1974).
23. Buchecker, R., *et al, Helv. Chim. Acta*, **60**, 2780 (1977).
24. Brown, *et al, J. Biol. Chem.*, **110**, 91 (1935).
25. Enschel, K., *et al, Helv. Chim. Acta*, **43**, 89 (1960).
26. Kjoson, Arpin, Liaaen-Jensen., *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3053 (1971).
27. LeRosen, A. L., *et al, Arch. Biochem.*, **1**, 17 (1942).
28. Bodea, C., *et al, Rev. Roum. Chim.*, **11**, 1123 (1966).
29. Andrewes, A. J., *et al, Phytochemistry*, **15**, 1003 (1976).
30. Takaichi, S., *et al, Phytochemistry*, **27**, 3605 (1988).
31. Johansen, J. E., *et al, Phytochemistry*, **13**, 2261 (1974).
32. Johansen, J. E., *et al, CA*, **88**, 37998z (1978).
33. Eschenmoser, W., *et al, Helv. Chim. Acta*, **65**, 353 (1982).

34. Yokohama, H., *et al*, *J. Org. Chem.*, **30**, 2485 (1965); **31**, 3452(1966), (*Isol, synth*).
35. Andrewes, A. G., *et al*, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2194C (1972).
36. Yokohama, H., *et al*, *J. Org. Chem.*, **30**, 3994 (1965); **31**, 3452 (1966), (*Isol, Synth*).
37. Märki-Fisher, E., *et al*, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 1689 (1988).
38. Galasko, G., *J. Chem. Soc.*, **C**, 1264 (1969).
39. Winterstein, A., *et al*, *Chem. Ber.*, **93**, 2951 (1960).
40. Singh, H., *et al*, *Biochem. J.*, **128**, 11P (1972).
41. Diallo, B., *et al*, *Phytochemistry*, **26**, 1491 (1987).
42. Bu'Lock, J. D., *Biosíntesis de Productos Naturales*, Ediciones Urmo, 89,90, España, (1969).
43. Kull, D. and Pfander, H. in *Carotenoids: Isolation And Analysis*, eds. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, and H. Pfander, Brkhäuser Verlag, Basel, vol. 1A, 295, (1995).
44. C. C . Webster & W.J. Baulkwill. *Rubber*, Longman Group UK Limited, 1, 349. 1989.
45. <http://www.monografías.com/trabajos4/elcaucho/elcaucho.shtm/>
46. <http://es.wikipedia.org/wiki/caucho>
47. <http://www.textoscientificos.com/caucho/natural>
48. D.K. Memmler, *The Science or Rubber.*, New York, Teinhold, 12, (1934).
49. Arch. Rubbercult. *Ned-indie*, **5**, 315, (1949).
50. Busse, W. F., *Structure and Behavior of Rubber in Solvents*, New York, Reinhold, 202, (1937).
51. Norgard, S., *et al*, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1463, (1969).
52. Arpin, N., *et al*, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **29**, 921, (1975).
53. Noda, T., *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, (2174).
54. Norgard, S., *et al*, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2183, (1970).

55. Kelly, M., *et al*, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2578, (1967).
56. Toyoda, M., *et al*, *Tetrahedron Lett.*, 3837, (1968).
57. R. Jirgenson, *Natural Organic Macromolecules*, New York, Wiley Liumusa, 115, (1962).
58. R. T. Morrison, *Química Orgánica*, Quinta edición, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 403, 1233, (1990).
59. <http://www.construccion.co.cr/revista/081/26.esp-caucho.htm>