

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



**FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA
DE LA MADERA**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA

TESIS:

**“ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE COMPUESTOS DEL
DURAMEN DE MADERAS DURABLES QUE INHIBEN EL
CRECIMIENTO DE *Trametes versicolor*”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA**

QUE PRESENTA:

QUÍMICO FÁRMACO-BIÓLOGO: FREDY GEOVANNINI MORALES PALACIOS

ASESORES:

DOCTOR EN CIENCIAS: RAFAEL HERRERA BUCIO

DOCTOR EN CIENCIAS: JOSÉ GUADALUPE RUTIAGA QUIÑONES

MORELIA, MICHOACÁN, ENERO DE 2016.

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes eventos académicos:

- “Aislamiento de la medicarpina de *Andira inermis* y evaluación antifúngica de sus derivados”, 31° Congreso Latinoamericano de Química, XXVII Congreso Peruano de Química. Lima, Perú. 14-17 Octubre 2014.
- “Análisis de la medicarpina obtenida de *Dalbergia congestiflora* Pittier y *Andira inermis*, así como sus derivados con actividad antifúngica, mediante RMN”, 9° Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e innovación. Morelia, Michoacán. 16-17 de Octubre de 2014.
- “Análisis comparativo por HPLC de medicarpina aislada de *Dalbergia congestiflora* y *Andira inermis*”, 11° Reunión Internacional de Investigación en Productos Naturales. México, Sonora. 20-22 de Mayo de 2015.
- “Evaluación antifúngica de los extraíbles del duramen de *Cordia elaeagnoides* y su análisis mediante RMN”, 11° Reunión Internacional de Investigación en Productos Naturales. México, Sonora. 20-22 de Mayo de 2015.

ÍNDICE

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Clasificación de la madera	2
1.2. Durabilidad natural de la madera	2
1.3. Componentes extraíbles de la madera	3
2. ANTECEDENTES	6
2.1. Composición de la madera	7
2.2. Biodegradación de la madera por hongos xilófagos	8
2.3. Tipos de pudrición	9
2.4. <i>Trametes versicolor</i>	10
2.5. Actividad antifúngica	11
2.6. Purificación de compuestos orgánicos	13
2.7. Elucidación por métodos espectroscópicos de compuestos orgánicos	14
2.8. MADERAS CONSIDERADAS DURABLES	16
2.8.1. <i>Andira inermis</i> (W. Wright) Kunth ex DC. (Almendra de río)	16
2.8.2. <i>Eysenhardtia polystachya</i> (Ortega) Sarg. (Palo dulce)	17
2.8.3. <i>Cordia elaeagnoides</i> DC. (Cueramo)	19
2.8.4. <i>Zaluzania augusta</i> (Cenicilla, Limpia tuna)	20
2.8.5. <i>Lysiloma divaricatum</i> (Jacq) J.F. Mcbrid. (Tepemezquite)	21
3. JUSTIFICACIÓN	23
4. OBJETIVOS	24
5. MATERIALES Y MÉTODOS	25
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
6.1. <i>Andira inermis</i>	27
6.1.1. Obtención de extraíbles de <i>Andira inermis</i>	27
6.1.2. Análisis del extracto obtenido con acetato de etilo de <i>Andira inermis</i>	28
6.1.3. Derivados funcionalizados de medicarpina	36
6.2. <i>Eysenhardtia polystachya</i>	41
6.2.1. Obtención de extraíbles de <i>Eysenhardtia polystachya</i>	41
6.2.2. Análisis del extracto obtenido con THF de <i>Eysenhardtia polystachya</i>	42
6.3. <i>Cordia elaeagnoides</i>	48
6.3.1. Obtención de extraíbles de <i>Cordia elaeagnoides</i>	48

6.3.2. Análisis del extracto obtenido con THF de <i>Cordia elaeagnoides</i>	49
6.3.3. Derivados funcionalizados de aliodorin	58
6.4. <i>Zaluzania augusta</i>	61
6.4.1. Obtención de extraíbles de <i>Zaluzania augusta</i>	61
6.4.2. Pruebas de inhibición de los extractos de <i>Zaluzania augusta</i>	62
6.4.3. Análisis de los extractos obtenidos de <i>Zaluzania augusta</i>	62
6.5. <i>Lysiloma divaricatum</i>	69
6.5.1. Obtención de extraíbles de <i>Lysiloma divaricatum</i>	69
6.5.2. Pruebas de inhibición de los extractos de <i>Lysiloma divaricatum</i>	70
6.5.3. Análisis de los extractos obtenidos de <i>Lysiloma divaricatum</i>	71
6.6. Evaluación de la actividad antifúngica de los compuestos purificados sobre <i>Trametes versicolor</i>	73
7.- CONCLUSIONES	75
8. PARTE EXPERIMENTAL	77
8.1. <i>Andira inermis</i> : Medicarpina (3-hidroxi-9-metoxipterocarpan).	77
8.1.1. Derivado acetilado de medicarpina (1a).	78
8.1.2. Derivado benzoato de medicarpina (1b).	79
8.1.3. Derivado <i>p</i> -metoxibenzoato de medicarpina (1c).	80
8.1.4. Derivado <i>p</i> -nitrobenzoato de medicarpina (1d).	81
8.2. <i>Eysenhardtia polystachya</i> : Amorfaquinona (7-hidroxi-8,3',4'-trimetoxiisoflavanquinona).	82
8.3. <i>Cordia elaeagnoides</i> : Aliodorin (8-(2,5-Dihidroxifenil)-2,6-dimetilocta-2,6-dienal).	83
8.3.1. Derivado acetilado de aliodorin (2a).	84
8.3.2. Derivado aldoxima de aliodorin (2b).	85
8.4. <i>Zaluzania augusta</i> : Ácido cóstico (2-(4a-metil-8- metilendecahidronaphtalen-2-il) ácido acrílico).	86
9. APÉNDICE DE ESPECTROS	87
10. BIBLIOGRAFÍA	121

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

δ	Desplazamiento químico
AcOEt	Acetato de etilo
ASTM	American Society for Testing and Materials
cm	Centímetros
cm^{-1}	Inverso de la longitud de onda
CDCl_3	Cloroformo deuterado
$\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$	Acetona deuterada
COSY	COrrrelation SpectroscopY
EM	Espectrometría de masas
g	Gramos
HCl	Ácido clorhídrico
HETCOR	Heteronuclear Correlation Spectroscopy
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Metros
Me	Grupo metilo
mg/L	Miligramo por litro
mg	Miligramo
MHz	Mega Hertz
min	Minutos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
NaCl	Cloruro de sodio
NaHCO_3	Bicarbonato de sodio
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OAc	Grupo acetilo
OMe	Grupo metoxi
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
RMN de ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono trece
s	Señal simple
t	Señal triple
d	Señal doble
dd	Señal doble de doble
ddd	Señal doble de dobles de dobles
m	Señal múltiple
THF	Tetrahidrofurano
TEA	Trietilamina
TMS	Tetrametilsilano

RESUMEN

En el municipio de Taretán, localizado al oeste del Estado de Michoacán se encuentra una gran diversidad de especies forestales que se han clasificado como durables, esto debido a que poseen una gran resistencia a su degradación. Esta durabilidad de la madera está asociada principalmente a la presencia de compuestos extraíbles provenientes de metabolitos secundarios generados a lo largo del crecimiento del árbol y como método de defensa ante agentes fitopatógenos.

En el presente trabajo se reporta el estudio del duramen de las maderas durables como: *Andira inermis*, *Eysenhardtia polystachya*, *Cordia elaeagnoides*, *Zaluzania augusta* y *Lysiloma divaricatum*, se obtuvieron sus extractos crudos de hexano, diclorometano, THF y acetato de etilo, esto con la finalidad de evaluar su capacidad de inhibición sobre el hongo *Trametes versicolor* el cual es uno de los principales degradadores de la madera, por lo que las normas americanas ASTM lo recomiendan para realizar pruebas de durabilidad en laboratorio. Los extractos que presentaron el 100 % de la inhibición sobre *Trametes versicolor* fueron; para *Andira inermis* el extracto de acetato de etilo, y para *Eysenhardtia polystachya*, *Cordia elaeagnoides* y *Zaluzania augusta* el extracto de THF, por lo que estos extractos fueron sometidos a purificación en columna cromatográfica para dilucidar estructuralmente el compuesto que estuviera implicado en dicha propiedad inhibitoria. De la madera *Lysiloma divaricatum* los mejores porcentajes de inhibición fueron obtenidos con los extractos de THF y acetato de etilo obteniendo un 50 % de la inhibición por lo que no se llevó a cabo la purificación en columna cromatográfica de estos extractos.

De las purificaciones en columnas cromatográficas de los crudos que presentaron actividad inhibitoria sobre *Trametes versicolor* se logró caracterizar por métodos espectroscópicos diversos compuestos cuya actividad quedo de manifiesto; de la madera de *Andira inermis* se aisló la medicarpina un compuesto que presentó actividad inhibitoria a una concentración de 150 mg/L, este compuesto se aisló como un monocristal con características óptimas para su difracción de rayos-x; de la madera de *Eysenhardtia polystachya* se aisló la amorfaquinona con efecto inhibitorio a una concentración de 500 mg/L; de la madera de *Cordia elaeagnoides* se aisló el aliodorin el cual tuvo un efecto inhibitorio a una concentración de 75 mg/L; y de la madera de *Zaluzania augusta* se aisló el ácido cóstico el cual presento una actividad inhibitoria de un 80 % a una concentración de 200 mg/L.

Palabras clave: Durabilidad, extraíbles, antifúngico, cromatografía, espectroscopia.

ABSTRACT

In the municipality of Taretán, located west of the State of Michoacan is a great diversity of forest species that have been classified as durable, this because they possess a high resistance to degradation. The durability of wood is mainly associated with the presence of extractable compounds generated from along the tree growth and as a defense against plant pathogens secondary metabolites.

In this paper, we study the Heartwood of durable woods as reported: *Andira inermis*, *Eysenhardtia polystachya*, *Cordia elaeagnoides*, *Zaluzania augusta* and *Lysiloma divaricatum*, their crude extracts of hexane, dichloromethane, THF and ethyl acetate were obtained with this in order to evaluate their ability to inhibit about *Trametes versicolor* which is a major degrader of wood, so the American ASTM standards recommend for the durability testing laboratory. The extracts showed 100% inhibition of *Trametes versicolor* were; for *Andira inermis* extract ethyl acetate and *Eysenhardtia polystachya*, *Cordia elaeagnoides* and *Zaluzania augusta* extract THF, so these extracts were subjected to purification by column chromatography to structurally elucidating the compound that was involved in this inhibitory property. *Lysiloma divaricatum* timber the best inhibition percentages were obtained with extracts of THF and ethyl acetate to obtain a 50% inhibition which was not carried out by column chromatography purification of these extracts.

Of chromatography columns in the purification of the crude that had inhibitory activity on *Trametes versicolor* it was achieved by spectroscopic methods to characterize various compounds whose activity was evident; lumber *Andira inermis* the medicarpina a compound presented inhibitory activity at a concentration of 150 mg/L, the compound was isolated as a single crystal with the optimum characteristics for x-ray diffraction was isolated; *Eysenhardtia polystachya* lumber amorfaquinona with the inhibitory effect at a concentration of 500 mg/L was isolated; *Cordia elaeagnoides* lumber the aliodorin which had an inhibitory effect at a concentration of 75 mg/L was isolated; and wood *Zaluzania augusta* the cóstico acid which inhibitory activity present 80% to a concentration of 200 mg/L was isolated.

1. INTRODUCCIÓN

El estado de Michoacán presenta casi todos los tipos de vegetación que existen en nuestro país, gracias a su variedad de relieves y climas. Esto, es debido a que el estado lo conforman dos grandes regiones montañosas o provincias fisiográficas, que son: la sierra madre del sur y el sistema volcánico transversal, además de valles intermontañosos. Por lo cual, en el estado de Michoacán existe una amplia diversidad de especies forestales que se caracterizan por su durabilidad y resistencia natural al ataque de distintos agentes xilófagos, como: hongos cromógenos, hongos de pudrición, larvas y termitas.

Los tipos climáticos que predominan en Michoacán son: clima tropical lluvioso, con lluvias en verano; clima seco estepario cálido, con lluvia escasa que predomina en verano; clima templado subhúmedo con lluvias en verano, temperatura media del mes más caliente mayor de 22 °C; clima templado subhúmedo, con lluvias en verano, la temperatura media del mes más cálido es inferior a 22 °C; clima templado con lluvias todo el año y una época más seca en el invierno.

En cuanto a los principales tipos de vegetación que existen en el estado, se pueden localizar bosques de coníferas en las principales sierras del estado, entre los 2,600 y 3,500 msnm; el bosque mixto, constituido por pinos y encinos, localizados entre los 1,000 y 2,600 msnm, siendo la vegetación predominante en parte del territorio de 62 municipios de la Entidad. Otras áreas con vegetación de matorrales espinosos y pastizales sobresalen al Norte y Noreste del Estado, así como en la zona que ocupa la depresión del Balsas-Tepalcatepec. Al Sur, en las partes meridionales de la Sierra Tarasca, así como en las laderas y partes bajas de la Sierra de Coalcomán, existen extensas áreas con vegetación de selvas secas, como la baja caducifolia (**Enciclopedia de los municipios**).

Dentro de los municipios que cuenta con una gran diversidad de vegetación en el estado se encuentra Taretán, el cual se localiza al oeste del Estado, limitando al norte con Ziracuaretiro, al este con Santa Clara del Cobre y Ario de Rosales, al sur con Nuevo Urecho y Gabriel Zamora, y al oeste con Uruapan.

Su relieve está constituido principalmente por el sistema volcánico transversal y la sierra de Santa Clara, su clima es templado con lluvias en verano, predominando el bosque tropical decíduo, selva y pastizales. La superficie forestal maderable está ocupada por pino y encino, la no maderable, por matorrales de distintas especies (**Prontuario de información geográfica, 2010**).

1.1. Clasificación de la madera

El tipo particular de árbol del cual proviene la madera se denomina especie, existen dos grandes grupos botánicos que incluyen la mayor parte de las especies vegetales susceptibles de suministrar maderas comercializables: las Gimnospermas y Angiospermas.

El primer grupo lo constituyen las coníferas (orden *Coniferales*) también llamadas como árboles de madera blanda, las cuales se caracterizan por sus hojas en forma de aguja y por la falta de vasos en la madera. El segundo grupo lo forman las latifoliadas, también llamadas como árboles de madera dura o de hojas frondosas, esto debido a que las plantas son de hoja ancha que pueden ser perennes o caedizas y con presencia de vasos en su madera. Normalmente se distingue entre frondosas de zonas templadas y frondosas tropicales (SEMARNAT, 2010).

Los términos madera blanda y madera dura no expresan el verdadero grado de dureza de las distintas especies de árboles. Algunos árboles de madera blanda son tan duros como los árboles de madera dura de densidad media, en tanto que algunas especies de árboles de madera dura tienen madera más suave que algunos árboles de madera blanda.

1.2. Durabilidad natural de la madera

Durante su crecimiento, el árbol produce cada año un cierto volumen de madera. La parte joven del árbol, compuesta por las capas exteriores más recientemente formadas, constituye la albura, que asegura la función de conducción de líquidos. Mientras el árbol llega a una cierta edad, las capas más ancianas de la albura, por lo tanto, las más internas, pierden la función de conducción y se transforman en madera de duramen que ocupa la parte central del tronco.

La durabilidad, como resistencia al deterioro biológico, está asociada principalmente a la presencia de extractivos tóxicos depositados en la madera durante el proceso de duraminización, estos metabolitos tóxicos se acumulan hasta alcanzar niveles letales lo cual determina la muerte celular y la formación del duramen, esto es por lo que se atribuye a que el duramen es el que le confiere principalmente a la madera su durabilidad natural. Sin embargo, se considera a la albura siempre más susceptible a modificaciones por agentes xilófagos. Esta vulnerabilidad se debe a la presencia de hidratos de carbono (almidón, azúcar), que constituyen sustancias nutritivas susceptibles de favorecer el desarrollo de los insectos y hongos lignolíticos. Por el contrario, el duramen, que no contiene estas sustancias de reserva, es siempre más resistente frente a agresiones biológicas (Zabel y Morrell, 1992). Además, Kollman (1959) sostiene que el duramen se

protege de hongos e insectos lignícolas mediante obstrucción mecánica de los vasos, taponamiento de las punteaduras e impregnación de las paredes celulares, con metabolitos que la hacen resistentes a los ataques de organismos xilófagos. Además, se depositan en las células del duramen sustancias polifenólicas, básicamente derivados del ácido shiquímico, cinámico y cafeico, cuyas combinaciones con compuestos orgánicos determinan una gran variedad de preservadores de la madera, capaces de ejercer efectos tóxicos y/o repelentes contra organismos lignícolas.

La durabilidad natural de la madera es entendida como la resistencia que presentan algunas especies contra el deterioro ambiental que se puede manifestar como pudrición **(Balaban et al., 2003)**.

Los principales agentes degradadores de la madera son **(Remacha; Touza, 2013)**:

Bacterias: Atacan la celulosa de la madera transformándola, en celobiosa, hidrógeno y metano. Las más importantes son: *Bacillus amylobacter* y *Bacillus methanigenes*.

Mohos: Son hongos microscópicos que se alimentan de sustancias de reserva de la madera, y se nota su presencia por pelusa blanquecina.

Insectos xilófagos: Son aquellos insectos que se alimentan de madera, de su celulosa, de las sustancias de reserva de esta, o bien la utilizan como cobijo o para la puesta de sus huevos, causando un gran deterioro, como lo son Isópteras, Lepidópteras, Coleóptera, Himenópteras, Dípteras y Dictiópteras.

Los hongos de pudrición, generan una degradación más importante ya que alteran la pared celular de la madera. La pudrición no es fácil de reconocer en sus etapas iniciales ya que las hifas permanecen ocultas en su interior. Según va desarrollándose la pudrición se va acentuando el cambio de color, rojizas-pardas o a veces claras, y la madera empieza a perder peso y aumentar su contenido de humedad.

1.3. Componentes extraíbles de la madera

Todas las especies de madera y la mayoría de los vegetales contienen cantidades variables de algunas sustancias químicas diferentes a los carbohidratos y a la lignina que constituyen la pared celular **(Arostegui, 1976)**. De acuerdo con el punto de vista con el que se esté trabajando son conocidos como: componentes extraños (al no ser componentes estructurales y encontrarse en muy poca cantidad); sustancias extraíbles o solubles (al ser extraídas mediante solventes y agua o vapor de agua); sustancias volátiles (algunas sustancias de los extraíbles son volátiles).

La base fisiológica y bioquímica de la resistencia de plantas al ataque de patógenos, hongos y bacterias; se encuentra relacionado con la biosíntesis de estos compuestos extraíbles implicados en los procesos infecciosos, algunos con actividad antimicrobiana, antifúngica y antioxidante, y otros como precursores de otros compuestos extraíbles que se forman hasta el momento de ser atacadas por algún microorganismo (**Rowell et al., 2005; Sepúlveda et al., 2003**)

Como característica de los extraíbles al ser externos a la madera pueden ser separados mediante solventes orgánicos y agua (o vapor de agua), además pueden ser específicos de cada género o especie, haciendo posible su uso como esquema taxonómico basado en su composición química (**Goldstein, 1991**).

En la actualidad, se conocen aproximadamente 20,000 estructuras de estos compuestos extraíbles, que por su composición química son clasificados en tres principales grupos que son los terpenoides (o isoprenoides), fenilpropanoides (o compuestos fenólicos) y los alcaloides (este grupo incluye en su estructura nitrógeno). Estos compuestos son los responsables de no permitir el ataque de microorganismos a la fibra de la madera (**Wang et al., 1980**). Por ello la durabilidad natural de la madera se ha relacionado con la presencia de estos compuestos (**Okitani et al., 1999**).

Del conjunto de compuestos extraíbles, los terpenos pueden considerarse como productos de condensación de dos o más moléculas de isopreno (C_5H_8 , 2-metilbutadieno), con lo que resultan dímeros y otros oligómeros con la fórmula elemental $(C_{10}H_{16})_n$, los aceites esenciales que son los responsables del olor característico de las maderas junto con las secreciones de la madera (oleorresina), pertenecen al grupo de los terpenos, así como los esteroides que son sustancias alcohólicas que se caracterizan por poseer una cadena lateral de ocho o más átomos de carbono en C-17, y un hidroxilo en C-3; se presentan generalmente en forma libre, ya sea como ésteres o como glicósidos (**Umezawa, 2001**). Los ésteres más importantes son las grasas (ésteres de glicerol), normalmente, presentes como triglicéridos. Los esteroides de otros alcoholes, que por lo general son alifáticos o de naturaleza terpenoides (como los esteroides) se conocen como ceras, y son los componentes mayoritarios de la resina de parénquima tanto en maderas duras como en maderas blandas (**Kai, 1991**).

Los extractos contienen un gran número de compuestos fenólicos, algunos de ellos residuos y subproductos de la biosíntesis de la lignina, por lo que son compuestos heterogéneos (**Browing, 1963**). Los compuestos fenólicos se dividen en los siguientes grupos:

- Taninos hidrolizables: Son un grupo de sustancias que al hidrolizarse producen principalmente azúcares (por lo regular glucosa) y ácido gálico y eláxico. Los taninos de este tipo no son muy comunes en la madera (**Haslam, 1989; Umezawa, 2001**).
- Lignanós: Se forman por el acoplamiento oxidativo de dos unidades fenilpropano (C_6C_3) que proporcionan una defensa contra patógenos y pueden actuar como antioxidantes, como la conidendrina, matairesinol, pinorresinol y siringaresinol (**Gottlieb y Yoshida, 1989**).
- Estilbenos: Derivados del 1,2-difeniletileno, que poseen un doble enlace conjugado y, por lo tanto, son compuestos extremadamente reactivos, como la pinosilvina. De estos compuestos, el 4-hidroxiestilbeno y el 4-metoxiestilbeno, así como la pinosilvina, son los principales responsables de un pequeño oscurecimiento de la madera, así como de la actividad fungitóxica (**Hart, 1981; Harju et al., 2003**).
- Flavonoides: Son polifenoles con estructuras de 15 carbonos tricíclicos y sus polímeros se denominan “taninos condensados”. Los compuestos representativos de los flavonoides monoméricos son la crisina (5,7-dihydroxiflavona) y la taxifolina (dihydroquercitina). En general el término flavonoide ha sido utilizado para designar un amplio grupo de sustancias entre las cuales se encuentran chalconas, flavonas, antocianidinas, flavanas y materiales relacionados los cuales presentan propiedades de defensa contra microorganismos, repelentes de herbívoros y algunos son productores de pigmentos, (**Rowe y Conner, 1979**).
- Tropolonas. Se caracterizan por un anillo insaturado de siete átomos de carbono, como el α , β y γ -tujaplicina (**Croteau et al., 2000**).

Cabe mencionar que estos compuestos extraíbles también son generados como una forma de protección química, ante y posteriormente al daño ocasionado por heridas y al ataque de insectos y microorganismos patógenos, aunado a la generación de defensas ante condiciones adversas de estrés biótico y abiótico (**Rowell et al., 2005; Sepulveda et al., 2003**).

2. ANTECEDENTES

Se llama madera al conjunto de tejidos del xilema que forman el tronco, las raíces y las ramas de los árboles o arbustos. La madera no es un material homogéneo, sino que está formado por un conjunto de células especializadas en tejidos que llevan a cabo las funciones fundamentales del árbol o arbusto como son: la conducción de la savia, la transformación y almacenamiento de los productos vitales así como sostén del árbol (**García *et al.*, 2003**). Considerándose como un material biológico, renovable, orgánico, poroso, higroscópico, anisotrópico y heterogéneo (**Cruz, 2006**). Las partes que componen al tronco de un árbol son (**Figura 2.1**):

- ❖ Corteza: es una capa de espesor irregular, en las que se encuentran dos capas;
 - Corteza externa, es la capa exterior y está formada por células muertas que protegen el árbol del daño físico y de cambios climáticos.
 - Corteza interna, también llamada Floema y tiene la función de conducir en forma descendente la savia elaborada por las hojas.
- ❖ Cámbium: Es el tejido generatriz de casi la totalidad de los tejidos que están formando el tronco y por lo tanto es el crecimiento del grosor del árbol.
- ❖ Albura o Sámago: es la parte viva del tejido leñoso, la cual es por lo regular más clara que el duramen, y es por la cual se conduce la savia (agua y sales minerales) en forma ascendente hasta las hojas (**García *et al.*, 2003**).
- ❖ Duramen: Aparece contiguo a la albura y su color es normalmente más oscuro, le confiere propiedades características al árbol de durabilidad y resistencia, ya que contiene sustancias solubles como carbohidratos, polisacáridos, alcaloides, flavonoides y taninos que al oxidarse generan el color oscuro (**Capuz, 2005**).
- ❖ Médula: Es la zona que ocupa el centro del tronco de consistencia frágil. Y respecto a la forma puede ser circular, elíptica, cuadrada, triangular o en forma de estrella.

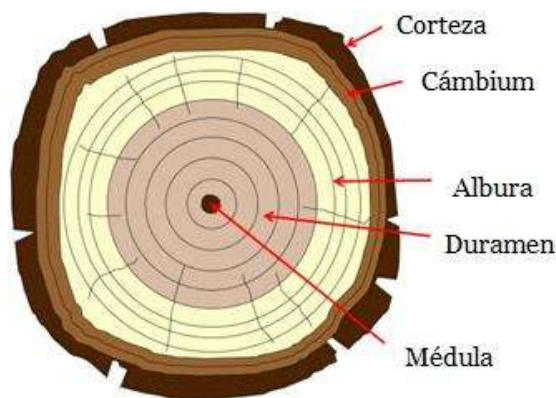


Figura 2.1. Partes del tronco de un árbol.

2.1.- Composición de la madera

La madera al ser de origen vegetal, está formada principalmente por fibras de celulosa y poliosa (hemicelulosa) que conforma el esqueleto, y de lignina que le proporciona la rigidez y dureza. Además de contener en menor proporción sustancias de baja masa molar conocidos como extraíbles y sustancias minerales (**Fengel y Wegener, 1984**).

De manera que la madera está constituida por componentes estructurales y no estructurales, los estructurales son los que componen la pared celular (Celulosa, Hemicelulosa, Lignina) y los no estructurales se denominan sustancias extraíbles o extrañas al no pertenecer a la pared celular y encontrarse en menor proporción (**Bland, 1985**). La proporción es muy variable entre especies, también entre la madera de árboles de la misma especie, en diferentes partes del árbol, en albura y el duramen, así como por parámetros edafoclimáticos (variación por zonas templadas y tropicales) (**Fengel y Wegener, 1984**).

Los arboles mantienen volúmenes variables de albura (la parte fisiológica, activa del tronco que ocupa el área más externa) para asumir las funciones de conducción de agua, almacenamiento de carbohidratos y su capacidad de responder a heridas externas e internas. Por otro lado, la parte central del tronco se convierte gradualmente en duramen, que contiene solamente células muertas sin la capacidad de conducir agua y almacenamiento de sustancias nutritivas. La albura, de color generalmente más claro que la madera de duramen, tiene sus elementos conductores libres de obturaciones por depósitos de extraíbles. A medida que se crean nuevas capas de albura, las próximas al duramen van perdiendo su función conductora y se convierten en duramen, proceso que se caracteriza por modificaciones morfológicas (anatómicas) y químicas, como la formación de sustancias orgánicas como taninos u otras materias colorantes (extraíbles), que al oxidarse le dan su característico color oscuro (**CONAFOR, 2007; Murace y Spavento, 2014**).

En general, las coníferas tienen un mayor contenido de extraíbles que las maderas latifoliadas, la mayoría de los extraíbles están localizados en el duramen y algunos son responsables de características tales como olor, color y durabilidad de la madera (**Rowell et al., 2005**).

Tuset y Durán (1979), señalan que la madera de albura y duramen presenta distinta resistencia a los organismos de deterioro; esto debido, a que en la albura suelen encontrarse sustancias de reserva como azúcares y almidones que lo hacen especialmente preferible para hongos e insectos xilófagos; por el contrario, la madera de duramen contiene otro tipo de sustancias, propias del proceso de duraminización, que tienen en

algunos casos, propiedades inhibidoras para el desarrollo de esos organismos, como aceites esenciales, resinas, taninos, gomas, compuestos fenólicos y sustancias hidrosolubles diversas, de alta toxicidad. A la presencia de estos extraíbles se les atribuye características como la durabilidad, el color, el olor, la permeabilidad y la reducción en contracción e hinchamiento de cada especie maderera (**Ávila y Herrera, 2012**).

El término “durabilidad” de las maderas, hace referencia a la capacidad sin tratamiento del material leñoso para resistir el ataque de los hongos xilófagos, las bacterias, los insectos y perforadores marinos como también el desgaste químico y mecánico (**Zabel y Morrell, 1992; Gonzales, 2012**).

Darrel (1989), señala que la durabilidad de la madera de duramen deriva de la acción de los componentes de los extraíbles como preservante natural. Estos extraíbles, como los que le dan el color más oscuro, son creados en gran cantidad durante la transformación de la madera de albura a duramen. Los extraíbles conocidos como inhibidores de la degradación son compuestos fenólicos, con la efectividad determinada por los tipos y cantidades presentes de estos, su estabilidad química y resistencia a la degradación. La densidad y otras características físicas de la madera no afectan apreciablemente la resistencia a la degradación.

2.2. Biodegradación de la madera por hongos xilófagos

La madera por ser un material de origen orgánico es susceptible a la degradación por procesos biológicos naturales. Entre los numerosos agentes de biodegradación de la madera, los hongos xilófagos son los organismos más importantes y potentes de pudrición de la madera, ya que tienen la capacidad de degradar por procesos biológicos enzimáticos algunos de los componentes principales de la madera (**Santander, 2007**). La degradación fúngica resulta de la despolimerización enzimática de los principales componentes de la pared celular: celulosa, hemicelulosa y lignina, descomposición que provoca la alteración de las propiedades físicas y mecánicas del leño. Dichas alteraciones son de diferente magnitud en función de la actividad enzimática del hongo responsable del deterioro (determinante del tipo de pudrición), de las características químico-anatómicas del leño, como también de la colonización fúngica al atravesar los obstáculos/barreras que ofrecen las maderas, como son de su estructura y composición química (**Zabel y Morrell, 1992; Schwarze et al., 2000**).

El proceso por el cual los hongos infectan a la madera es mediante la producción de hifas, que se originan por la germinación de las esporas, que se hallan en el aire a la espera de condiciones favorables para su desarrollo. Las esporas son trasladadas por el viento, los

animales, el agua, etc. Las cuales al entrar en contacto con la madera susceptible pueden germinar. Las hifas se introducen en la madera a través de los elementos leñosos, vasos y traqueidas, alimentándose de las sustancias de reserva o segregando enzimas que producen la descomposición de la pared celular (**Capuz, 2005**).

La pudrición o degradación puede extenderse también sin la formación de esporas, por el crecimiento directo del micelio desde la madera infectada (o suelo) hasta la madera sana en contacto con ella. Cuando hay suficiente humedad en el aire, el micelio puede desarrollarse en la superficie de la madera y extender su crecimiento a madera sana (**Hunt, 1952**). Una vez que la pudrición ha rebasado el periodo incipiente, el aspecto exterior de la madera se altera de manera cada vez más perceptible. Las paredes de la célula se desintegran y la madera experimenta grandes cambios de color, textura, continuidad y pérdida de resistencia mecánica.

2.3. Tipos de pudrición de la madera

Los tres tipos de pudrición son: blanca, marrón y blanda. Estos tipos de pudrición constituyen formas de ataque enzimático en la madera.

La pudrición blanda se debe a ciertos miembros de los Ascomycetes y Deuteromicetes, los cuales son activos bajo condiciones en las que la pudrición marrón y blanca no lo es (requiere elevados contenidos de humedad). Los hongos causantes de pudrición blanda usan un tipo de ataque similar al utilizado por los causantes de pudrición marrón; se degrada preferentemente la celulosa. Los hongos de pudrición blanda atacan la celulosa de las paredes celulares y forman a menudo cavidades microscópicas en la pared secundaria celular. El nombre hace alusión a la pudrición causada por otros ascomycetes que ablandan la madera pero que no son comunes en los árboles urbanos vivos. (**Schwarze et al. 2000**).

Durante el curso de la pudrición parda o castaña, la celulosa y hemicelulosa son rápidamente despolimerizadas, con lo cual la madera adquiere una consistencia quebradiza, la lignina solo es modificada pero sin llegar a la mineralización completa, siendo esto el responsable de la coloración castaño-rojiza que caracteriza a este tipo de pudrición (**Crawford, 1981; Rayner y Boddy 1988; Green e Highley, 1997**).

Los hongos de pudrición blanca son capaces de descomponer la lignina y simultáneamente degradar todos los componentes de la madera a CO₂ y H₂O. En general se reconocen dos tipos de degradación; la deslignificación selectiva donde los hongos tienen preferencia en degradar la lignina sobre la celulosa y la hemicelulosa, por lo que la

superficie de la madera presenta un aspecto fibroso; y la pudrición simultánea en la cual tanto la lignina como la celulosa y la hemicelulosa se descompone aproximadamente en la misma medida. El tono blanquecino y del cual proviene el nombre de estos hongos es por degradación de la lignina y la acumulación de los carbohidratos (**Crawford, 1981; Gonzales et al., 1986; Arana, 2002**). Un hecho morfológico característico de este tipo de ataque es la formación de canales de erosión dentro de la pared celular (**Sing y Kim 1997; Rutiaga, 2001**). Estos hongos también se denominan ligninolíticos por su capacidad de mineralizar la lignina basados en la producción de radicales libres, principalmente por medio de las enzimas extracelulares lignino peroxidasa (LiP), manganeso peroxidasa (MnP) y la lacasa (**Quintero et al., 2006**).

2.4. *Trametes versicolor*

Este es un hongo de pudrición blanca, el cual desarrolla cuerpos fructíferos o setas (basidiomas) con sombrero de 3 a 6 cm, delgados de borde ondulado, carece de pie, crecen de forma imbricada (sobre puestos unos con otros). La cara superior es aterciopelada, satinada y presenta anillos concéntricos de varios colores que van del pardo al blanco y del marrón al ocre, a veces con iridiscencias dependiendo del grado de humedad presente en el ambiente (**Menéndez, 2006**) (**Figura 2.4.1**).



Figura 2.4.1. Hongo *Trametes versicolor*.

El hongo *Trametes versicolor* es uno de los más importantes degradadores de la madera ya que puede degradar y metabolizar la lignina y los carbohidratos aproximadamente a la misma velocidad (**Cowling, 1961; Liese 1970**). Por estas razones la norma Annual Book of

Estándar (ASTM, 1994) recomienda a este hongo para los ensayos de durabilidad. Este tipo de degradación se debe principalmente a la enzima extracelular oxidativa denominada lacasa, la cual es una glicoproteína extracelular con peso molecular entre 60 y 80 kDa y del 15 al 20% de su peso molecular está dado por carbohidratos (Shah y Nerud, 2002).

La Lacasa (bencendiol: oxígeno oxidoreductasa) es una fenol oxidasa que contiene 4 átomos de cobre (Cu), denominados T1 (cuando da lugar a la reducción de sustrato) y trinuclear clúster de cobre T2/T3 (donde se une al oxígeno y se reduce a agua), catalizando la oxidación de un electrón de una amplia variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos, incluyendo mono-, di-, y los polifenoles, aminofenoles, metoxifenoles, y aminas aromáticas, utilizando el oxígeno molecular como aceptor de electrones, reduciéndolo a agua (Figura 2.4.2). Todas estas reacciones representan un paso importante en la transformación inicial de la lignina. (Collins y Dobson, 1997; Dávila y Vázquez, 2006; Gochev y Krastanov, 2007; Madhavi y Lele 2009; Kunamneni *et al.*, 2007).

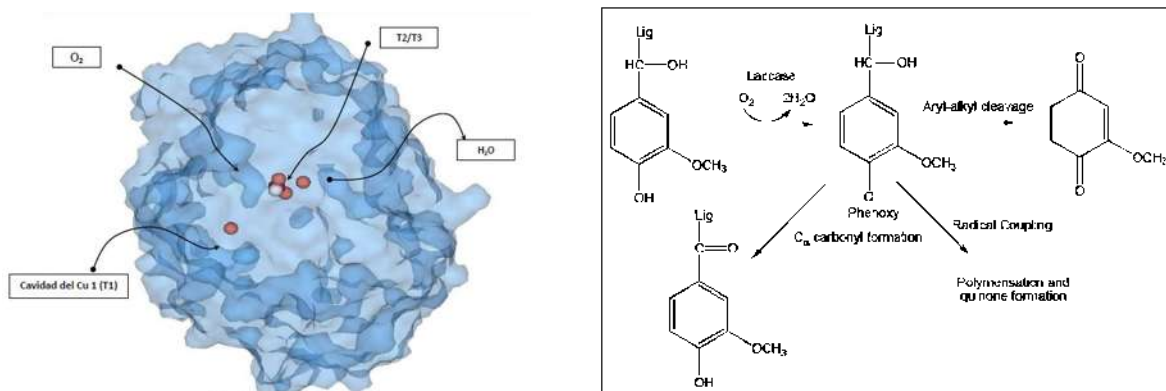


Figura 2.4.2. Enzima lacasa (izquierda, Martinez, 2014) y su ciclo catalítico de oxidación (derecha, Kunamneni *et al.*, 2007).

2.5. Actividad antifúngica

Debido a que frecuentemente la durabilidad de las maderas es asociada con la resistencia a la degradación fúngica, esta puede ser estimada mediante métodos de laboratorio o pruebas aceleradas, denominadas así por su corta duración, como lo es el método denominado difusión en placa, en el cual se cultiva una cepa xilófaga en un medio artificial (agar extracto de malta) dispensado en cajas Petri, al cual se le aplica los extractos o metabolitos secundarios a distintas concentraciones y se basa en la medición del área de crecimiento del hongo en el medio de control en relación con el crecimiento con el medio con extractos (Mori *et al.*, 1995; Rutiaga *et al.*, 1995).

Por definición el concepto de agente antifúngico o antimicótico, engloba cualquier sustancia capaz de producir una alteración tal de las estructuras de una célula fúngica que consiga inhibir su desarrollo, alterando su viabilidad o capacidad de supervivencia, bien directa o indirectamente, lo que facilita el funcionamiento de los sistemas de defensa del huésped (**CEREMIC**).

Kawamura et al. (2010), mencionan que el término compuesto antifúngico se refiere a un compuesto químico producido biosintéticamente o sintéticamente que podría destruir o suprimir el metabolismo de una gran variedad de hongos.

De acuerdo con **Mori et al. (1995)**, la actividad antifúngica de los extractos o metabolitos secundarios se clasifican de la siguiente manera:

- Altamente tóxicos si la actividad antifúngica es de 75-100 %.
- Tóxico si la actividad antifúngica es de 50-75 %.
- Moderadamente tóxico si la actividad antifúngica es de 25-50 %.
- Poco tóxico si la actividad antifúngica es menor de 25 %.
- No tóxico si su actividad es cero.
- Promotor del crecimiento si el resultado es negativo.

Esta metodología ha sido aplicada en trabajos como el de **Rutiaga et al. (1995)**, en el cual se realizaron extracciones con ciclohexano, etanol y agua del duramen de *Dalbergia granadillo* y *Enterolobium cyclocarpum*, los extractos obtenidos en ciclohexano fueron fraccionados por cromatografía en columna. Observaron que tanto los extractos crudos como las diversas fracciones fueron efectivos contra los hongos ensayados, así como los extractos de etanol de la madera de *Enterolobium cyclocarpum* fueron los que más inhibieron el crecimiento micelial, y que esta inhibición variaba de acuerdo con la concentración de los extractos.

Torres et al. (2004), evaluaron la actividad antifúngica de los extractos acuosos de las cortezas de *Mimosa biuncifera* y de *Acacia angustissima* hacia el hongo *Trametes versicolor*, reportaron un efecto promotor de los extractos de *Mimosa biuncifera* en sus evaluaciones y un efecto fungitóxico para los extractos de la *Acacia angustissima*. El efecto promotor se le atribuyó a la gran cantidad de azúcares extraídos por el solvente.

De igual manera **Kawamura et al. (2004)**, evaluaron la actividad antifúngica de los metabolitos secundarios del duramen de *Gmelina arborea* sobre *Trametes versicolor* y *Fomitopsis palustris*. De los cinco compuestos aislados, solamente cuatro mostraron actividad fungitóxico y fueron identificados como (+)-7'-O-etilarboreol, (+)-paulownina, (+)-gmelinol, (+)-epieudesmina y (-)- β -sitosterol, mientras que el β -sitosterol no presentó

efecto inhibitorio a los hongos de pudrición. De los cuatro lignanos aislados, el gmelinol parece ser un componente antifúngico importante, ya que es abundante en el duramen de *G. arborea*. Sin embargo, es probable que el efecto sinérgico de los todos los componentes sea la causa de la durabilidad de la madera al deterioro por hongos de pudrición.

También **Velásquez et al. (2006)**, evaluaron la actividad antifúngica de extractos de especies de maderas de latifoliadas de la Guayana Venezolana (*Tabebuia serratifolia*, *Peltogyne porphyrocardia*, *Hymenaea courbaril* y *Centrolubium paraense* var. *orinocense*). Se empleó agar extracto de malta como medio de cultivo a tres niveles de concentración de extraíble (0.05 %, 0.1 % y 0.2 % v/v). Los extractos acetónicos y etanólicos mostraron tener la capacidad de extraer la mayor cantidad de compuestos biológicamente activos del duramen de las especies evaluadas, al producir elevados niveles de inhibición en el crecimiento de *Gloeophyllum trabeum* (pudrición marrón) y *Trametes versicolor* (pudrición blanca).

En México, debido a la reconocida fama de la madera de *Dalbergia congestiflora* por poseer alta resistencia natural al ataque de hongos xilófagos, **Martínez et al. (2012)**, evaluaron la actividad antifúngica de varios extractos del duramen de esta madera sobre *Trametes versicolor*. Un extracto en hexano (250 mg/L) causó 100 % de inhibición del crecimiento del hongo, de igual manera la sustancia cristalina aislada del mismo extracto (150 mg/L) caracterizado como (+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano o (+)-medicarpina, sustancia perteneciente al grupo de las fitoalexinas. Con lo cual se estableció que esta sustancia junto con otros compuestos presentes en el duramen son los responsables de su durabilidad natural. Esta sustancia también fue reportada por **Deesamer et al. (2009)**, obtenida en el extracto de hexano de *Dalbergia oliveri*. La (+)-medicarpina fue aislada de *Andira inermis* y *Dalbergia stevensonii* por **McMurry y Martin (1972)** y de *Artabotrys odoratissimus* por **Singh et al. (2009)**.

2.6. Purificación de compuestos orgánicos

La cromatografía es uno de los medios más útiles para la separación de mezclas de compuestos, esto debido a que es una técnica de purificación de los componentes en una mezcla y de utilidad para llegar a la identificación de estos. En la cromatografía, la mezcla se separa por la distribución diferencial de los componentes entre una fase estacionaria y una fase móvil. La fase móvil, llamada también activa, es la que transporta las sustancias que se separan y que progresa en relación con la otra, denominada fase estacionaria. La fase móvil puede ser un líquido o un gas y la estacionaria puede ser un sólido o un líquido.

Existen cinco principales mecanismos de separación de cromatografía. Ellos incluyen cromatografía de adsorción, cromatografía de gases, cromatografía de reparto líquido-líquido, la cromatografía de intercambio iónico y cromatografía de exclusión por tamaño.

El método más apto para la separación de compuestos de polaridad baja y media es la cromatografía de adsorción, en la que la separación depende de los equilibrios de adsorción-desorción de los componentes de la mezcla, entre la fase estacionaria sólida y la fase móvil líquida o gaseosa. Para esta técnica se emplean columnas verticales, las cuales se rellenan con un adsorbente, como alúmina o gel de sílice (fase estacionaria), en la parte superior de la columna se coloca la disolución de la mezcla a separar y a continuación se deposita el eluyente (fase móvil) que se va a utilizar en la separación, en este proceso, los componentes de la mezcla son adsorbidos por la fase estacionaria con diferente intensidad, de manera que el proceso de adsorción-desorción hace que unos componentes avancen más rápidamente que otros. Si los componentes de la mezcla avanzan a muy diferente velocidad se podrán obtener fracciones cromatográficas constituidas por un solo componente (**Cseke et al., 2006**).

2.7. Elucidación por métodos espectroscópicos de compuestos orgánicos

La elucidación es un proceso que requiere de buenas herramientas, datos de buena calidad, así como también de tiempo, dependiendo de la complejidad de la estructura (péptidos, proteínas, etc.). El análisis de datos espectroscópicos es una tarea que involucra varios procesos y aunque no todos los análisis se realizan con los mismos fines, procesar, visualizar, almacenar, simular, ajustar parámetros, asignar, predecir, comparar y buscar información relevante forman parte de las funciones necesarias. La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es el método analítico más usado para la elucidación estructural de un compuesto.

El principio en que se basa la resonancia magnética nuclear es que todo átomo tiene asociado algunas propiedades susceptibles de ser medidas, como son el peso atómico, electronegatividad, configuración electrónica, momento magnético intrínseco o espín. Este momento magnético permite discriminar un átomo de otros y al igual que un imán, al acercarse a otro puede interactuar con otros espines y proveer así información sobre su vecindario. De esta manera, cuando varios átomos forman una molécula, cada espín tendrá un entorno ligeramente diferente según la configuración espacial o estructura que adopta la molécula. Este entorno determina la posición, la integral, el ancho de banda, y la multiplicidad de la señal que se observara en el espectro (**Castillo, 2011**).

1. La posición o desplazamiento químico es la frecuencia en la cual se observa una determinada señal con respecto a una referencia, por lo que esta frecuencia se expresa generalmente en partes por millón (ppm). Si se expresa en Hz es necesario especificar la frecuencia de referencia.
2. La integral de una señal hace referencia al área contenida bajo la señal y está relacionada con el número de espines que forman parte de una misma señal.
3. La multiplicidad representa la estructura fina de la señal que resulta de la interacción entre varios espines (acople).
4. El ancho de banda a mitad de altura contiene información acerca de la relajación del espín y por tanto sobre su entorno

Estas cuatro propiedades permiten describir cualquier señal y por tanto cualquier espectro. Además, los espines pueden ser alterados de forma controlada con fotones de energía adecuada, es decir, pulsos electromagnéticos. Según las secuencias de pulsos que se apliquen diferentes tipos de interacciones intramoleculares serán observadas en los espectros. Los experimentos unidimensionales como el RMN-¹H y RMN-¹³C solo miden las interacciones entre un mismo tipo de átomo, mientras que los experimentos multidimensionales permiten capturar las correlaciones entre diferentes tipos de átomos (**Cseke *et al.*, 2006; Castillo, 2011**)

- RMN-¹H: Este tipo de espectro es el más común. Se observan los diferentes tipos de protones que se encuentran en la molécula a sus correspondientes valores de desplazamiento químico. La multiplicidad de señales depende del número de vecinos.
- RMN-¹³C: Este espectro es casi obligatorio para la determinación de una estructura por RMN. Se observan los desplazamientos químicos de los carbonos que se encuentren en la molécula. No se observa multiplicidad pues la secuencia de pulsos cancela el efecto de los protones durante la adquisición de los datos.
- COSY: Este es un experimento bidimensional homonuclear (RMN 2D) en donde se observan las correlaciones entre protones lo que permite establecer que protón se encuentra como vecino a otro (3 a 4 enlaces de distancia) y comparten en común el parámetro de la constante de acoplamiento.
- NOESY: Este experimento bidimensional homonuclear utiliza el efecto NOE (Nuclear Overhauser Effect) mediante el cual se puede determinar la cercana espacial de los protones en una molécula al dispersarse la energía irradiada.

- HETCOR: Este es un experimento bidimensional heteronuclear en donde se observa las correlaciones entre protones y carbono (^1H - ^{13}C) que se encuentran unidos

Otro método utilizado para la elucidación de compuestos orgánicos es la utilización de la espectroscopia de absorción infrarrojo (IR) que se basa en la absorción de radiación electromagnética que se encuentra entre 12800 - 10 cm^{-1} . Este método emplea longitudes de onda que se puede utilizar como un método semiempírico para el análisis estructural, ya que se observa que existe una buena correlación entre la posición de máximos de banda y grupos funcionales orgánicos o características estructurales. Tradicionalmente, en el eje X de los espectros de infrarrojo se emplea el número de onda (ν) y se define como el inverso de la longitud de onda en cm^{-1} $\nu=1/\lambda$. En el eje Y se representa el porcentaje de radiación transmitida (Transmitancia) que se representa como %T (Schrader, 1995).

2.8. Maderas consideradas durables

2.8.1. *Andira inermis* (W. Wright) Kunth ex DC. (Almendra de río)

Familia Fabaceae-Faboideae. Es un árbol que llega a medir hasta 25 m de altura y alcanza un diámetro hasta de 1.20 m (a la altura de 1.30 m del suelo). El tronco es recto con las ramas horizontales o ascendentes y la copa es plana y redondeada (Pennington y Sarukhán, 1998) (Figura 2.8.1.1).



Figura 2.8.1.1. Árbol de *Andira inermis*

Es una especie nativa que se distribuye desde el sur de México hasta Perú, Bolivia y Brasil. En México esta especie crece en la vertiente del Pacífico Sur desde Nayarit hasta Chiapas y en la vertiente del Golfo únicamente en Tabasco (Téllez *et al.*, 2009).

La madera, muy dura y pesada (0,77g/cm³), es muy resistente al ataque de hongos y termitas (Orwa *et al.*, 2009; Weaver, 1989), y presenta una notable diferencia de color entre la albura y el duramen (el duramen de color café amarillento a café rojizo oscuro, y la albura de color amarillo grisáceo a café pálido). Posee brillo mediano, vetado pronunciado, textura media e hilo entrecruzado (Téllez, 2009).

Los usos más comunes de esta madera son para muebles y ebanistería de alta calidad debido a su fibra y a su color atractivo. También se la usa para elaborar artículos torneados, puntas de tacos de billar, mangos de sombrillas y bastones, botes, ruedas para carretones, pilotes, traviesas de ferrocarril, postes de cerca y de red eléctrica, vigas de puentes y otras construcciones pesadas, chapa decorativa y pisos de parquet (Weaver, 1989).

Según SEMARNAT el duramen está clasificado como moderadamente resistente a los hongos de pudrición (clase 3 según ASTM D 2017-5), y moderadamente resistente al ataque de termitas de madera seca y a taladradores marinos. (CONAFORT, 2007).

En estudios previos Kraft *et al.* (2002), aislaron el 2-arilbenzofurano-3-carbaldehído, de las hojas *A. inermis* de un ejemplar de Panamá. Este además de las isoflavonas calcosina y genisteína también aisladas resultaron ser activas contra *Plasmodium falciparum* causante de la malaria. En estudios posteriores se aislaron dos nuevos compuestos: Andiol A y B; los cuales también se les evaluó su efecto antiplasmódico, donde no mostraron notables efectos.

2.8.2. *Eysenhardtia polystachya* (Ortega) Sarg. (Palo dulce).

Familia Fabaceae-Mimosoideae. Los árboles o arbustos suelen ser caducifolios de 3 a 9 m de altura con diámetros de 15 a 35 cm. Sus tallos son ramificados de color café oscuro. La corteza externa es amarilla, de textura ligeramente rugosa, escamosa, cuando se seca se desprende en placas irregulares de color oscuro; la corteza interna es parda rojiza. La madera puesta en el agua desprende una sustancia que tiñe de color amarillo azulado (Figura 2.8.2.1).



Figura 2.8.2.1. Árbol de *Eysenhardtia polystachya*.

Su presencia es común en todo el país, tanto en el bosque templado frío, mezclado con coníferas y encinares, como en el trópico seco y en regiones semidesérticas; principalmente, en los estados de Colima, Chiapas, Chihuahua, Coahuila, Distrito Federal, Durango, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, México, Michoacán, Morelos, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Tamaulipas, Tlaxcala, Veracruz y Zacatecas (**Sargent, 1892**).

Además de tener uso forrajero, se reporta también como material para construcción, porque sus ramas y troncos se emplean en la elaboración de viviendas rurales (**Maldonado, 1991; Granados y Hernández, 1995**), y como medicinal tanto para uso humano como veterinario, en este último caso su uso corresponde para las enfermedades del sistema digestivo e inflamaciones en animales (**Rzedowsky, 1978**).

El duramen se ha clasificado como altamente resistente a los hongos de pudrición (clase 1 según ASTM D 2017-5; clase I según EN 350-2) y también con la reputación de ser altamente resistente a los insectos (termitas y barrenadores) (**Rzedowski, 1978; CONAFOR, 2007**).

Álvarez et al. (1998), aisló de la corteza y del tronco dos citotoxinas isoflavonas que presentaron actividad antimicrobiana e insecticida.

También se ha probado los extractos metanólicos de *Eysenhardtia polystachya* sobre *Enterobacter aerogenes*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermidis* obteniendo una actividad inhibitoria, además de obtener compuestos de tipo flavonoides, sesquiterpenlactonas, oxhidrilos fenólicos (**Mier et al., 2005**).

También se ha observado una actividad biológica como hipoglucemiante, en estudios etnobotánicos realizados para tratamientos en diabetes (**Cetto y Heinrich, 2005**).

Los extractos acuosos son un remedio popular para el tratamiento de la litiasis urinaria y una amplia variedad de trastornos urinarios en muchas áreas (**Pérez, 1998**).

Pérez (2002), reportó el aislamiento de dos isoflavonoides, 7-hidroxi-2',4',5'-trimetoxiisoflavona y 7-hidroxi-4'-etoxiisoflavona, aislados de la madera de palo dulce, los cuales presentaron un efecto inhibitorio en la formación y crecimiento de cristales de oxalato y fosfato de calcio en orina humana, reduciendo el grado de agregación y el tamaño de la partícula precipitada.

2.8.3. *Cordia elaeagnoides* DC. (Cueramo).

Familia Boraginaceae. Árbol de fuste recto, de hasta 20 m de altura y diámetros a altura de pecho de 30 cm, con ramas gruesas y horizontales y de copa dispersa. Se trata de una especie endémica de México de gran importancia ecológica y económica. Su madera es de las más duras y pesadas del género y presenta un color y veteado muy atractivo, por lo que es una de las maderas comerciales más importantes de las más de 200 especies correspondientes a este género (**Figura 2.8.3.1**).



Figura 2.8.3.1. Árbol de *Cordia elaeagnoides*.

Se distribuye en la vertiente del Pacífico desde el sur Nayarit, Jalisco, Guerrero, Oaxaca y Chiapas, incluyendo la cuenca del río Balsas y Quintana Roo. Se asocia principalmente con la selva mediana subcaducifolia y baja caducifolia (**Pennington y Sarukhán, 1968**).

La albura es de un color claro amarillo, de transición abrupta al duramen de un color café con tintes anaranjados, después de un tiempo a la exposición se vuelve café oscuro, con veteado pronunciado en tonalidades más oscuras y casi negras, sin olor ni sabor, de brillo medio y de hilo recto.

Se utiliza principalmente para la elaboración de pisos (parquet tipo mosaico); chapas decorativas rebanadas, muebles finos, ebanistería, artículos artesanales variados, torneados y tallados. Y se ha clasificado el duramen como resistente a moderadamente resistente a los hongos de pudrición (clases 2 y 3 según ASTM D 2017-71) (**Paz, 1993**).

El duramen de *Cordia elaeagnoides* se clasificó de durable a moderadamente durable por **Lomelí (1991)**, quien determinó la durabilidad natural al ataque de los hongos xilófagos *Lentinus lepideus* Fr. y *Aetiporus sulphureus*. Además, se ha probado la inhibición del hongo *Trametes versicolor* con los extractos de *C. elaeagnoides* (**Hernández, 2013**).

2.8.4. *Zaluzania augusta* (Cenicilla, Limpia tuna).

Familia Asteraceae-Compositae. Arbusto de 3 hasta 8 m de alto, aromático al estrujarse; tallos jóvenes densamente pubescentes. Corteza externa es de color pardo grisáceo, ligeramente rugosa, la corteza interna de rojiza amarillenta, las ramas son de color café claro, flores muy pequeñas agrupadas en cabezuelas amarillas con pétalos en las orillas (**Rzedowski y Rzedowski, 2001**) (**Figura 2.8.4.1**).



Figura 2.8.4.1. Árbol de *Zaluzania augusta*.

Es un árbol endémico el cual se distribuye en las regiones entre Durango, Guanajuato, Jalisco y Zacatecas, y crece principalmente sobre suelos arcillosos. Sus usos principales son para elaborar escobas en diversas comunidades; además de ser un gran auxilio para eliminar las espinas de las tunas. Se usa en medicina popular. La infusión con aceite vegetal contrarresta el dolor de estómago, cólicos y es expectorante (**Rzedowski y Rzedowski, 2001; Malda et al., 2004**).

Dentro de los usos medicinales populares la cocción de las hojas y raíces se utilizan como abortivo (**Larre, 2003**). Además de utilizarse en forma oral como odontológico (**Waizel y Martínez, 2007**). Las funciones ecológicas de los principales metabolitos secundarios de género *Zaluzania* aún se desconocen, pero **Juárez-Flores et al. (2010)**, sugieren que los tejidos aéreos contienen compuestos (orgánicos volátiles o semivolátiles) insecticidas.

De los extractos metanólicos se han obtenido las guaianolidonas sesquiterpenlactonas conocidas como zaluzanin A, B, C y D, las cuales muestran propiedades relajantes tripanosomicidas y fungistáticas (**Romo et al. 1966; Romo et al., 1967**). Además del zaluzanin C se reportaron propiedades como un agente antitumoral (**Jolad et al., 1974**). Y zaluzanin D como tripanocida de *Trypanosoma cruzi* que es un agente etiológico de la Enfermedad de Chagas (**Uchiyama et al., 2002; Krishna-Kumari et al., 2003**).

2.8.5. *Lysiloma divaricatum* (Jacq) J.F. Mcbrid. (Tepemezquite)

Familia Leguminosae. Esta especie es arbórea o arbustiva su altura va desde 3 a 18 m y su diámetro puede alcanzar cerca de 1 m. La corteza es de una coloración gris parduzca o casi negra, con prominentes puntos naranja en su superficie. El duramen varía de café a rojizo en árboles jóvenes y vigorosos, pero es más oscuro con un tinte platinado en árboles maduros; está bien definido y no se confunde con la albura, el duramen tiene gran durabilidad (**Martínez y Matuda, 1979**) (**Figura 2.8.5.1**).

Su distribución geográfica es destacada de la Selva Baja Caducifolia en varias entidades de la República Mexicana y, en el estado de Morelos, es una de las especies más abundantes. Usos: sé aprovechamiento como combustible, postes para cercos y construcción; también se utiliza como forraje, para la obtención de curtientes, y elaboración de mangos para utensilios agrícolas (**Martínez y Matuda, 1979; Herrera y Lanuza, 1995; Cervantes, 2002**).



Figura 2.8.5.1. Árbol de *Lysiloma divaricatum*

Rosales *et al.* (2006), probó los extractos metanólicos y acuosos de la corteza de *Lysiloma divaricatum* contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* por el método de dilución en agar, mostrando inhibición a altas concentraciones, además probó la actividad de antirradicales libres del extracto acetónico.

3.- JUSTIFICACIÓN

Se ha comprobado que algunas maderas presentan mayor durabilidad natural, esta durabilidad es la capacidad de resistencia al deterioro biológico, la cual esta atribuida principalmente a sus componentes extraíbles, que le confieren características de resistencia ante agentes degradadores como lo es el hongo *Trametes versicolor*.

Las maderas de *Andira inermis*, *Eysenhardtia polystachya*, *Cordia elaeagnoides*, *Zaluzania augusta* y *Lysiloma divaricatum* son maderas consideradas durables, por lo que resulta de interés el estudio químico de los compuestos presentes en estas maderas durables.

4. OBJETIVOS

➤ **Objetivo General**

Realizar pruebas de inhibición sobre el hongo *Trametes versicolor* con los compuestos obtenidos del duramen de maderas durables y complementar mediante un análisis espectroscópico de estos compuestos, aunado a los obtenidos del duramen de *Andira inermis* y *Eysenhardtia polystachya*.

➤ **Objetivos Particulares**

- Realizar extracciones mediante el proceso Soxhlet con solventes orgánicos (Hexano, diclorometano, THF y acetato de etilo), para obtener los extractos crudos a partir de la harina del duramen de las maderas durables.
- Evaluar el efecto antifúngico de los extractos crudos obtenidos, sobre el hongo *Trametes versicolor*.
- Realizar purificaciones en columnas cromatográficas, con la finalidad de obtener los compuestos presentes en los extractos crudos de las maderas durables que presentaron mayor inhibición del hongo *Trametes versicolor*.
- Analizar y elucidar mediante espectroscopía los compuestos obtenidos de *Andira inermis* y *Eysenhardtia polystachya*, así como los compuestos obtenidos de las purificaciones de los extractos crudos, mediante espectroscopía de infrarrojo y RMN de ^1H , ^{13}C y experimentos de dos dimensiones: COSY, NOESY y HETCOR, así como espectrometría de masas.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

Las maderas de *Andira inermis*, *Eysenhardtia polystachya*, *Zaluzania augusta* y *Lysiloma divaricatum* fueron colectadas en localidades del municipio de Taretán Michoacán, y la madera de *Cordia elaeagnoides* fue proporcionada por el laboratorio de Anatomía de la Madera perteneciente a la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera (**Hernández 2013**). De la muestra de cada madera se tomó solamente el duramen, el cual fue reducido de tamaño con formón y martillo en forma de astillas, para poder llevar a un molino (marca Micron k-20 con capacidad de 20 Kg/h) y obtener harina de duramen, la cual se dejó expuesta al aire libre para la pérdida de humedad.

Posteriormente la harina fue sometida a extracciones en un equipo Soxhlet por 4 horas por cada solvente, empleando los solventes en polaridad creciente: hexano, diclorometano, tetrahidrofurano (THF) y acetato de etilo. Los extractos obtenidos fueron llevados a la evaporación del solvente mediante un rotavapor para obtener los extractos crudos.

Los extractos crudos de *Zaluzania augusta* y *Lysiloma divaricatum* fueron utilizados para determinar la actividad antifúngica sobre el hongo *Trametes versicolor*, mediante pruebas de difusión en placa.

Estas pruebas fueron preparadas en cajas Petri, utilizando como medio de cultivo agar papa-dextrosa, el cual se preparó siguiendo las instrucciones del proveedor, para posteriormente someterse a un proceso de esterilización en una autoclave, al término de este proceso se incorporaron los extractos crudos a una concentración de 250 y 500 mg/L de cada uno. Una vez solidificado el agar este se inoculó con el micelio del hongo *Trametes versicolor* y se incubó por 7 días a $28 \pm 2^\circ\text{C}$. De igual manera se preparó un control el cual consistió en el agar sin tratamiento. Posteriormente transcurrido el tiempo de incubación, se determinó el porcentaje de inhibición que presentaron los extractos con la siguiente fórmula (**Rutiaga, 2001; Martínez, 2012**).

$$\% \text{ de inhibición} = \frac{\text{Crecimiento control} - \text{Crecimiento tratamiento}}{\text{Crecimiento control}} \times 100$$

Los extractos que presentaron mayores por cientos de inhibición fueron seleccionados para posteriormente ser llevados a purificación en columna cromatográfica, con la finalidad de obtener el o los componentes responsables de dicha inhibición.

Las maderas de *Andira inermis*, *Eysenhardtia polystachya* y *Cordia elaeagnoides* cuentan con un estudio previo sobre la inhibición antifúngica del hongo *Trametes versicolor* de uno de sus extractos crudos, por lo que se utilizó solo el extracto de referencia para llevar a purificación en columna cromatográfica (Quevedo, 2012; Hernández, 2013).

Para las cromatografías en columna, se utilizó como fase estacionaria gel de sílice malla 70-230 Mesh ASTM (Whatman) y como fase móvil proporciones de mezclas de solventes (hexano, diclorometano y acetato de etilo). Estos solventes utilizados fueron destilados en el laboratorio.

Los compuestos que se lograron purificar, se utilizaron para realizar nuevamente pruebas de inhibición antifúngica siguiendo la metodología antes descrita. Aquellos compuestos que presentaron actividad antifúngica, se procedió con su elucidación estructural mediante métodos espectroscópicos y revisión bibliográfica.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (RMN- ^1H) así como los espectros de ^{13}C (RMN- ^{13}C) fueron obtenidos en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, en un espectrómetro Varian Mercuri plus a 400 MHz y un espectrómetro Varian Mercuri plus a 200 MHz. En este espectrómetro también se realizaron las determinaciones de los diagramas de correlación heteronuclear $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ (HECTOR) y de correlación homonuclear $^1\text{H}/^1\text{H}$ (COSY) y correlación homonuclear Overhauser (NOESY). Las determinaciones se realizaron en CDCl_3 (Deuterocloroformo), $\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$ (Acetona deuterada) como disolventes y TMS (Tetrametilsilano) como referencia interna.

Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 empleando la técnica ATR.

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato EVEL modelo 1237.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. *Andira inermis*

6.1.1. Obtención de extraíbles de *Andira inermis*

De la harina del duramen de *Andira inermis* solo se obtuvieron los extractos de hexano y acetato de etilo ya que las pruebas de inhibición fueron realizadas anteriormente en nuestro equipo de trabajo (Quevedo, 2012), mostrando el extracto de hexano y acetato de etilo a 250 y 500 mg/L una inhibición del 100 %, los resultados de las extracciones realizadas en este trabajo se muestran a continuación (Tabla 6.1.1.1).

Tabla 6.1.1.1. Obtención de extractos crudos de *Andira inermis* mediante reflujo en Soxhlet por 4 horas de lotes de 16 g de harina de duramen.

Solvente	Peso de extracto (g)	%	%Total de extraíbles
Hexano	0.72	4.5	14.31
Acetato de etilo	1.57	9.81	

Los dos extractos obtenidos presentaron una consistencia de tipo mielosa, de los cuales el extracto de hexano presentó una coloración roja amarillenta y para el extracto de acetato de etilo se observó de una coloración roja negruzca (Figura 6.1.1.1). Ya que los dos crudos presentaron buena actividad en las pruebas de inhibición, se realizaron cromatografías en capa fina (TLC) como material de apoyo para observar la elución y separación de sus componentes. Con lo que a una polaridad 8:2 hexano-acetato de etilo, se observó una mejor elución y separación para el crudo de acetato de etilo, además de observarse manchas con una gran intensidad que sugieren mayor abundancia de los componentes presentes en este crudo, que en el crudo de hexano que presentó estas mismas manchas pero en menor intensidad.



Figura 6.1.1.1. Extractos obtenidos del duramen de *Andira inermis*.

6.1.2. Análisis del extracto obtenido con acetato de etilo de *Andira inermis*

Al obtener mejor cantidad del extracto de acetato de etilo y observarse tentativamente mayor abundancia, de posibles sustancias que puedan ser las responsables de la inhibición efectuada en las pruebas de difusión en placa, se optó por este extracto para someter a purificación en columna cromatográfica, por lo cual se obtuvo su espectro de RMN de ^1H (Figura 6.1.2.1).

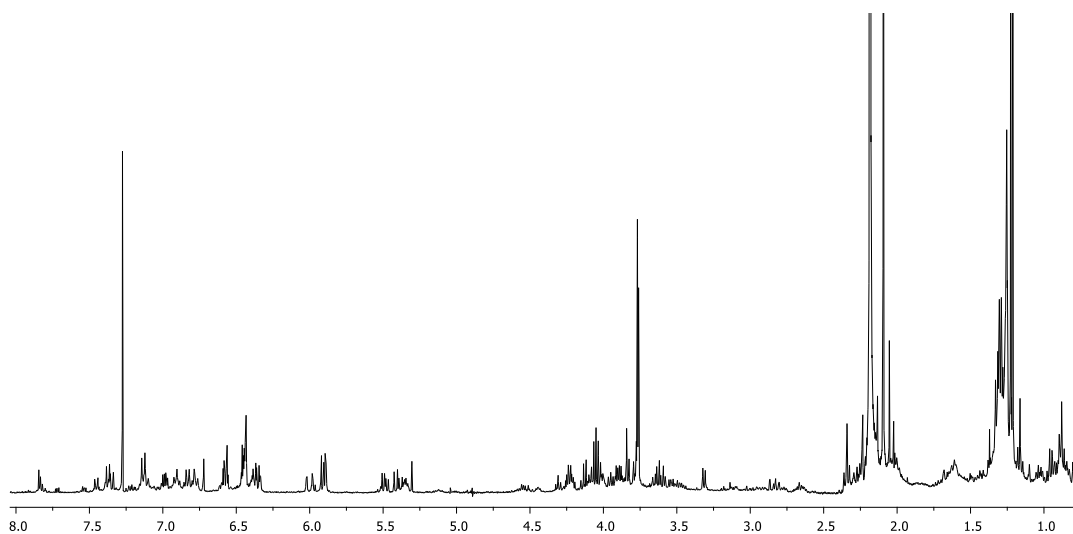


Figura 6.1.2.1. Espectro de RMN de ^1H del crudo de AcOEt de *Andira inermis*.

En el espectro de protón de acetato de etilo (Figura 6.1.2.1), se pueden observar una mezcla compleja de señales, en el cual se pueden apreciar señales para hidrógenos de sistemas aromáticos de 6.5 ppm a 7.5 ppm, al igual que señales para hidrógenos de tipo vinílicos de 4.0 a 6.0 ppm, y señales para hidrógenos de metilos y metilenos a campo alto.

1 g de extracto de acetato de etilo se sometió a purificación en columna cromatográfica, del cual se obtuvieron fracciones gruesas de 150 ml cada una, eluyendo con hexano y mezclas de hexano-acetato de etilo en forma ascendente de polaridad hasta la elución con acetato de etilo (9:1, 8:2...etc.).

De las fracciones gruesas obtenidas, se observó en la fracción 9:1 hexano-acetato de etilo la formación de cristales de una coloración amarillo claro, con un peso de 30 mg (**Figura 6.1.2.2**). De estos cristales se obtuvo su espectro de masas el cual mostró un ion molecular de 270.0 m/z y su punto de fusión fue 117-118°C, aunado a esto se obtuvo su espectro de RMN de ^1H para obtener más información de estos cristales (**Figura 6.1.2.3**).

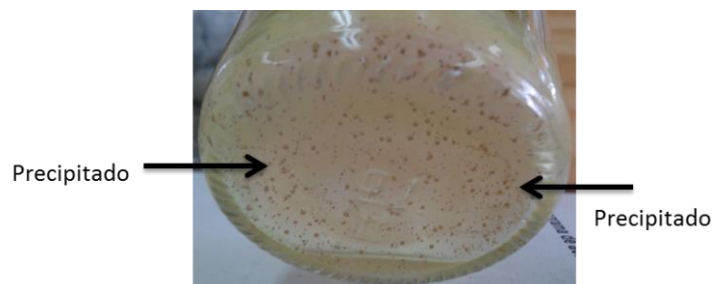


Figura 6.1.2.2. Obtención de cristales en la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Andira inermis*.

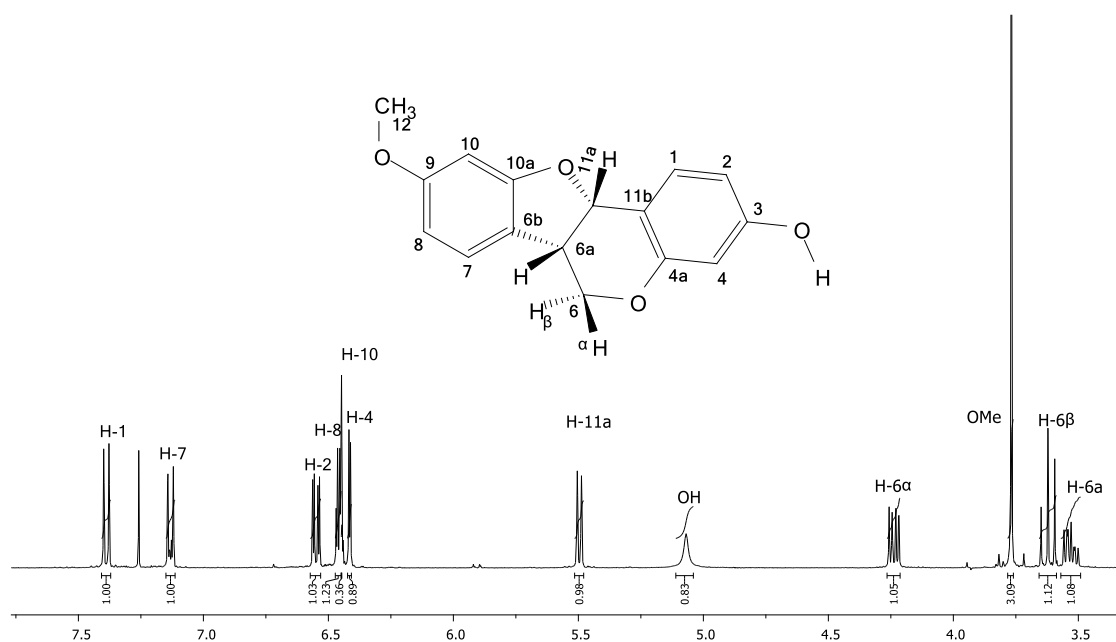


Figura 6.1.2.3. Espectro de RMN de ^1H de los cristales obtenidos en la fracción 9:1 hexano-acetato de etilo de *Andira inermis*.

En el espectro anterior de protón (**Figura 6.1.2.3**), se observó una señal doble de doble de dobles con unas $J = 10.2, 7.5, 4.1$ Hz a 3.52 ppm, la cual se asignó al H-6a que integra para un hidrógeno, al igual que la señal triple con una $J = 10.9$ Hz que integra para un hidrógeno asignada a H-6 β a 3.62 ppm, también se aprecia una señal simple a 3.77 ppm que integra para tres hidrógenos asignada al metilo del grupo OMe, además se puede observar una señal doble de doble a 4.24 ppm con unas $J = 10.9, 5.0$ Hz que integran para

un hidrógeno asignado a H-6 α , aunado a esto se aprecia una señal simple y ancha característica para grupos hidroxilos a 5.07 ppm, también se asignaron las señales dobles para H-11a y H-4 que integran para un hidrógeno cada una, observada a 5.50 ppm con una $J = 6.7$ Hz y a 6.41 ppm con una $J = 2.5$ Hz respectivamente, de igual manera se aprecia una señal simple a 6.45 ppm que integra para un hidrógeno asignada a H-10, otras señales observadas fueron las señales dobles de dobles a 6.46 y 6.55 ppm, que integran para un hidrógeno asignadas a H-8 y H-2 con unas $J = 5.8, 2.1$ Hz y $J = 8.4, 2.5$ Hz respectivamente, y a campo más bajo se observaron las señales asignadas a los H-7 y H-1 siendo cada una, una señal doble que integra para un hidrógeno con $J = 8.7$ Hz y $J = 8.4$ Hz respectivamente.

Para complementar el análisis espectroscópico se obtuvo el espectro de dos dimensiones denominado COSY (**Figura 6.1.2.4**), el cual nos sirve para observar la correlación existente entre hidrógenos vecinos que comparten en común el parámetro de la constante de acoplamiento, como es el caso de los hidrógenos asignados como H-6 α a 3.62 y el H-6 β a 4.24 ppm, de igual manera se observó una correlación de los hidrógenos H-6a a 3.53 ppm y H-11a a 5.50 ppm, así como también se observa la correlación entre las señales de los hidrógenos asignados como H-7 y H-8, como también la correlación de los hidrógenos H-1 y H-2.

Otro espectro bidimensional de gran importancia obtenido de los cristales fue el espectro HETCOR (**Figura 6.1.2.5**), el cual nos permite correlacionar las señales de los hidrógenos con su respectivo carbono, en el cual se puede observar que la señal en 39.4 ppm se asignó al C-6a ya que correlacionó con el H-6a, de igual manera en 55.4 ppm se encuentra la señal correspondiente al C-12 (MeO) que correlaciona con la señal simple asignada al OMe, el carbono C-6 se le asignó la señal a 66.4 ppm ya que se puede observar la correlación existente con los hidrógenos H-6 α y H-6 β , así la señal a 76.6 ppm la asignamos al carbono metínico C-11a al correlacionarse con el H-11a, a continuación se encuentra la señal en 96.8 ppm asignada al C-10 y la señal del C-8 a 103.6 las cuales correlacionan con los hidrógenos asignados como H-10 y H-8, enseguida observamos la señal en 103.6 ppm para el C-4 y la señal asignada al C-2 a 109.7 ppm que correlacionan con los hidrógenos asignados como H-4 y H-2 respectivamente, en 112.5 ppm y 119.0 ppm encontramos la señal de los carbonos cuaternarios asignados como C-11b y C-6b, la señal del carbono tipo aromático en 124.7 ppm se asignó al C-7 por su correlación con la señal doble asignada como H-7, de esta manera, se asignó la señal a 132.1 ppm al carbono C-1 que correlaciona con la señal doble del H-1, y las señales de los carbonos cuaternarios de tipo aromáticos se asignaron a C-10a a 156.5 ppm y al C-4a a 160.5 ppm, y las señales a 156.9 al C-9 base de metoxilo y a 161.3 ppm al C-3 base de alcohol.

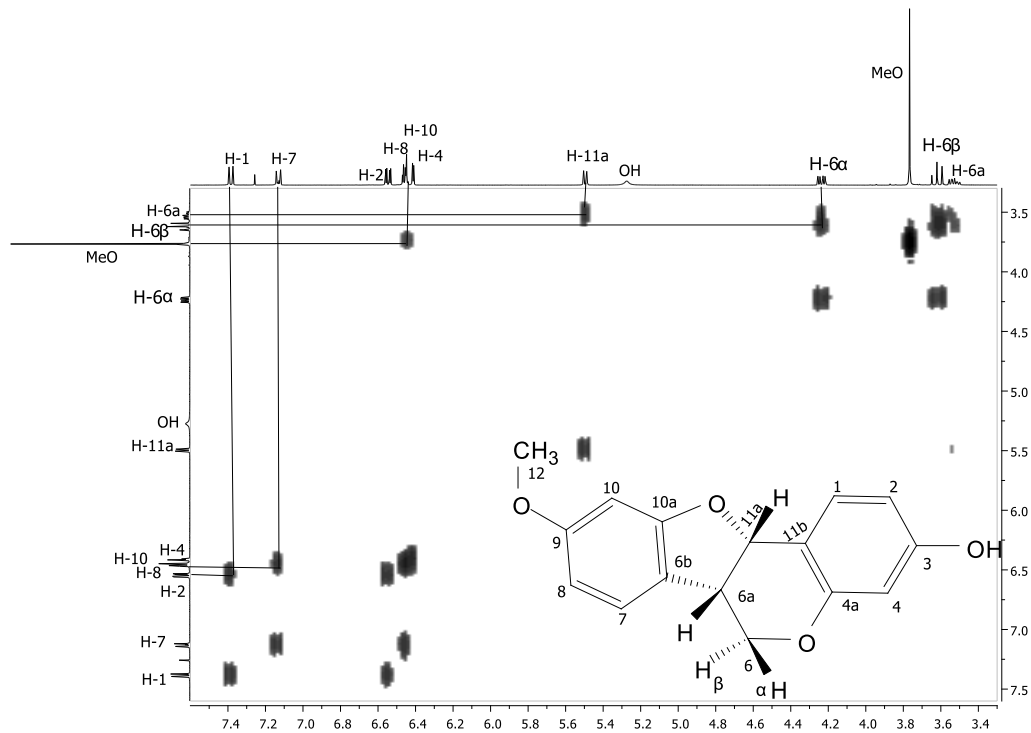


Figura 6.1.2.4. Espectro COSY de los cristales obtenidos en la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Andira inermis*.

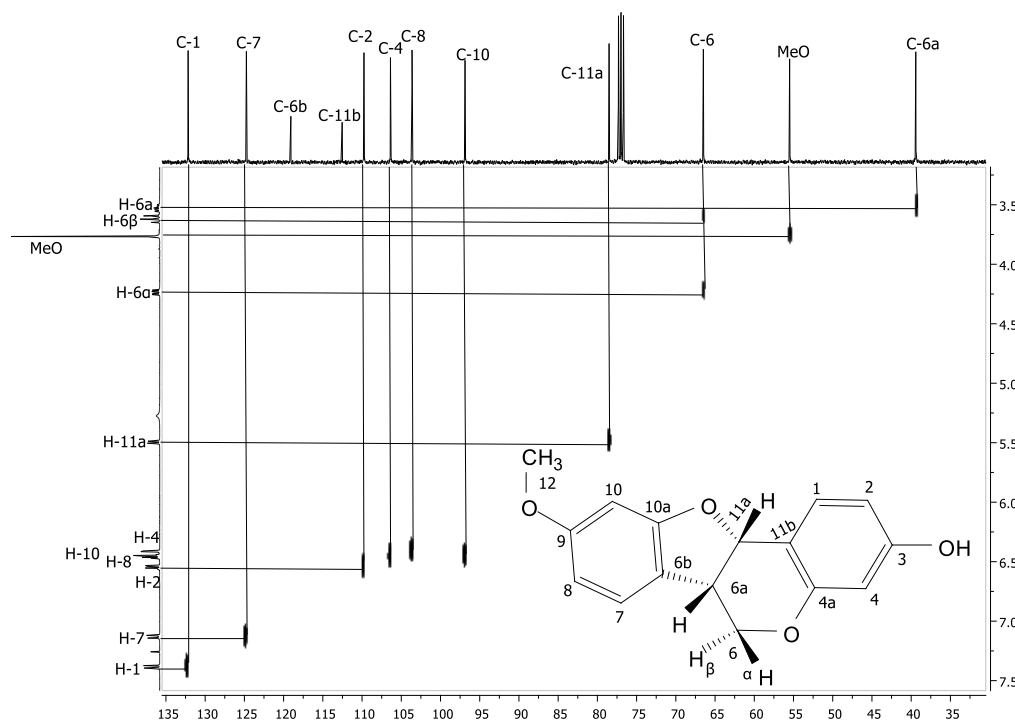


Figura 6.1.2.5. Espectro HETCOR de los cristales obtenidos en la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Andira inermis*.

Continuando con el análisis de los cristales se obtuvo su espectro de dos dimensiones denominado NOESY, en el cual se observan las correlaciones de protones con vecinos lejanos y correlaciones en el espacio (**Figura 6.1.2.6**), en el cual se puede observar la correlación del hidrógeno H-6a con los hidrógenos asignados como H-6 α y H-11a, así como también la correlación de H-6a con el hidrógeno H-7, también se puede apreciar la correlación del hidrógeno H-11a con el hidrógeno asignado como H-1 y de igual manera se aprecia la correlación del hidrógeno asignado como H-10 con los hidrógenos del metilo asignados como OMe.

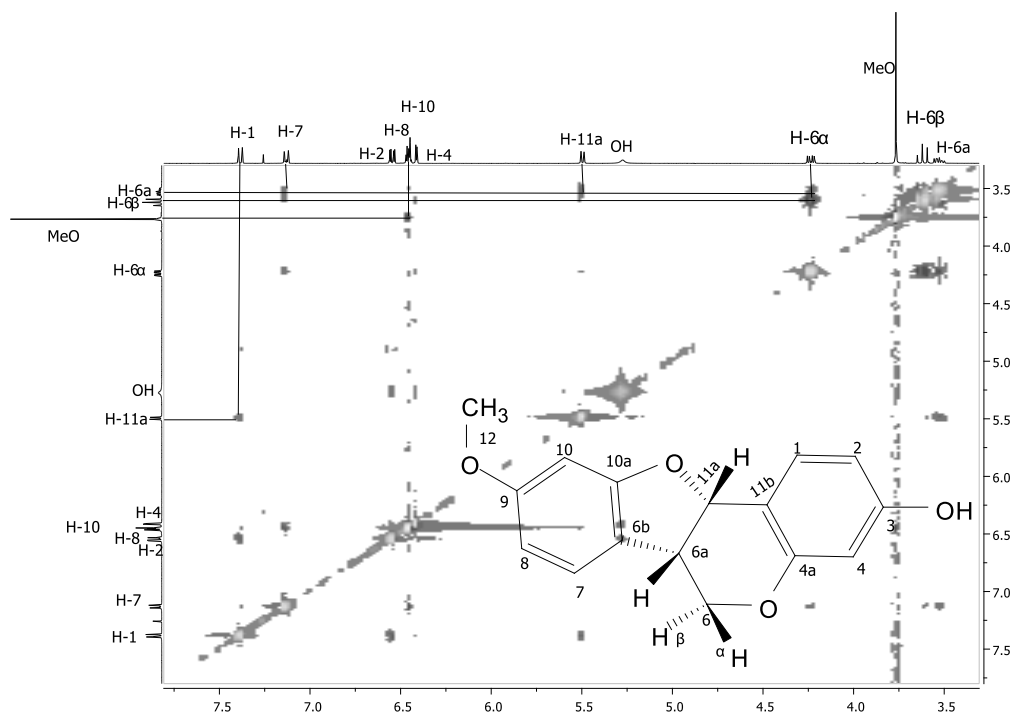


Figura 6.1.2.6. Espectro NOESY de los cristales obtenidos en la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Andira inermis*.

El infrarrojo fue otra técnica implementada para el análisis de los cristales (**Figura 6.1.2.7**), el cual nos proporciona información de los grupos funcionales de los compuestos, como es el caso de la señal intensa observada a 3393 cm^{-1} característica para grupos hidroxilos (OH), y las señales de poca intensidad observadas de 3063 a 3012 cm^{-1} para los enlaces carbono hidrógeno de grupos aromáticos, así como las señales de poca intensidad de 2958 a 2881 cm^{-1} para grupos metilo, y las señales observadas a 1620, 1495 y 1472 cm^{-1} para los enlaces C=C de los grupos aromático.

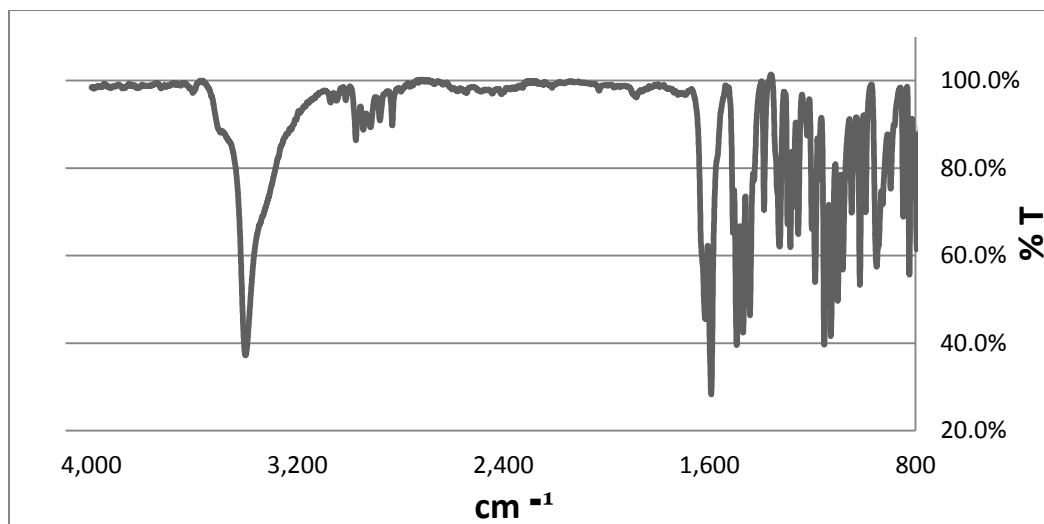


Figura 6.1.2.7. Espectro infrarrojo de los cristales obtenidos en la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Andira inermis*.

Con los datos obtenidos de la espectroscopia de los cristales se realizó una búsqueda en la bibliografía, con lo cual fue posible identificar el compuesto anterior, el cual resulto ser la **medicarpina**, de la cual se ha reportado su obtención de los géneros *Lathyrus*, *Medicago*, *Trifolium*, *Trigonella*, *Andira* y *Dalbergia* (**Harborne y Baxter, 1999; Martínez, 2012**). Con la finalidad de confirmar la identificación del compuesto se realizó una tabla de desplazamientos químicos de las señales de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía (**Tabla 6.1.2.1**).

Cabe mencionar que de los repetidos procesos de purificación de los extractos crudos de acetato de etilo que se llevaron a cabo en este trabajo para obtener **medicarpina**, se logró la obtención de un monocristal con el cual se obtuvo la difracción de rayo-x del compuesto, esta difracción ha sido reportada de cristales obtenidos de *Dalbergia oliveri* por **Deesamer et al. (2009)**. De las coordenadas y datos obtenidos de difracción del monocristal de este trabajo se obtuvo una visualización de la molécula (**Figura 6.1.2.7**), con lo cual no solo sirvió para confirmar que el compuesto obtenido era la medicarpina, sino también para confirmar la asignación y la estequiometría sugerida que se realizó en los diferentes espectros antes descritos.

Tabla 6.1.2.1. Comparativo de desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de la medicarpina experimental y la bibliografía.

Posición H/C	Experimental		Medicarpina	
	δ H	δ C	δ H	δ C
1	7.39 d	132.1	7.37 d	132.1
2	6.55 dd	109.7	6.55 dd	109.7
3		161.0		161.0
4	6.41 d	103.6	6.41 d	103.6
4a		160.5		160.5
6	3.62 t 4.24 dd	66.4	3.62 t 4.24 dd	66.4
6a	3.52 ddd	39.4	3.53 ddd	39.4
6b		119.0		119.1
7	7.13 d	124.7	7.13 d	124.7
8	6.46 dd	106.3	6.46 dd	106.3
9		156.9		157.0
10	6.45 s	96.8	6.45 s	96.8
10a		156.5		156.5
11a	5.50 d	76.6	5.50 d	78.5
11b		112.5		112.5
OMe de C-9	3.77 s	55.4	3.77 s	55.4

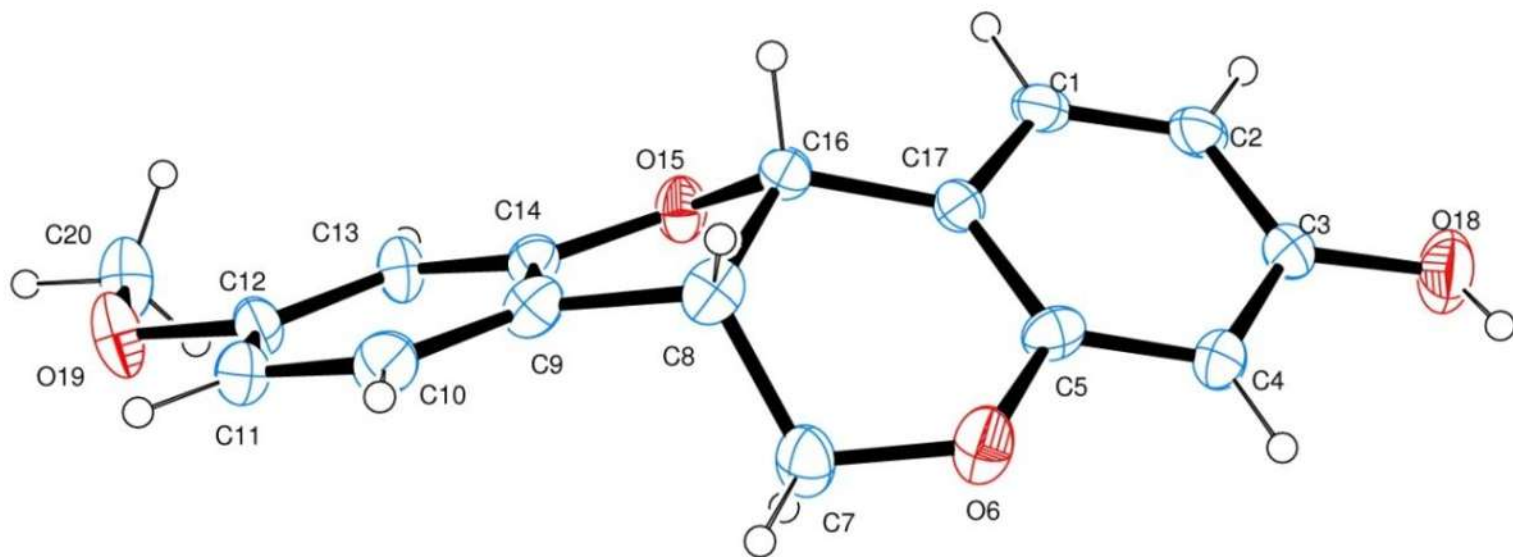


Figura 6.1.3.2. Estructura de la **medicarpina** obtenida por difracción de rayos-x.

6.1.3. Derivados funcionalizados de medicarpina

Con la finalidad de comprobar químicamente la presencia del grupo hidroxilo en la medicarpina (**1**) y la reactividad de este grupo, se realizaron cuatro derivados, los cuales fueron el derivado acetilado de medicarpina (**1a**), el benzoato de medicarpina (**1b**), el *p*-metoxibenzoato de medicarpina (**1c**) y el *p*-nitrobenzoato de medicarpina (**1d**). El derivado **1a** fue preparado sometiendo a reaccionar la medicarpina con anhídrido acético y piridina, y los derivados **1b**, **1c** y **1d** se obtuvieron al someter a reaccionar la medicarpina con el respectivo cloruro de ácido de cada derivado, utilizando para **1b** piridina y para **1c** y **1d** TEA como base, para estos tres derivados se utilizó THF anhidro como disolvente, todos los derivados se sometieron a reaccionar a temperatura ambiente por 24 horas (**Figura 6.1.3.1**). Trascurrido este tiempo se realizaron lavados con acetato de etilo, HCl (10 %), NaHCO₃ (Saturado) y NaCl (Saturado), para posteriormente evaporar el solvente y obtener el crudo de reacción de cada uno de los derivados. Los crudos de reacción fueron sometidos a purificación en columna cromatografía y posteriormente se obtuvo su espectro de RMN de ¹H y ¹³C, con lo cual se realizaron dos tablas de desplazamientos químicos de protón (**Tabla 6.1.3.1**) y carbono **Tabla (6.1.3.2)** de los derivados y la medicarpina respectivamente. Cabe mencionar que todas las reacciones se llevaron a cabo utilizando 30 mg de medicarpina (**1**), con lo cual del derivado **1a** se obtuvieron cristales blancos en forma de aguja con un punto de fusión de 105-106°C, con un rendimiento de 60 % y del cual se obtuvo su espectrometría de masas obteniendo un ion molecular de 312.1 *m/z*. Del derivado **1b** se obtuvieron cristales muy finos de color blanco con un punto de fusión de 138-140°C, obteniendo un rendimiento de 19 % y un ion molecular de 374.1 *m/z*. También del derivado **1c** se obtuvieron cristales muy finos de color blanco con un punto de fusión de 160-162°C, del cual se obtuvo un rendimiento de 40 % y un ion molecular de 404.1 *m/z*. De igual manera para el derivado **1d** se obtuvieron cristales de color amarillo con un punto de fusión de 148-150°C, resultando un 32 % de rendimiento y un ion molecular de 419.0 *m/z*, aunado a esto, de este derivado (**1d**) se logró obtener su difracción de rayos-x de monocristal y con las coordenadas y datos obtenidos se obtuvo una visualización de la estructura (**Figura 6.1.3.2**). Lo anterior se realizó con la finalidad de comprobar la formación de los derivados.

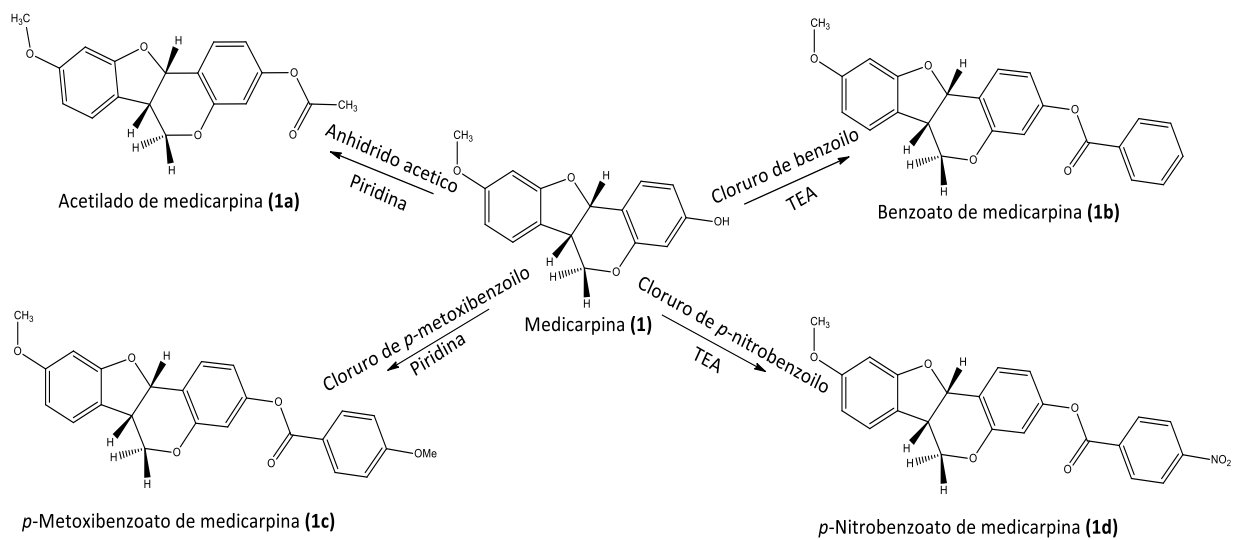


Figura 6.1.3.1. Condiciones de reacción para la obtención de los derivados de medicarpina.

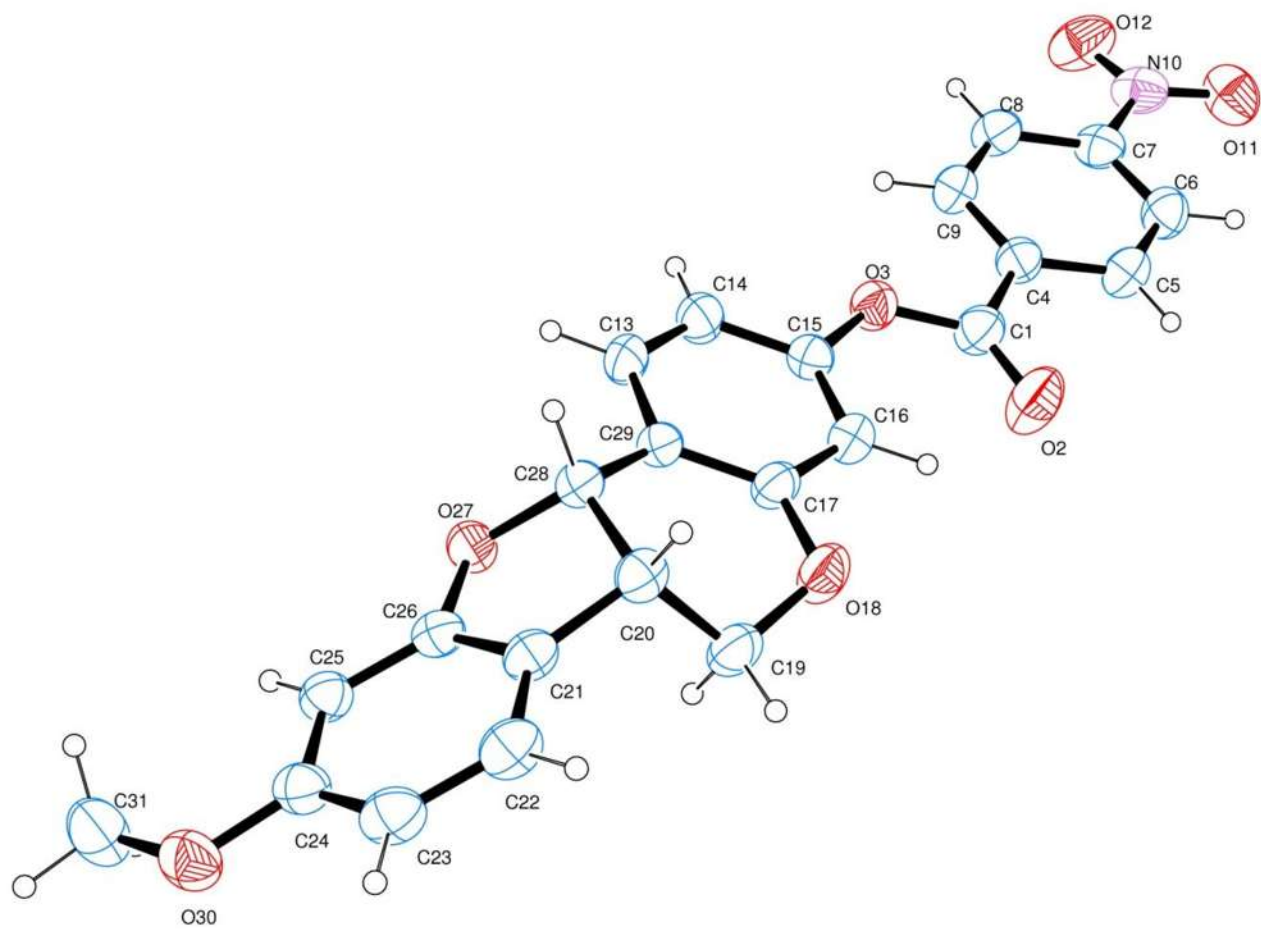


Figura 6.1.3.2. Estructura del derivado **1d** obtenida por difracción de Rayos-X.

Tabla 6.1.3.1. Tabla de desplazamientos de RMN de ¹H de medicarpina y sus derivados.

Medicarpina Experimental	Acetilado de Medicarpina	Benzoato de Medicarpina	p-Metoxibenzoato de Medicarpina	p-Nitrobenzoato de Medicarpina
-----	2.30 (s, 3H, OAc)	-----	-----	-----
3.53 (ddd, J = 11.0, 6.7, 5.0 Hz, 1H, H-6a)	3.56 (ddd, J = 10.2, 7.2, 3.8 Hz, 1H, H-6a)	3.61 (m, 1H, H-6a)	3.61 (m, 1H, H-6a)	3.61 (m, 1H, H-6a)
3.62 (t, J = 11.0 Hz, 1H, H-6β)	3.63 (t, J = 9.2 Hz, 1H, H-6β)	3.65 (t, J = 10.3 Hz, 1H, H-6β)	3.66 (t, J = 10.7 Hz, 1H, H-6β)	3.67 (dt, J = 11.1, 3.2 Hz, 1H, H-6β)
3.77 (s, 3H, OMe)	3.77 (s, 3H, OMe)	3.79 (s, 3H, OMe)	3.78 (s, 3H, OMe)	3.79 (s, 3H, OMe)
-----	-----	-----	3.90 (s, 3H, OMe-BzO)	-----
4.24 (dd, J = 11.0, 5.0, 1H, H-6α)	4.27 (dd, J = 10.7, 4.8 Hz, 1H, H-6α)	4.31 (dd, J = 10.6, 4.6 Hz, 1H, H-6α)	4.30 (dd, J = 10.9, 4.5 Hz, 1H, H-6α)	4.31 (dd, J = 12.6, 5.6 Hz, 1H, H-6α)
5.27 (a, 1H, OH)	-----	-----	-----	-----
5.50 (d, J = 6.7 Hz, 1H, H-11a)	5.52 (d, J = 6.6 Hz, 1H, H-11a)	5.56 (d, J = 6.6 Hz, 1H, H-11a)	5.56 (d, J = 6.6 Hz, 1H, H-11a)	5.55 (dd, J = 9.8, 7.0 Hz, 1H, H-11a)
6.41 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-4)	6.71 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-4)	6.85 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-4)	6.83 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-4)	6.86 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H-4)
6.45 (s, 1H, H-10)	6.45 (s, 1H, H-10)	6.47 (s, 1H, H-10)	6.46 (s, 1H, H-10)	6.48 (s, 1H, H-10)
6.46 (dd, J = 5.8, 2.2 Hz, 1H, H-8)	6.47 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-8)	6.48 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H-8)	6.48 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-8)	6.50 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H-8)
6.55 (dd, J = 8.4, 2.5 Hz, 1H, H-2)	6.80 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H, H-2)	6.94 (dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 1H, H-2)	6.92 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H, H-2)	6.95 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H, H-2)
-----	-----	7.52 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H-3'-BzO)	6.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-3'-BzO)	-----
7.13 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H-7)	7.13 (dd, J = 8.6, 0.7 Hz, 1H, H-7)	7.16 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-7)	7.16 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H-7)	7.16 (d, J = 9.1 Hz, 1H, H-7)
7.37 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-1)	7.54 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H-1)	7.60 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-1)	7.58 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-1)	7.62 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-1)
-----	-----	7.65 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H-4'-BzO)	-----	8.38 (s, 4H, H-1',2',3',4'-BzO)
-----	-----	8.20 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-2'-BzO)	8.15 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-2'-BzO)	

Tabla 6.1.3.2. Tabla de desplazamientos de RMN de ^{13}C de medicarpina y sus derivados.

Medicarpina Experimental	Acetilado de Medicarpina	Benzoato de Medicarpina	<i>p</i> -Metoxibenzoato de Medicarpina	<i>p</i> -NitroBenzoato de Medicarpina
-----	21.0 (Me)	-----	-----	-----
39.4 (C-6a)	39.4 (C-6a)	39.5 (C-6a)	39.5 (C-6a)	39.4 (C-6a)
55.4 (MeO)	55.4 (MeO)	55.4 (OMe)	55.4 (OMe 12, 5')	55.4 (OMe)
66.4 (C-6)	66.5 (C-6)	66.6 (C-6)	66.5 (C-6)	66.6 (C-6)
78.5 (C-11a)	78.0 (C-11a)	78.0 (C-11a)	78.0 (C-11a)	77.8 (C-11a)
96.8 (C-10)	96.8 (C-10)	96.9 (C-10)	96.8 (C-10)	96.9 (C-10)
103.6 (C-4)	110.7 (C-4)	110.8 (C-4)	110.9 (C-4)	110.6 (C-4)
106.3 (C-8)	106.5 (C-8)	106.5 (C-8)	106.4 (C-8)	106.5 (C-8)
109.7 (C-2)	115.2 (C-2)	115.4 (C-2)	115.5 (C-2)	114.9 (C-2)
112.5 (C-11b)	117.7 (C-11b)	117.8 (C-11b)	117.6 (C-11b)	118.4 (C-11b)
119.1 (C-6b)	118.7 (C-6b)	118.7 (C-6b)	118.7 (C-6b)	118.6 (C-6b)
124.7 (C-7)	124.7 (C-7)	124.7 (C-7)	124.7 (C-7)	124.7 (C-7)
132.1 (C-1)	131.7 (C-1)	131.8 (C-1)	131.7 (C-1)	132.0 (C-1)
156.5 (C-10a)	151.5 (C-10a)	151.9 (C-10a)	151.9 (C-10a)	151.3 (C-10a)
157.0 (C-9)	156.1 (C-9)	156.3 (C-9)	156.2 (C-9)	156.3 (C-9)
160.5 (C-4a)	160.5 (C-4a)	160.5 (C-4a)	160.5 (C-4a)	160.4 (C-4a)
161.0 (C-3)	161.1 (C-3)	161.2 (C-3)	161.1 (C-3)	161.1 (C-3)
-----	169.1 (C=O)	164.8 (C=O)	164.5 (C=O)	163.0 (C=O)
-----	-----	129.3 (C-1')	121.5 (C-1')	134.6 (C-1')
-----	-----	130.1 (C-2')	132.3 (C-2')	131.3 (C-2')
-----	-----	128.5 (C-3')	113.7 (C-3')	123.6 (C-3')
-----	-----	133.6 (C-4')	163.9 (C-4')	150.8 (C-4')

6.2. *Eysenhardtia polystachya*

6.2.1. Obtención de extraíbles de *Eysenhardtia polystachya*

De la harina del duramen de *Eysenhardtia polystachya* solo se obtuvo los extractos de hexano y THF (Tabla 6.2.1.1), ya que las pruebas de inhibición fueron realizadas anteriormente en nuestro equipo de trabajo por **Quevedo (2015)**, mostrando un 28 % de inhibición para el crudo de hexano y para el crudo de THF 43 % de inhibición a una concentración de 500 mg/L, en este trabajo se repitieron estas pruebas, obteniendo en hexano una concentración máxima de inhibición de 90 % y en THF se obtuvo un 100 % de la inhibición a una concentración de 250 y 500 mg/L, por lo que se decidió continuar la purificación con el crudo de THF con la finalidad de obtener un compuesto responsable de dicha inhibición

Tabla 6.2.1.1. Obtención de extractos crudos de *Eysenhardtia polystachya* mediante reflujo en Soxhlet por 4 horas de lotes de 16 g de harina de duramen.

Solvente	Peso de extracto (g)	%	%Total de extraíbles
Hexano	0.11	0.71	20.21
THF	3.12	19.5	

El extracto de hexano presentó una consistencia mielosa, con una coloración amarillo rojizo y el extracto de THF también se observó de una consistencia mielosa de una coloración rojiza más oscura (**Figura 6.2.1.1**).



Figura 6.2.1.1. Extractos obtenidos del duramen de *Eysenhardtia polystachya*.

6.2.2. Análisis del extracto obtenido con THF de *Eysenhardtia polystachya*

Debido a que el crudo de THF presento los mejores porcentajes de inhibición se decidió tomar este crudo para someterse a purificación en columna cromatográfica, con la finalidad de obtener un compuesto responsable de dicha inhibición, por lo que se continuó con la obtención de su espectro de RMN de ^1H (**Figura 6.2.2.1**).

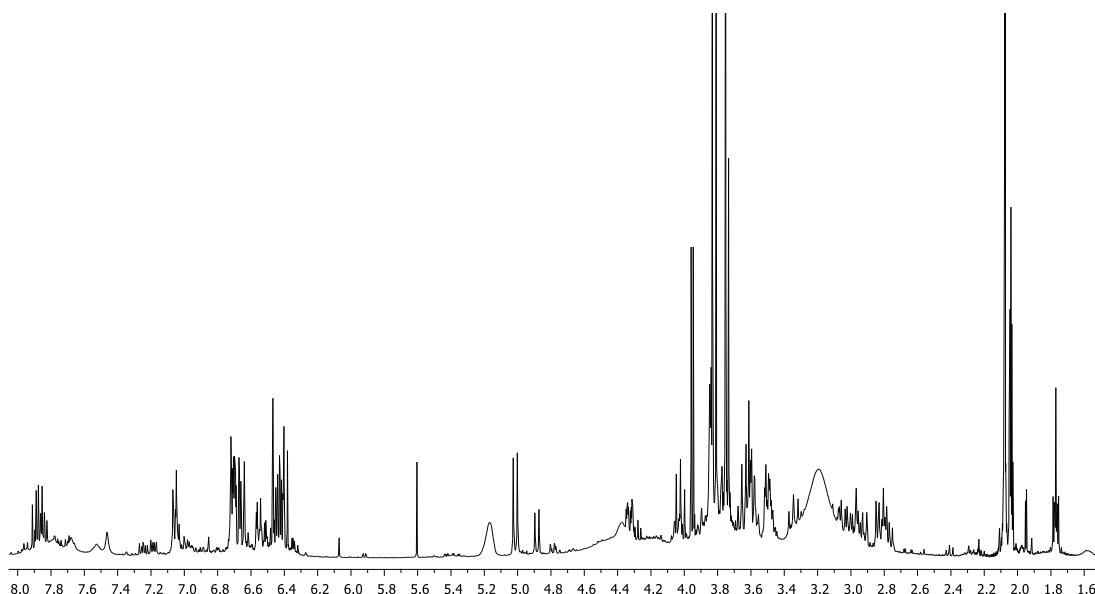


Figura 6.2.2.1. Espectro de RMN de ^1H del crudo de THF de *Eysenhardtia polystachya*.

En el espectro de protón del crudo de THF (**Figura 6.2.2.1**), se pudo observar una mezcla compleja de señales, en el cual se puede apreciar señales para hidrógenos de sistemas aromáticos de 6.3 a 8.0 ppm aproximadamente, además de señales para hidrógenos base de heteroátomos y tipo alílicos de 2.8 a 5.0 ppm y pocos señales para hidrógenos de tipo alifáticos a campo alto.

De someter a purificaciones en columna cromatográfica 1 g del crudo de THF con diferentes mezclas de solventes, se pudo llegar a la purificación de un compuesto con una mezcla 7:3:1 de hexano-diclorometano-acetato de etilo, de una consistencia mielosa y de una coloración rojiza, con un peso de 40 mg, de este compuesto se obtuvo su espectro de masas en el cual se observó un ion molecular de 346.1 m/z , y con la finalidad de obtener mayor información de este compuesto y poder llegar a su identificación se obtuvo su

espectro de RMN de ^1H (**Figura 6.2.2.2**). En este espectro se observa a 3.87, 4.01 y 4.02 ppm señales simples las cuales fueron asignadas para los grupos metoxilos 8, 4' y 3' de los cuales cada señal integra para 3 hidrógenos, también se aprecian las señales asignadas para los hidrógenos H-5 y H-6, siendo la primera una señal doble con una $J = 8.4$ Hz que integra para un hidrógeno a 6.53 ppm, y el segundo una señal doble con una $J = 8.4$ Hz que integra para un hidrógeno a 6.69 ppm, de igual manera se observa una señal simple asignada para el H-6' a 6.36 ppm, que integra para un hidrógeno, además, se puede observar una señal ancha a 5.79 ppm asignada para un grupo hidroxilo, otras señales que se pueden apreciar son las señales doble de dobles, con una $J = 10.3, 2.6$ Hz y $J = 10.7, 6.5$ Hz que integran para un hidrógeno a 4.32 y 4.11 ppm asignadas a los hidrógenos H-2 β y H-2 α respectivamente, una señal más que se puede apreciar, es un multiplete que integra para un hidrógeno en 3.50 ppm correspondiente al H-3, y a campo un poco más bajo se observa una señal a 2.73 ppm con una $J = 16.1, 6.9$ Hz que integra para un hidrógeno asignada a H-4 α y la señal doble de dobles a 3.03 con una $J = 16.1, 5.9$ Hz que también integra para un hidrógeno asignada a H-4 β .

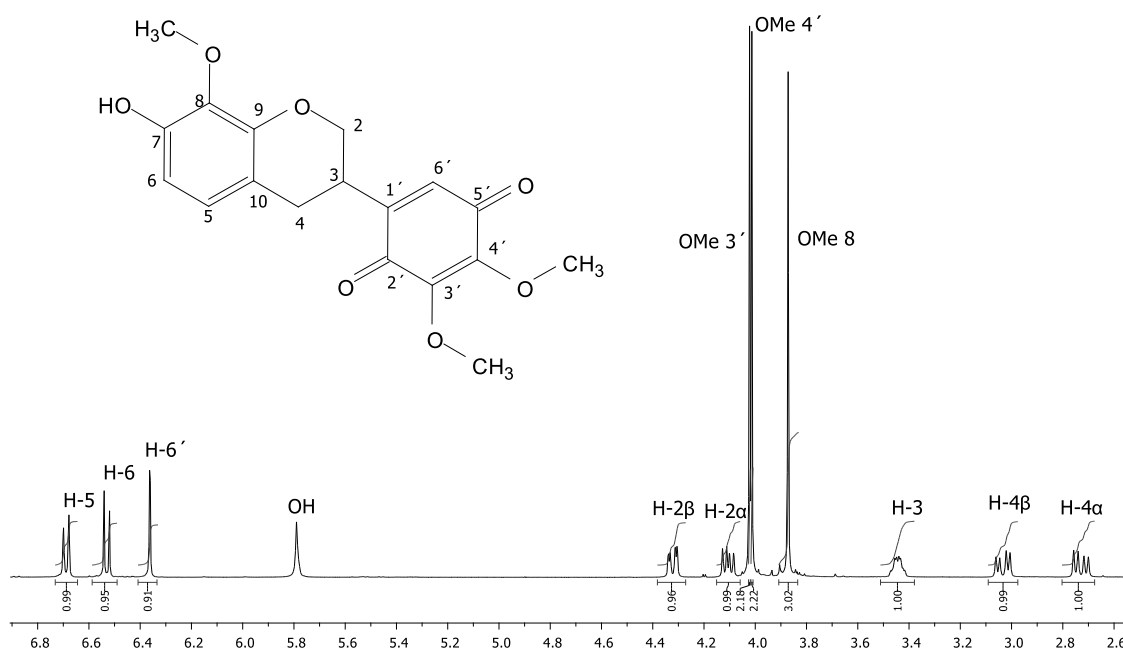


Figura 6.2.2.2. Espectro de RMN de ^1H de la miel obtenida de 7:3:1 hexano-diclorometano-AcOEt de *Eysenhardtia polystachya*.

Continuando con el análisis espectroscópico y para comprobar la correcta asignación de las señales, se obtuvo el espectro de dos dimensiones COSY del compuesto antes purificado (**Figura 6.2.2.3**), en el cual se puede observar la correlación que existe entre los hidrógenos geminales asignados como H-4 α a 2.73 ppm y H-4 β a 3.03 ppm, así como la correlación que se observa entre los hidrógenos geminales asignados como H-2 β y H-2 α a 4.32 y 4.11 ppm respectivamente, y la correlación que se aprecia entre los hidrógenos vecinos asignados como H-5 y H-6 encontrados a 6.53 ppm y 6.69 ppm respectivamente.

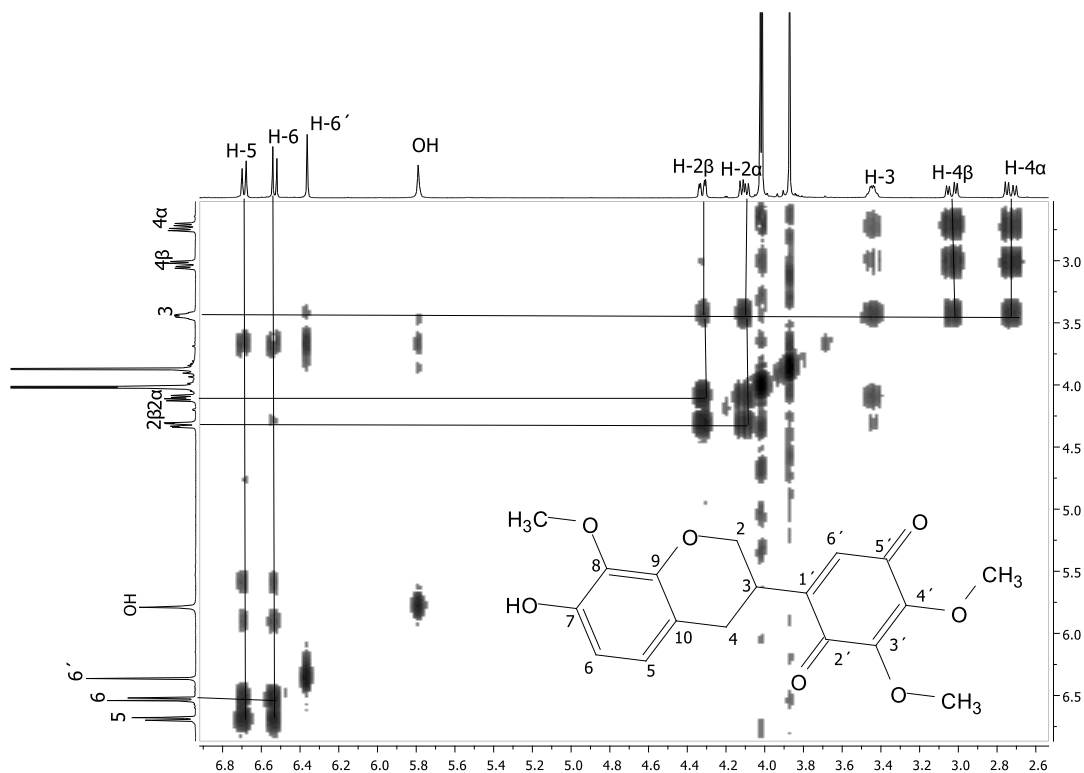


Figura 6.2.2.3. Espectro COSY de la miel obtenida con 7:3:1 hexano-diclorometano-AcOEt de *Eysenhardtia polystachya*.

Con la finalidad de comprobar la correcta asignación y poder realizar la caracterización del compuesto purificado, se obtuvo su espectro de dos dimensiones HETCOR el cual nos permite correlacionar las señales de los hidrógenos con su carbono respectivo (**Figura 6.2.2.4**), como es el caso de las señales dobles de dobles a 2.73 y 3.03 ppm asignadas a los hidrógenos H-4 α y 4 β , que correlacionan con la señal asignada al carbono C-4 a 28.8 ppm, así como las señales dobles de dobles asignadas a los hidrógenos 2 α y 2 β a 4.11 y 4.32 ppm, que correlacionan con el carbono asignado como C-2 a 68.2 ppm, otra correlación que se aprecia es entre la señal múltiple a 3.50 ppm asignada al H-3, con el carbono asignado como C-3 a 30.6 ppm, como también se observan las correlaciones de las señales

simples a 3.87, 4.01 y 4.02 ppm asignadas a los hidrógenos de los metilos de los grupos metoxilos asignados como OMe-3', 4' y 8, otras correlaciones existentes son entre las señales dobles asignadas a los hidrógenos H-6 y H-5 a 6.53 y 6.69 ppm, con los carbonos C-6 y C-5 a 107.8 y 124.1 ppm respectivamente, y la correlación de la señal simple del H-6' a 6.36 ppm con su respectivo carbón asignado como C-6' a 130.9 ppm.

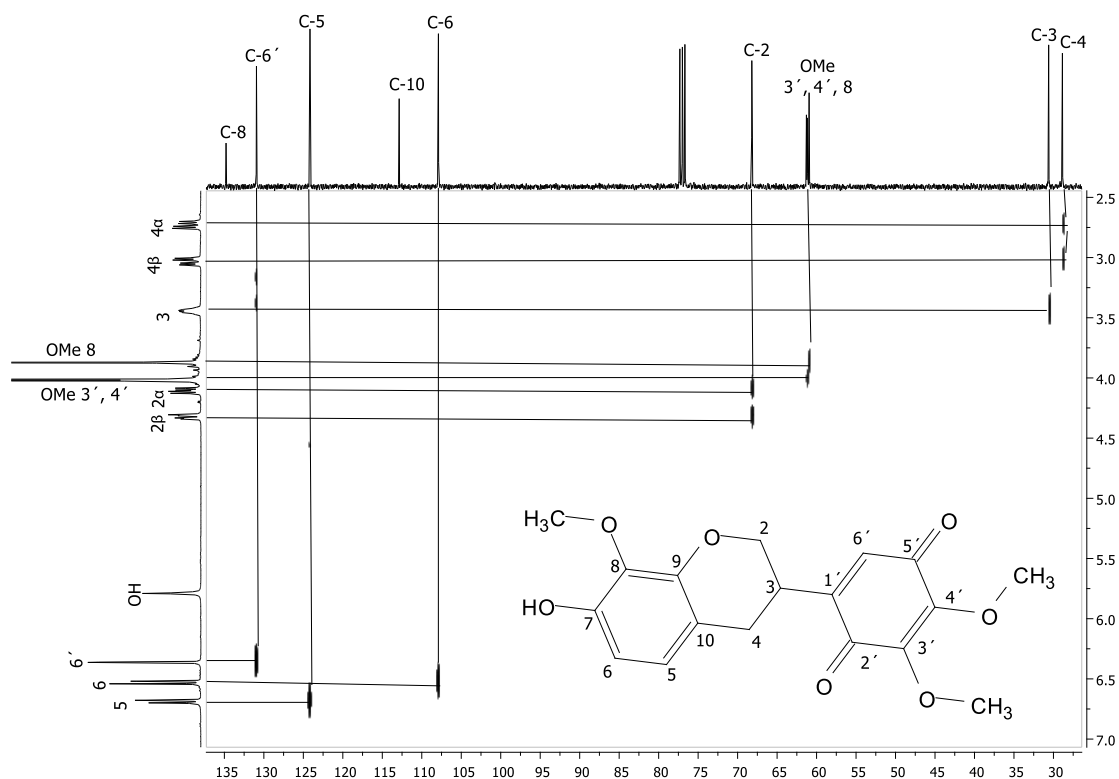


Figura 6.2.2.4. Espectro HETCOR de la miel obtenida con 7:3:1 hexano-diclorometano-AcOEt de *Eysenhardtia polystachya*.

Para observar la interacción entre los protones vecinos lejanos del compuesto purificado se obtuvo el espectro de dos dimensiones denominado NOESY (**Figura 6.2.2.5**), como fue el caso de los hidrógenos asignados como H-4 α y el H-2 α , y a su vez la correlación de los hidrógenos H-4 β y el H-2 β , aunado a esto se aprecia la correlación del hidrógeno asignado como H-3 con los hidrógenos H-4 y H-2 (α y β), y otra interacción que se puede apreciar es la de los hidrógenos H-4 α y H-4 β con el hidrógeno asignado como H-5 perteneciente al anillo aromático.

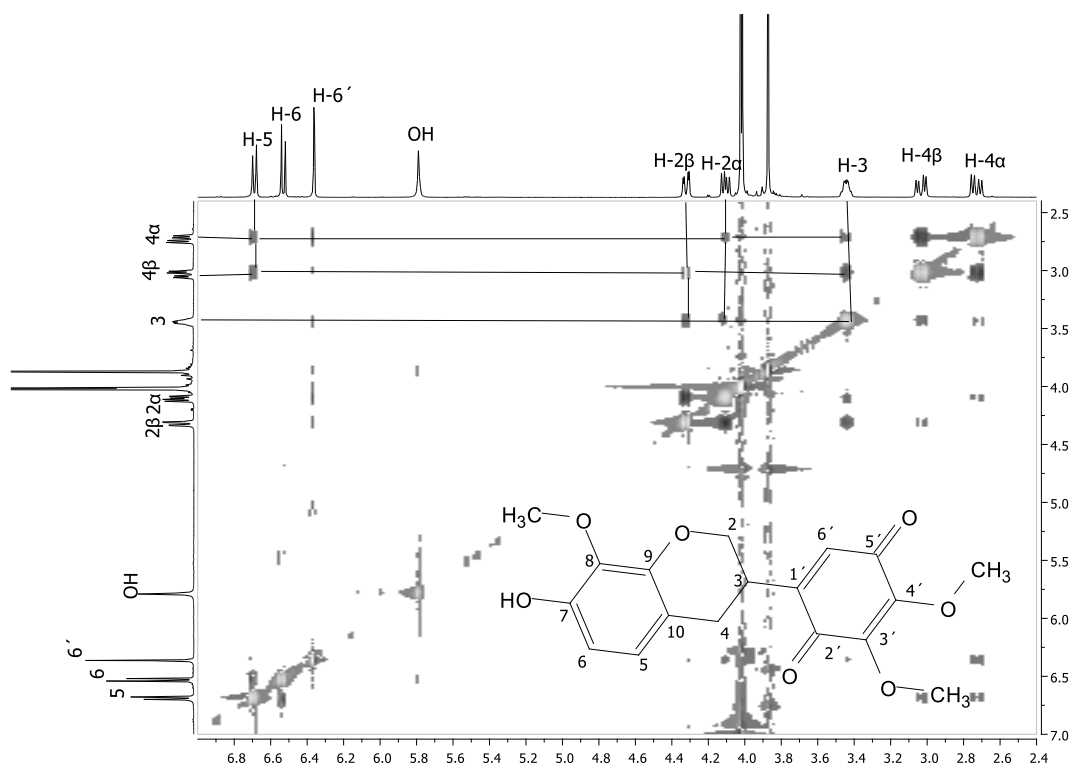


Figura 6.2.2.5. Espectro NOESY de la miel obtenida con 7:3:1 hexano-diclorometano-AcOEt de *Eysenhardtia polystachya*.

El análisis mediante espectroscopia de infrarrojo del compuesto purificador, donde se pudo observar la presencia de señales anchas para grupos hidroxilos en el espectro a 3422 cm^{-1} , señales de intensidad media para grupos metilos de $2941\text{ a }2842\text{ cm}^{-1}$, y señales muy intensas características para los carbonilos de cetonas a 1651 cm^{-1} , así como señales de buena intensidad para los movimientos de tensión de los enlaces C=C de los sistemas aromáticos de $1599\text{ a }1461\text{ cm}^{-1}$ (**Figura 6.2.2.6**).

Con la obtención de los espectros de RMN tanto de ^1H como de ^{13}C , se realizó un comparativo de desplazamientos químicos con un compuesto reportado en la literatura por **Rahman et al. (2011)**, denominado **amorfaquinona**, y aislado por primera vez de *Amorpha fruticosa* por **Shibata y Shimizu (1978)**, observándose la similitud de los desplazamientos en este comparativo, se pudo confirmar que la amorfaquinona es el compuesto aislado de la purificación del crudo de THF de *Eysenhardtia polystachya* (**Tabla 6.2.2.1**).

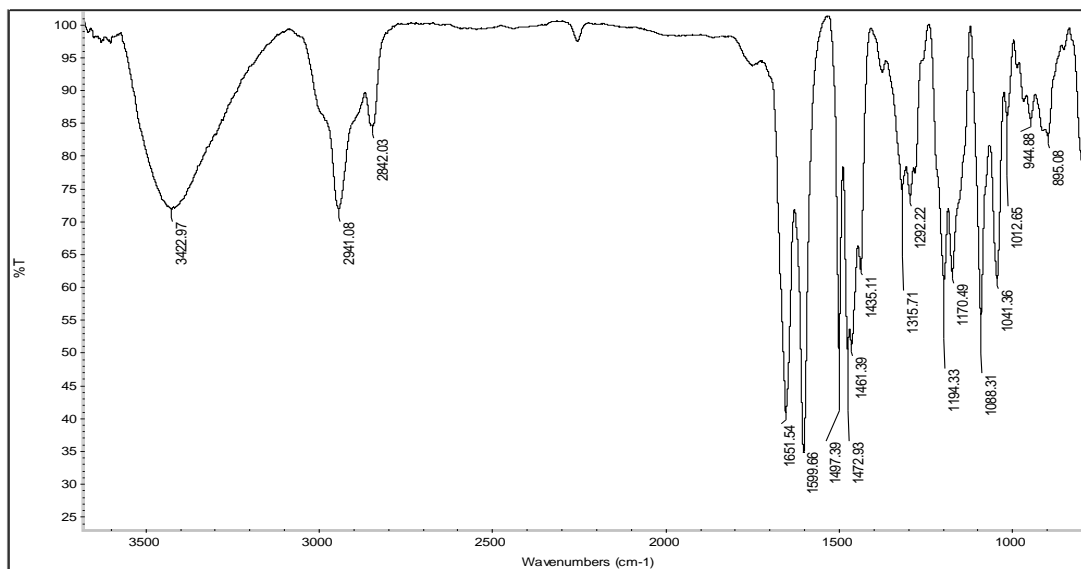


Figura 6.2.2.6. Espectro de infrarrojo de la miel obtenida con 7:3:1 hexano-diclorometano-AcOEt de *Eysenhardtia polystachya*.

Tabla 6.2.2.1. Comparativo de desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de la amorfaquinona experimental y referencia.

Posición H/C	Experimental		Amorfaquinona	
	δ H	δ C	δ H	δ C
2	4.11 dd, 4.32 dd	68.2	4.04 dd; 4.25 dd	68.2
3	3.50m	30.6	3.38 m	30.7
4	3.03 dd, 2.73 dd,	28.8	2.96 dd; 2.65 dd	28.9
5	6.69 d	124.1	6.62 d	124.1
6	6.53 d	107.8	6.42 d	108.3
7	-----	147.8	-----	148.0
8	-----	134.7	-----	135.1
9	-----	146.6	-----	146.9
10	-----	112.8	-----	112.7
1'	-----	146.2	-----	146.4
2'	-----	183.3	-----	183.4
3'	-----	145.0	-----	145.0
4'	-----	144.5	-----	144.5
5'	-----	183.8	-----	184.0
6'	6.36 s	130.9	6.30 s	130.9
OMe de C-8	3.87 s	60.9	3.75 s	60.9
OMe de C-3'	4.02 s	61.2	3.97 s	61.3
OMe de C-4'	4.01 s	61.1	3.94 s	61.2

6.3. *Cordia elaeagnoides*

6.3.1. Obtención de extraíbles de *Cordia elaeagnoides*

De la harina del duramen de *Cordia elaeagnoides* solo se obtuvo los extractos de hexano y THF, ya que las pruebas de inhibición fueron realizadas en un trabajo previo por **Hernández (2013)**, mostrando el extracto de THF una inhibición del 100 % a una concentración de 500 mg/L, y el extracto de hexano solo un 12 % de inhibición a esta concentración. Los resultados de las extracciones en este trabajo se muestran a continuación (**Tabla 6.3.1.1**).

Tabla 6.3.1.1. Obtención de extraíbles de *Cordia elaeagnoides* mediante reflujo en Soxhlet por 4 horas de lotes de 16 g de harina de duramen.

Solvente	Peso de extracto (g)	%	%Total de extraíbles
Hexano	0.29	1.84	18.7
THF	2.7	16.87	

EL extracto de hexano presentó una consistencia mielosa de una coloración amarillo rojizo y el extracto de THF presentó una consistencia mielosa de una coloración negruzca (**Figura 6.3.1.1**).

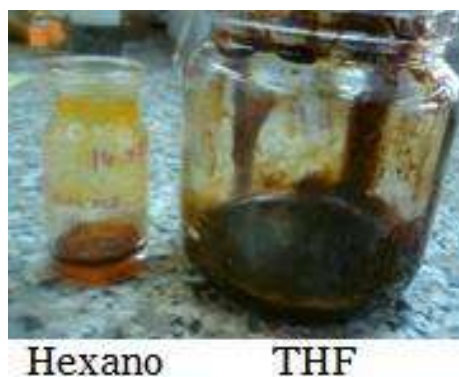


Figura 6.3.1.1. Extractos obtenidos del duramen de *Cordia elaeagnoides*.

6.3.2. Análisis del extracto obtenido con THF de *Cordia elaeagnoides*

Debido a que el crudo de THF presento los mejores porcentajes de inhibición, se decidió tomar este crudo para someterse a purificación en columna cromatográfica, con la finalidad de obtener un compuesto responsable de dicha inhibición, por lo que se continuó con la obtención de su espectro de RMN de ^1H (Figura 6.3.2.1).

En el espectro de protón del crudo de THF se pudo observar una mezcla compleja de señales, como la presencia de hidrógenos aromáticos de 6.0 a 7.0 ppm, hidrógenos base de heteroátomos de 3.5 a 4.0 ppm, así como hidrógenos tipo alifáticos a campo alto, además de observarse a más de 9.0 ppm hidrógenos característicos de aldehídos.

Se continuo con el análisis del extracto crudo de THF, del cual se sometió a purificación en columna cromatografía 1 g de extracto, del cual se obtuvieron 9 fracciones gruesas de 150 ml cada una obtenidas con hexano y mezclas de hexano-acetato de etilo (9:1, 8:2...etc.) en forma ascendente de polaridad hasta la elución con acetato de etilo.

De estas fracciones gruesas solo se analizaron mediante RMN de ^1H cinco de ellas ya que como se explicara a continuación se encontraron una gran semejanza de señales entre algunas de estas fracciones.

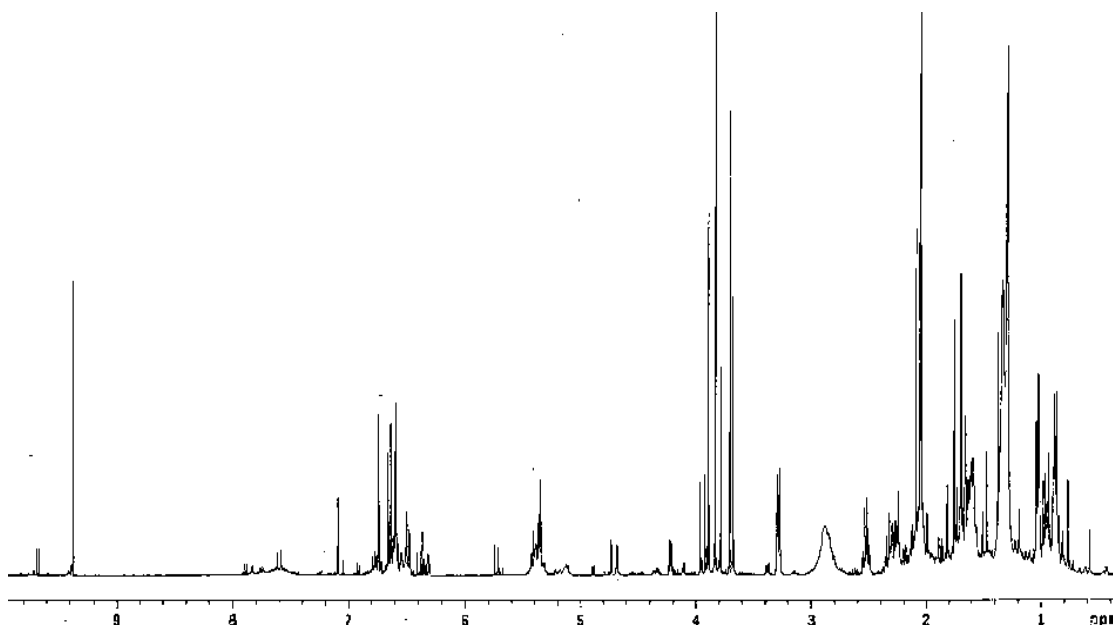


Figura 6.3.2.1. Espectro de RMN de ^1H del extracto crudo de THF de *Cordia elaeagnoides*

Unas de las fracciones gruesas que se analizaron mediante RMN de ^1H fueron las de hexano y 9:1 hexano-acetato de etilo, de las cuales se obtuvo su espectro, en el cual se pueden observar la similitudes de señales en estas dos fracciones, ya que se observan señales a campo bajo de 0.6 a 2.4 ppm características para hidrógenos alifáticos, y de 4.6 a 5.4 ppm señales para hidrógenos de tipo alílicos, por lo que se realizó un comparativo de estos dos espectros (**Figura 6.3.2.2**). Al presentar este tipo de señales estas fracciones fueron descartadas, ya que este conjunto de señales es característico para compuestos de ácidos grasos insaturados, y ya que en este trabajo no son de interés, fueron descartadas estas dos fracciones.

Para el análisis de las fracciones gruesas de hexano-acetato de etilo 8:2, 7:3 y 6:4 se obtuvo su espectro de RMN de ^1H , en los cuales se pudo observar una mezcla compleja de señales y gran similitud entre ellos por lo que se realizó un comparativo de estos espectros (**Figura 6.3.2.3**), con lo cual se pudo apreciar mejor la similitud de señales, como las que van de 6.0 a 7.0 ppm aproximadamente características para hidrógenos tipo aromáticos, así como señales para hidrógenos tipo alílicos que se observan de 3.2 a 4.3 ppm, además de señales para hidrógenos de metilos y metilenos a campo alto de 1.5 a 2.5 ppm, y las señales observadas a más de 9.0 ppm en cada espectro características para hidrógenos de aldehídos.

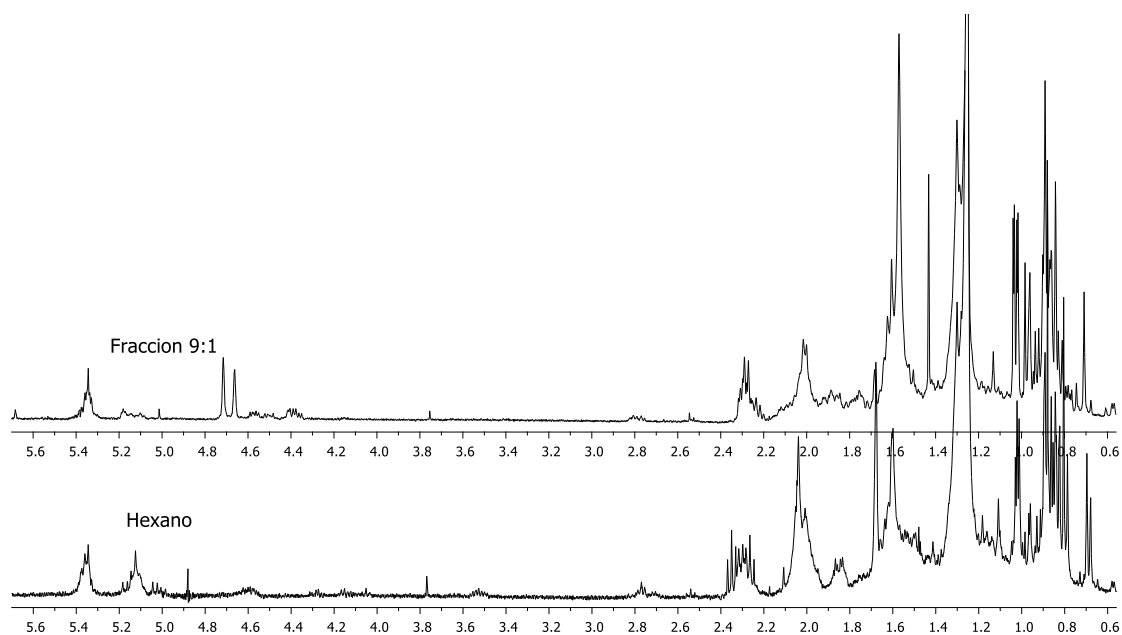


Figura 6.3.2.2. Comparativo de fracciones gruesas hexano y 9:1 del crudo de THF.

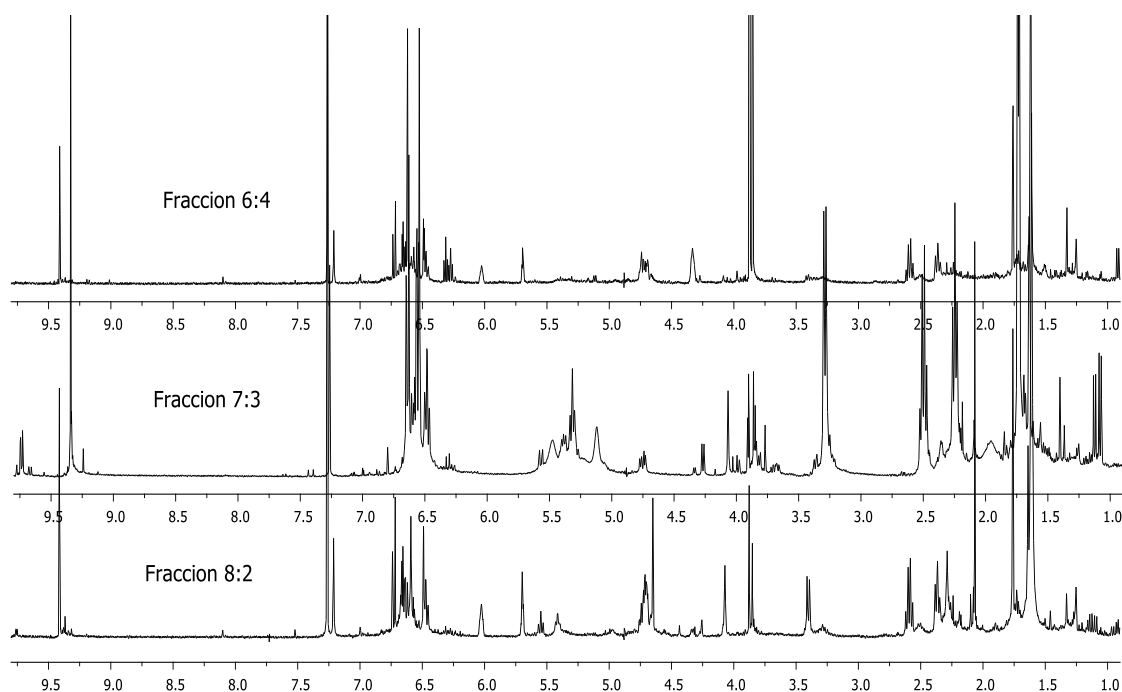


Figura 6.3.2.3. Comparativo de fracciones gruesas 8:2, 7:3 y 6:4 del crudo de THF.

Como se puede observar en el comparativo de los espectros antes mencionados (**Figura 6.3.2.3**), se cree que existe un compuesto mayoritario presente en estas tres fracciones, por lo que se optó por someter nuevamente a purificación en columna cromatográfica las fracciones 8:2 y 7:3 principalmente, con la tentativa de obtener el compuesto mayoritario.

De someterse nuevamente a purificación las fracciones anteriores con mezclas de hexano-acetato de etilo, se llegó a la obtención de un compuesto a una polaridad 9:1, el cual presento una consistencia de tipo mielosa de color café, con un peso de 20 mg, y tendencia a formar algún tipo de cristal pero sin la obtención de ellos, con lo cual se obtuvo su espectro de RMN de ^1H (**Figura 6.3.2.4**). En el cual se asignaron las señales simples observadas a 1.74 y 1.75 ppm respectivamente para los protones de los metilenos H-9' y H-10', así como a 9.36 ppm se asignó la señal simple para el protón de aldehído como H-8', también se aprecian las señales asignadas al sistema aromático, como lo es la señal doble a 6.65 con una $J = 8.4$ Hz que integra para un hidrógeno asignada a H-3, otra señal asignada al sistema aromático es la señal doble de dobles a 6.57 con una $J = 8.4, 3.0$ Hz que integra para el H-4, al igual que se observó la señal del hidrógeno H-6 siendo una doble a 6.54 con una $J = 3.0$ Hz, como también se pueden observar las señales simples asignadas para los hidroxilos situados en las posiciones 2 y 5 del anillo aromático a 4.87 y 5.14 ppm, de igual manera se asignaron las señales de la cadena alifática como son las

señales triples de cuádruples a 6.49 con una $J = 7.3, 1.3$ Hz y a 5.32 ppm con una $J = 8.5, 1.2$ Hz para los hidrógenos H-6' y H-2', así como se observó la señal doble a 3.30 ppm con una $J = 7.2$ Hz asignada para el H-1' que integra para dos hidrógenos y las señales asignadas a los protones H-4' y H-5' siendo la primera una señal triple a 2.26 ppm con una $J = 7.2$ Hz y el segundo una señal cuádruple a 2.51 ppm con una $J = 7.3$ Hz integrando estas dos señales para dos hidrógenos cada una.

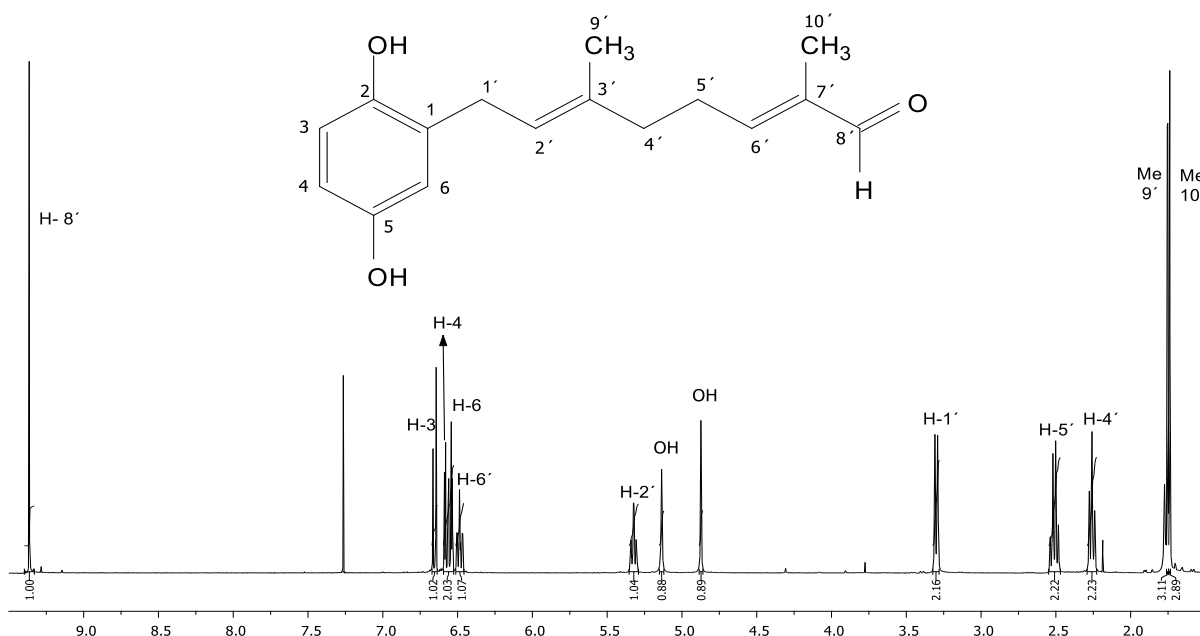


Figura 6.3.2.4. Espectro de RMN de ^1H de la miel obtenida de la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Cordia elaeagnoides*.

El espectro de dos dimensiones denominado COSY que se obtuvo del compuesto purificado nos sirvió para apreciar la correlación existente entre protones vecinos (**Figura 6.3.2.5**), como lo es el caso de la señal doble a 3.30 ppm del H-1' correlacionando con la señal triple de cuádruples a 5.32 ppm asignada al H-2', también se puede observar la correlación entre los protones asignados a H-4' y H-5' siendo la primera una señal triple a 2.26 ppm y la segunda señal siendo una cuádruple a 2.51 ppm, además de la correlación entre los protones H-5' y H-6' siendo este último una señal triple de cuádruples a 6.49 ppm.

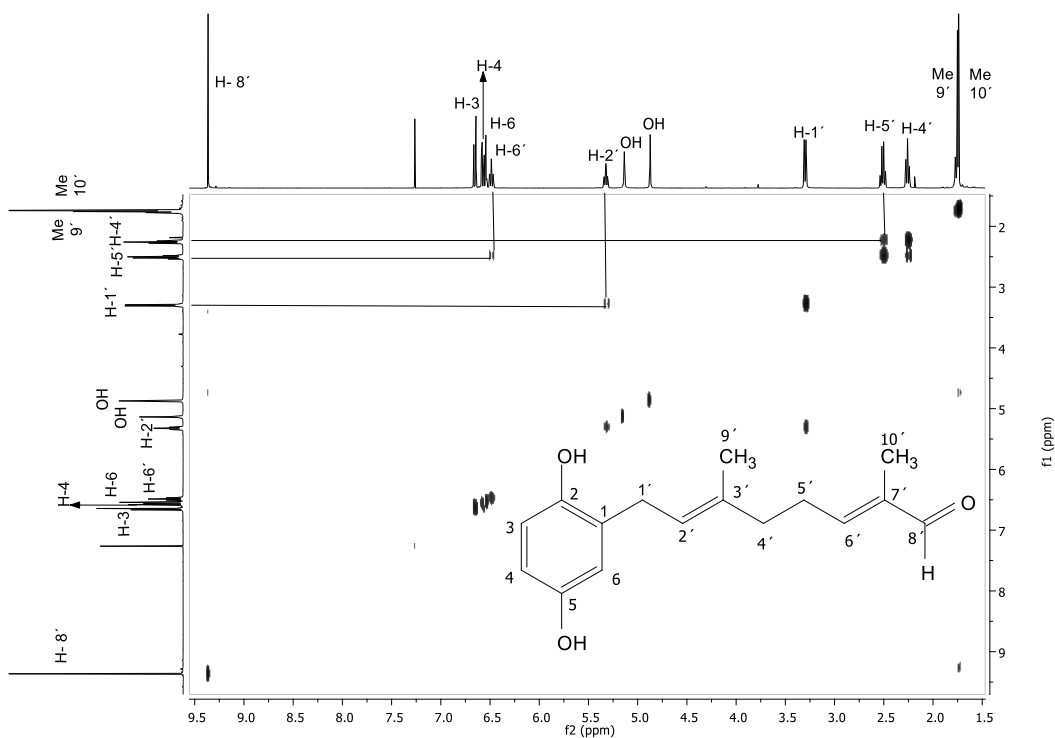


Figura 6.3.2.5. Espectro COSY de la miel obtenida de la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Cordia elaeagnoides*.

Con el experimento de dos dimensiones denominado HETCOR, fue posible asignar las señales de los carbonos a partir de su correlación con el espectro de protón, como es el caso de la señal simple a 9.36 ppm del H-8', que correlaciona con la señal a 196.0 ppm asignada al carbono del carbonilo C-8', de igual manera la señal triple de cuádruples a 6.49 ppm para el protón H-6', que correlaciona con el carbono asignado como C-6' a 154.7 ppm, como también las señales de los protones H-3, H-4 y H-6 del sistema aromático que correlacionan con los carbonos asignados como C-3, C-4 y C-6 a 116.2, 116.3, y 113.7 ppm, así como se pueden observar la correlación de la señal doble del protón H-1' a 3.30 ppm con el carbono asignado C-1' a 28.9 ppm, y de igual manera se observa la correlación del protón H-5' a 2.51 ppm con el C-5' a 27.0 ppm, y el protón asignado como H-4' a 2.26 ppm con el carbono C-4' a 37.9, otra correlación que se pudo observar fue la de las señales simples para los metilos 9' a 1.75 ppm y 10' a 1.74 ppm con los carbonos asignados como C-9' y C-10' a 15.9 ppm y 9.2 ppm (**Figura 6.3.2.6**).

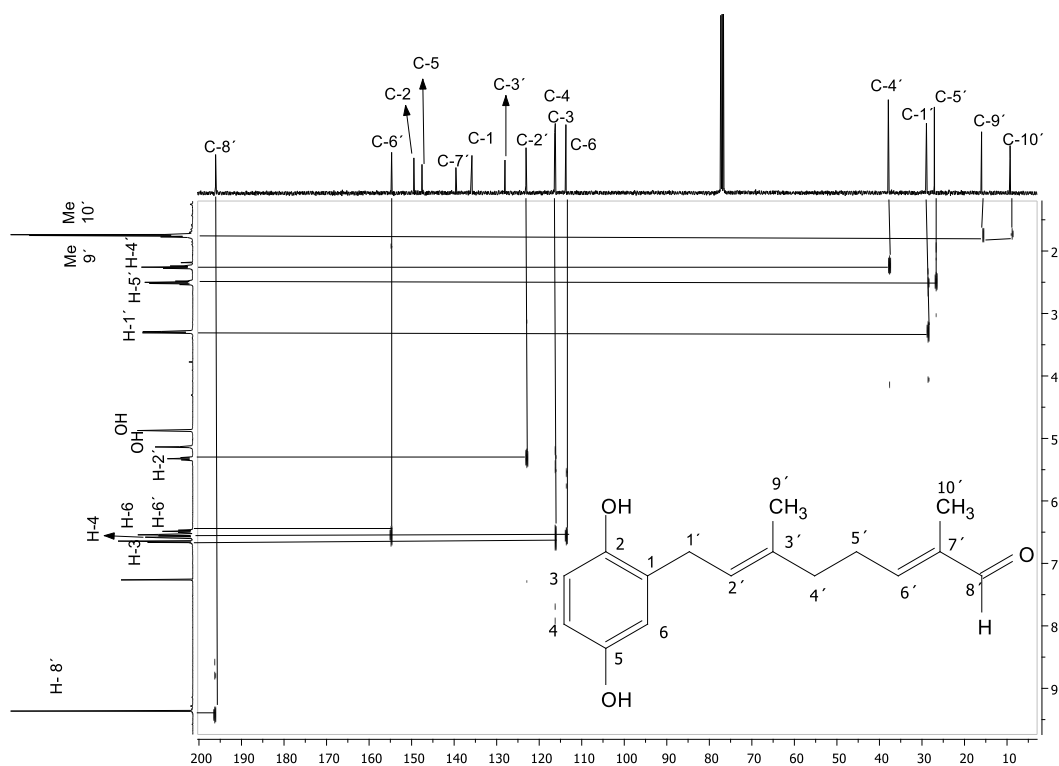


Figura 6.3.2.6. Espectro HETCOR de la miel obtenida de la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Cordia elaeagnoides*.

Otro de los experimentos obtenidos para este análisis fue el espectro de dos dimensiones denominado NOESY, en el cual pudimos observar la interacción de protones vecinos lejanos y sus correlaciones en el espacio debido a su cercanía entre ellos (**Figura 6.3.2.7**). De este modo se puede observar la correlación entre los protones asignados como H-2' con los H-4' y H-5' de la cadena alifática, y estos dos últimos a su vez correlacionan con el protón asignado como H-6' de la cadena alifática, de igual manera el protón H-8' correlaciona con el protón H-6', así también se observa la correlación de los hidrógenos asignados como H-1' con el protón del anillo aromático asignado como H-6.

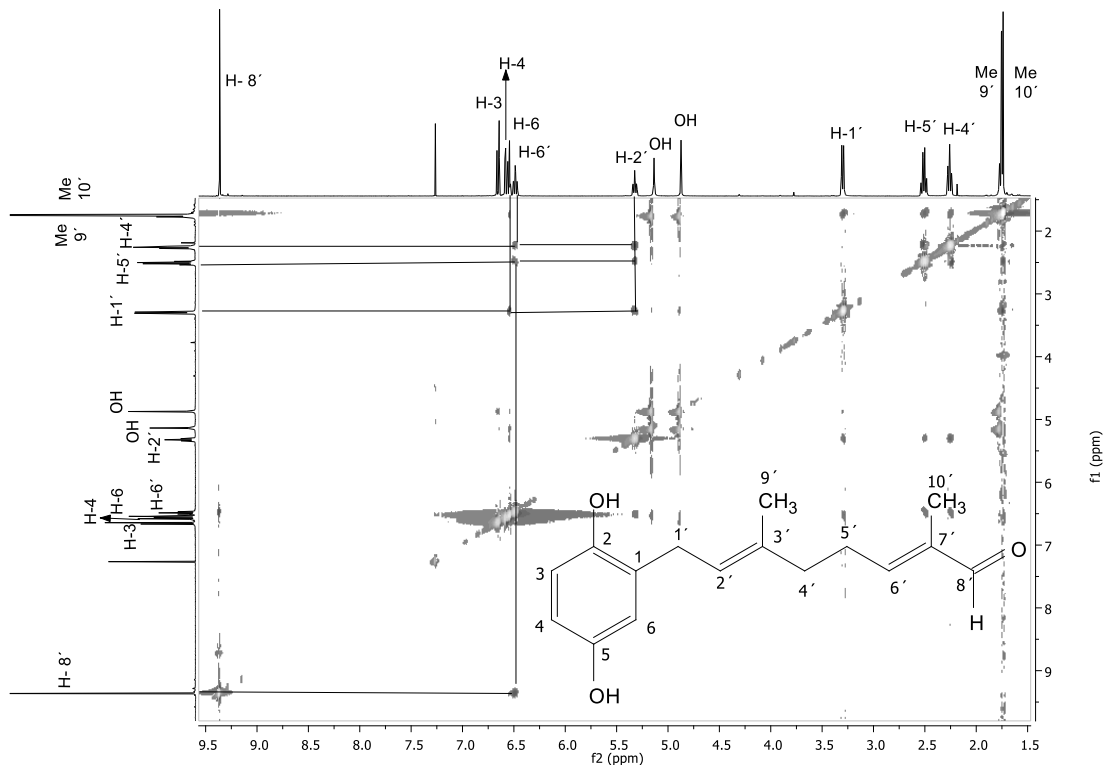


Figura 6.3.2.7. Espectro NOESY de la miel obtenida de la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Cordia elaeagnoides*.

El espectro infrarrojo nos fue de gran utilidad, ya que nos proporcionó información de los grupos presentes en la miel que se purificó, en el cual se pueden observar una señal ancha e intensa a 3352 cm^{-1} característica para grupos hidroxilos, además de 2859 a 2973 cm^{-1} se observan señales de poca intensidad características para metilos, también se puede observar a 1664 cm^{-1} una señal intensa característica de carbonilo para aldehídos, y de 1637 a 1286 cm^{-1} señales de intensidad media para metilos y metilenos (**Figura 6.3.2.8**).

La espectrometría de masas es otra técnica de gran importancia para determinar estructuras, ya que con ella podemos conocer el peso molecular de los compuestos, por lo que se obtuvo el espectro de masas de la miel obtenida de la fracción 9:1 (**Figura 6.3.2.9**). En este espectro se puede observar la obtención de un ion molecular de 259.38 m/z .

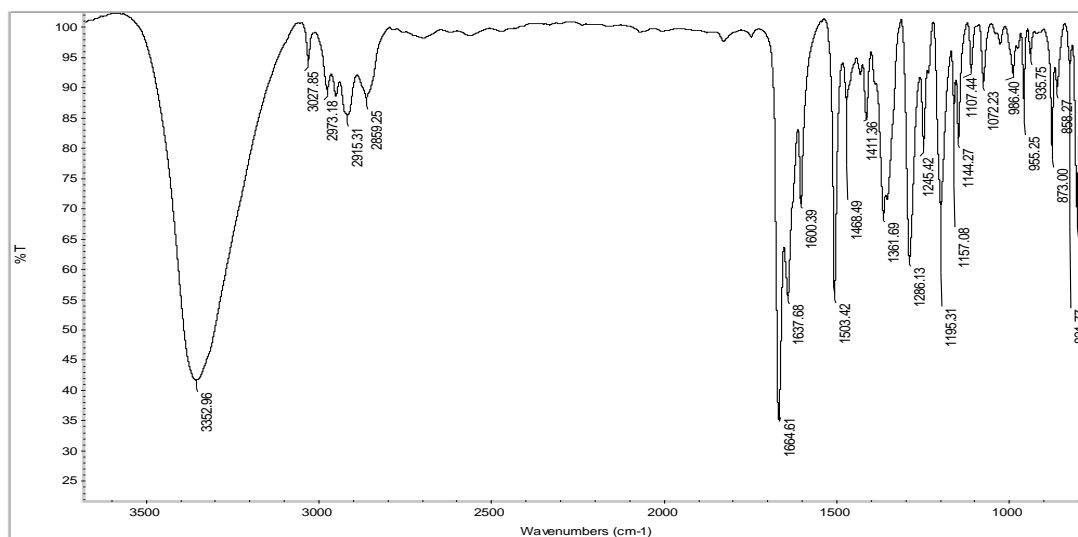


Figura 6.3.2.8. Espectro de infrarrojo de la miel obtenida de la fracción 9:1 hexano-AcOEt de *Cordia elaeagnoides*.

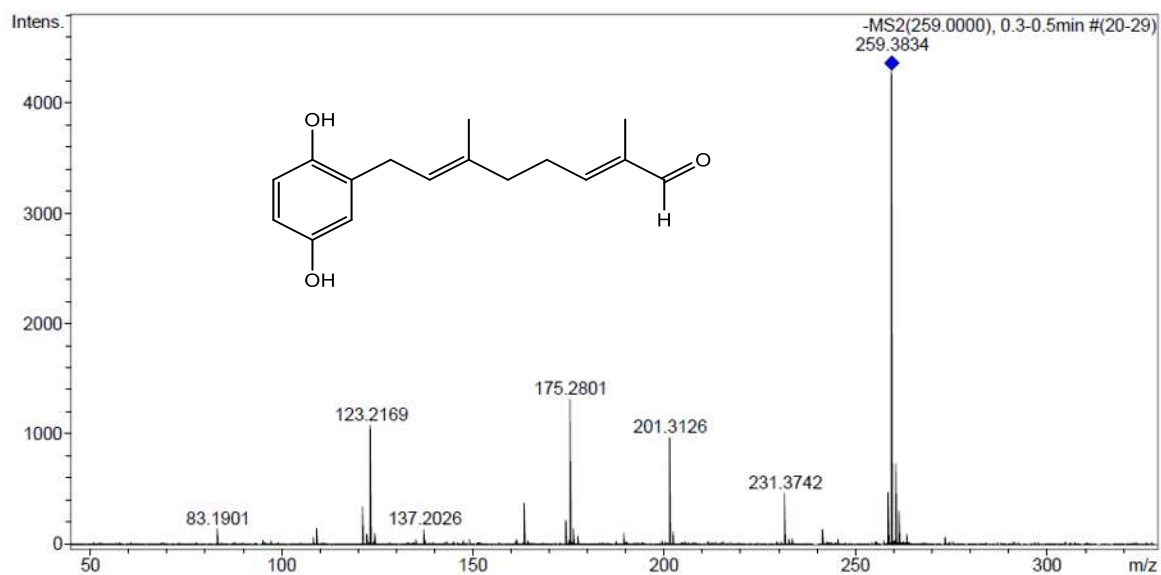


Figura 6.3.2.9. Espectro de masas de la miel obtenida con una polaridad 9:1 hexano-AcOEt de *Cordia elaeagnoides*.

Con la finalidad de identificar y caracterizar el compuesto purificado anteriormente, y con la obtención de su espectro de RMN de ^{13}C , se construyó una tabla de desplazamientos químicos, con la cual se realizó un comparativo con dos compuestos encontrados en la literatura denominados **aliodorin** y **elaeagin** reportados por **Manners y Jurd (1977)** y **Manners (1983)** (Tabla 6.3.2.1). Con este comparativo de desplazamientos se pudo observar mayor similitud entre el compuesto experimental y el aliodorin, aunado a la similitud en cuanto al peso molecular calculado para la estructura del aliodorin (Figura 6.3.2.10) y el espectro de masas obtenido del compuesto experimental, por lo que podemos confirmar que el aliodorin es el compuesto aislado de *Cordia elaeagnoides*.

Tabla 6.3.2.1. Comparativo de desplazamientos de RMN de ^{13}C del compuesto experimental, con aliodorin y elaeagin en ppm.

Experimental	Aliodorin	Elaeagin
9.2	9.1 (C-10')	9.1 (C-10')
15.9	15.9 (C-9')	24.2 (C-5')
27.0	27.5 (C-5')	26.2 (C-9')
28.9	28.9 (C-1')	39.2 (C-4')
37.9	38.6 (C-4')	77.8 (C-3')
113.7	113.6 (C-6)	113.1 (C-6)
116.2	116.2 (C-3)	115.8 (C-3)
116.3	117.0 (C-4)	116.5 (C-4)
123.1	124.6 (C-2')	121.4 (C-7')
128.0	129.2 (C-3')	123.5 (C-2')
135.8	134.9 (C-1)	129.7 (C-1')
139.5	139.8 (C-7')	139.1 (C-1)
147.5	148.4 (C-5)	146.1 (C-5)
149.4	151.0 (C-2)	150.0 (C-2)
154.7	154.6 (C-6')	156.0 (C-6')
196.0	195.2 (C-8')	196.1 (C-8')

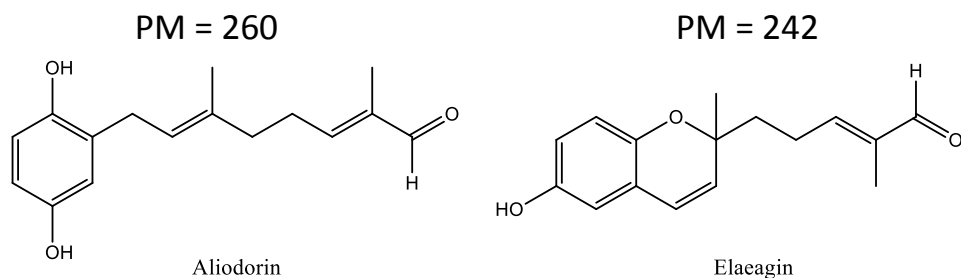


Figura 6.3.2.10. Peso molecular (PM) calculado para las estructuras de aliodorin y elaeagin.

6.3.3. Derivados funcionalizados de aliodorin

Con la finalidad de confirmar químicamente el número de hidroxilos presentes en el compuesto aliodorin (**2**) y la existencia de un grupo aldehído en este, se prepararon los derivados acetilado (**2a**) y aldoxima (**2b**) de aliodorin, para **2a** se puso en reacción al aliodorin con anhídrido acético y piridina como base, y para la preparación de **2b** se sometió a reaccionar al aliodorin con clorhidrato de hidroxilamina y piridina como base (**Figura 6.3.3.1**), las reacciones se dejaron a temperatura ambiente por 24 horas. Al término de reacción, se realizaron lavados con acetato de etilo, una solución de HCl (10 %), una solución de NaHCO₃ (Saturado) y una solución de NaCl (Saturado), para posteriormente evaporar el solvente y obtener el crudo de reacción. El crudo de las reacciones fue purificado mediante cromatografía en columna con una polaridad 9:1 Hex:AcOEt, obtenido una miel del derivado **2a** con un rendimiento de 33 % y del derivado **2b** también se obtuvo una miel con un rendimiento del 63 %, de cada uno de estos compuestos se obtuvo su espectro de RMN de ¹H y ¹³C. Con la obtención de los espectros de RMN se realizó una tabla de desplazamientos químicos de los derivados y el aliodorin tanto de protón (**Tabla 6.3.3.1**) así como de carbono (**Tabla 6.3.3.2**), esto con la finalidad de comprobar que las reacciones antes mencionadas llegaron a proceder y se formó el derivado esperado, con lo cual se confirmó la presencia de dos grupos hidroxilos al formarse dos grupos acilos y un grupo aldehído en la molécula de aliodorin al formarse la oxima.

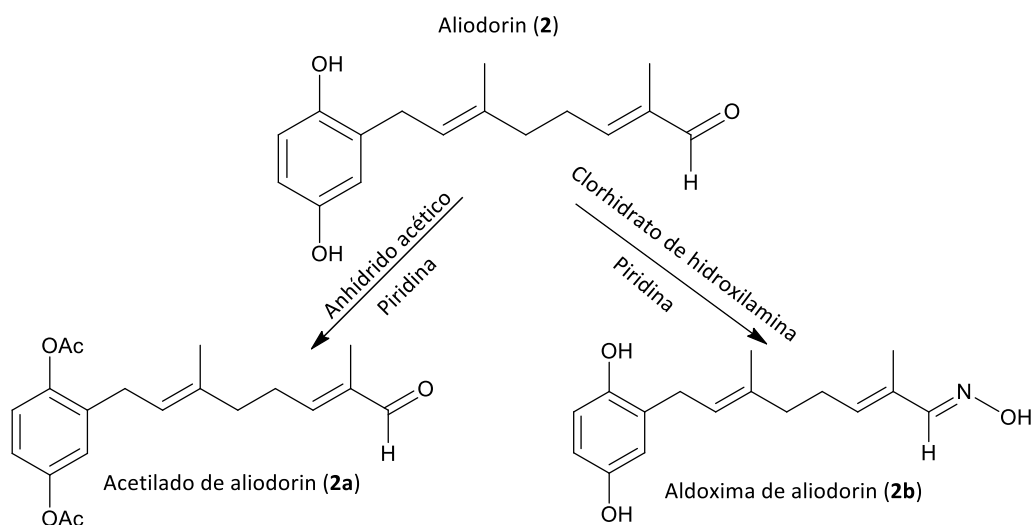


Figura 6.3.3.1. Condiciones de reacción para la obtención de los derivados de aliodorin, acetilado **2a** y aldoxima **2b**.

Tabla 6.3.3.1. Tabla de desplazamientos de RMN de ^1H de aliadorin y sus derivados.

Aliadorin	Acetilado de aliadorin	Aldoxima de aliadorin
δ H	δ H	δ H
1.74 (s,3H, Me-10')	1.71 (s,3H, Me-10')	1.72 (s,3H,Me-10')
1.75 (s, 3H, H-9')	1.74 (s,3H, Me- 9'),	1.80 (s,3H, Me-9')
2.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-4')	2.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, H-4')	2.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-4')
	2.29 (s, 3H, OAc-12')	
	2.30 (s, 3H, OAc-11'),	
2.51 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, H-5')	2.49 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, H-5'),	2.37 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-5')
3.30 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-1')	3.24 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-1')	3.29 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H-1')
4.87 (s, 1H, OH)		4.70 (s, 1H, OH)
5.14 (s, 1H, OH)		
5.32 (tq, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1H, H-2')	5.27 (m, 1H, H-2')	5.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-2')
6.49 (tq, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1H, H-6')	6.46 (m, 1H, H-6')	5.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-6')
6.54 (d, $J = 3.0$, Hz, 1H, H-6)	6.91 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H-6),	6.51 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H-6)
6.57 (dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz, 1H, H-4)	6.95 (dd, $J = 8.6, 2.8$ Hz, 1H, H-4)	6.58 (dd, $J = 8.5, 3.0$ Hz, 1H, H-4)
6.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-3)	7.02 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-3)	6.66 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3)
9.36 (s, 1H, H-8')	9.37 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-8')	7.75 (s, 1H, H-8')
		7.66 (s, 1H, N-OH)

Tabla 6.3.3.2. Tabla de desplazamientos de RMN de ^{13}C de aliodorin y sus derivados.

Aliodorin	Acetilado de aliodorin	Aldoxima de aliodorin
$\delta\text{ C}$	$\delta\text{ C}$	$\delta\text{ C}$
9.2 (C-10')	9.1 (C-10')	11.6 (C-10')
15.9 (C-9')	21.0 (C-9')	16.0 (C-9')
	20.7 (Me-12')	
	20.8 (Me-11')	
27.0 (C-5')	27.2 (C-5')	26.2 (C-5')
28.9 (C-1')	28.2 (C-1')	28.7 (C-1')
37.9 (C-4')	33.6 (C-4')	38.6 (C-4')
113.7 (C-6)	120.4 (C-6)	113.7 (C-6)
116.2 (C-3)	122.6 (C-3)	116.1 (C-3)
116.3 (C-4)	123.1 (C-4)	116.2 (C-4)
123.1 (C-2')	128.2 (C-2')	122.4 (C-2')
128.0 (C-3')	133.3 (C-3')	128.1 (C-3')
135.8 (C-1)	134.3 (C-1)	136.6 (C-1)
139.5 (C-7')	139.7 (C-7')	139.3 (C-7')
147.5 (C-5)	146.0 (C-5)	147.5 (C-5)
149.4 (C-2)	148.2 (C-2)	149.4 (C-2)
154.7 (C-6')	153.1 (C-6')	155.5 (C-6')
	169.2 (C=O-12')	
	170.7 (C=O-11')	
196.0 (C-8')	195.0 (C-8')	130.6 (C-8')

6.4. *Zaluzania augusta*

6.4.1. Obtención de extraíbles de *Zaluzania augusta*

De someter a extracciones con los solventes hexano, diclorometano, THF y acetato de etilo a la harina del duramen de *Zaluzania augusta*, con el quipo Soxhlet se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 6.4.1.1).

Tabla 6.4.1.1. Obtención de extractos de *Zaluzania augusta* mediante reflujo en Soxhlet por 4 horas con lotes de 13 g de harina de duramen.

Solvente	Peso de extracto (g)	%	%Total de extraíbles
Hexano	0.206	1.58	8.01
Diclorometano	0.060	0.46	
THF	0.600	4.61	
Acetato de etilo	0.178	1.36	

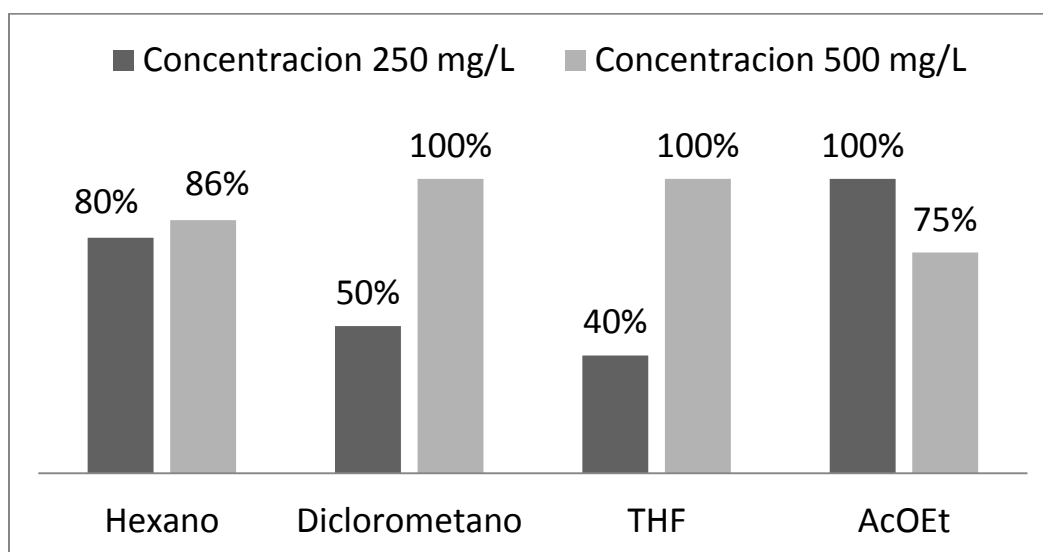
El extracto hexánico presentó una consistencia muy viscosa de una coloración amarillo claro, el extracto de diclorometano presento una consistencia mielosa de coloración ámbar, también el extracto de THF presento una consistencia mielosa de una coloración marrón con presencia de partículas de color amarillo y el extracto de acetato de etilo se observó muy similar al extracto de THF pero sin la presencia de partículas (Figura 6.4.1.1).



Figura 6.4.1.1. Extractos obtenidos del duramen de *Zaluzania augusta*.

6.4.2. Pruebas de inhibición de los extractos de *Zaluzania augusta*

Los extractos antes mencionados (**Figura 6.4.1.1**), fueron utilizados para realizar los ensayos de inhibición del hongo *Trametes versicolor* por el método de difusión en placa, de lo cual se obtuvieron los siguientes resultados (**Grafica 6.4.2.1**).



Gráfica 6.4.2.1. Porcentaje de inhibición de los extractos crudos obtenidos del duramen de *Zaluzania augusta* sobre el hongo *Trametes versicolor*.

Como se observa en la gráfica anterior (**Gráfica 6.4.2.1**), los extractos de hexano y acetato de etilo a una concentración de 250 mg/L fueron los que presentaron mayores por cientos de inhibición y a una concentración de 500 mg/L siguieron presentando buenos porcentajes de inhibición, aunado a esto, también los crudos de diclorometano y THF presentaron una inhibición del 100 % del hongo a una concentración de 500 mg/L.

6.4.3. Análisis de los extractos obtenidos de *Zaluzania augusta*

Como un análisis complementario de los extractos, se obtuvieron sus espectros de RMN de ^1H , los cuales fueron de utilidad para realizar un comparativo entre ellos (**6.4.3.1**), en el cual se pudo observar, que los crudos de hexano y diclorometano presentan una gran similitud de señales en sus espectros de protón, como son las señales entre 5.5 y 6.5 ppm, así como las señales observadas entre 3.6 y 4.8 ppm, y también a campo alto se observa la similitud de señales para hidrógenos alifáticos de 2.5 a 1.0 ppm. También en este

comparativo se pudo observar la similitud de señales entre los espectros de protón de los crudos de THF y acetato de etilo, en los cuales se puede observar una mezcla más compleja de señales que en los espectros de hexano y diclorometano, por otra parte, las señales que van de 6.0 a 8.0 ppm se observan de gran similitud en los dos espectros, así como también las señales que van de 4.2 a 5.0 ppm aproximadamente y las señales que se observan a campo un poco más bajo de 1.5 a 2.5 ppm. Sin embargo, en el espectro de THF se pueden apreciar las señales que se observan en los crudos de hexano y diclorometano antes descritas.

Tomando en cuenta los buenos porcentajes de inhibición de los crudos, aunado al análisis de RMN de ^1H y para poder ir descartando alguno de los extractos, esto con el fin de enfocarse en alguno de ellos para someterse a purificación en columna cromatográfica, con la tentativa de obtener el compuesto mayoritario responsable de la actividad de inhibición, se optó por someter a purificación en columna cromatográfica el crudo de THF ya que este mostro en su espectro la presencia de todas las señales observadas en los diferentes crudos, aunado a los buenos porcentajes de inhibición que presento.

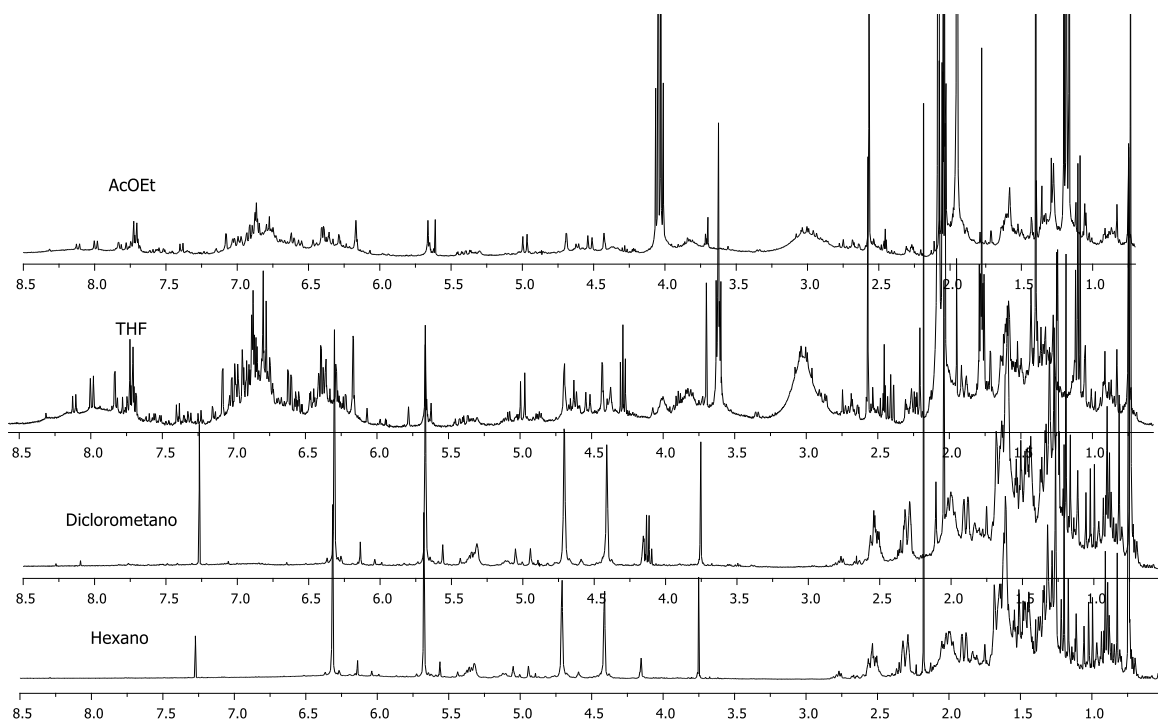


Figura 6.4.3.1. Comparativo de los espectro de RMN de ^1H de los crudo de hexano, diclorometano, THF y AcOEt de *Zaluzania augusta*.

Con lo antes mencionado se sometió a purificación en columna cromatográfica 1 g del extracto crudo de THF, del cual se obtuvieron 6 fracciones gruesas de 150 ml cada una, obtenida con hexano y mezclas de hexano-acetato de etilo (9:1, 8:2, 7:3, 6:4 y 1:1) en forma ascendente de polaridad y posteriormente se llevó a la elución con acetato de etilo.

Las fracciones gruesas que se analizaron mediante RMN de ^1H fueron 9:1 (0.08 gr aprox.) y 8:2 (0.06 gr aprox.) Hex:AcOEt, esto debido a que en sus espectros de protón se observó una gran similitud entre sus señales y con la finalidad de apreciarse de una mejor manera se realizó un comparativo de estos (**Figura 6.4.3.2**), en el cual las señales que van de 5.5 a 6.5 ppm se observan muy semejantes, al igual que las señales que se observan de 3.2 a 5.0 ppm y las señales para hidrógenos alifáticos que van de 0.7 a 2.7 ppm. Con los datos anteriores y a modo de recordatorio, en los espectros de los extractos crudos de hexano y diclorometano se describieron estas señales observadas y antes descritas en las fracciones gruesas 9:1 y 8:2 (**Figura 6.4.3.1**), por lo que se cree que en estos crudos y fracciones gruesas existe un compuesto mayoritario y con la tentativa de obtenerlo, se juntaron estos para someter a una nueva purificación en columna cromatográfica.

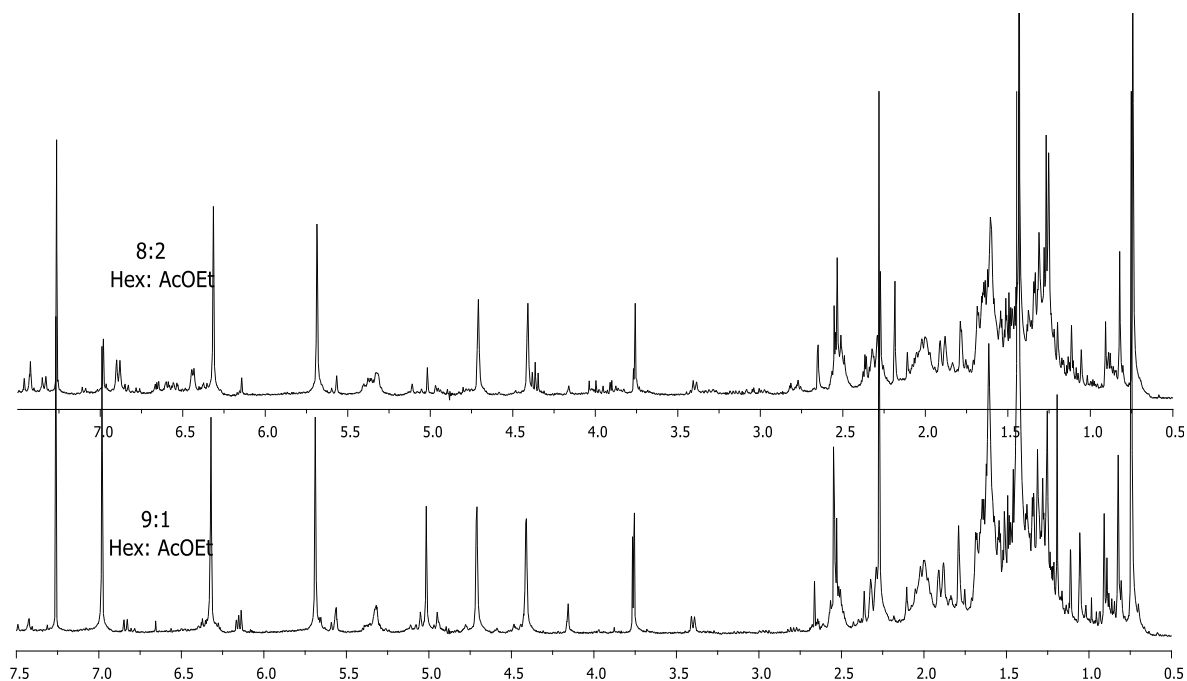


Figura 6.4.3.2. Comparativo de los espectro de RMN de ^1H de las fracciones gruesas 9:1 y 8:2 (Hex:AcOEt) de *Zaluzania augusta*

Los 406 mg (aprox.) de las fracciones gruesas y los crudos que se juntaron fueron llevados a purificación en columna cromatográfica con mezclas de hexano-diclorometano, de las cuales en la polaridad 9:1 se observó la formación de cristales en forma de agujas finas de un color blancuzco con un punto de fusión de 56-58°C, con un peso de 100 mg, y con los cuales se obtuvo el espectro de RMN de ^1H (**Figura 6.4.3.3**). En el espectro se puede observar las señales simples de los protones vinílicos asignadas a H-13a y H-13b a 6.29 y 5.69 ppm respectivamente, además de observarse a 4.72 y 4.41 ppm las señales simples del doble enlace exocíclico, asignadas a los protones H-15a y H-15b respectivamente, de igual manera en 0.74 ppm se aprecia una señal simple la cual se asignó a los hidrógenos del metilo como H-14 y de 2.54 a 1.20 ppm se aprecian las señales múltiples que se asignaron a los hidrógenos de tipo alifáticos.

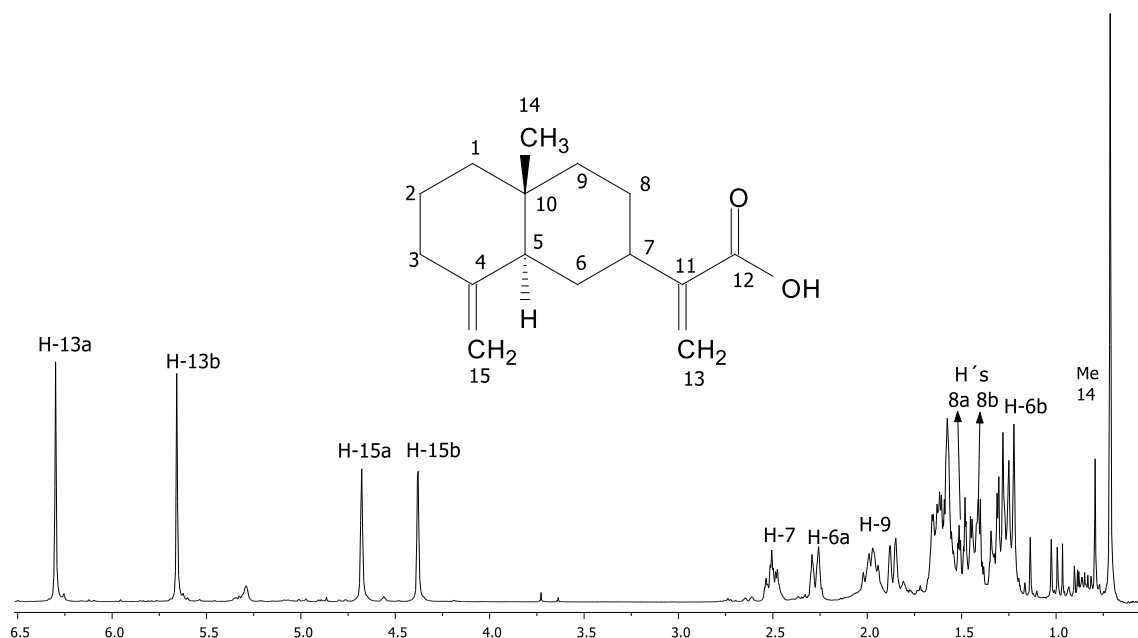


Figura 6.4.3.3. Espectro de RMN de ^1H de cristales obtenidos de la polaridad 9:1 hexano-diclorometano de *Zaluzania augusta*.

De igual manera se obtuvo el espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 6.4.3.4**), en el cual se observaron 15 señales, de las cuales, en 172.9 ppm se localiza la señal asignada al carbonilo de ácido como C-12, además a 150.5 y 105.4 ppm se encuentran las señales de los carbonos asignadas al doble enlace exocíclico como C-4 y C-15, así como en 145.2 y 124.9 ppm aparecen las señales asignadas a los carbonos vinílicos C-11 y C-13 respectivamente, también se observa a campo alto la señal asignada al metilo C-14 en 16.3 ppm, y las señales alifáticas fueron asignadas como C-2 a 23.3 ppm, C-8 a 27.2 ppm, C-6 a 29.9 ppm, C-10 a 35.8 ppm, C-3 a 36.7 ppm, C-7 a 39.2 ppm, C-9 a 41.7 ppm y como C-5 a 49.8 ppm.

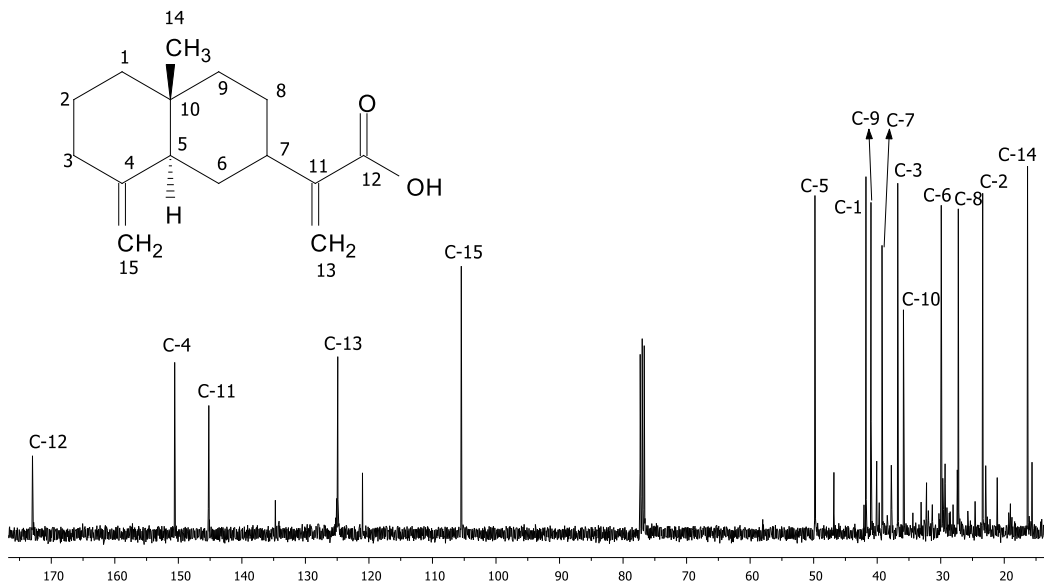


Figura 6.4.3.4. Espectro de RMN de C^{13} de cristales obtenidos de la polaridad 9:1 hexano-diclorometano de *Zaluzania augusta*.

La utilización de la espectroscopia de infrarrojo para conocer los grupos funcionales de los cristales purificados fue de gran importancia, ya que en su espectro se puede observar a 3073 cm^{-1} una banda de poca intensidad generada por enlaces C-H de enlaces vinílicos, además de 2841 a 2927 cm^{-1} se observan bandas de gran intensidad características para grupos metilos y metilenos, también se puede observar una banda intensa a 1680 cm^{-1} para el enlace C=O de ácidos carboxílicos con una insaturación vecinal, otra banda que se aprecia es la observada a 1434 cm^{-1} siendo de intensidad media y ancha para el estiramiento del grupo -OH, además de observarse a 1299 cm^{-1} una señal de intensidad media del estiramiento del enlace C-O, como se pudo observar en el espectro de infrarrojo no se aprecia ninguna señal ancha a más de 3000 cm^{-1} la cual es característica para grupos carboxilo e hidroxilo, sin embargo, la literatura menciona que al formarse puentes de hidrógeno las señales de ácidos carboxílicos pueden variar de 2400 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , siendo lo más frecuente señales de gran intensidad a 2900 cm^{-1} , por lo que tentativamente las señales intensas que van de 2903 a 2971 cm^{-1} observadas en el espectro de infrarrojo podrían pertenecer a este grupo funcional (**Figura 6.4.3.5**).

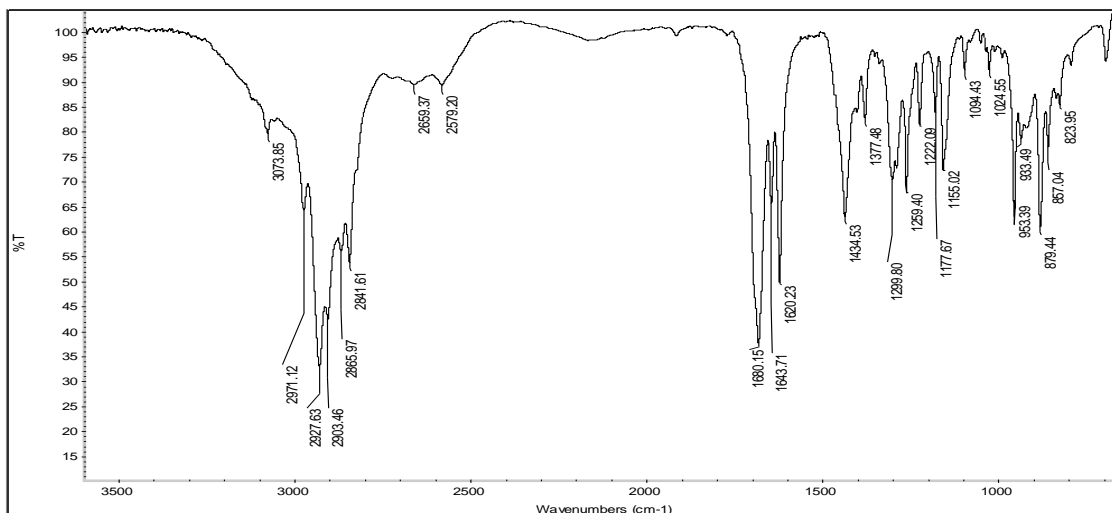


Figura 6.4.3.5. Espectro de infrarrojo de los cristales obtenidos de la polaridad 9:1 hexano-diclorometano de *Zaluzania augusta*.

Otra técnica que se implementó en este trabajo para llegar a la elucidación de los compuestos fue la obtención de su espectrometría de masas, de la cual también se obtuvo de los cristales obtenidos de *Zaluzania augusta* y en su espectro se observó un ion molecular de 234.2 m/z para este compuesto (**Figura 6.4.3.6**).

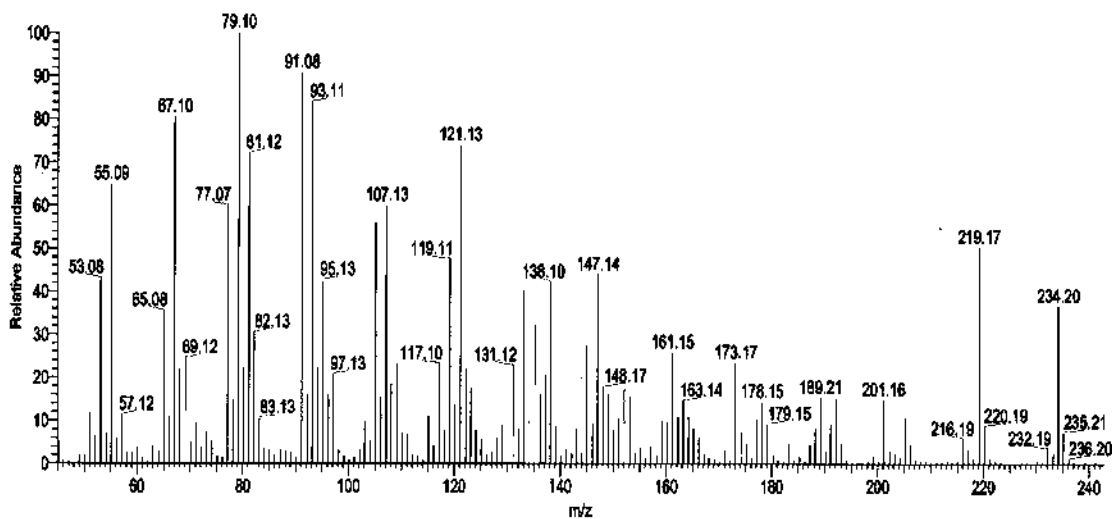


Figura 6.4.3.6. Espectro de masas de los cristales obtenidos de la polaridad 9:1 hexano-diclorometano de *Zaluzania augusta*.

Con la obtención del espectros de RMN de ^{13}C , se realizó un comparativo de desplazamientos químicos con un compuesto denominado **ácido cóstico** reportado en la literatura por **Ortega et al. (1998)** (Tabla 6.4.3.1), en el cual se pudo observar una gran similitud en los desplazamientos químicos aunado a la concordancia con su peso molecular obtenido de su espectro de masas, con lo cual se pudo confirmar que el ácido cóstico es el compuesto aislado de la purificación del crudo de THF de *Zaluzania augusta*.

Tabla 6.4.3.1. Comparativo de desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C del ácido cóstico experimental y referencia.

C	δ Experimental	δ Referencia
1	41.7	41.9
2	23.3	23.5
3	36.7	36.9
4	150.5	150.6
5	49.8	50.0
6	29.9	29.9
7	39.2	39.7
8	27.2	27.4
9	40.9	41.2
10	35.8	36.0
11	145.2	145.3
12	172.9	168.8
13	124.9	123.7
14	16.3	16.4
15	105.4	105.6

6.5. *Lysiloma divaricatum*

6.5.1. Obtención de extraíbles de *Lysiloma divaricatum*

De someter a extracciones con los solventes hexano, diclorometano, THF y acetato de etilo a la harina del duramen de *Lysiloma divaricatum* con el quipo Soxhlet, se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 6.5.1.1).

Tabla 6.5.1.1. Obtención de extractos de *Lysiloma divaricatum* mediante reflujo en Soxhlet por 4 horas con lotes de 16 g de harina de duramen.

Solvente	Peso de extracto (g)	%	%Total de extraíbles
Hexano	0.04	0.25	6.57
Diclorometano	0.07	0.46	
THF	0.71	4.46	
Acetato de etilo	0.22	1.40	

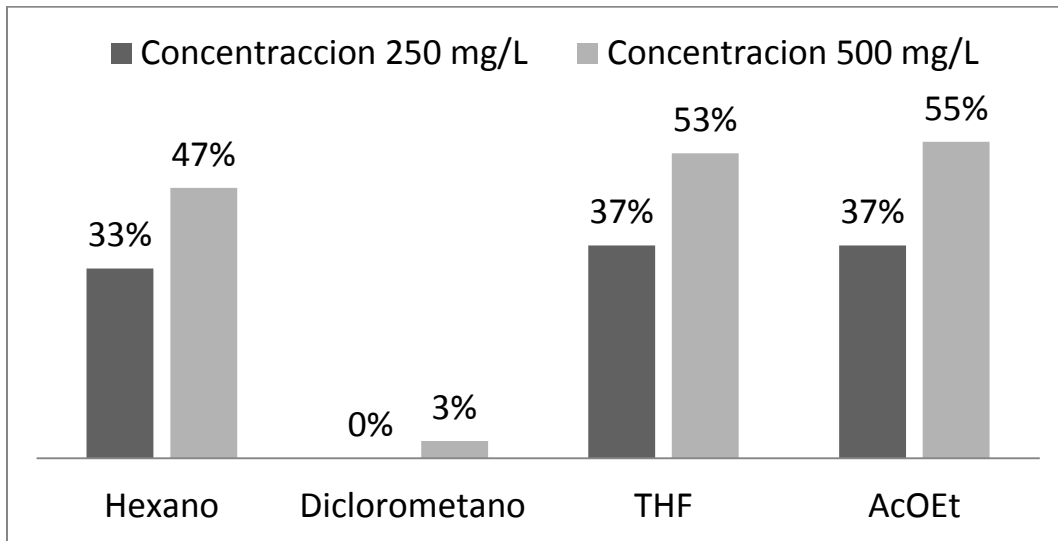
Los extractos de hexano y diclorometano presentaron una consistencia tipo mielosa de una coloración café claro, el extracto de THF se obtuvo en una consistencia sólida amorfa de un color negruzco y el extracto de acetato de etilo siendo este un sólido amorfo como el de THF pero con una coloración café oscuro (Figura 6.5.1.1).



Figura 6.5.1.1. Extractos obtenidos del duramen de *Lysiloma divaricatum*.

6.5.2. Pruebas de inhibición de los extractos de *Lysiloma divaricatum*

Estos extractos (**Figura 6.5.1.1**) fueron utilizados para realizar los ensayos de inhibición sobre el hongo *Trametes versicolor* por el método de difusión en placa, obteniéndose los siguientes resultados (**Grafica 6.5.2.1**).



Grafica 6.5.2.1. Porcentaje de inhibición de los extractos crudos obtenidos del duramen de *Lysiloma divaricatum* sobre el hongo *Trametes versicolor*.

Como se puede observar en la gráfica anterior (**Gráfica 6.5.2.1**), los porcentajes de inhibición sobre el hongo *Trametes versicolor* no resultaron tan efectivos como en las maderas anteriores, ya que no se alcanza el 100 % de inhibición, los extractos crudos que presentaron mayores porcentajes de inhibición fueron los de THF y acetato de etilo donde se obtuvo más de un 50 % de la inhibición a una concentración de 500 mg/L, a esta concentración el extracto de hexano inhibió un 47 % del crecimiento del hongo, y el extracto de diclorometano presento nulos porcentajes de inhibición.

6.5.3. Análisis de los extractos obtenidos de *Lysiloma divaricatum*

Como análisis complementario se han obtenido los espectros de RMN de ^1H de los extractos crudos, de los cuales se realizó un comparativo entre los espectros de hexano y diclorometano (**Figura 6.5.3.1**), y entre los espectros de THF y acetato de etilo (**Figura 6.5.3.2**), esto debido a que los crudos de THF y acetato de etilo presentaron poca solubilidad por lo que sus espectros se obtuvieron en acetona deuterada ($\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$) y los de hexano y diclorometano se obtuvieron en cloroformo deuterado (CDCl_3).

En el comparativo de los espectros de los extractos crudos de hexano y diclorometano, se observaron señales de hidrógenos tipo alifáticos a campo alto de 1.0 a 2.5 ppm y señales de hidrógenos alílicos de 4.0 a 6.0 ppm, este tipo de señales atribuidas principalmente a ácidos grasos, que al no ser de interés en este trabajo son descartados estos extractos. En el comparativo de los espectros de THF y acetato de etilo, se puede observar señales de 6.5 a 7.0 ppm para hidrógenos de sistemas aromáticos y a lo largo del espectro se observan señales no muy bien definidas.

De esta manera solo se realizaron las pruebas de inhibición y el análisis de los extractos crudos mediante RMN de ^1H , de los cuales no queda descartada la posibilidad de obtener un compuesto con actividad inhibitoria sobre el hongo *Trametes versicolor*.

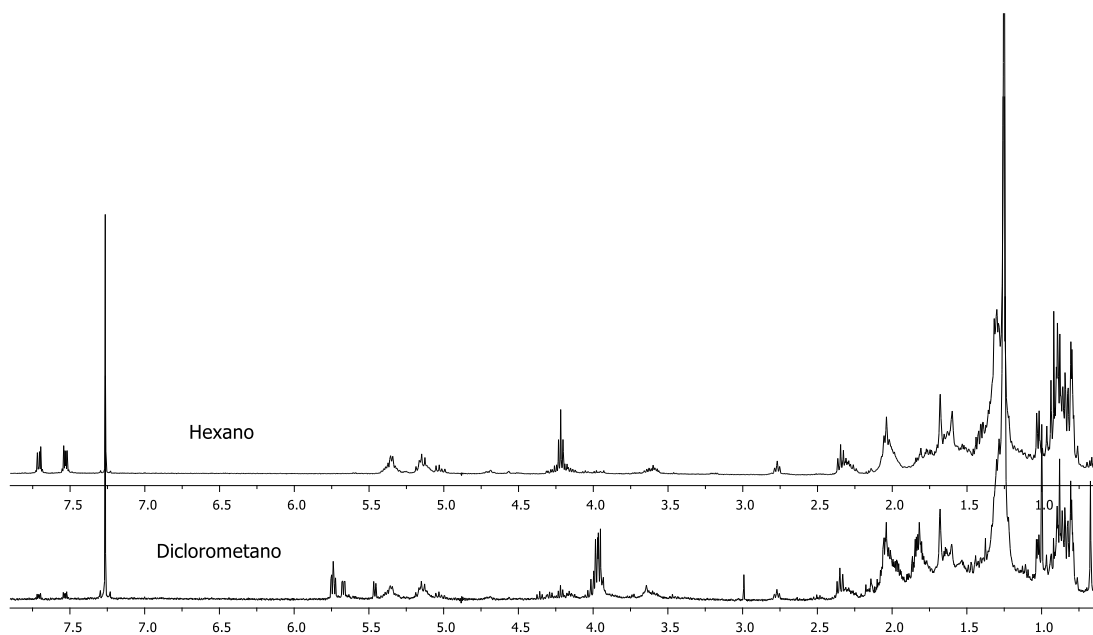


Figura 6.5.3.1. Comparativo de los espectros de RMN de ^1H de los crudos de hexano y diclorometano de *Lysiloma divaricatum*.

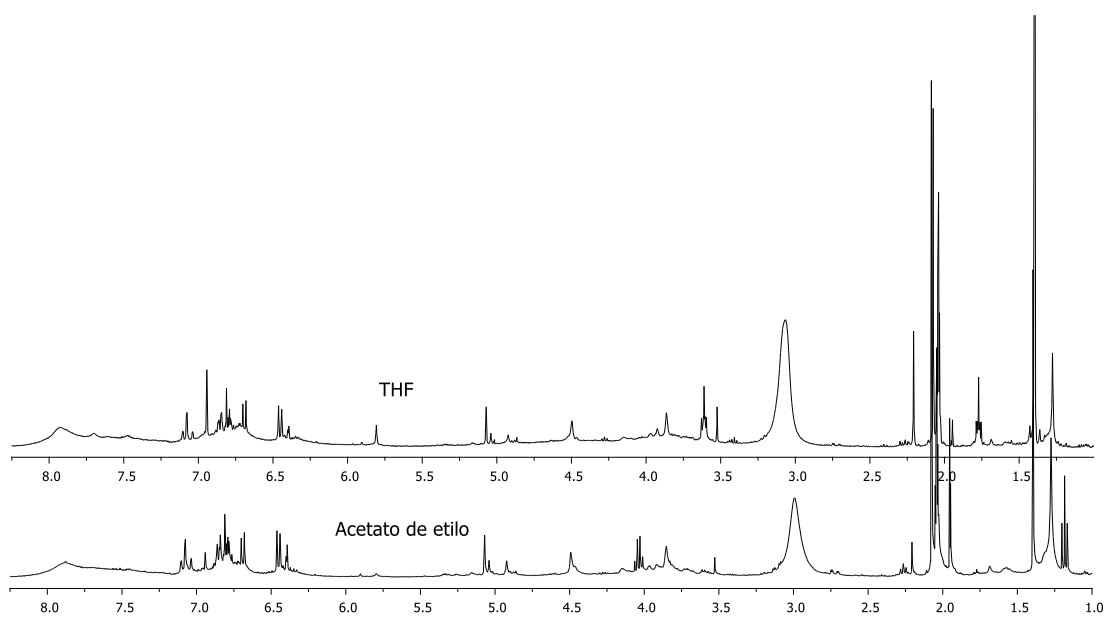


Figura 6.5.3.2. Comparativo de los espectros de RMN de ^1H de los crudos de THF y AcOEt de *Lysiloma divaricatum*.

6.6. Evaluación de la actividad antifúngica de los compuestos purificados sobre *Trametes versicolor*

En este apartado se realizaron las pruebas de inhibición por el método de difusión en placa, solo con los compuestos que se lograron purificar los cuales fueron descritos anteriormente, como lo es el caso del **aliodorin** obtenido de *Cordia elaeagnoides*, la **amorfaquinona** obtenida de *Eysenhardtia polystachya*, el **ácido cóstico** obtenido de *Zaluzania augusta* y la **medicarpina** obtenida de *Andira inermis* (Figura 6.6.1), en el caso de la medicarpina se tomó los porcentajes de inhibición obtenidos por **Martínez (2012)**, y de *Lysiloma divaricatum* al no haberse sometido a purificación en columna cromatográfica no se obtuvo ningún compuesto por lo que de esta manera no se reporta en este apartado ninguna actividad. Con lo anterior se realizó una gráfica con los porcentajes de inhibición alcanzados por los diferentes compuestos, las pruebas de inhibición fueron realizadas por triplicado (Grafica 6.6.1).

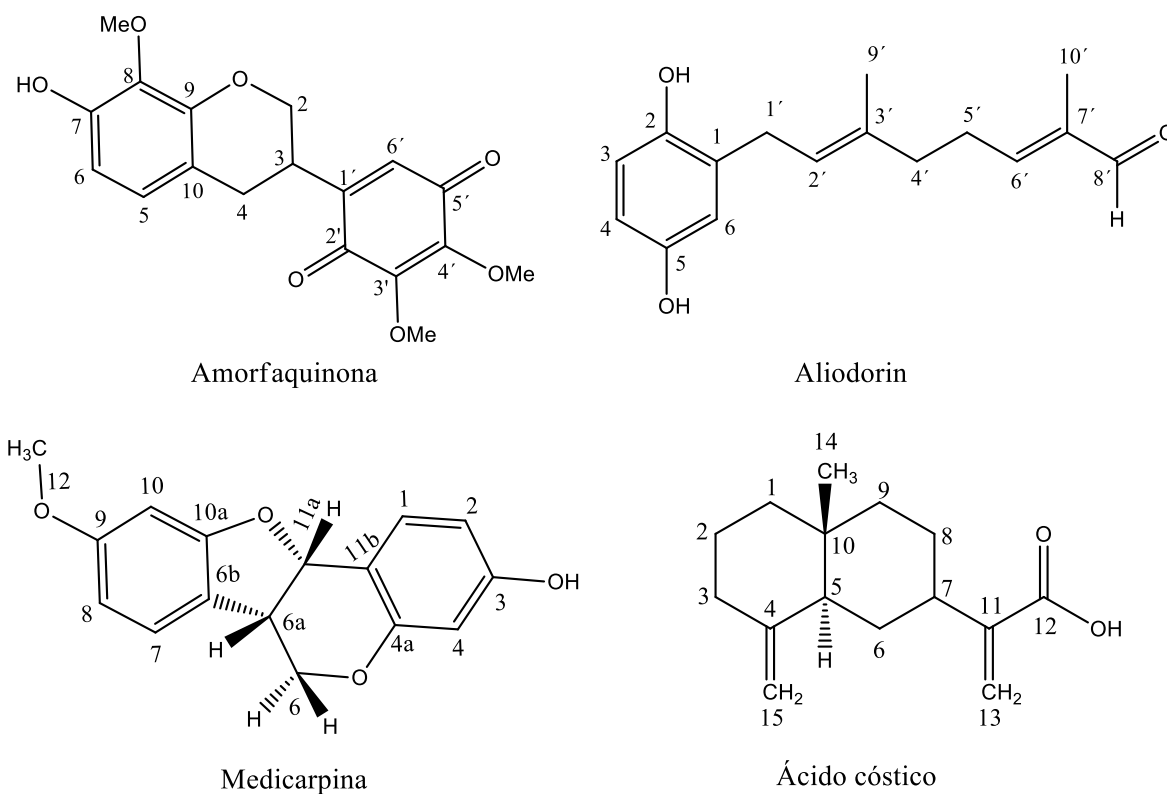
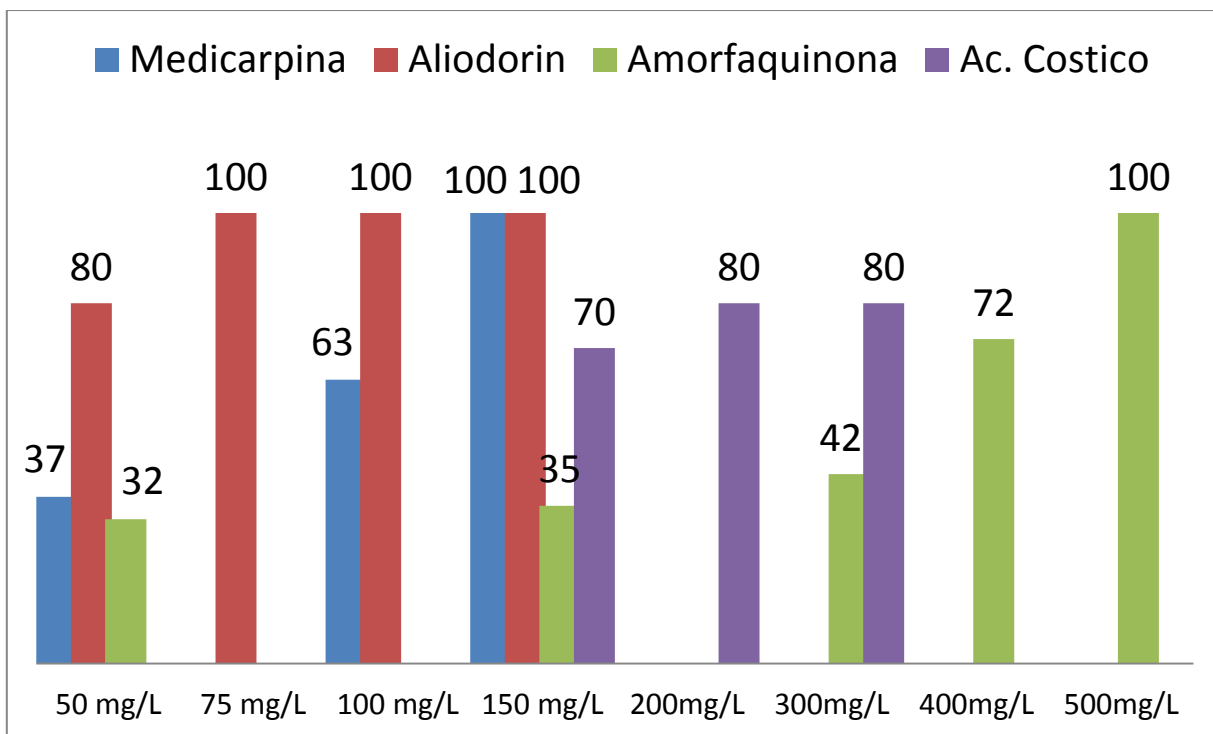


Figura 6.6.1. Compuestos purificados de las diferentes maderas y evaluados sobre *Trametes versicolor*.



Grafica 6.6.1. Porcentaje de inhibición de los compuestos purificados de las diferentes maderas sobre el hongo *Trametes versicolor*.

Como se puede observar en la gráfica anterior (**Grafica 6.6.1**), los diferentes compuestos presentan una gran variedad en el por ciento de inhibición del hongo *Trametes versicolor*, de los cuales, el que requiere mayor concentración para la inhibición total del hongo fue el compuesto denominado **amorfaquinona** con una concentración a 500 mg/L, con el **ácido cóstico** solo se obtuvo un 80 % de la inhibición a 200 y 300 mg/L y a una concentración de 150 mg/L se obtuvo un 70 % de la inhibición, además, para la **medicarpina** el 100 % de la inhibición está reportado a una concentración de 150 mg/L y el compuesto que requirió menor concentración para la inhibición total del hongo, y por lo tanto presento los mejores resultados de los compuestos antes mencionados, fue el denominado **aliodorin** que requirió solo una concentración de 75 mg/L para obtener una inhibición del 100 % y el cual a una concentración de 50 mg/L inhibe un 80 % del crecimiento del hongo.

7. CONCLUSIONES

De los diferentes solventes utilizados para obtener los extractos crudos mediante el equipo Soxhlet, el de THF es el que presenta el mayor poder de extracción y el cual fue el más utilizado para someterse a purificación en columna cromatográfica, debido a que los crudos obtenidos con este solvente presentaron en las diferentes maderas buenos porcentajes de inhibición sobre el hongo *Trametes versicolor*, sin embargo, algunas maderas presentaron buenos porcentajes de inhibición con otros extractos crudos, por lo que no se descarta la posibilidad de la existencia de algún compuesto presente en los diferentes crudos con dicha actividad inhibitoria, lo que con lleva a que este trabajo puede ser materia de partida para la búsqueda de nuevos compuestos presentes en los diferentes crudos.

Por otra parte, de los extraíbles obtenidos con acetato de etilo de la harina del duramen de *Andira inermis* se aisló la **medicarpina**, un compuesto reportado por **Martínez (2012)**, el cual se identificó mediante RMN de ^1H y ^{13}C , aunado a que se logró la obtención de difracción de rayos-x de monocristal, y del cual se reporta una actividad inhibitoria sobre *Trametes versicolor* a una concentración de 150 mg/L. Además, para comprobar químicamente la presencia del grupo hidroxilo en la medicarpina (**1**) y la reactividad de este grupo, se realizaron cuatro derivados de la medicarpina, los cuales fueron el derivado acetilado (**1a**), el derivado éster benzoico (**1b**), el derivado éster p-metoxi benzoico (**1c**) y el derivado éster p-nitro benzoico (**1d**) del cual también se logró la obtención de difracción de rayos-x de monocristal, y con la finalidad de comprobar la obtención de estos derivados se realizó un comparativo de sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , en los cuales se observaron la aparición de diferentes señales para cada derivado las cuales fueron anteriormente descritas (**Tabla 6.1.3.1; Tabla 6.1.3.2**).

También de los extraíbles obtenidos con THF de la harina del duramen de *Eysenhardtia polystachya* se aisló un compuesto del cual se obtuvo sus desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C , los cuales presentaron una gran similitud con un compuesto denominado **amorfaquinona** reportado por **Rahman et al. (2011)**, este compuesto fue el que requirió la mayor concentración (500 mg/L) para inhibir al hongo *Trametes versicolor*.

De igual manera de los extraíbles obtenidos con hexano, diclorometano y THF de la harina del duramen de *Zaluzania augusta* se aisló el **ácido cóstico**, el cual se identificó debido a que se obtuvo sus desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C los cuales se compararon con los reportados por **Ortega et al. (1998)** de este compuesto, y el cual presento una actividad inhibitoria del 80 % sobre *Trametes versicolor* a una concentración de 200 mg/L.

De los extraíbles obtenidos con THF de la harina del duramen de *Cordia elaeagnoides* se aisló el **aliodorin**, el cual se identificó debido a que se obtuvo sus desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C los cuales se compararon con los reportados por **Manners y Jurd (1977)** de este compuesto, además, este compuesto presentó los mejores resultados al inhibir a *Trametes versicolor* al 100 % en una concentración de 75 mg/L. Por otra parte, para comprobar químicamente grupos funcionales en la molécula de aliodorin (**2**), se realizaron dos transformaciones químicas, por lo cual se prepararon el derivado acetilado (**2a**) con la finalidad de comprobar la presencia de dos grupos hidroxilos y el derivado aldoxima (**2b**) para comprobar la presencia de un grupo aldehído en la molécula, lo anterior se comprobó mediante la obtención de sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , los cuales se compararon con los espectros de aliodorin, observándose en los derivados la aparición de diferentes señales anteriormente descritas (**Tabla 6.3.3.1; Tabla 6.3.3.2**).

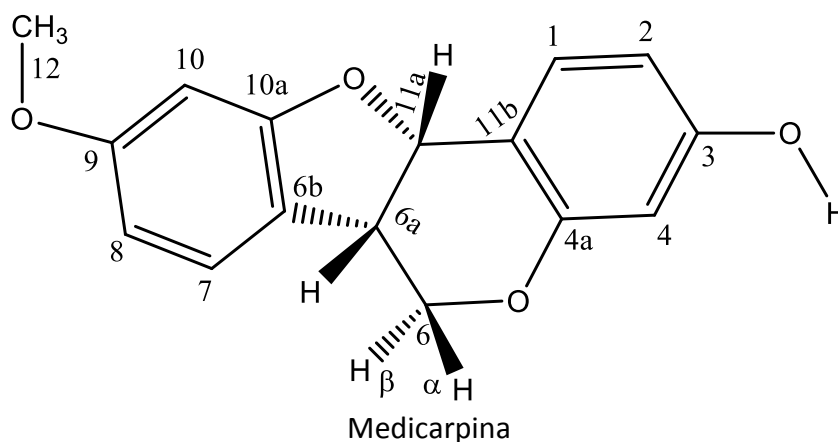
De las pruebas de inhibición con los extractos crudos de *Lysiloma divaricatum*, los de THF y acetato de etilo obtuvieron más de un 50 % de la inhibición de *Trametes versicolor*, sin embargo no se sometió a purificación en columna cromatográfica ningún extracto por lo cual no se obtuvo ningún compuesto de este árbol, no por esto se descarta la posibilidad que en estos crudos se podría llegar a obtener algún compuesto con dicha actividad en posteriores trabajos.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere que los compuestos aislados de los diferentes durámenes son los que le confieren a la madera su resistencia a la degradación por hongos xilófagos y cierta durabilidad natural, sin embargo no se descarta que pueda existir un efecto sinérgico por los diferentes compuestos presentes en los extractos crudos, esto debido a los resultados obtenidos en las pruebas de inhibición con el crudo de THF de *Eysenhardtia polystachya* y el compuesto amorfaquinona, los cuales sugieren este efecto sinérgico, esto debido a que este compuesto presentó una inhibición de 100 % a una concentración de 500 mg/L y el crudo de THF presentó esta inhibición a 250 y 500 mg/L, por lo que se cree que el conjunto de compuestos presentes en este crudo son los que le confieren a este árbol su resistencia a la degradación por hongos xilófagos, por lo tanto, se cree que pueden existir más compuestos presentes en los extractos que se llevaron a purificación que puedan presentar dicha actividad, lo cual puede ser materia de partida para continuar con la búsqueda de compuestos naturales con esta u otra actividad biológica, debido a que los extraíbles presentan una gran variedad de ellas.

8. PARTE EXPERIMENTAL

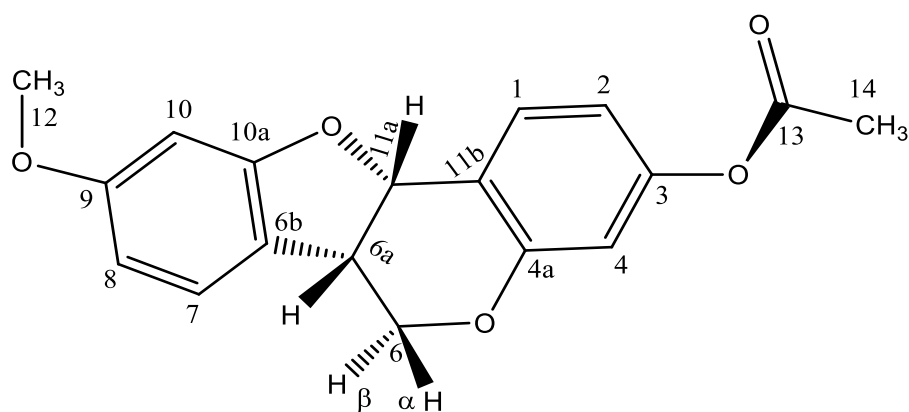
8.1. *Andira inermis*: Medicarpina (3-hidroxi-9-metoxipterocarpan)

16 g de harina de duramen de *Andira inermis* fueron colocados en un dedal para llevar a reflujo con 200 ml de hexano y posteriormente con acetato de etilo, en un equipo Soxhlet por 4 horas para obtener los extractos crudos. El extracto de acetato de etilo se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluyente, con lo cual se obtuvo 65 mg de cristales amorfos de un color amarillo-blanquecino con un punto de fusión de 117-118 °C, posteriormente identificados como medicarpina; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.52 (ddd, $J = 10.2, 7.5, 4.1$ Hz, 1H, H-6a), 3.62 (t, $J = 10.9$ Hz, 1H, H-6 α), 3.77 (s, 3H, OMe), 4.24 (dd, $J = 10.9, 5.0$ Hz, 1H, H-6 β), 5.07 (s, 1H, OH), 5.50 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, H-11a), 6.41 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, H-4), 6.45 (s, 1H, H-10), 6.46 (dd, $J = 5.8, 2.1$ Hz, 1H, H-8), 6.55 (dd, $J = 8.4, 2.5$ Hz, 1H, H-2), 7.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-7), 7.39 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-1). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 39.4 (C-6a), 55.4 (MeO), 66.5 (C-6), 78.5 (C-11a), 96.8 (C-10), 103.6 (C-4), 106.3 (C-8), 109.7 (C-2), 112.6 (C-11b), 119.0 (C-6b), 124.7 (C-7), 132.1 (C-1), 156.6 (C-10a), 156.9 (C-9), 160.6 (C-4a), 161.0 (C-3). $\text{C} [\alpha]_D^{20} = +216.86$ ($C=0.064, \text{CH}_2\text{Cl}_2$), Rf : 0.32 (Hex: AcOEt, 8:2), $\text{IR } \bar{\nu}_{\text{max}}$ 3393 cm^{-1} (O-H Amplio y fuerte), 3063 a 3012 (C-H del Aromático), 2958 a 2881 (C-H del Metilo), 1620, 1495 y 1472 (C=C estiramiento Aromático), EM (20 ev): m/z (int. Rel.): $[\text{M}^+]$ 270.0, 106 (3), 148 (20), 253 (30), calculado para 270 m/z ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$).



8.1.1. Derivado acetilado de medicarpina (1a).

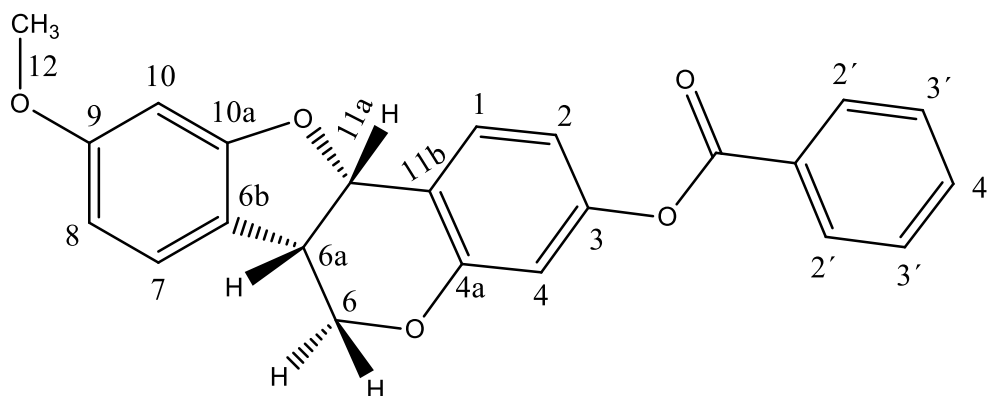
A 30 mg de medicarpina se le agrego 0.3 ml de piridina y 0.3 ml de anhídrido acético, el cual se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se le realizaron dos lavados con 30 ml de acetato de etilo, dos lavados con 50 ml de ácido clorhídrico al 10 %, dos lavados con 30 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado, dos lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturado, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró, para posteriormente evaporar en rotavapor obteniendo un aceite de color blanquecino, el cual se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluente, obteniendo así 20 mg (60 %) de cristales blancos en forma de agujas con un punto de fusión de 105-106 °C correspondientes al éster de medicarpina. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.30 (s, 3H, OAc), 3.56 (ddd, $J = 10.2, 7.2, 3.8$ Hz, 1H, H-6a), 3.63 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H, H-6 β), 3.77 (s, 3H, OMe), 4.27 (dd, $J = 10.7, 4.8$ Hz, 1H, H-6 α), 5.52 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H, H-11a), 6.45 (s, 1H, H10), 6.47 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-8), 6.71 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-4), 6.80 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H, H-2), 7.13 (dd, $J = 8.6, 0.7$ Hz, 1H, H-7), 7.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-1). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 21.0 (Me), 39.4 (C-6a), 55.4 (MeO), 66.5 (C-6), 78.0 (C-11a), 96.8 (C-10), 106.5 (C-8), 110.7 (C-4), 115.2 (C-2), 117.7 (C-11b), 118.7 (C-6b), 124.7 (C-7), 131.7 (C-1), 151.5 (C-10a), 156.1 (C-9), 160.5 (C-4a), 161.1 (C-3), 169.1 (C=O), C. $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = +310.84$ ($c=0.048$, CH_2Cl_2), Rf: 0.39 (Hexano: Acetato de etilo, 8:2), IR $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 3070 cm^{-1} (C-H del Aromático), 2969 a 2856 cm^{-1} (C-H del Metilo tanto del acilo como del metoxi), 1743 cm^{-1} (C=O del Acetilo), 1617, 1492 y 1429 cm^{-1} (C=C estiramiento Aromático), 1194 cm^{-1} (O=C-O del Acetilo), EM (20 eV) m/z ; $[\text{M}^+]$ de 312.1, 43 (100), 148 (8), 253 (12), 270 (48) m/z , calculada para 312 ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$)



Acetilado de Medicarpina (1a)

8.1.2. Derivado Benzoato de medicarpina (1b).

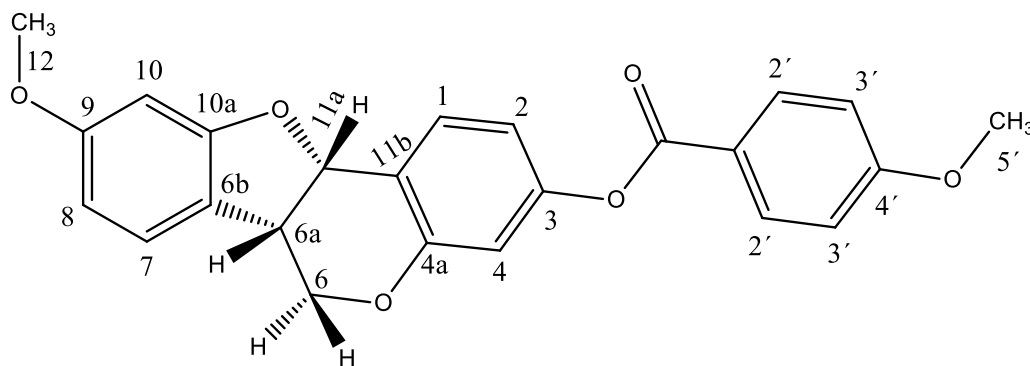
A 30 mg de medicarpina se le agrego 0.3 ml de TEA como base y 0.3 ml de cloruro de benzoílo, y se utilizó como disolvente THF anhidro, estos se dejaron en reacción por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se le realizaron dos lavados con 30 ml de acetato de etilo, dos lavados con 50 ml de ácido clorhídrico al 10 %, dos lavados con 30 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado, dos lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturado, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró, para posteriormente evaporar en rotavapor obteniendo un aceite de color blanquecino, el cual se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluente, obteniendo 8 mg (19 %) de la formación de cristales muy finos de color blanco con un punto de fusión de 138-140 °C correspondientes al benzoato de medicarpina. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.61 (m, 1H, H-6a), 3.65 (t, $J = 10.3$ Hz, 1H, H-6 β), 3.79 (s, 3H, OMe), 4.31 (dd, $J = 10.6, 4.6$ Hz, 1H, H-6 α), 5.56 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H, H-11a), 6.85 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-4), 6.47 (s, 1H, H-10), 6.48 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-8), 6.94 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H, H-2), 7.16 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-7), 7.52 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-3'-BzO), 7.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-1), 7.65 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-4'-BzO), 8.20 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-2'-BzO). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 39.5 (C-6a), 55.4 (OMe), 66.6 (C-6), 78.0 (C-11a), 96.9 (C-10), 106.5 (C-8), 110.8 (C-4), 115.4 (C-2), 117.8 (C-11b), 118.7 (C-6b), 124.7 (C-7), 128.5 (C-3'), 129.3 (C-1'), 130.1 (C-2'), 131.8 (C-1), 133.6 (C-4'), 151.9 (C-10a), 156.3 (C-9), 160.5 (C-4a), 161.2 (C-3), 164.8 (C=O). IR ν_{max} 3062 cm^{-1} (C-H de aromáticos), 2985 a 2857 cm^{-1} (Picos de poca intensidad, C-H de metilo), 1753 cm^{-1} (C=O de Acilo), 1617, 1590 y 1496 cm^{-1} (Picos de mediana intensidad, C=C estiramiento Aromático), 1274 cm^{-1} (O=C-O del acilo). EM [M^+] de 374.1 m/z , calculado para 374 m/z ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_5$).



Benzoato de medicarpina (1b).

8.1.3. Derivado *p*-Metoxibenzoato de medicarpina (**1c**).

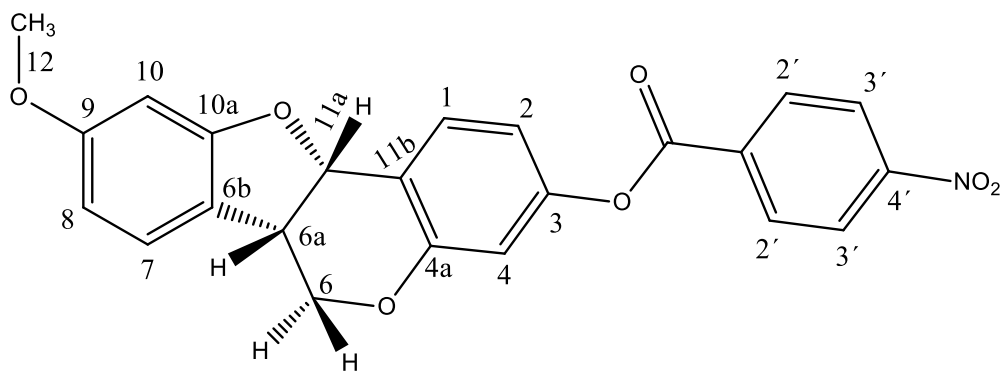
A 30 mg de medicarpina se le agrego 0.3 ml de piridina como base y 0.3 ml de cloruro de *p*-metoxi benzoílo, y se utilizó como disolvente THF anhidro, estos se dejaron en reacción por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se le realizaron dos lavados con 30 ml de acetato de etilo, dos lavados con 50 ml de ácido clorhídrico al 10 %, dos lavados con 30 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado, dos lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturado, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró, para posteriormente evaporar en rotavapor obteniendo un aceite de color blanquecino, el cual se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluente, obteniendo 18 mg (40 %) de la formación de cristales muy finos en forma de agujas de color blanco con un punto de fusión de 160-162 °C correspondientes al *p*-metoxibenzoato de medicarpina. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 3.61 (m, 1H, H-6a), 3.66 (t, J = 10.7 Hz, 1H, H-6β), 3.78 (s, 3H, OMe), 3.90 (s, 3H, OMe-BzO), 4.30 (dd, J = 10.9, 4.5 Hz, 1H, H-6α), 5.56 (d, J = 6.6 Hz, 1H, H-11a), 6.46 (s, 1H, H-10), 6.48 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-8), 6.83 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-4), 6.92 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H, H-2), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-3'-BzO), 7.16 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H-7), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-1), 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-2'-BzO). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 39.5 (C-6a), 55.4 (OMe 12, 5'), 66.5 (C-6), 78.0 (C-11a), 96.8 (C-10), 106.4 (C-8), 110.9 (C-4), 113.7 (C-3'), 115.5 (C-2), 117.6 (C-11b), 118.7 (C-6b), 121.5 (C-1'), 124.7 (C-7), 131.7 (C-1), 132.3 (C-2'), 151.9 (C-10a), 156.2 (C-9), 160.5 (C-4a), 161.1 (C-3), 163.9 (C-4'), 164.5 (C=O). IR ν_{max} 3012 cm⁻¹ (C-H de aromáticos), 2932 a 2842 cm⁻¹ (Picos de poca intensidad, C-H de metilos), 1740 cm⁻¹ (C=O de Acilo), 1602,1510 y 1497 cm⁻¹ (Picos de meda intensidad, C=C estiramiento Aromático), 1273 cm⁻¹ (O=C-O del acilo), 1145 cm⁻¹ (Pico de mediana intensidad, C-O-C de éter). EM [M⁺] de 404.1 m/z, calculado para 404 m/z (C₂₄H₂₀O₆).



p-Metoxibenzoato de medicarpina (**1c**).

8.1.4. Derivado *p*-Nitrobenzoato de medicarpina (**1d**).

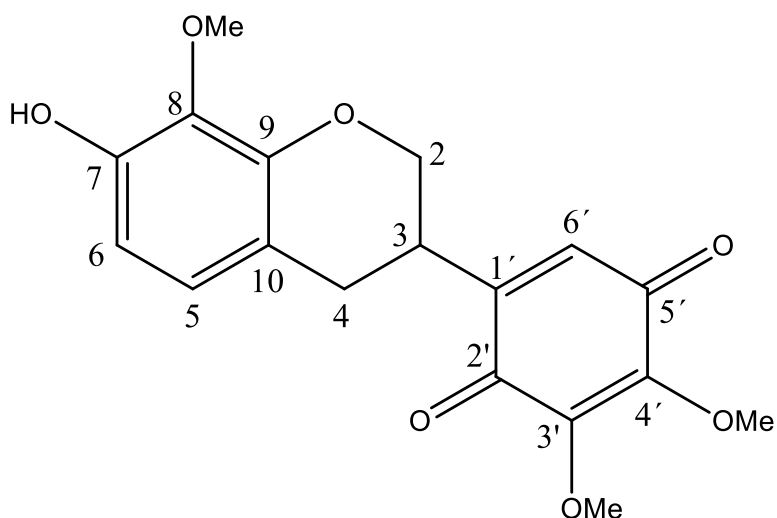
A 30 mg de medicarpina se le agrego 0.3 ml de piridina como base y 0.3 ml de cloruro de *p*-nitro benzoílo, y se utilizó como disolvente THF anhidro, estos se dejaron en reacción por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se le realizaron dos lavados con 30 ml de acetato de etilo, dos lavados con 50 ml de ácido clorhídrico al 10 %, dos lavados con 30 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado, dos lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturado, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró, para posteriormente evaporar en rotavapor obteniendo un aceite de color amarillo, el cual se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluente, obteniendo 15 mg (32 %) de la formación de cristales en forma de agujas de color amarillo con un punto de fusión de 148-150 °C correspondientes al *p*-nitrobenzoato de medicarpina. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ** 3.61 (m, 1H, H-6a), 3.67 (dt, *J* = 11.1, 3.2 Hz, 1H, H-6β), 3.79 (s, 3H, OMe), 4.31 (dd, *J* = 12.6, 5.6 Hz, 1H, H-6α), 5.55 (dd, *J* = 9.8, 7.0 Hz, 1H, H-11a), 6.48 (s, 1H, H-10), 6.50 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-8), 6.86 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-4), 6.95 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H, H-2), 7.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-1), 8.38 (s, 4H, H-1', 2', 3', 4'-BzO). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ** 39.4 (C-6a), 55.4 (OMe), 66.6 (C-6), 77.8 (C-11a), 96.9 (C-10), 106.5 (C-8), 110.6 (C-4), 114.9 (C-2), 118.4 (C-11b), 118.6 (C-6b), 123.6 (C-3'), 124.7 (C-7), 131.3 (C-2'), 132.0 (C-1), 134.6 (C-1'), 150.8 (C-4'), 151.3 (C-10a), 156.3 (C-9), 160.4 (C-4a), 161.1 (C-3), 163.0 (C=O). **IR *U*max** 3110 a 3053 cm⁻¹ (C-H de aromáticos), 2970 a 2889 cm⁻¹ (picos e poca intensidad. C-H de metilo), 1734 cm⁻¹ (C=O de acilo), 1618, 1518 y 1494 cm⁻¹ (Picos de mediana intensidad, C=C estiramiento Aromático), 1594 cm⁻¹ (Pico de mediana intensidad, N-O asimétrico), 1261 cm⁻¹ (O=C-O del acilo), 1149 cm⁻¹ (Pico de mediana intensidad, C-O-C). **EM [M⁺]** de 419.0 *m/z*, calculado para 419 *m/z* (C₂₃H₁₇O₇N₁).



p-Nitrobenzoato de medicarpina (**1d**).

8.2. *Eysenhardtia polystachya*: Amorfaquinona (7-hidroxi-8,3',4'-trimetoxiisoflavanquinona)

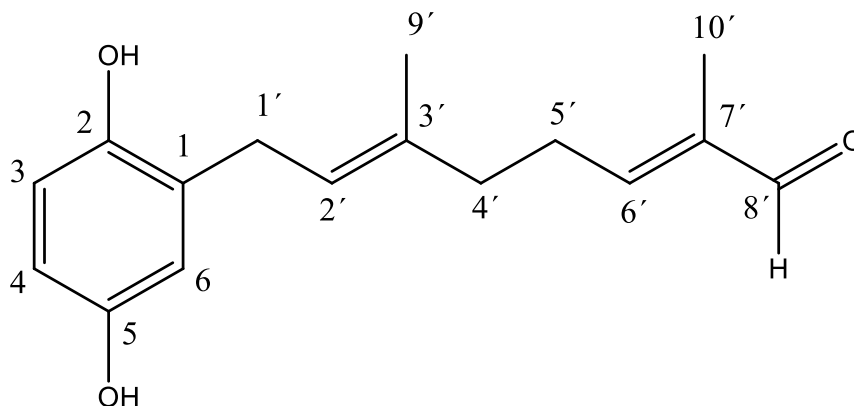
16 g de harina de duramen de *Eysenhardtia polystachya* fueron colocados en un dedal para llevar a reflujo con 200 ml de hexano y posteriormente con THF, en un equipo Soxhlet por 4 horas para obtener los extractos crudos. 1 g del extracto de THF se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: diclorometano: acetato de etilo (7:3:1) como eluente, con lo cual se obtuvo 50 mg de una miel de un color rojizo posteriormente identificado como amorfoquinona; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.73 (dd, $J = 16.1, 6.9$ Hz, 1H, H-4 α), 3.03 (dd, $J = 16.1, 5.9$ Hz, 1H, H-4 β), 3.50 (m, 1H, H-3), 3.87 (s, 3H, OMe-8), 4.01 (s, 3H, OMe-4'), 4.02 (s, 3H, OMe-3'), 4.11 (dd, $J = 10.7, 6.5$ Hz, 1H, H-2 α), 4.32 (dd, $J = 10.3, 2.6$ Hz, 1H, H-2 β), 5.79 (s, 1H, OH), 6.36 (s, 1H, H-6'), 6.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-6), 6.69 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-5). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 28.8 (C-4), 30.6 (C-3), 60.9 (OMe-8), 61.1 (OMe-4'), 61.2 (OMe-3'), 68.2 (C-2), 107.8 (C-6), 112.8 (C-10), 124.1 (C-5), 130.9 (C-6'), 134.7 (C-8), 144.5 (C-4'), 145.0 (C-3'), 146.2 (C-1'), 146.6 (C-9), 147.8 (C-7), 183.3 (C-2'), 183.8 (C-5'), **Rf**: 0.65 (Hex: AcOEt, 8:2), **IR** $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 3422 cm^{-1} (O-H Amplio e intensidad media), 2941 a 2842 cm^{-1} (C-H del Metilo), 1651 cm^{-1} (C=O de Cetonas), 1599 a 1461 cm^{-1} (C=C estiramiento Aromático). **EM** [M^+] de 346.1 m/z , calculado para 346 m/z ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$)



Amorfaquinona

8.3. *Cordia elaeagnoides*: Aliodorin (8-(2,5-Dihidroxifenil)-2,6-dimetilocta-2,6-dienal)

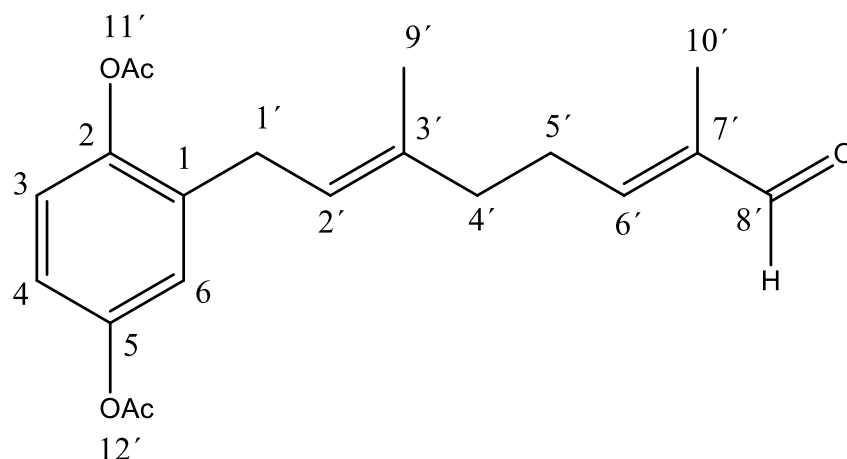
16 g de harina de duramen de *Cordia elaeagnoides* fueron colocados en un dedal para llevar a reflujo con 200 ml de hexano y posteriormente con THF, en un equipo Soxhlet por 4 horas para obtener los extractos crudos. 1 g del extracto de THF se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluyente, con lo cual se obtuvo 30 mg de una miel de color café oscuro, posteriormente identificado como aliodorin; **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)** δ 1.74 (s, 3H, H-10'), 1.75 (s, 3H, H-9'), 2.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-4'), 2.51 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, H-5'), 3.30 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-1'), 4.87 (s, 1H, OH), 5.14 (s, 1H, OH), 5.32 (tq, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1H, H-2'), 6.49 (tq, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1H, H-6'), 6.54 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H-6), 6.57 (dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz, 1H, H-4), 6.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-3), 9.36 (s, 1H, H-8'). **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃)** δ 9.2 (C-10'), 15.9 (C-9'), 27.0 (C-5'), 28.9 (C-1'), 37.9 (C-4'), 113.7 (C-6), 116.2 (C-3), 116.3 (C-4), 123.1 (C-2'), 128.0 (C-3'), 135.8 (C-1), 139.5 (C-7'), 147.5 (C-5), 149.4 (C-2), 154.7 (C-6'), 196.0 (C-8'). **Rf**: 0.22 (Hex: AcOEt, 8:2). **IR** ν_{max} 3352 cm⁻¹ (Banda amplia e intensa, O-H), 2859 a 2973 cm⁻¹ (Picos de poca intensidad, C-H del Metilo), 1664 cm⁻¹ (C=O de aldehído), 1637 a 1286 cm⁻¹ (C-H fuera del plano para metilos y metilenos). **EM** [M-H]⁺ de 259.3834 m/z, calculado para 260 m/z (C₁₆H₂₀O₃)



Aliodorin

8.3.1. Derivado acetilado de aliadorin (2a).

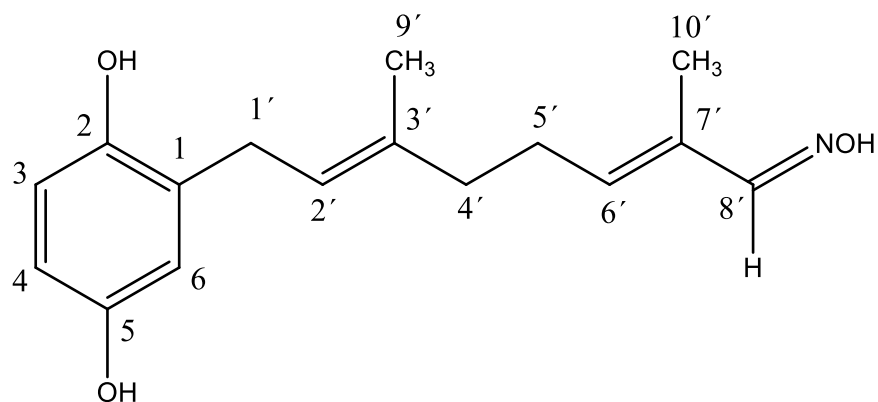
A 30 mg de aliadorin se le agregaron 0.3 ml de piridina y 0.3 ml de anhídrido acético, el cual se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se le realizaron dos lavados con 30 ml de acetato de etilo, dos lavados con 50 ml de ácido clorhídrico al 10 %, dos lavados con 30 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado, dos lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturado, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró, para posteriormente evaporar en rota-vapor obteniendo un aceite denso de color café, el cual se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluyente, obteniendo así 13 mg (33%) del derivado acetilado; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.71 (s, 3H, Me-10'), 1.74 (s, 3H, Me-9'), 2.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, H-4'), 2.29 (s, 3H, OAc-12'), 2.30 (s, 3H, OAc-11'), 2.49 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H, H-5'), 3.24 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-1'), 5.27 (m, 1H, H-2'), 6.46 (m, 1H, H-6'), 6.91 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H-6), 6.95 (dd, $J = 8.6, 2.8$ Hz, 1H, H-4), 7.02 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-3), 9.37 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H-8'). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 9.1 (C-10'), 20.7 (Me-12'), 20.8 (Me-11'), 21.0 (C-9'), 27.2 (C-5'), 28.2 (C-1'), 33.6 (C-4'), 120.4 (C-6), 122.6 (C-3), 123.1 (C-4), 128.2 (C-2'), 133.3 (C-3'), 134.3 (C-1), 139.7 (C-7'), 146.0 (C-5), 148.2 (C-2), 153.1 (C-6'), 169.2 (C=O-12'), 170.7 (C=O-11'), 195.0 (C-8'). Rf: 0.57 (Hex: AcOEt, 8:2). IR ν_{max} 2981 a 2937 cm^{-1} (poca intensidad, enlace C-H de metilo), 1759 y 1734 cm^{-1} (Picos intensos para C=O de Acilos), 1682 cm^{-1} (Pico de intensidad media, C=O de aldehído), 1203 y 1165 cm^{-1} (Picos intensos, enlace C-O).



Acetilado de aliadorin (2a).

8.3.2. Derivado aldoxima de aliodorin (2b).

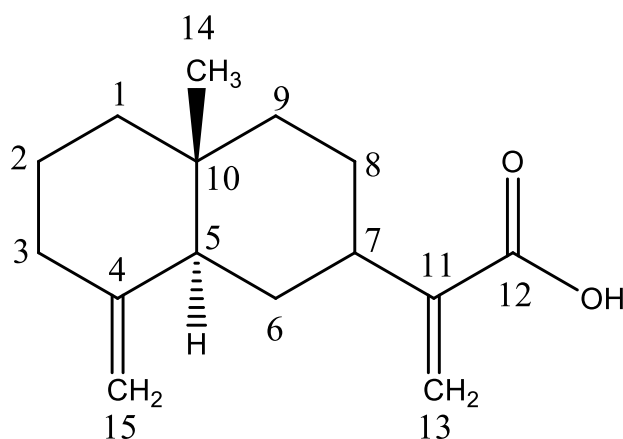
A 30 mg de aliodorin se le agregaron 0.3 ml de piridina y 30 mg de clorhidrato de hidroxilamina, el cual se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se le realizaron dos lavados con 30 ml de acetato de etilo, dos lavados con 50 ml de ácido clorhídrico al 10 %, dos lavados con 30 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado, dos lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturado, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró, para posteriormente evaporar en rota-vapor obteniendo un aceite denso de color café claro, el cual se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y mezclas de hexano: acetato de etilo (9:1) como eluente, obteniendo así 20 mg (63 %) del derivado aldoxima; $^1\text{H RMN (400 MHz, CDCl}_3)$ δ 1.72 (s, 1H, Me-10'), 1.80 (s, 1H, Me-9'), 2.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-4'), 2.37 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-5'), 3.29 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H-1'), 4.70 (s, 1H, OH), 5.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-2'), 5.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-6'), 6.51 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H-6), 6.58 (dd, $J = 8.5, 3.0$ Hz, 1H, H-4), 6.66 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3), 7.66 (s, 1H, N-OH), 7.75 (s, 1H, H-8'). $^{13}\text{C RMN (101 MHz, CDCl}_3)$ δ 11.6 (C-10'), 16.0 (C-9'), 26.2 (C-5'), 28.7 (C-1'), 38.6 (C-4'), 113.7 (C-6), 116.1 (C-3), 116.2 (C-4), 122.4 (C-2'), 128.1 (C-3'), 130.6 (C-8'), 136.6 (C-1'), 139.3 (C-7'), 147.5 (C-5), 149.4 (C-2), 155.5 (C-6'). Rf: 0.17 (Hex: AcOEt, 8:2). IR $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 3343 cm^{-1} (Banda intensa y ancha, O-H), 2921 a 2851 cm^{-1} (Picos de poca intensidad, C-H de metilos), 1633 cm^{-1} (Pico de poca intensidad, C=N), 1502 y 1449 cm^{-1} (Picos de mediana intensidad, $-\text{CH}_2-$), 1191 cm^{-1} (Pico de mediana intensidad, -OH deformación).



Aldoxima de aliodorin (2b).

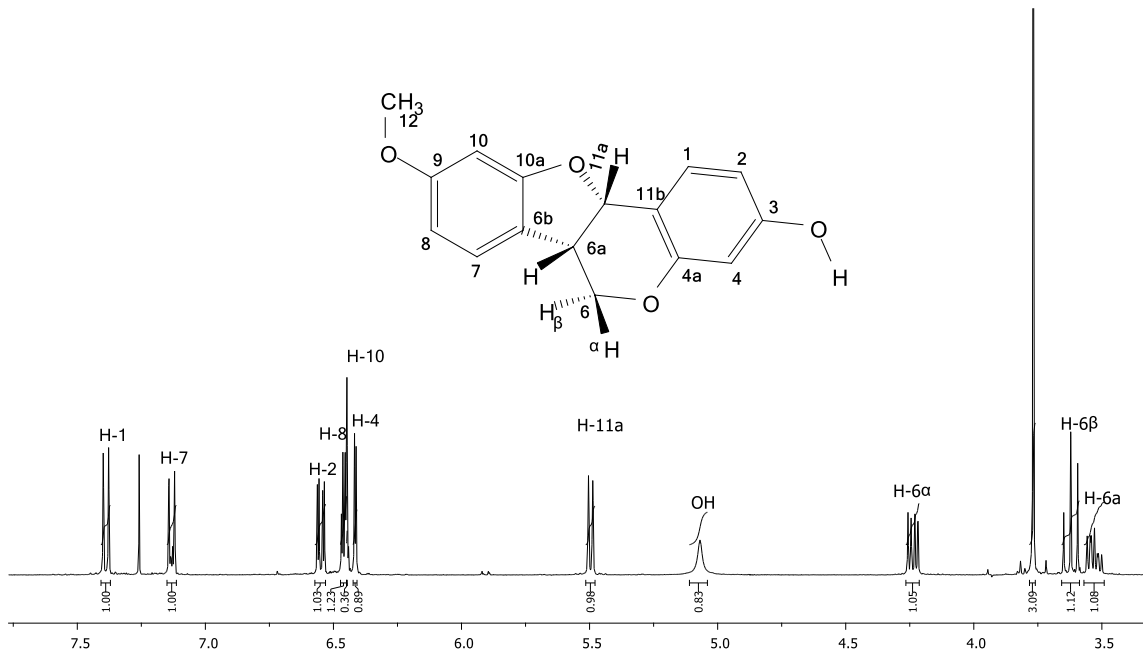
8.4. *Zaluzania augusta*: Ácido cóstico (2-(4a-metil-8- metilendecahidronaftalen-2-il) ácido acrílico).

Con 16 g de duramen molido de *Zaluzania augusta* se colocaron en un dedal para llevar a reflujo con 200 ml de hexano y posteriormente con THF en un equipo Soxhlet durante 4 horas, transcurrido este tiempo se obtuvo un crudo de consistencia mielosa de un color marrón con presencia de partículas amarillas. Este se sometió a purificación en columna cromatográfica utilizando gel de sílice (malla 70-230 ASTM) como fase estacionaria, y eluyendo con una mezcla de hexano: diclorometano (9:1), obteniendo 50 mg de pequeños cristales en forma de agujas con un punto de fusión de 56-58 °C el cual se identificó como ácido cóstico. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.71 (s, 3H, H-14), 1.33 (m, 3H, H-6b), 2.04 (m, 2H, h-9), 2.28 (da, $J = 14.0$ Hz, 1H, H-6a), 2.51 (tt, $J = 11.8, 3.1$ Hz, 1H, H-7), 4.38 (s, 1H, H-15b), 4.68 (s, 1H, H-15a), 5.66 (s, 1H, H-13b), 6.30 (s, 1H, H-13a). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 16.3 (C-14), 23.3 (C-2), 27.2 (C-8), 29.9 (C-6), 35.8 (C-10), 36.7 (C-3), 39.2 (C-7), 40.9 (C-9), 41.7 (C-1), 49.8 (C-5), 105.4 (C-15), 124.9 (C-13), 145.2 (C-11), 150.5 (C-4), 172.9 (C-12), **Rf**: 0.33 (Hex: Dicloro, 8:2). **IR** $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 3073 cm^{-1} (Poca intensidad, estiramiento C-H vinílico), 2927 a 2891 cm^{-1} (Picos intensos, metilos y metilenos), 1680 cm^{-1} (Pico intenso, enlace C=O), 1434 cm^{-1} (Pico ancho, mediana intensidad, estiramiento -OH), 1299 cm^{-1} (Intensidad media, estiramiento C-O). **EM** [M^+] de 234.2 m/z , calculado para 234 m/z ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$).

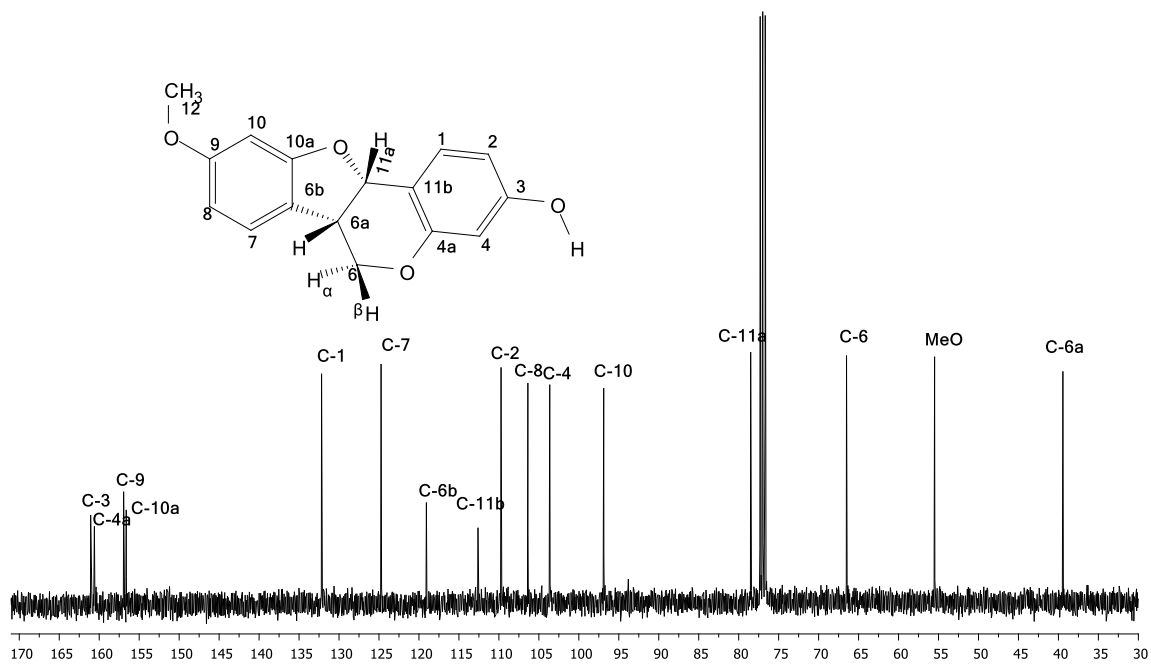


Ácido cóstico.

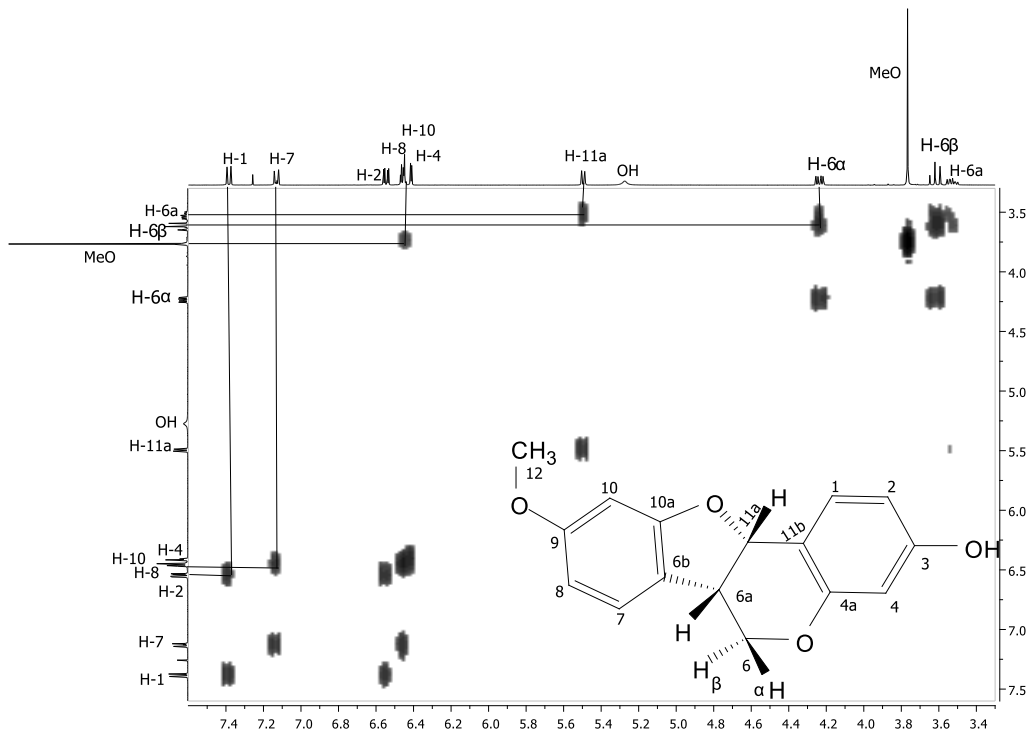
9.- APÉNDICE DE ESPECTROS



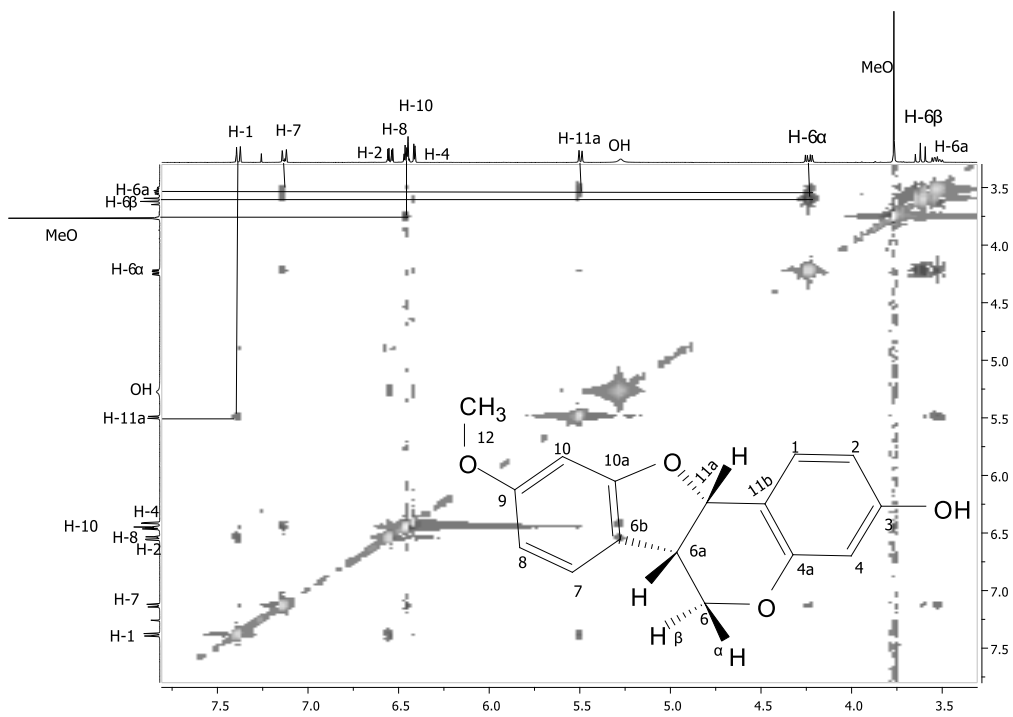
A1. Espectro de RMN de ^1H de la medicarpina.



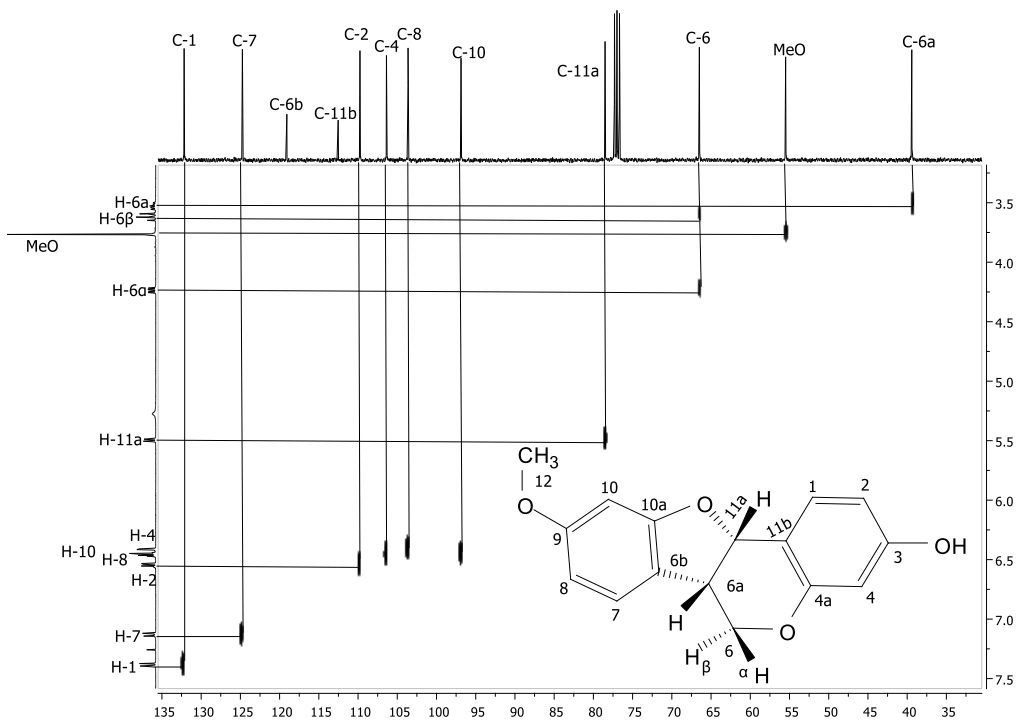
A2. Espectro de RMN de C^{13} de medicarpina.



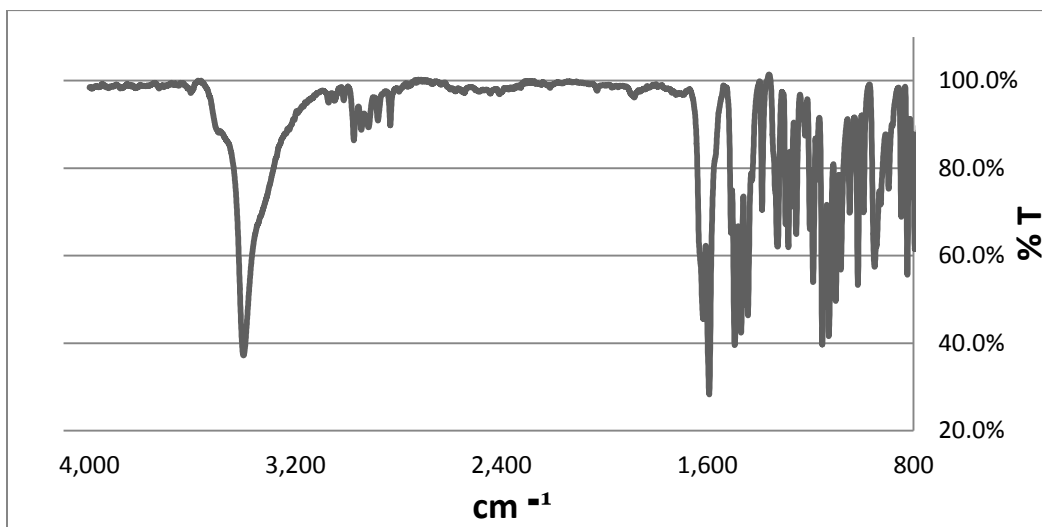
A3. Espectro COSY de medicarpina.



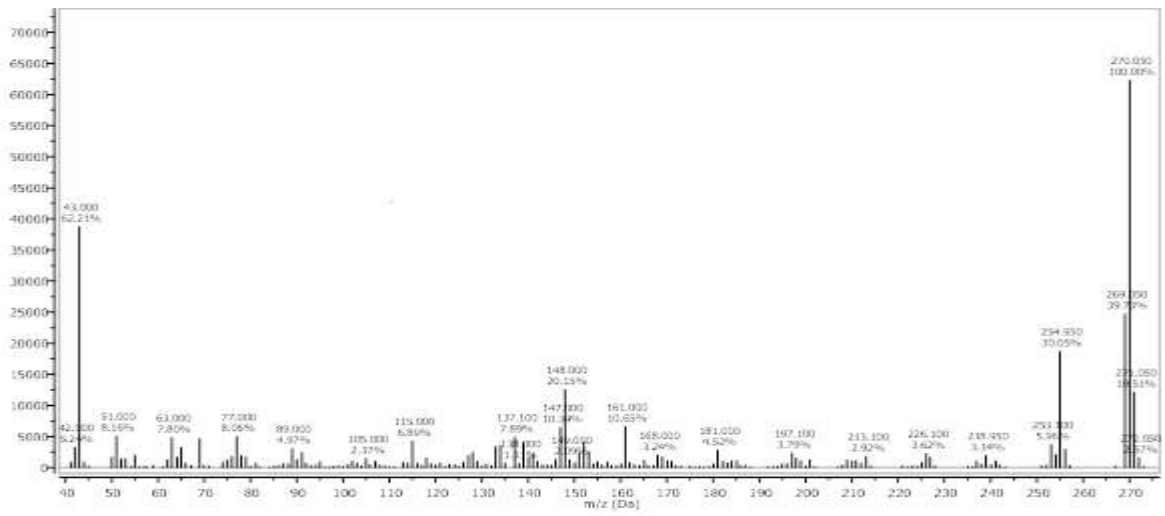
A4. Espectro NOESY de medicarpina.



A5. Espectro HETCOR de medicarpina.



A6. Espectro de Infrarrojo de medicarpina.



A7. Espectro de masas de medicarpina.

Tabla A1. Crystal data and structure refinement for medicarpina.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	
Formula weight	270.27	
Temperature	292(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 9.7932(4) Å	α = 90°.
	b = 9.8680(7) Å	β = 90°.
	c = 14.7311(4) Å	γ = 90°.
Volume	1423.60(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.261 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.091 mm ⁻¹	
F(000)	568	
Crystal size	1.010 x 0.670 x 0.420 mm ³	
Theta range for data collection	3.241 to 32.456°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	7817	
Independent reflections	3975 [R(int) = 0.0204]	
Completeness to theta = 27.500°	90.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3975 / 0 / 183	
Goodness-of-fit on F ²	1.922	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1694, wR2 = 0.4421	
R indices (all data)	R1 = 0.1818, wR2 = 0.4568	
Absolute structure parameter	0.2(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.840 and -0.595 e.Å ⁻³	

Tabla A2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for medicarpina. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(15)	3893(6)	923(6)	10180(3)	39(1)
O(19)	4324(8)	1934(9)	13379(4)	61(2)
O(18)	4447(10)	1172(9)	5876(4)	68(2)
C(1)	3665(8)	53(9)	8153(5)	39(2)
O(6)	2814(7)	3671(7)	8436(3)	50(2)
C(14)	3589(6)	1596(8)	10972(4)	32(1)
C(9)	2587(7)	2572(9)	10869(4)	38(2)
C(16)	2747(7)	1231(8)	9544(4)	35(1)
C(17)	3237(6)	1247(8)	8599(4)	33(1)
C(4)	3608(8)	2467(9)	7164(4)	41(2)
C(2)	4062(9)	50(9)	7267(5)	43(2)
C(13)	4236(7)	1334(9)	11784(4)	39(2)
C(12)	3809(8)	2114(9)	12513(4)	41(2)
C(7)	2970(9)	3747(10)	9384(5)	47(2)
C(5)	3219(7)	2443(8)	8069(5)	37(2)
C(11)	2803(9)	3085(10)	12445(4)	47(2)
C(8)	2205(7)	2628(9)	9879(4)	40(2)
C(10)	2186(8)	3310(9)	11602(5)	44(2)
C(3)	4010(9)	1229(9)	6764(4)	42(2)
C(20)	5290(11)	865(14)	13513(5)	61(3)

Tabla A3. Bond lengths [Å] and angles [°] for medicarpina.

O(15)-C(14)	1.374(8)	C(9)-C(10)	1.360(10)	C(13)-H(13)	0.9300
O(15)-C(16)	1.494(8)	C(9)-C(8)	1.507(9)	C(12)-C(11)	1.379(13)
O(19)-C(12)	1.383(8)	C(16)-C(17)	1.473(8)	C(7)-C(8)	1.521(12)
O(19)-C(20)	1.430(13)	C(16)-C(8)	1.558(12)	C(7)-H(7A)	0.9700
O(18)-C(3)	1.377(9)	C(16)-H(16)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9700
O(18)-H(18)	0.8200	C(17)-C(5)	1.415(10)	C(11)-C(10)	1.399(11)
C(1)-C(2)	1.363(11)	C(4)-C(5)	1.387(10)	C(11)-H(11)	0.9300
C(1)-C(17)	1.413(12)	C(4)-C(3)	1.412(12)	C(8)-H(8)	0.9800
C(1)-H(1)	0.9300	C(4)-H(4)	0.9300	C(10)-H(10)	0.9300
O(6)-C(5)	1.384(11)	C(2)-C(3)	1.380(11)	C(20)-H(20A)	0.9600
O(6)-C(7)	1.406(9)	C(2)-H(2)	0.9300	C(20)-H(20B)	0.9600
C(14)-C(13)	1.379(8)	C(13)-C(12)	1.386(9)	C(20)-H(20C)	0.9600
C(14)-C(9)	1.383(10)				
C(14)-O(15)-C(16)	105.7(5)	C(5)-C(4)-C(3)	117.5(7)	C(12)-C(11)-C(10)	118.9(7)
C(12)-O(19)-C(20)	117.6(6)	C(5)-C(4)-H(4)	121.2	C(12)-C(11)-H(11)	120.5
C(3)-O(18)-H(18)	109.5	C(3)-C(4)-H(4)	121.2	C(10)-C(11)-H(11)	120.5
C(2)-C(1)-C(17)	122.1(7)	C(1)-C(2)-C(3)	120.1(7)	C(9)-C(8)-C(7)	111.6(7)
C(2)-C(1)-H(1)	118.9	C(1)-C(2)-H(2)	119.9	C(9)-C(8)-C(16)	100.9(6)
C(17)-C(1)-H(1)	118.9	C(3)-C(2)-H(2)	119.9	C(7)-C(8)-C(16)	108.8(6)
C(5)-O(6)-C(7)	113.8(6)	C(14)-C(13)-C(12)	115.4(7)	C(9)-C(8)-H(8)	111.6
O(15)-C(14)-C(13)	123.1(6)	C(14)-C(13)-H(13)	122.3	C(7)-C(8)-H(8)	111.6
O(15)-C(14)-C(9)	113.5(5)	C(12)-C(13)-H(13)	122.3	C(16)-C(8)-H(8)	111.6
C(13)-C(14)-C(9)	123.5(6)	C(11)-C(12)-O(19)	114.6(6)	C(9)-C(10)-C(11)	119.7(8)
C(10)-C(9)-C(14)	119.4(6)	C(11)-C(12)-C(13)	123.1(7)	C(9)-C(10)-H(10)	120.2
C(10)-C(9)-C(8)	132.6(7)	O(19)-C(12)-C(13)	122.2(8)	C(11)-C(10)-H(10)	120.2
C(14)-C(9)-C(8)	107.9(6)	O(6)-C(7)-C(8)	112.6(7)	O(18)-C(3)-C(2)	117.6(7)
C(17)-C(16)-O(15)	110.5(5)	O(6)-C(7)-H(7A)	109.1	O(18)-C(3)-C(4)	121.2(7)
C(17)-C(16)-C(8)	113.6(6)	C(8)-C(7)-H(7A)	109.1	C(2)-C(3)-C(4)	121.1(6)
O(15)-C(16)-C(8)	103.7(5)	O(6)-C(7)-H(7B)	109.1	O(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(17)-C(16)-H(16)	109.6	C(8)-C(7)-H(7B)	109.1	O(19)-C(20)-H(20B)	109.5
O(15)-C(16)-H(16)	109.6	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.8	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(8)-C(16)-H(16)	109.6	O(6)-C(5)-C(4)	116.1(7)	O(19)-C(20)-H(20C)	109.5
C(1)-C(17)-C(5)	116.3(6)	O(6)-C(5)-C(17)	121.2(6)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5

C(1)-C(17)-C(16) 121.8(6) C(4)-C(5)-C(17) 122.8(7) H(20B)-C(20)-H(20C) 109.5
 C(5)-C(17)-C(16) 121.8(7)
 Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabla A4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for medicarpina. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*2U^{11}+\dots+2hka^*b^*U^{12}]$

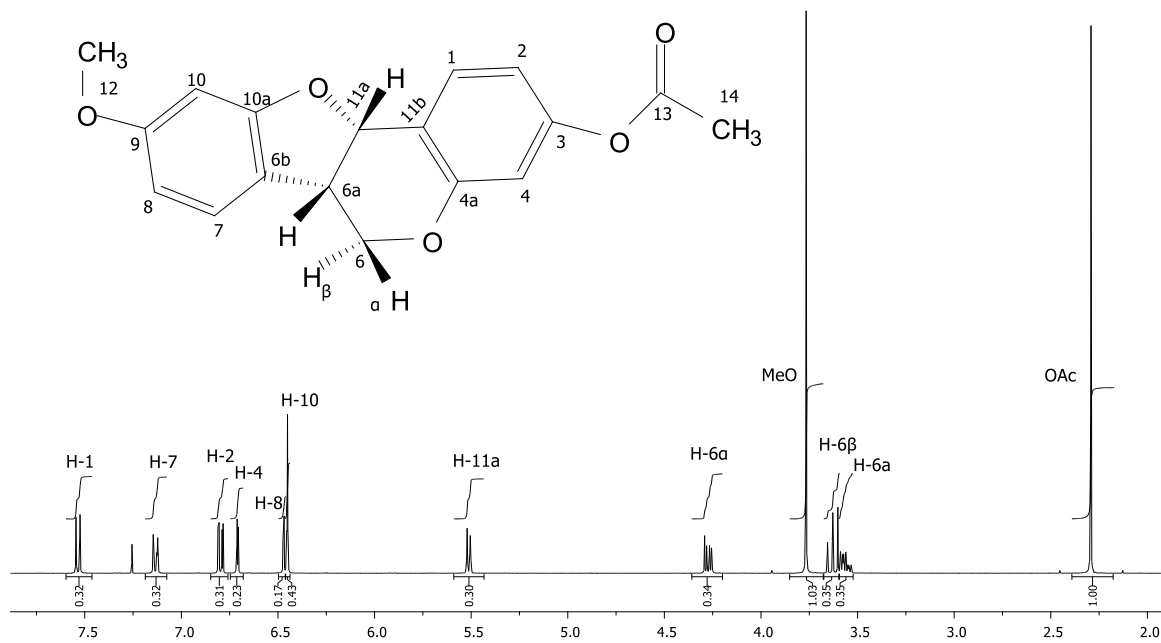
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(15)	43(3)	43(3)	31(2)	1(2)	-2(2)	11(2)
O(19)	70(4)	82(6)	33(2)	-17(3)	-7(2)	11(4)
O(18)	101(6)	68(5)	36(2)	2(3)	8(3)	10(5)
C(1)	45(3)	28(4)	42(3)	3(2)	-14(3)	-6(3)
O(6)	64(4)	45(4)	40(2)	4(2)	9(2)	20(3)
C(14)	31(3)	31(4)	33(2)	2(2)	3(2)	1(2)
C(9)	33(3)	39(5)	42(3)	6(3)	6(2)	6(3)
C(16)	35(3)	39(4)	32(2)	1(2)	-3(2)	-8(3)
C(17)	31(2)	38(4)	31(2)	2(2)	-8(2)	-5(3)
C(4)	51(4)	39(5)	32(3)	5(3)	-5(2)	-1(3)
C(2)	60(4)	26(4)	43(3)	0(3)	-14(3)	-4(3)
C(13)	39(3)	50(5)	28(2)	-5(3)	3(2)	7(3)
C(12)	45(3)	46(5)	31(3)	-10(3)	3(2)	-6(3)
C(7)	59(4)	42(5)	38(3)	-3(3)	4(3)	13(4)
C(5)	33(3)	31(4)	46(3)	9(3)	-4(2)	2(3)
C(11)	55(4)	49(5)	37(3)	-6(3)	11(3)	-6(4)
C(8)	30(3)	47(5)	43(3)	8(3)	0(2)	6(3)
C(10)	46(4)	36(5)	48(3)	1(3)	9(3)	7(3)
C(3)	58(4)	35(5)	32(3)	-5(3)	1(3)	-5(3)
C(20)	59(5)	88(8)	36(3)	-4(4)	-1(3)	13(5)

Tabla A5. Hydrogen bonds for medicarpina [Å and °].

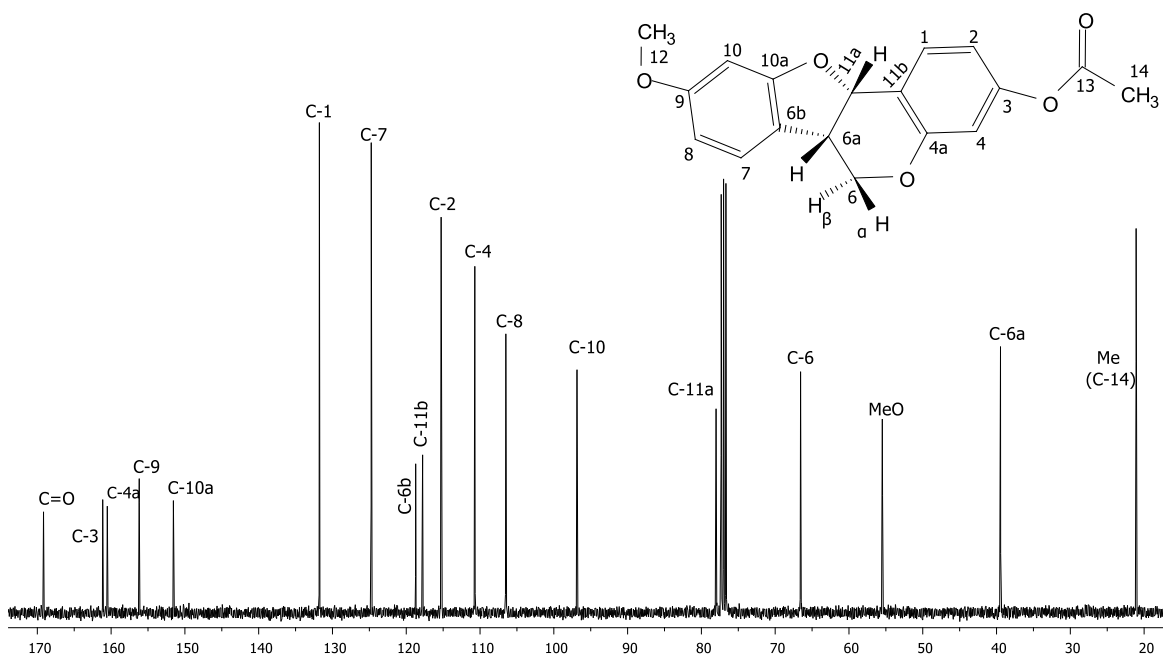
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(8)-H(8)...O(15)#1	0.98	2.65	3.546(9)	152.8
C(8)-H(8)...C(14)#1	0.98	2.89	3.833(9)	161.3
C(8)-H(8)...O(15)#1	0.98	2.65	3.546(9)	152.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

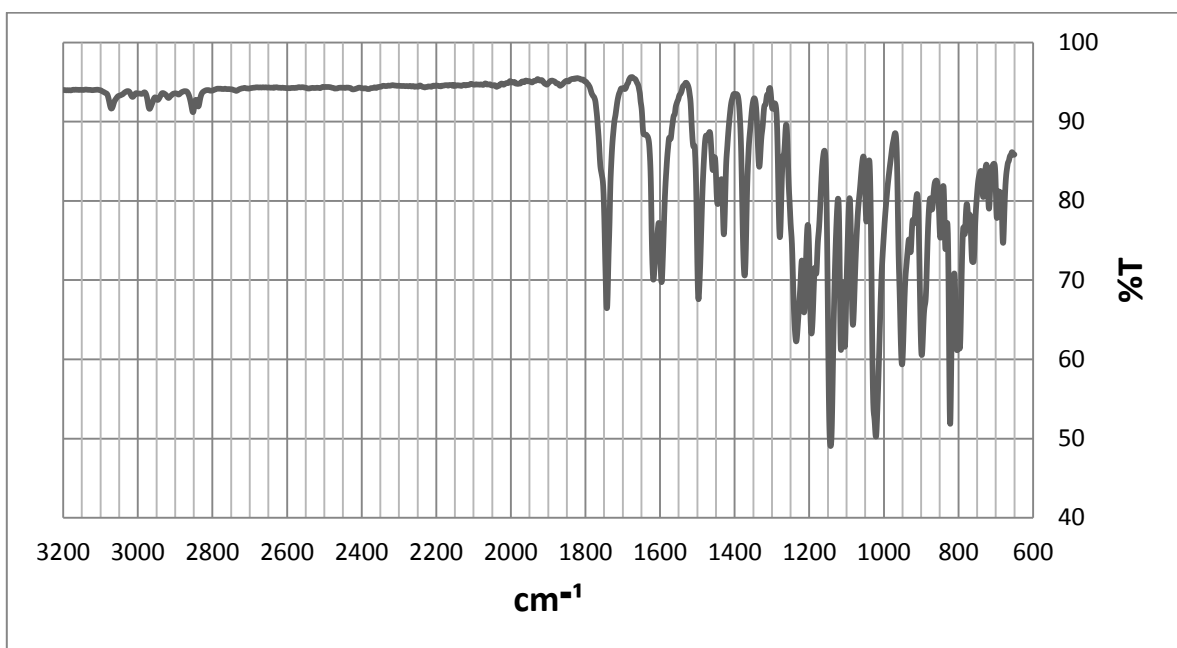
#1 $x-1/2, -y+1/2, -z+2$



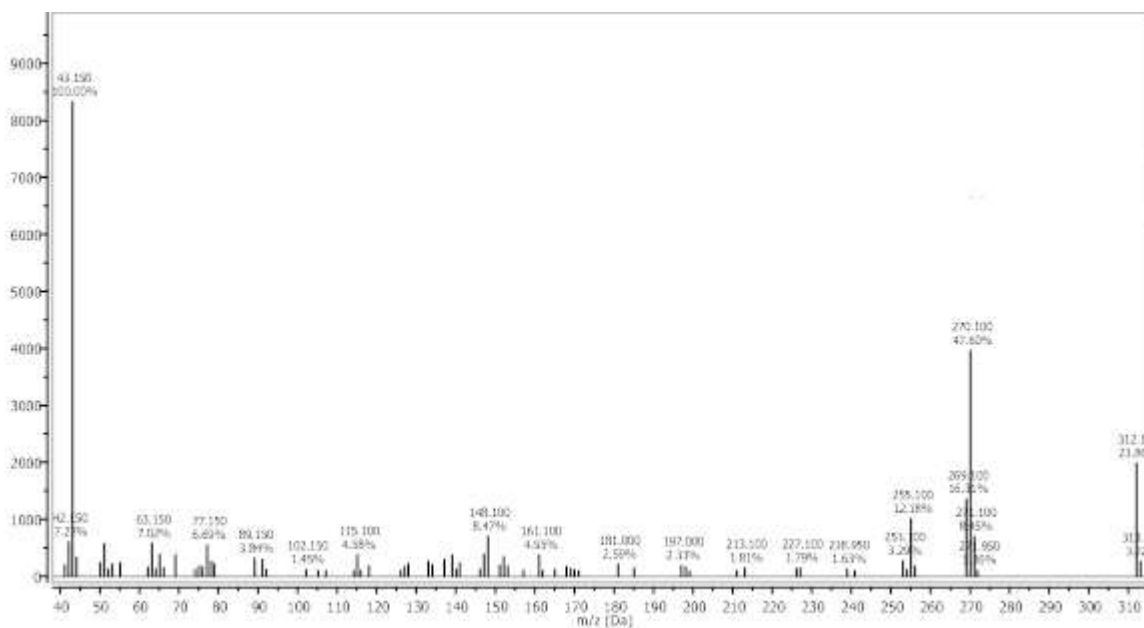
A8. Espectro de RMN de ^1H de acetilado de medicarpina (**1a**).



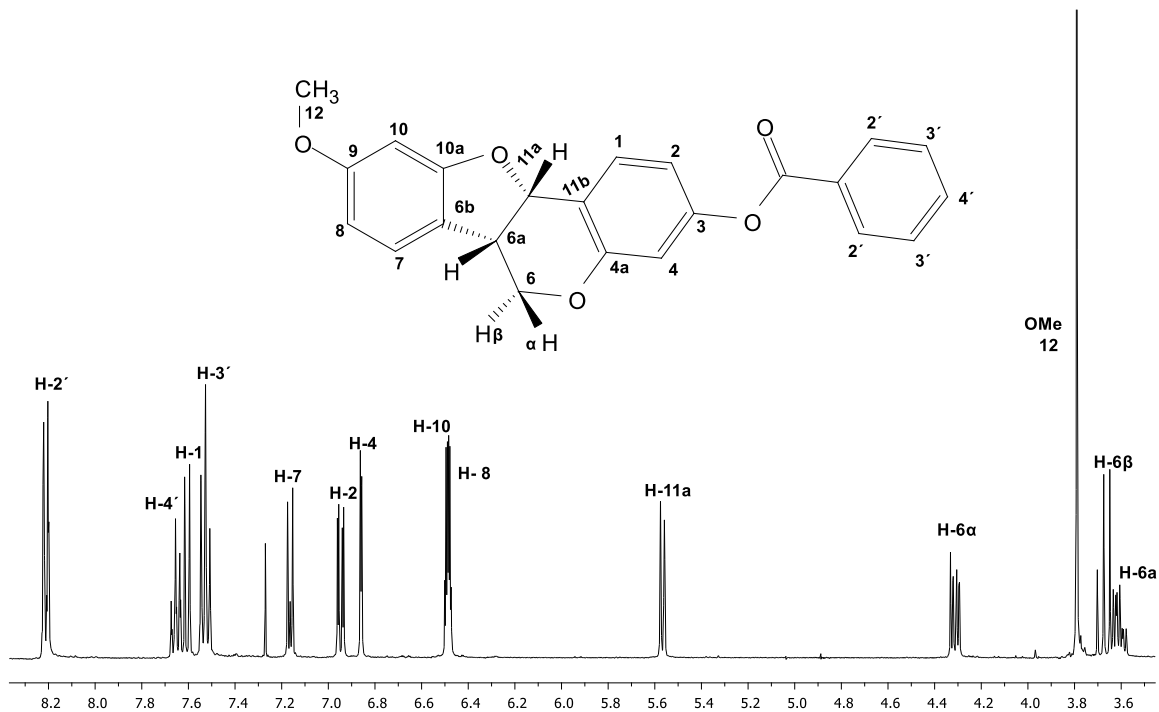
A9. Espectro de RMN de ^{13}C de acetil medicarpina (**1a**).



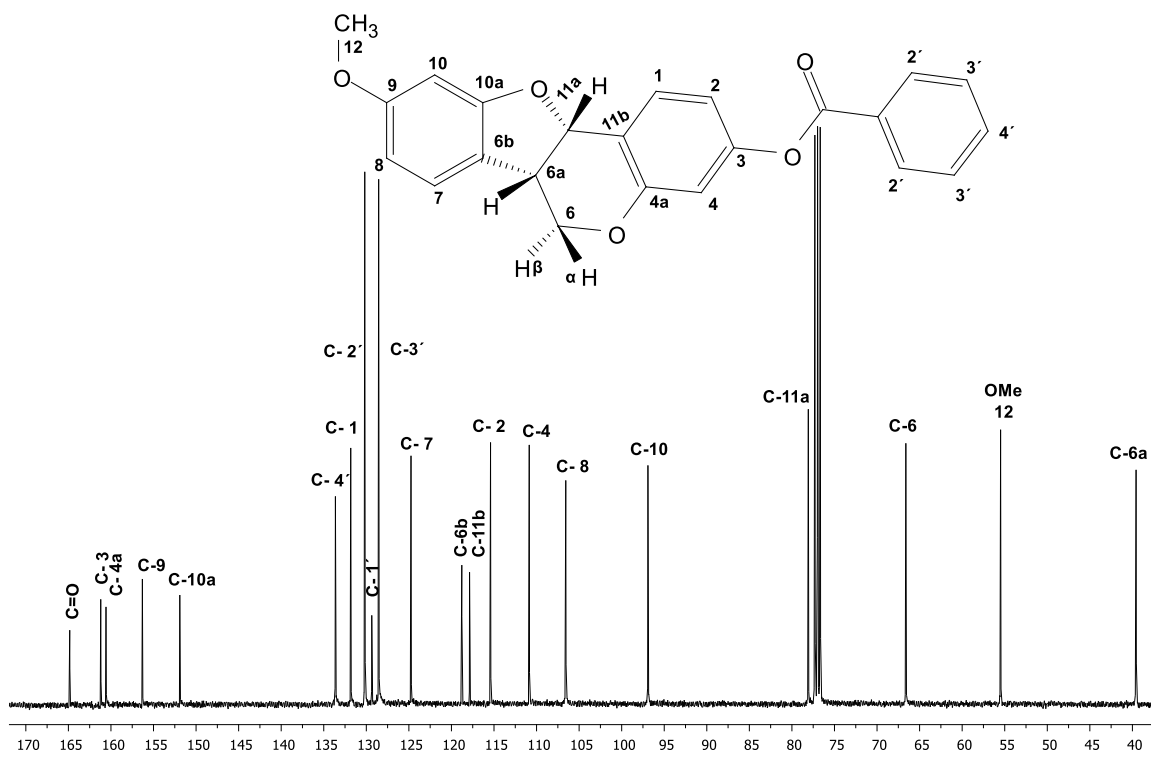
A10. Espectro de Infrarrojo del acetyl medicarpina (**1a**).



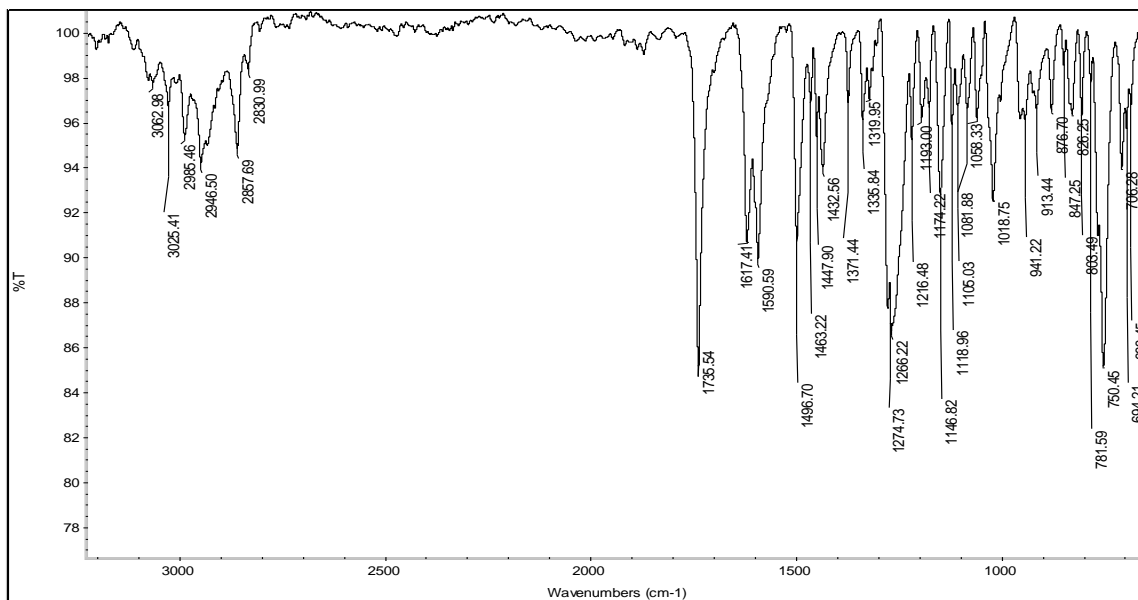
A11. Espectro de masas del acetyl medicarpina (**1a**).



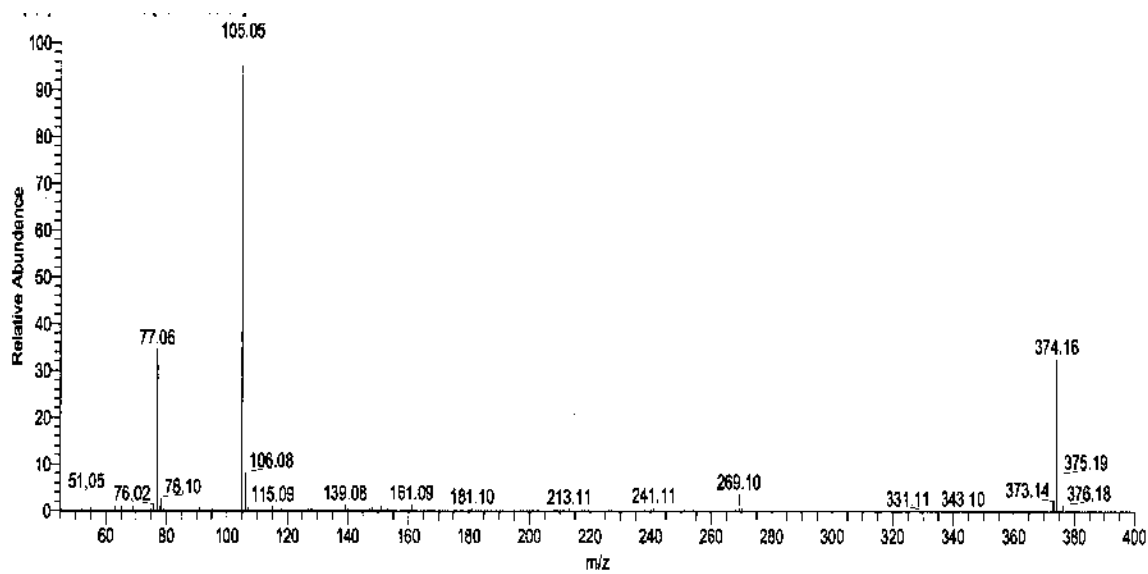
A12. Espectro de RMN de ^1H del benzoato de medicarpina (**1b**).



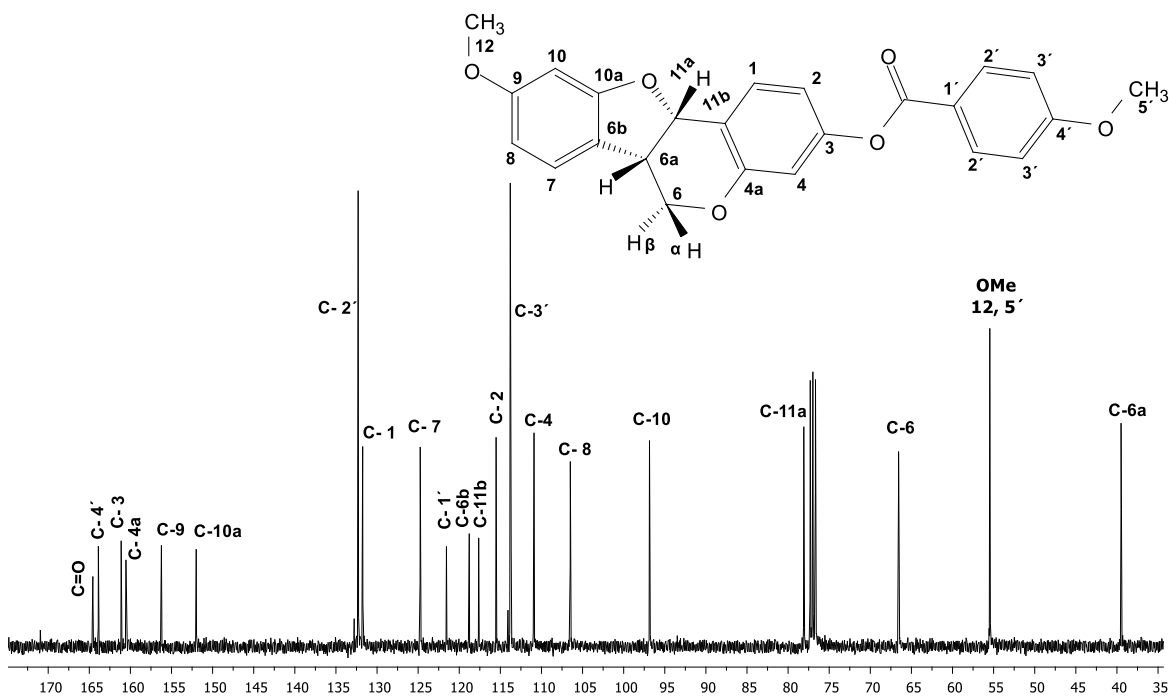
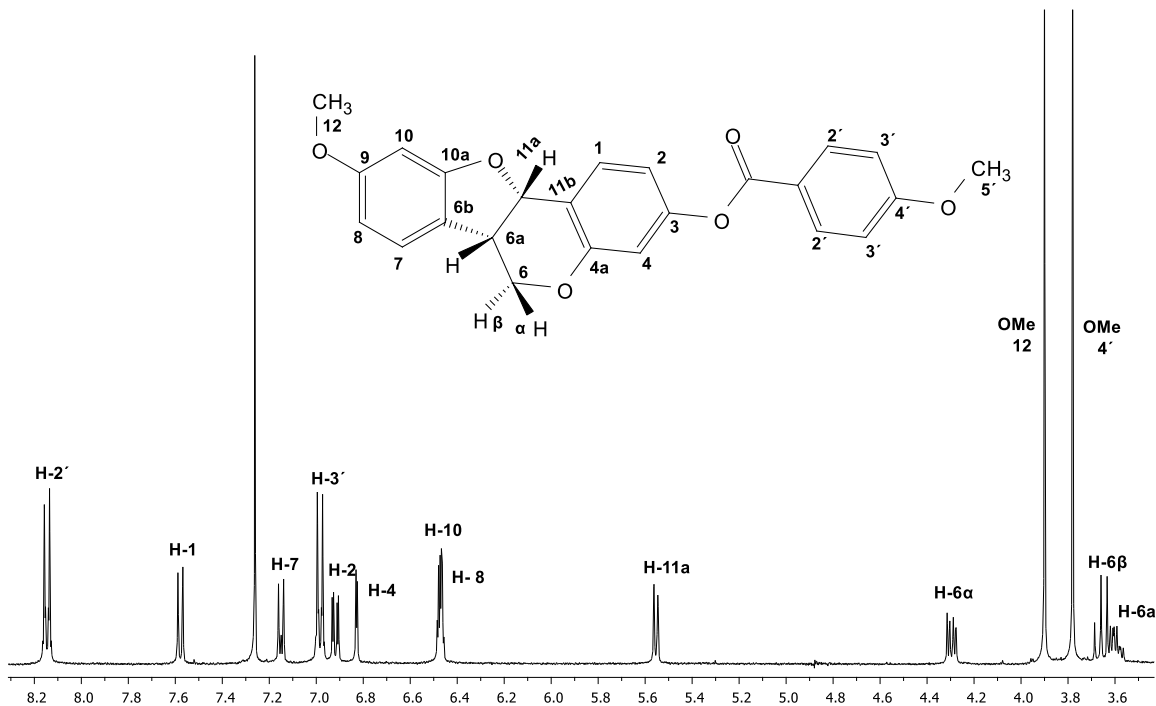
A13. Espectro de RMN de ^{13}C del benzoato de medicarpina (**1b**).

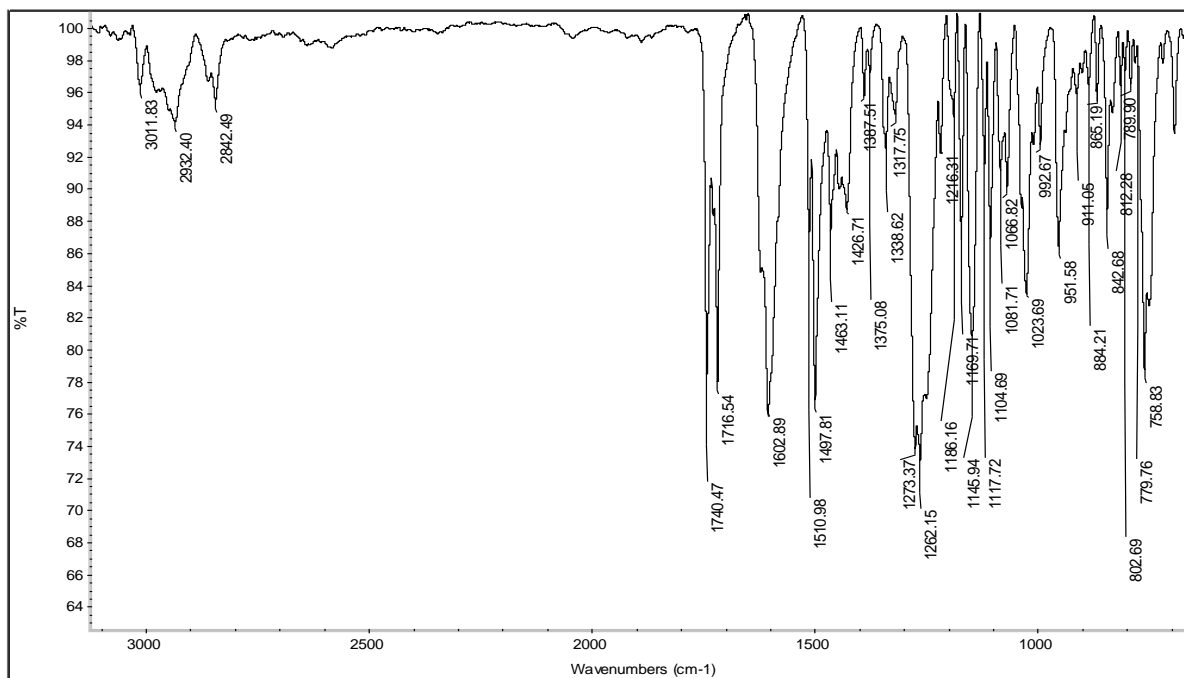


A14. Espectro de Infrarrojo del benzoato de medicarpina (**1b**).

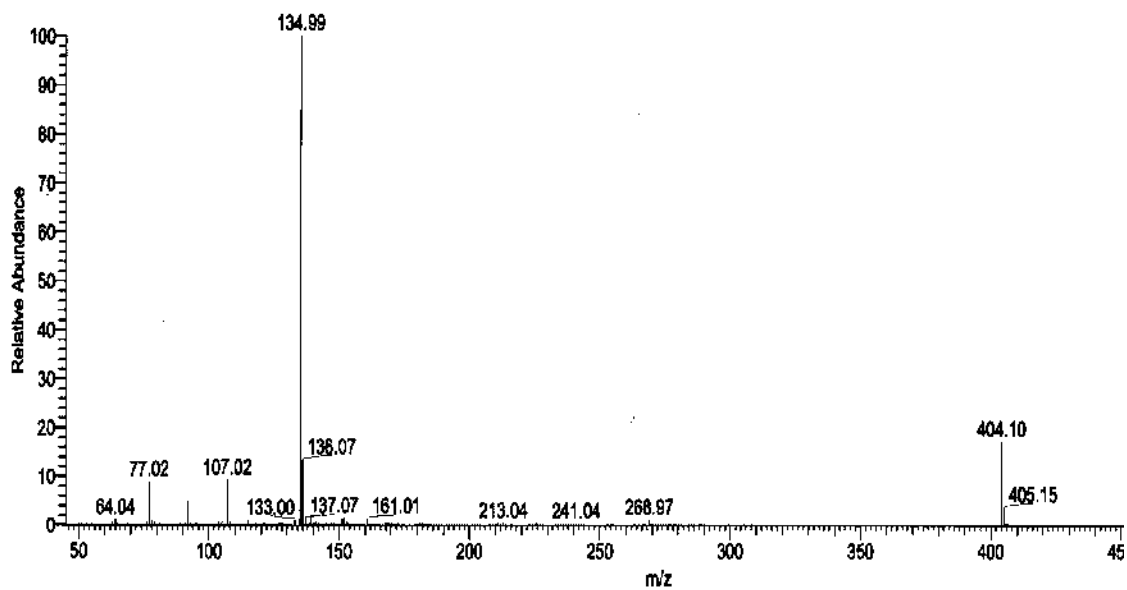


A15. Espectro de masas del benzoato de medicarpina (**1b**).

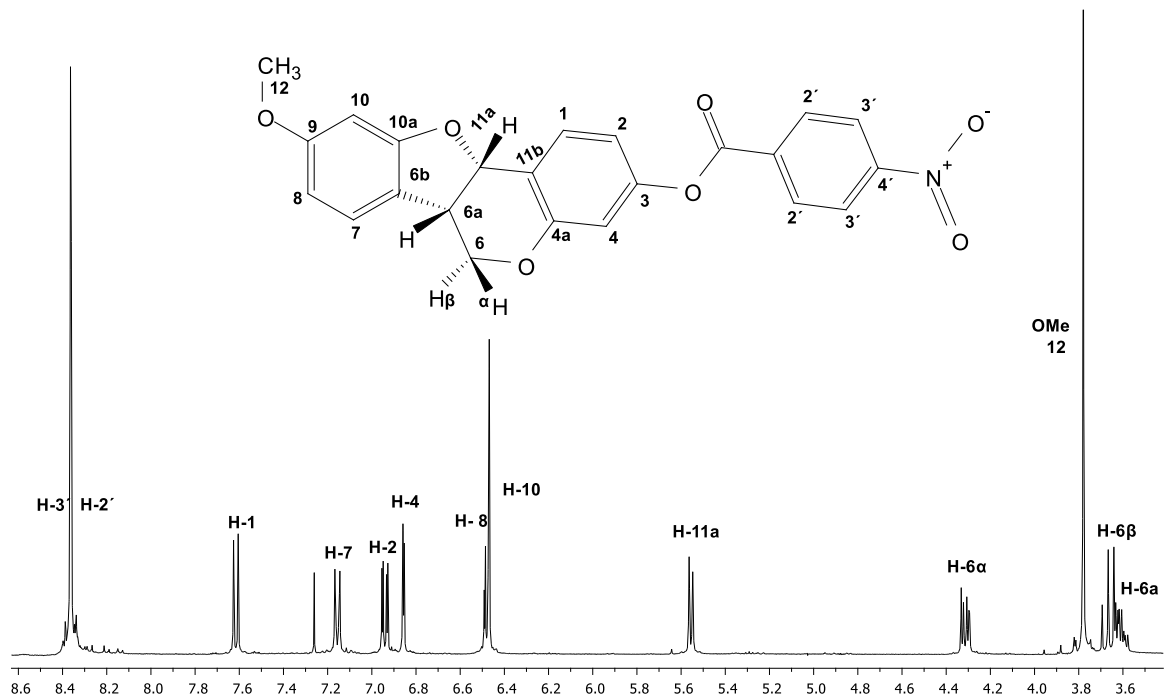




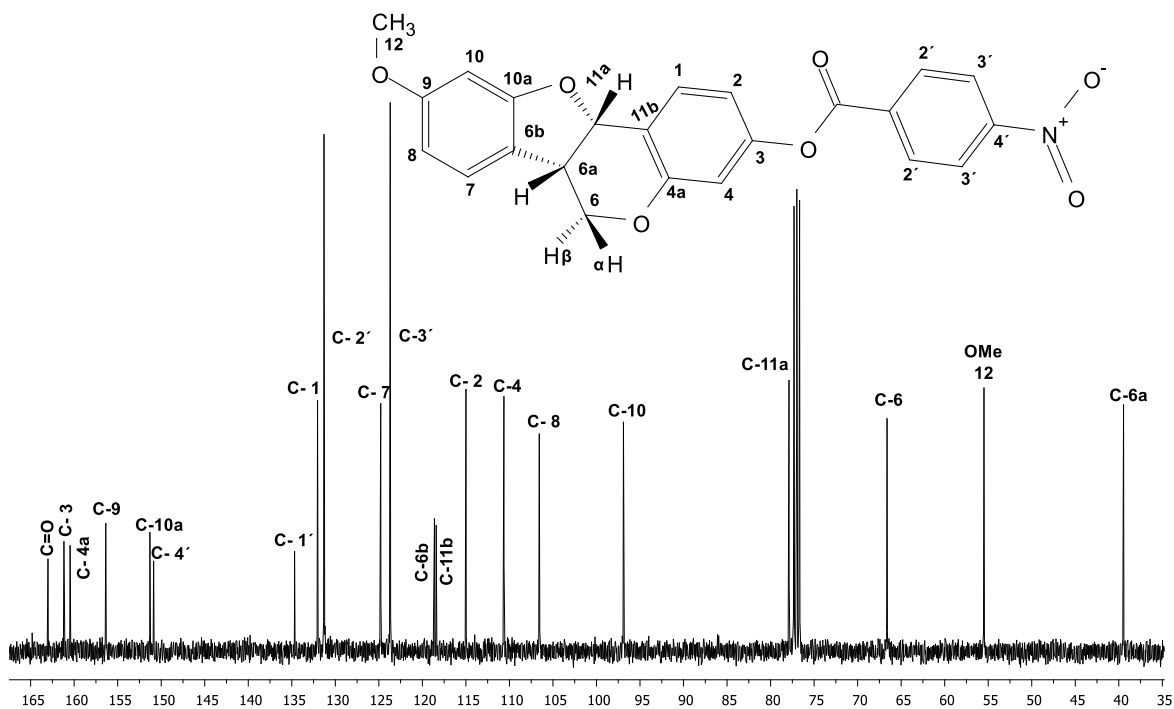
A18. Espectro de Infrarrojo del *p*-metoxibenzoato de medicarpina (**1c**).



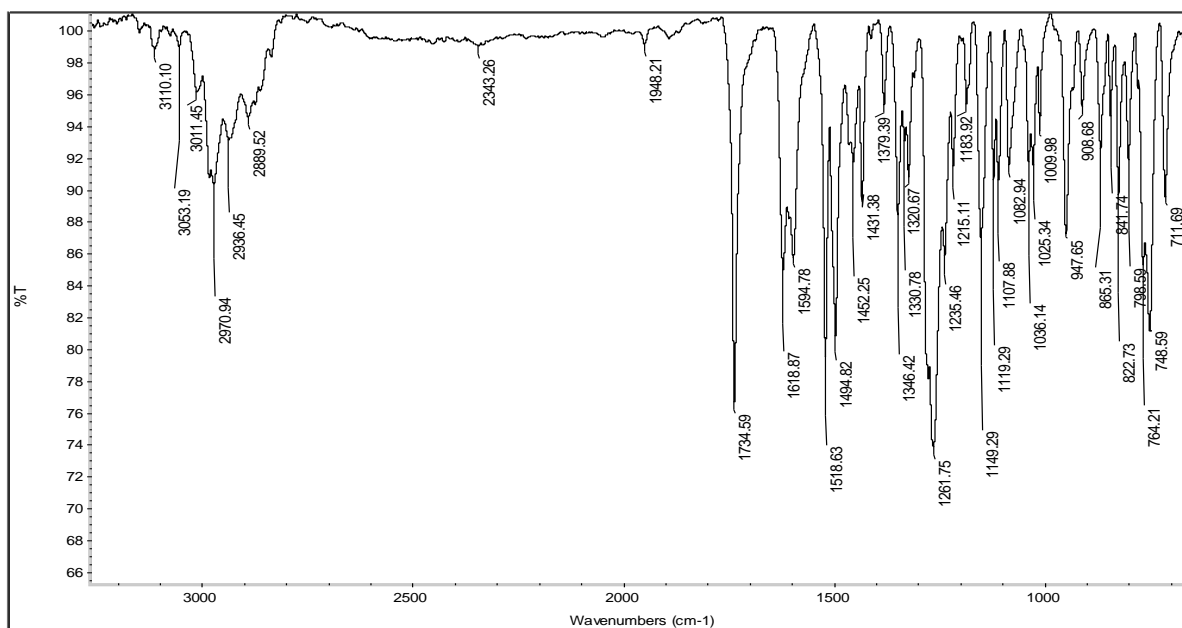
A19. Espectro de masas del *p*-metoxibenzoato de medicarpina (**1c**).



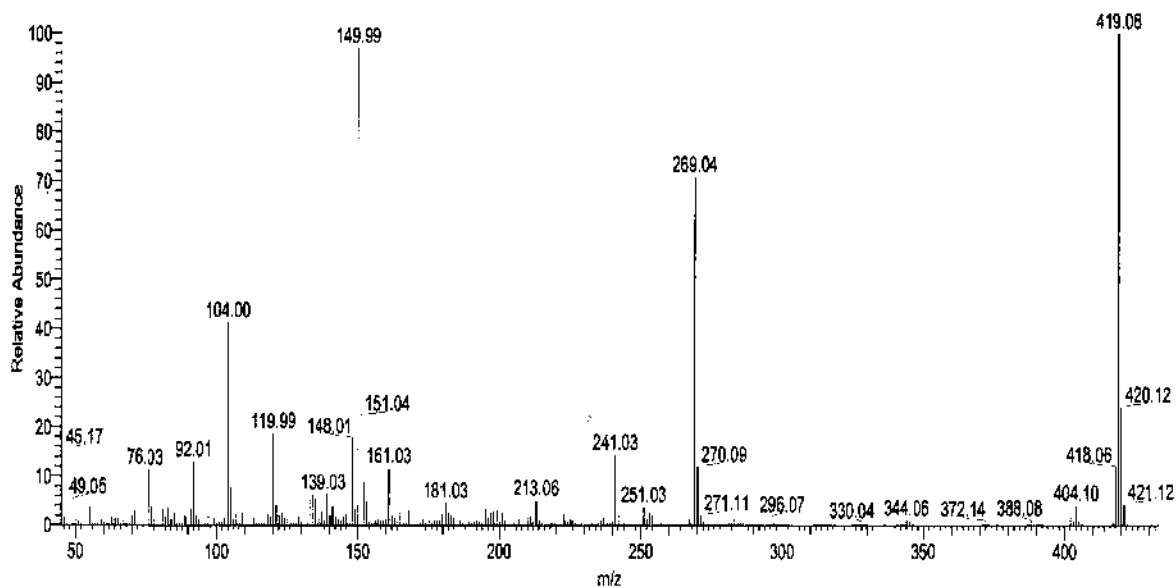
A20. Espectro de RMN de ¹H del *p*-nitrobenzoato de medicarpina (**1d**).



A21. Espectro de RMN de ¹³C del *p*-nitrobenzoato de medicarpina (**1d**).



A22. Espectro de Infrarrojo del *p*-nitrobenzoato de medicarpina (**1d**).



A23. Espectro de masas del *p*-nitrobenzoato de medicarpina (**1d**).

Tabla A6. Crystal data and structure refinement for **1d**.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₇ N O ₇	
Formula weight	419.38	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 6.6717(6) Å	α = 90°.
	b = 13.5236(12) Å	β = 90°.
	c = 21.3751(17) Å	γ = 90°.
Volume	1928.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.444 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.108 mm ⁻¹	
F(000)	872	
Crystal size	0.480 x 0.460 x 0.350 mm ³	
Theta range for data collection	3.160 to 32.593°.	
Index ranges	-8<=h<=9, -20<=k<=19, -30<=l<=25	
Reflections collected	11708	
Independent reflections	6160 [R(int) = 0.0287]	
Completeness to theta = 27.500°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6160 / 0 / 281	
Goodness-of-fit on F ²	1.086	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0606, wR2 = 0.0989	
R indices (all data)	R1 = 0.1020, wR2 = 0.1211	
Absolute structure parameter	0.2(7)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.132 and -0.152 e.Å ⁻³	

Tabla A7. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) **1d**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(3)	4498(3)	3819(1)	8396(1)	62(1)
O(27)	6176(3)	8378(1)	9131(1)	58(1)
O(30)	8339(4)	11384(1)	10166(1)	75(1)
O(18)	9625(3)	6050(1)	9061(1)	77(1)
C(29)	6481(4)	6708(2)	8683(1)	51(1)
C(13)	4590(5)	6481(2)	8459(1)	60(1)
C(26)	7557(4)	9065(2)	9338(1)	52(1)
O(2)	7117(4)	2908(2)	8730(2)	104(1)
C(4)	4300(5)	2101(2)	8289(1)	58(1)
C(25)	7050(4)	9906(2)	9666(1)	55(1)
O(12)	-518(5)	-415(2)	7615(1)	107(1)
C(20)	9474(4)	7822(2)	8877(1)	56(1)
C(21)	9508(4)	8813(2)	9192(1)	53(1)
O(11)	2200(5)	-1250(2)	7721(1)	95(1)
C(24)	8611(5)	10520(2)	9845(1)	59(1)
C(22)	11046(5)	9425(2)	9380(2)	66(1)
C(23)	10582(5)	10281(2)	9701(2)	68(1)
C(17)	7735(4)	5925(2)	8832(1)	55(1)
C(16)	7151(5)	4947(2)	8744(1)	61(1)
C(28)	7265(4)	7743(2)	8688(1)	54(1)
C(19)	9973(5)	6998(2)	9330(2)	68(1)
C(14)	3946(5)	5517(2)	8387(1)	65(1)
N(10)	1247(6)	-476(2)	7742(1)	77(1)
C(1)	5495(5)	2971(2)	8499(2)	66(1)
C(7)	2328(5)	431(2)	7926(1)	62(1)
C(9)	2359(5)	2168(2)	8067(1)	64(1)
C(6)	4244(5)	346(2)	8141(2)	70(1)
C(8)	1347(5)	1325(2)	7883(1)	68(1)
C(15)	5258(4)	4760(2)	8525(1)	53(1)
C(5)	5238(5)	1184(2)	8330(1)	68(1)
C(31)	6359(6)	11681(2)	10299(2)	89(1)

Tabla A8. Bond lengths [Å] and angles [°] for **1d**.

O(3)-C(1)	1.344(3)	C(4)-C(1)	1.490(4)	C(28)-H(28)	0.9800
O(3)-C(15)	1.397(3)	C(25)-C(24)	1.386(4)	C(19)-H(19A)	0.9700
O(27)-C(26)	1.381(3)	C(25)-H(25)	0.9300	C(19)-H(19B)	0.9700
O(27)-C(28)	1.470(3)	O(12)-N(10)	1.211(4)	C(14)-C(15)	1.378(4)
O(30)-C(24)	1.367(3)	C(20)-C(21)	1.500(4)	C(14)-H(14)	0.9300
O(30)-C(31)	1.410(4)	C(20)-C(19)	1.515(4)	N(10)-C(7)	1.476(4)
O(18)-C(17)	1.363(3)	C(20)-C(28)	1.532(4)	C(7)-C(6)	1.362(4)
O(18)-C(19)	1.424(3)	C(20)-H(20)	0.9800	C(7)-C(8)	1.379(4)
C(29)-C(13)	1.384(4)	C(21)-C(22)	1.378(4)	C(9)-C(8)	1.382(4)
C(29)-C(17)	1.387(4)	O(11)-N(10)	1.225(4)	C(9)-H(9)	0.9300
C(29)-C(28)	1.494(4)	C(24)-C(23)	1.389(4)	C(6)-C(5)	1.374(4)
C(13)-C(14)	1.382(4)	C(22)-C(23)	1.382(4)	C(6)-H(6)	0.9300
C(13)-H(13)	0.9300	C(22)-H(22)	0.9300	C(8)-H(8)	0.9300
C(26)-C(25)	1.379(4)	C(23)-H(23)	0.9300	C(5)-H(5)	0.9300
C(26)-C(21)	1.381(4)	C(17)-C(16)	1.392(4)	C(31)-H(31A)	0.9600
O(2)-C(1)	1.193(4)	C(16)-C(15)	1.371(4)	C(31)-H(31B)	0.9600
C(4)-C(9)	1.382(4)	C(16)-H(16)	0.9300	C(31)-H(31C)	0.9600
C(4)-C(5)	1.392(4)				
C(1)-O(3)-C(15)	124.4(2)	O(30)-C(24)-C(23)	115.8(3)	O(12)-N(10)-O(11)	123.7(3)
C(26)-O(27)-C(28)	105.6(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.7(3)	O(12)-N(10)-C(7)	118.6(3)
C(24)-O(30)-C(31)	118.0(3)	C(21)-C(22)-C(23)	118.7(3)	O(11)-N(10)-C(7)	117.7(3)
C(17)-O(18)-C(19)	114.0(2)	C(21)-C(22)-H(22)	120.6	O(2)-C(1)-O(3)	125.2(3)
C(13)-C(29)-C(17)	117.4(3)	C(23)-C(22)-H(22)	120.6	O(2)-C(1)-C(4)	123.6(3)
C(13)-C(29)-C(28)	122.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(3)	O(3)-C(1)-C(4)	111.1(3)
C(17)-C(29)-C(28)	120.2(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.4	C(6)-C(7)-C(8)	122.8(3)
C(14)-C(13)-C(29)	122.1(3)	C(24)-C(23)-H(23)	119.4	C(6)-C(7)-N(10)	118.6(3)
C(14)-C(13)-H(13)	119.0	O(18)-C(17)-C(29)	123.1(3)	C(8)-C(7)-N(10)	118.6(3)
C(29)-C(13)-H(13)	119.0	O(18)-C(17)-C(16)	115.2(2)	C(8)-C(9)-C(4)	120.0(3)
C(25)-C(26)-C(21)	123.4(3)	C(29)-C(17)-C(16)	121.7(3)	C(8)-C(9)-H(9)	120.0
C(25)-C(26)-O(27)	123.6(3)	C(15)-C(16)-C(17)	118.7(3)	C(4)-C(9)-H(9)	120.0
C(21)-C(26)-O(27)	113.0(2)	C(15)-C(16)-H(16)	120.7	C(7)-C(6)-C(5)	118.9(3)
C(9)-C(4)-C(5)	120.1(3)	C(17)-C(16)-H(16)	120.7	C(7)-C(6)-H(6)	120.5

C(9)-C(4)-C(1)	123.5(3)	O(27)-C(28)-C(29)	112.2(2)	C(5)-C(6)-H(6)	120.5
C(5)-C(4)-C(1)	116.4(3)	O(27)-C(28)-C(20)	105.4(2)	C(7)-C(8)-C(9)	118.2(3)
C(26)-C(25)-C(24)	116.8(3)	C(29)-C(28)-C(20)	113.8(2)	C(7)-C(8)-H(8)	120.9
C(26)-C(25)-H(25)	121.6	O(27)-C(28)-H(28)	108.4	C(9)-C(8)-H(8)	120.9
C(24)-C(25)-H(25)	121.6	C(29)-C(28)-H(28)	108.4	C(16)-C(15)-C(14)	121.4(3)
C(21)-C(20)-C(19)	111.5(2)	C(20)-C(28)-H(28)	108.4	C(16)-C(15)-O(3)	124.7(2)
C(21)-C(20)-C(28)	101.3(2)	O(18)-C(19)-C(20)	111.6(2)	C(14)-C(15)-O(3)	113.8(3)
C(19)-C(20)-C(28)	109.2(2)	O(18)-C(19)-H(19A)	109.3	C(6)-C(5)-C(4)	119.9(3)
C(21)-C(20)-H(20)	111.5	C(20)-C(19)-H(19A)	109.3	C(6)-C(5)-H(5)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	111.5	O(18)-C(19)-H(19B)	109.3	C(4)-C(5)-H(5)	120.0
C(28)-C(20)-H(20)	111.5	C(20)-C(19)-H(19B)	109.3	O(30)-C(31)-H(31A)	109.5
C(22)-C(21)-C(26)	19.2(3)	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.0	O(30)-C(31)-H(31B)	109.5
C(22)-C(21)-C(20)	132.7(3)	C(15)-C(14)-C(13)	118.7(3)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(21)-C(20)	107.9(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.7	O(30)-C(31)-H(31C)	109.5
O(30)-C(24)-C(25)	123.4(3)	C(13)-C(14)-H(14)	120.7	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
				H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table A9. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1d**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(3)	62(1)	54(1)	71(1)	-3(1)	-9(1)	2(1)
O(27)	46(1)	59(1)	67(1)	-12(1)	-3(1)	1(1)
O(30)	75(2)	66(1)	85(2)	-11(1)	-7(1)	-12(1)
O(18)	59(1)	63(1)	108(2)	0(1)	-28(1)	7(1)
C(29)	52(2)	55(1)	45(1)	-1(1)	-3(1)	7(1)
C(13)	50(2)	60(2)	72(2)	-8(1)	-12(2)	13(1)
C(26)	49(2)	56(1)	51(2)	4(1)	-8(1)	-4(1)
O(2)	84(2)	68(1)	160(3)	7(2)	-48(2)	1(1)
C(4)	65(2)	56(1)	54(2)	6(1)	1(2)	2(1)
C(25)	49(2)	59(1)	58(2)	0(1)	-5(1)	-2(1)
O(12)	111(2)	89(2)	120(2)	18(2)	-43(2)	-30(2)
C(20)	46(2)	65(2)	57(2)	4(1)	5(2)	1(1)

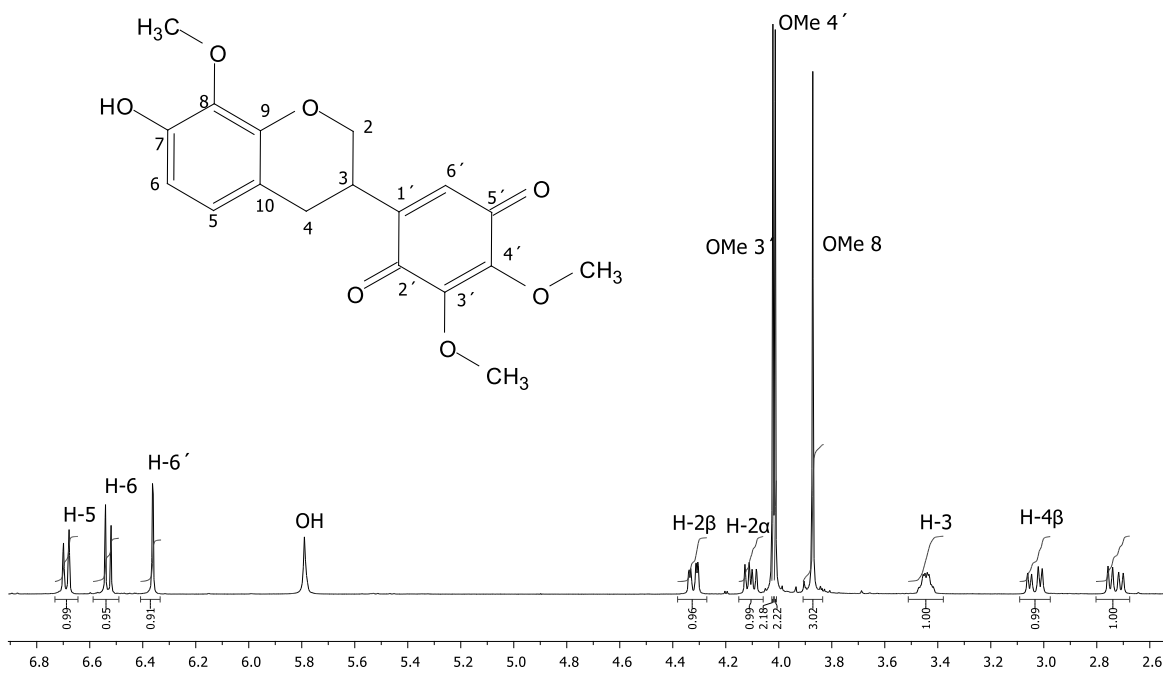
C(21)	48(2)	60(1)	52(2)	9(1)	-1(1)	-2(1)
O(11)	128(2)	58(1)	99(2)	4(1)	18(2)	-10(1)
C(24)	66(2)	57(1)	54(2)	4(1)	-7(2)	-7(1)
C(22)	50(2)	75(2)	75(2)	8(2)	-2(2)	-7(2)
C(23)	56(2)	71(2)	76(2)	5(2)	-11(2)	-16(2)
C(17)	47(2)	65(2)	55(2)	2(1)	-7(1)	6(1)
C(16)	61(2)	58(2)	63(2)	2(1)	-7(2)	10(1)
C(28)	55(2)	57(1)	48(1)	1(1)	-5(1)	8(1)
C(19)	58(2)	67(2)	79(2)	2(2)	-23(2)	3(2)
C(14)	50(2)	68(2)	78(2)	-14(2)	-11(2)	7(1)
N(10)	104(3)	66(2)	62(2)	13(1)	-4(2)	-17(2)
C(1)	68(2)	62(2)	69(2)	6(2)	-10(2)	1(2)
C(7)	81(2)	56(2)	51(2)	10(1)	0(2)	-9(2)
C(9)	68(2)	58(2)	66(2)	6(1)	-5(2)	10(1)
C(6)	81(2)	55(2)	73(2)	9(2)	1(2)	5(2)
C(8)	69(2)	66(2)	68(2)	8(2)	-11(2)	-3(2)
C(15)	55(2)	56(1)	50(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(5)	66(2)	65(2)	71(2)	13(2)	-7(2)	7(2)
C(31)	87(3)	76(2)	103(3)	-24(2)	4(3)	-3(2)

Table A10. Hydrogen bonds for **1d** [Å and °].

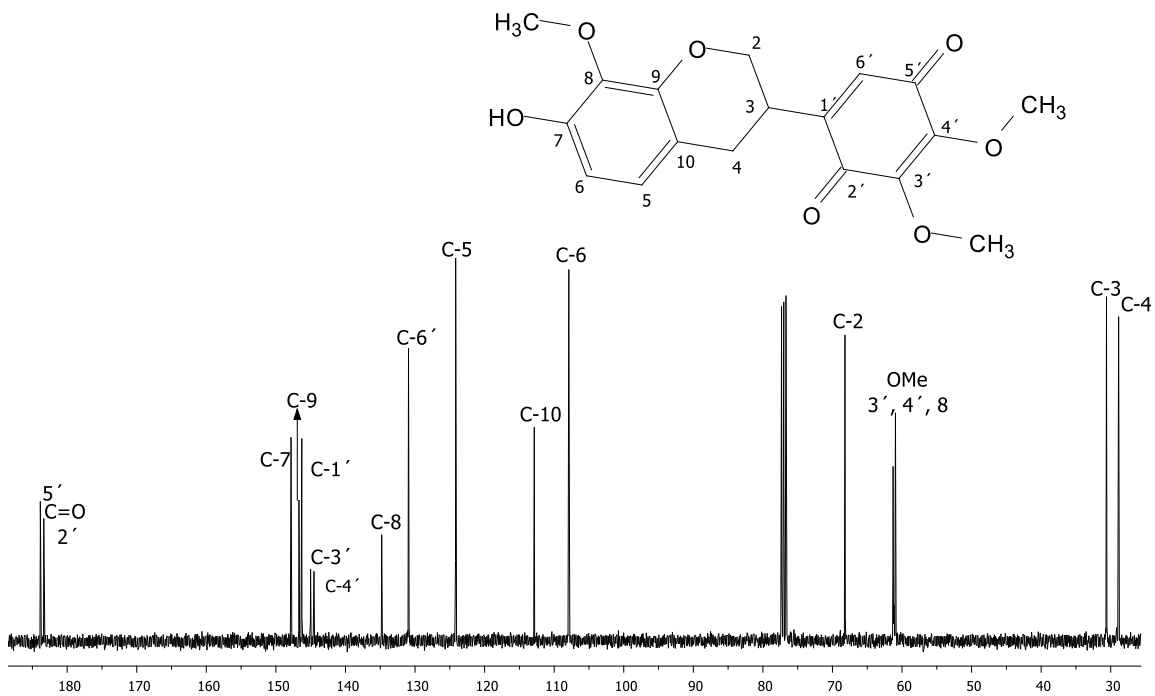
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(20)-H(20)...O(11)#1	0.98	2.44	3.314(4)	147.6
C(14)-H(14)...O(12)#2	0.93	2.57	3.377(4)	145.6
C(20)-H(20)...O(11)#1	0.98	2.44	3.314(4)	147.6
C(16)-H(16)...O(2)	0.93	2.16	2.757(3)	121.3
C(14)-H(14)...O(12)#2	0.93	2.57	3.377(4)	145.6
C(20)-H(20)...O(11)#1	0.98	2.44	3.314(4)	147.6
C(16)-H(16)...O(2)	0.93	2.16	2.757(3)	121.3
C(14)-H(14)...O(12)#2	0.93	2.57	3.377(4)	145.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

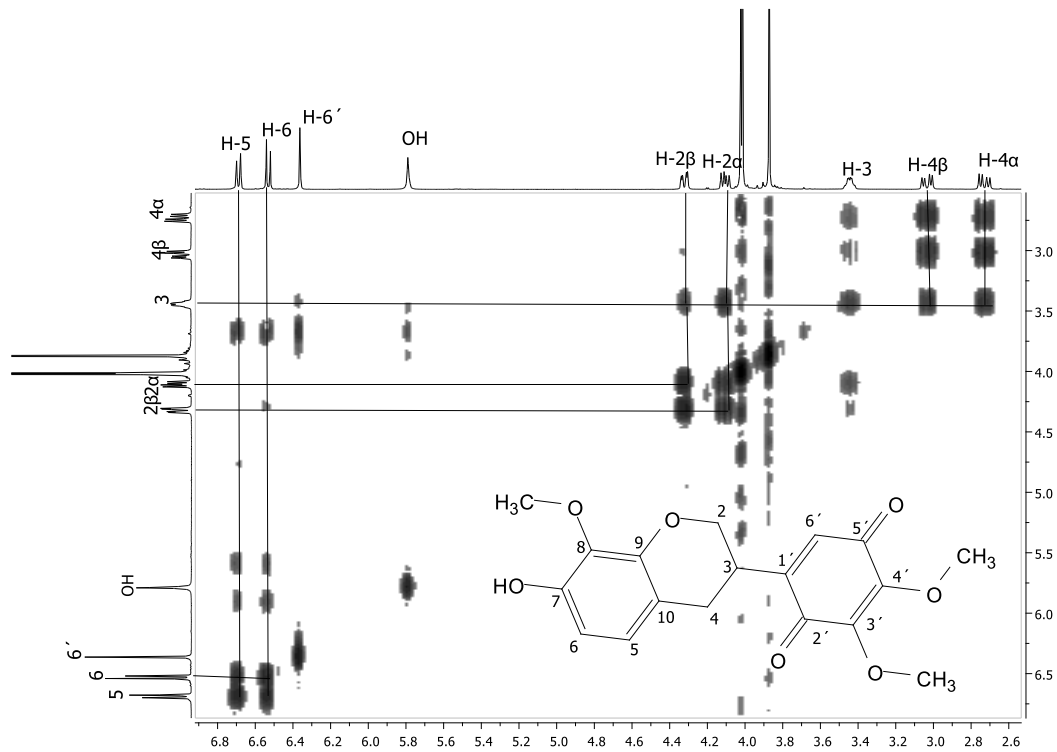
#1 $x+1, y+1, z$ #2 $-x, y+1/2, -z+3/2$



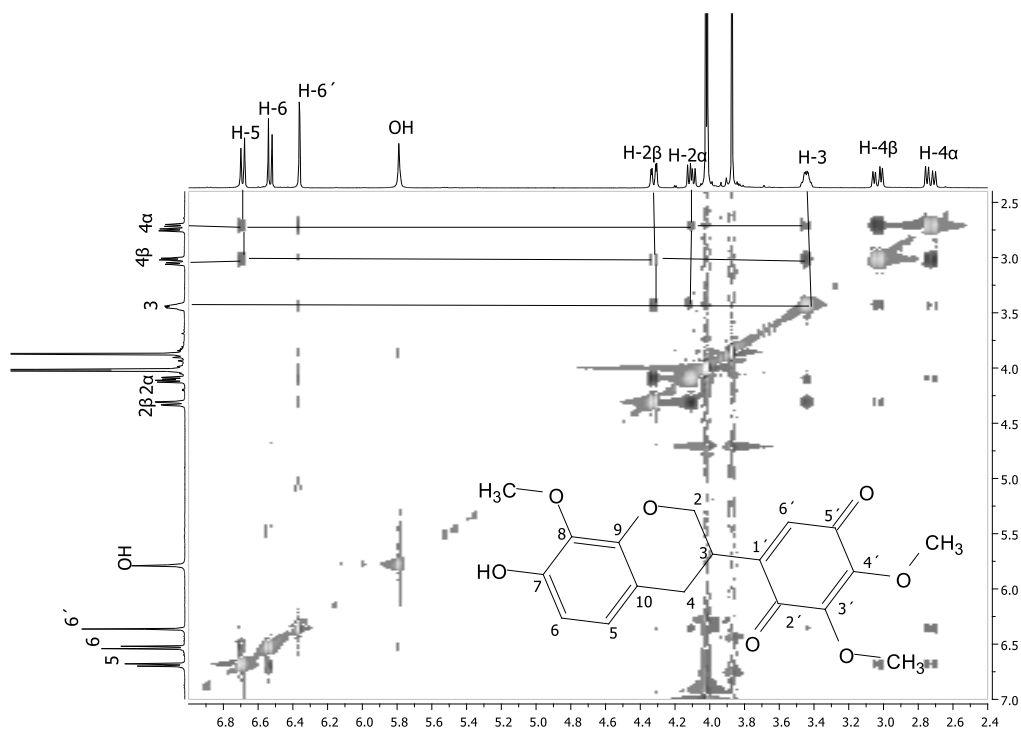
B1. Espectro de RMN de ¹H de amorfinaquinona.



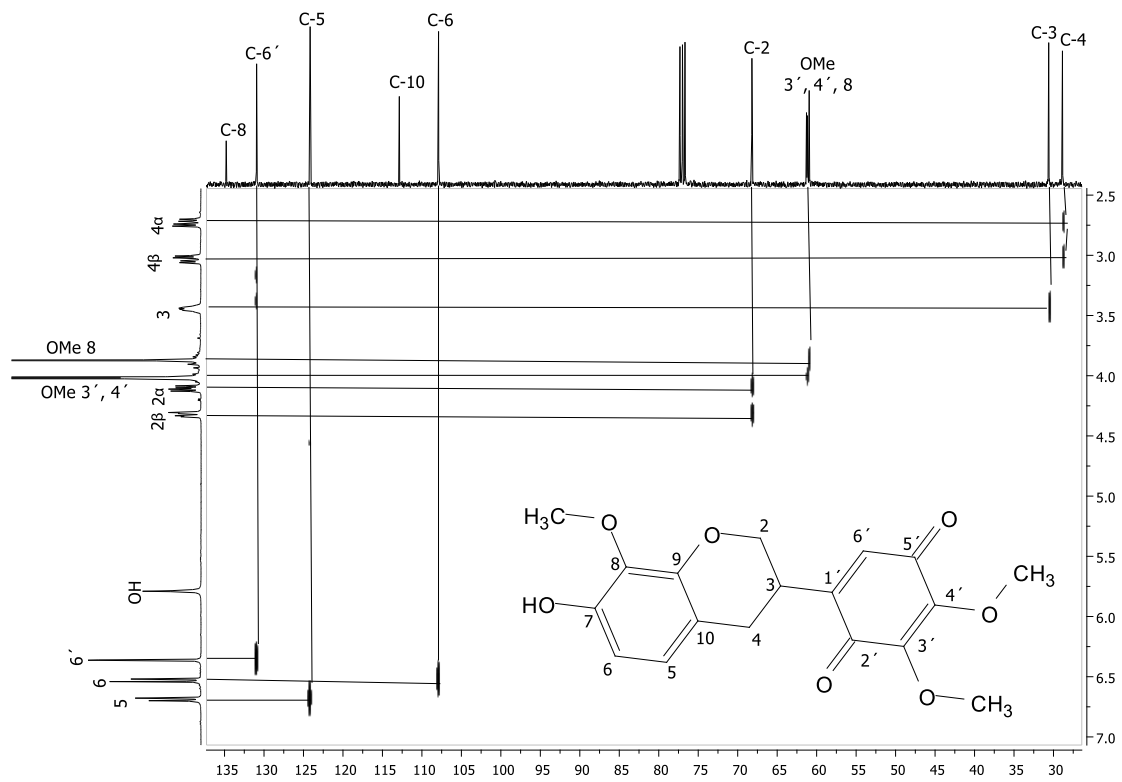
B2. Espectro de RMN de ¹³C de amorfinaquinona.



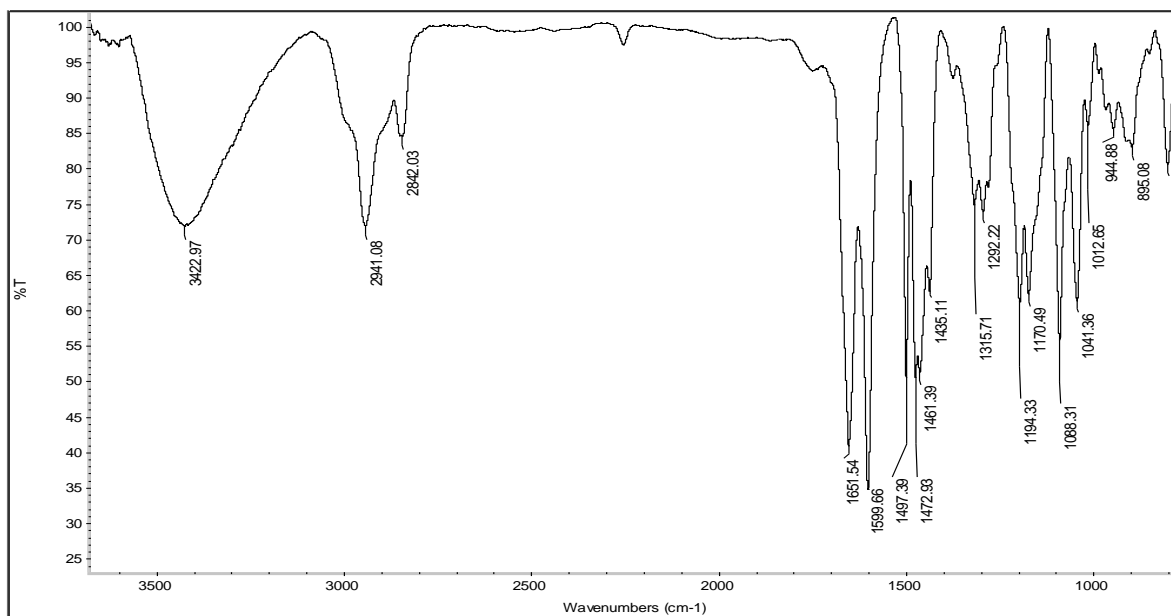
B3. Espectro COSY de amorfquinona.



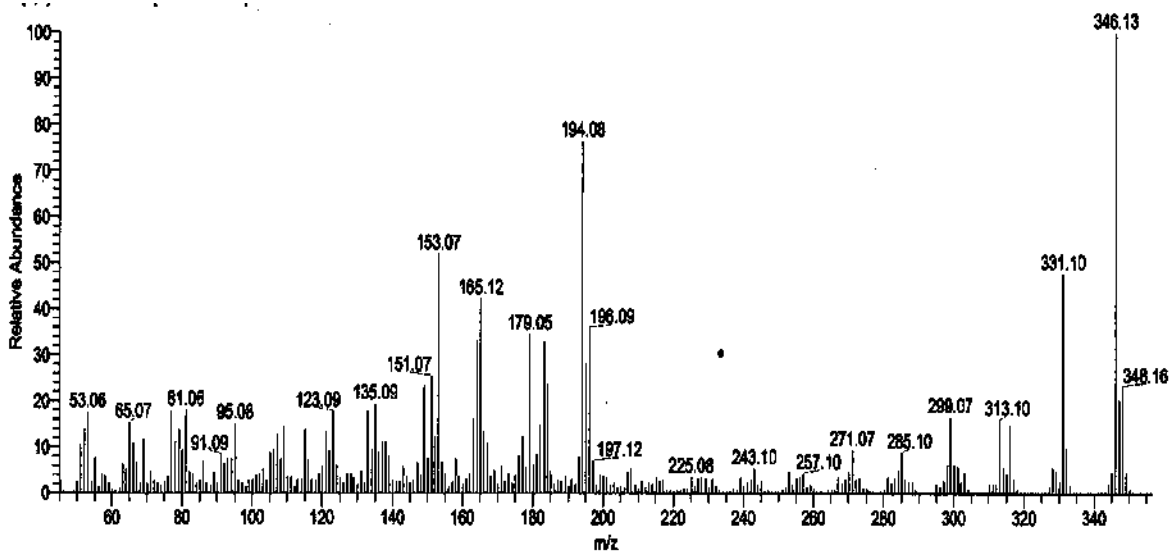
B4. Espectro NOESY de amorfquinona.



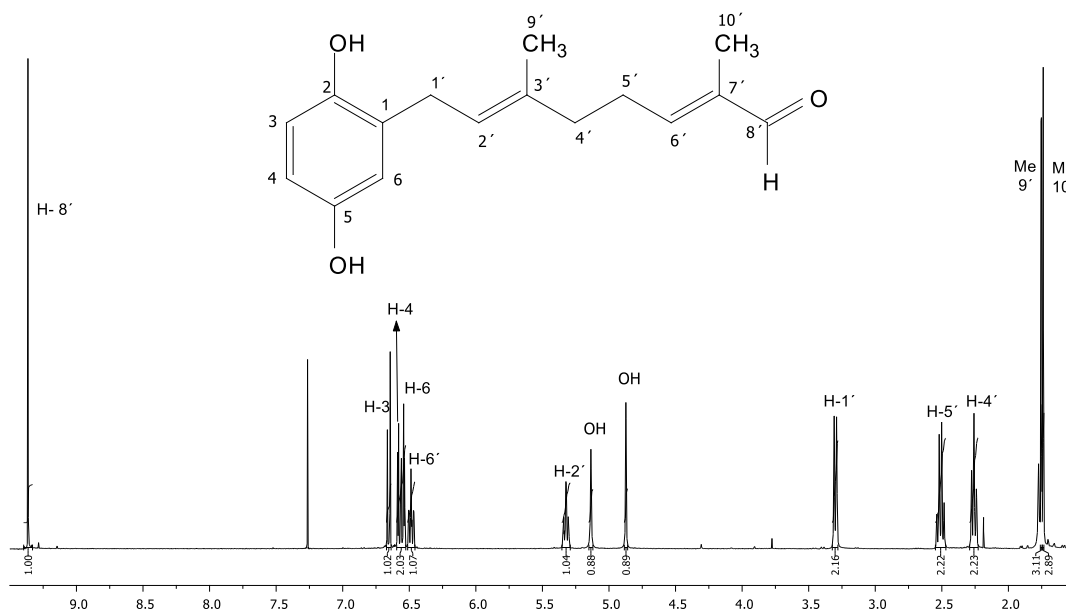
B5. Espectro HETCOR de amorfaquinona.



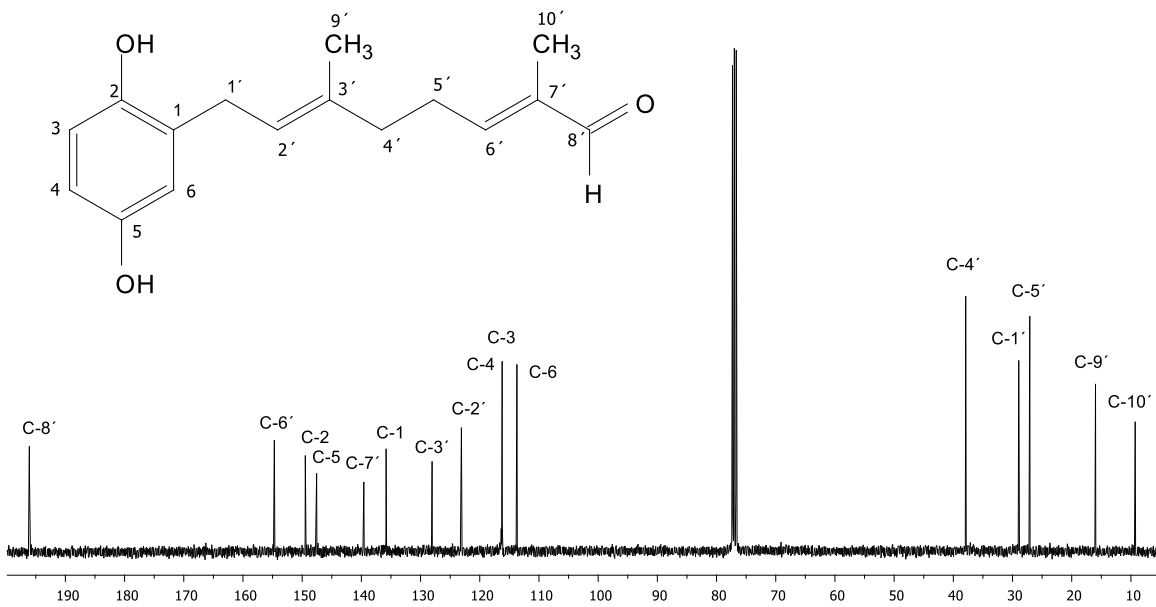
B6. Espectro de infrarrojo de amorfaquinona.



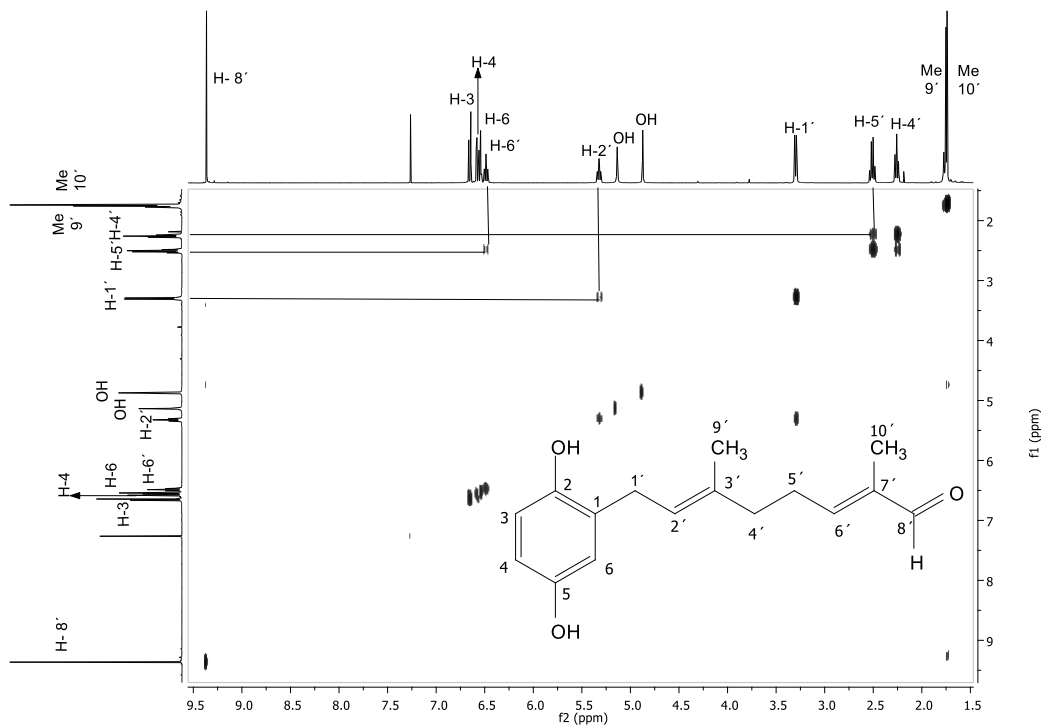
B7. Espectro de masas de amorfaquinona.



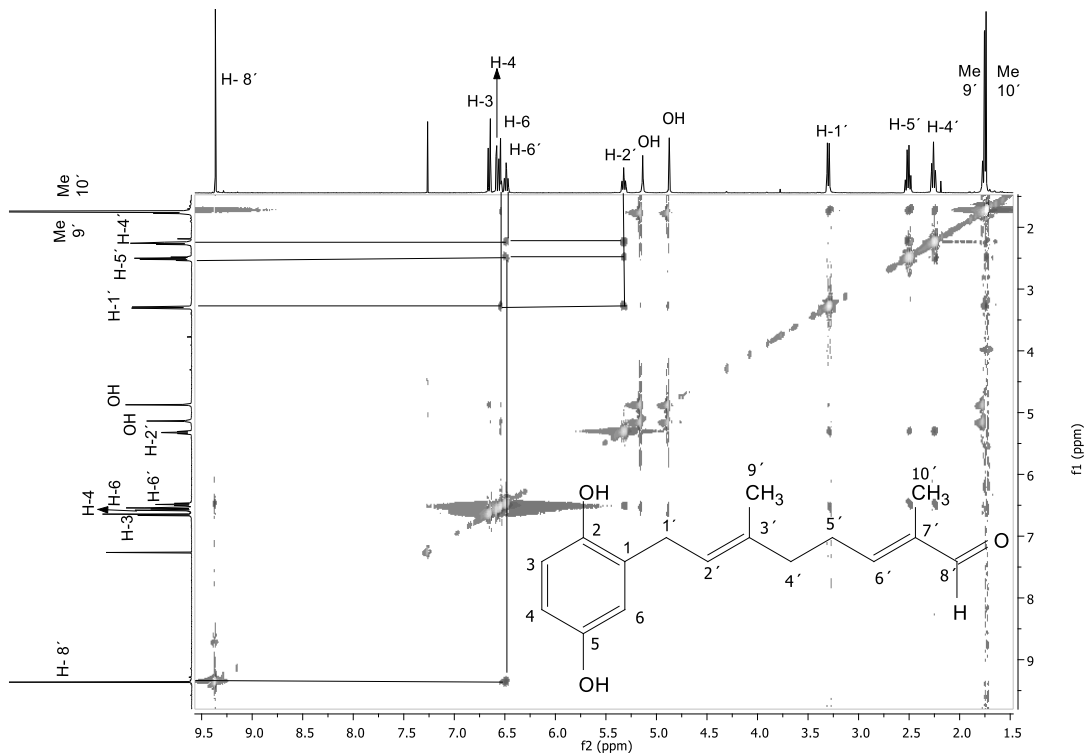
C1. Espectro de RMN de ¹H de aliadorin.



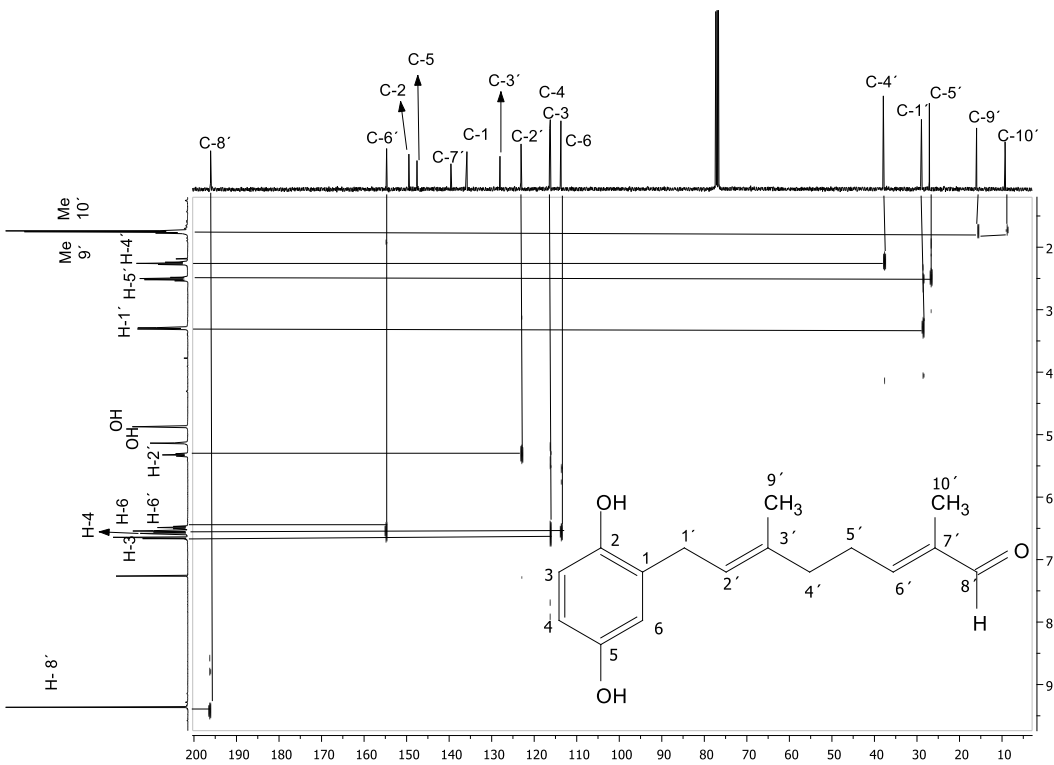
C2. Espectro de RMN de ^{13}C de aliodorin.



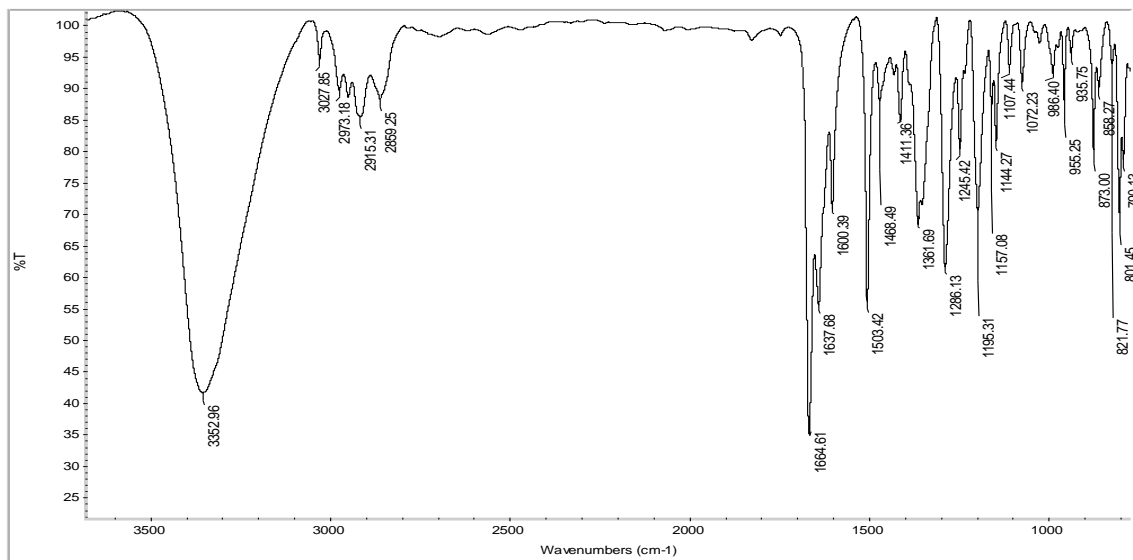
C3. Espectro COSY de aliodorin.



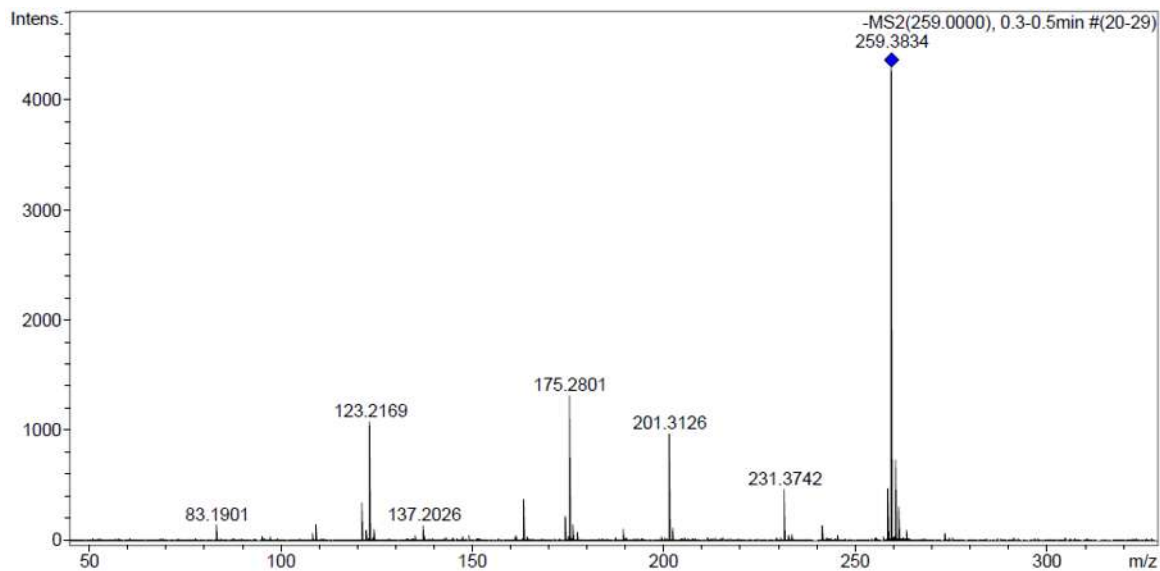
C4. Espectro NOESY de aliodorin.



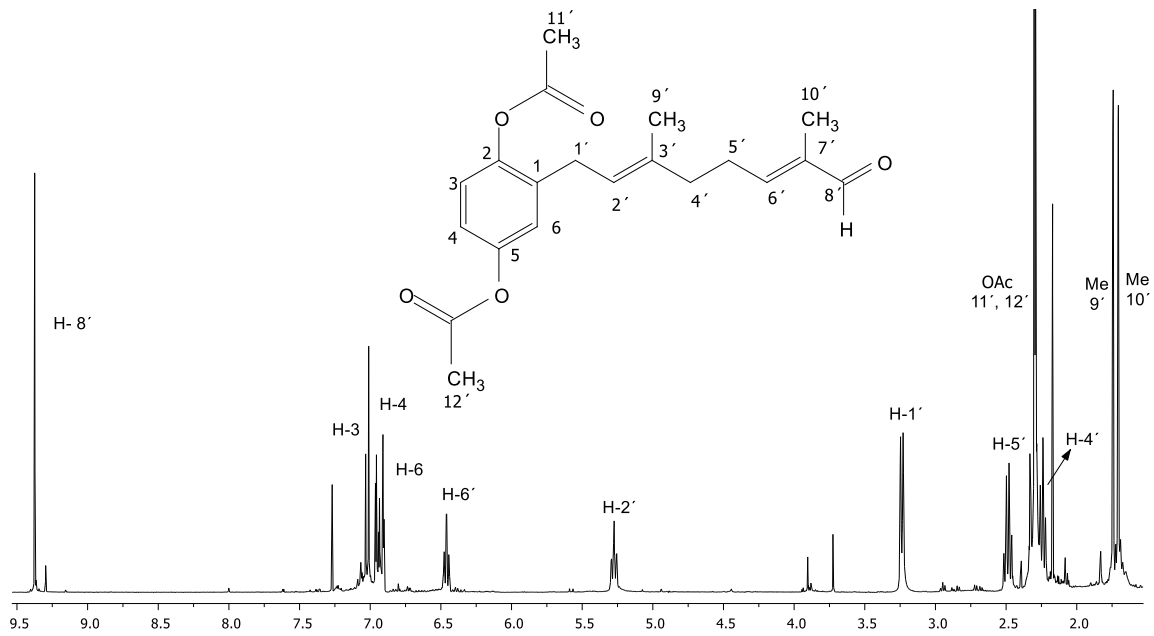
C5. Espectro HETCOR de aliodorin.



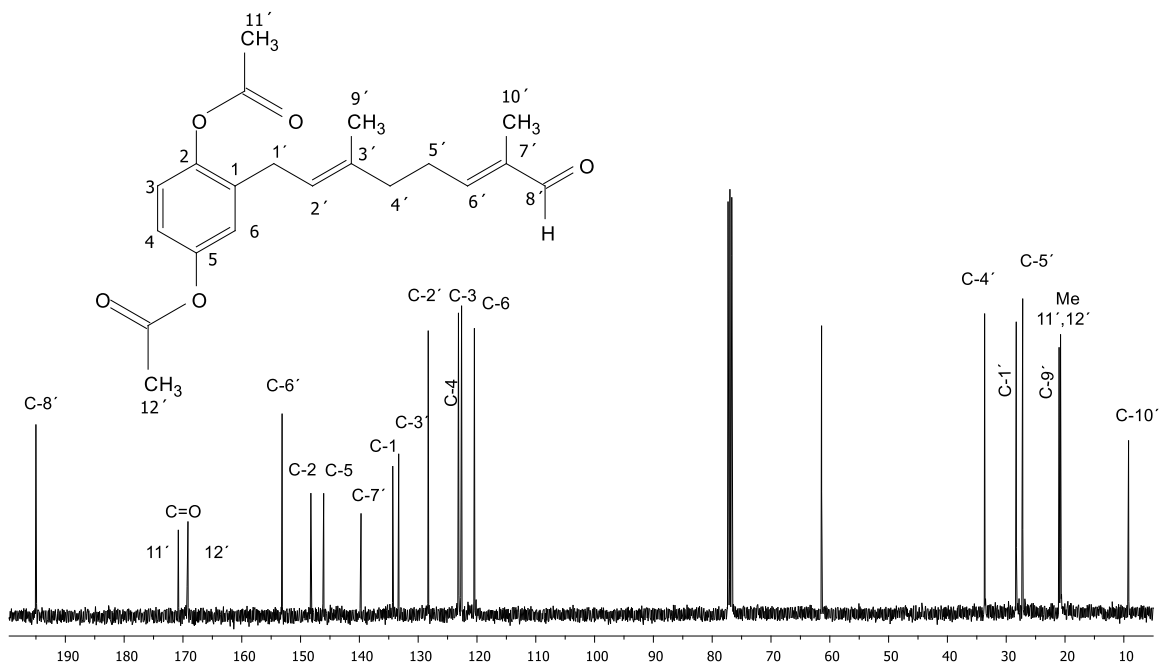
C6. Espectro de infrarrojo de aliadorin.



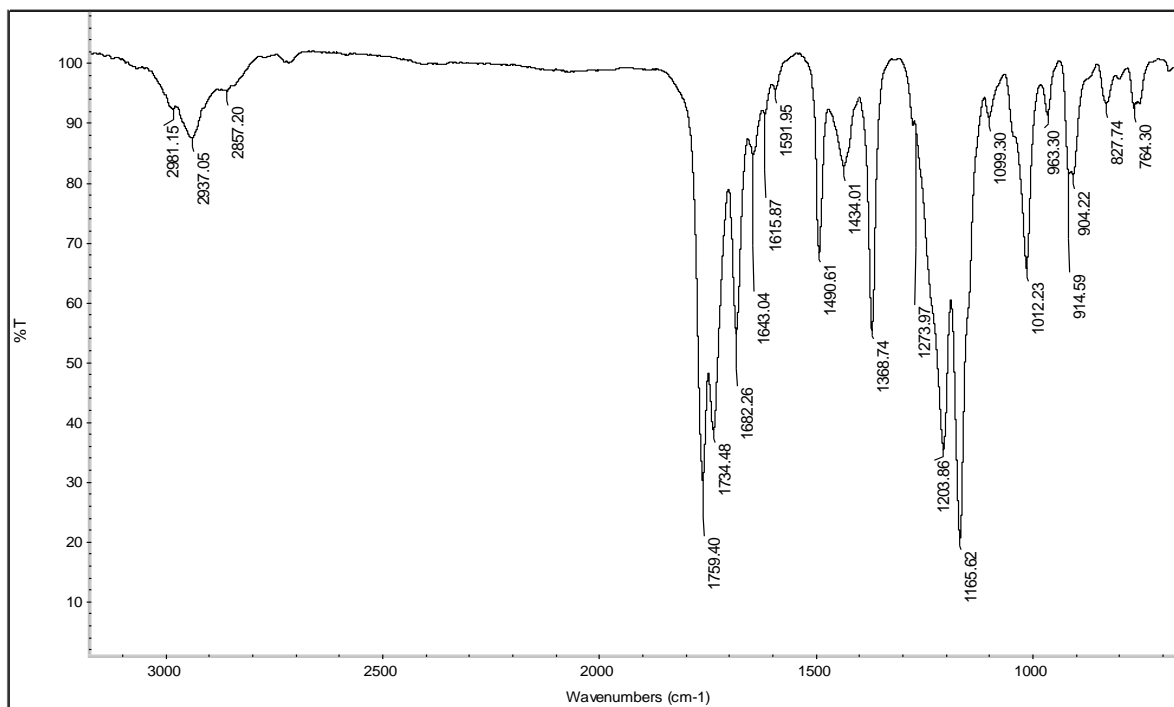
C7. Espectro de masas de aliadorin.



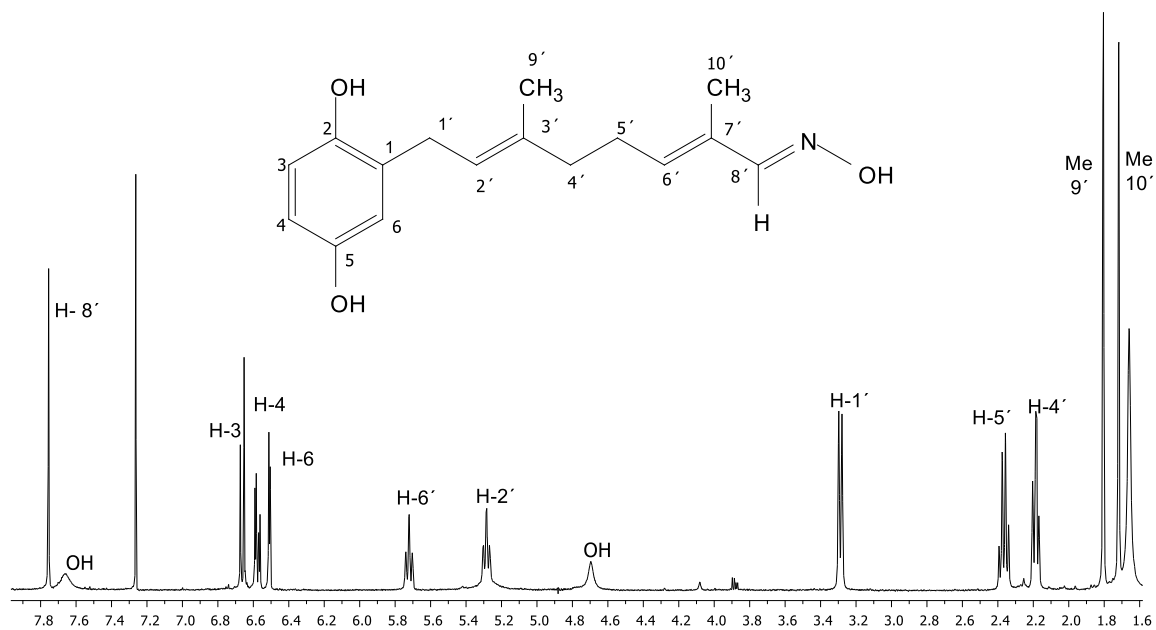
C8. Espectro de RMN de ¹H del acetilado de aliadorin (2a).



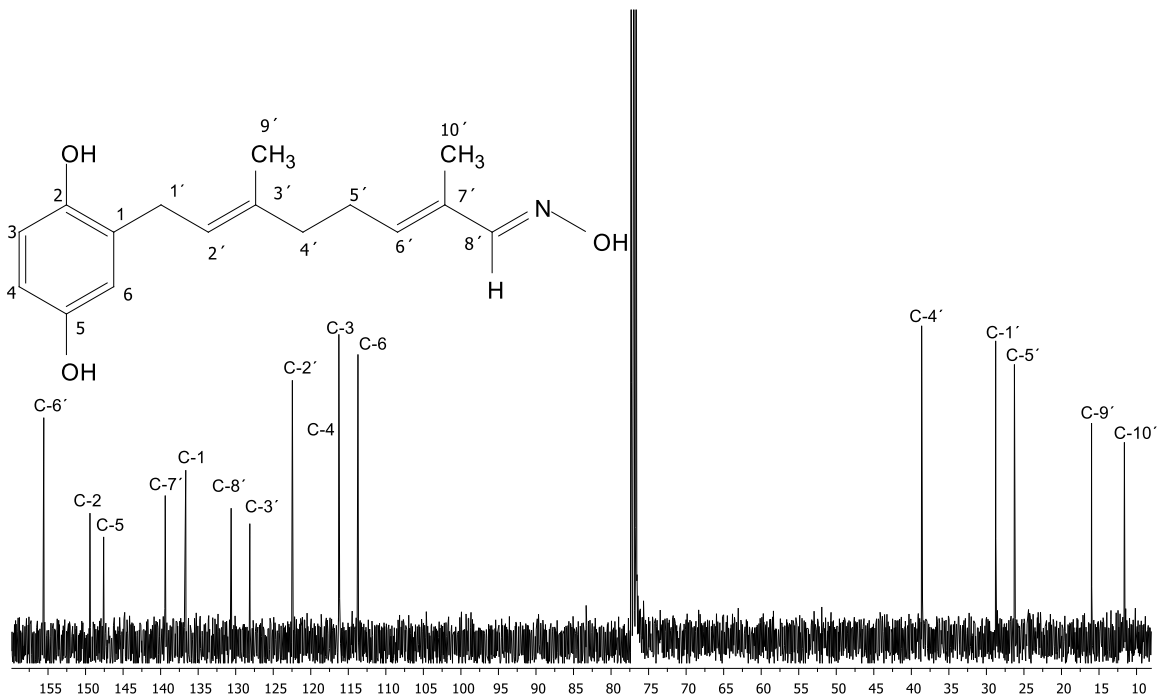
C9. Espectro de RMN de ¹³C del acetilado de aliadorin (2a).



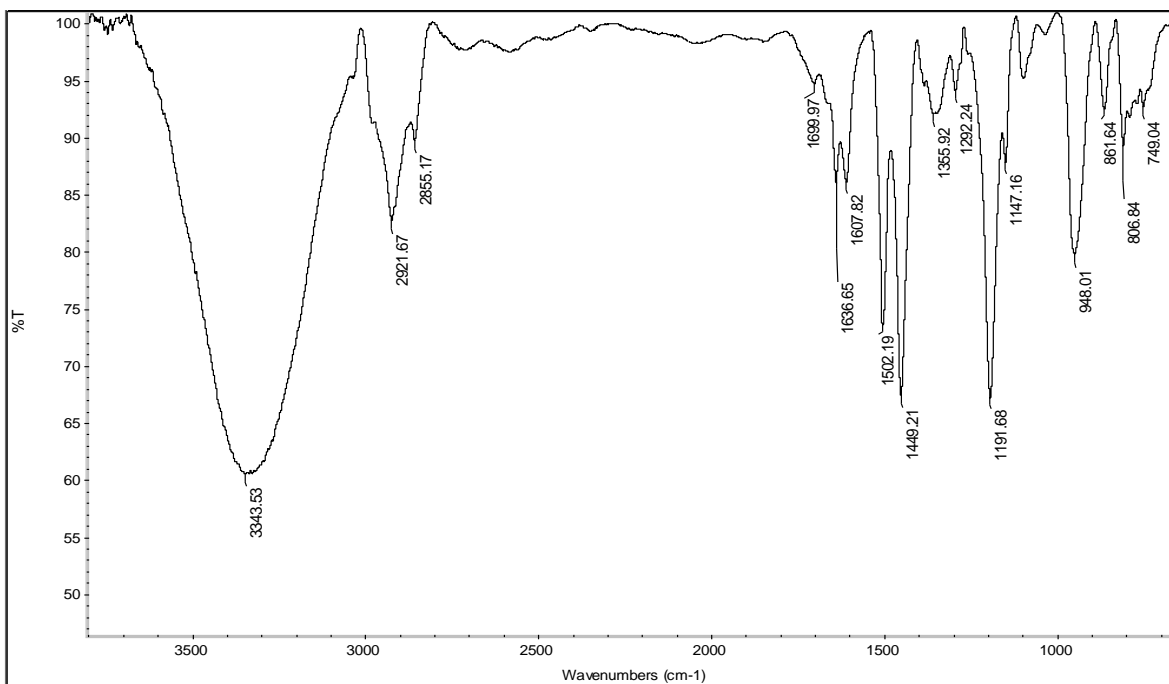
C10. Espectro de Infrarrojo del acetilado de aliodorin (2a).



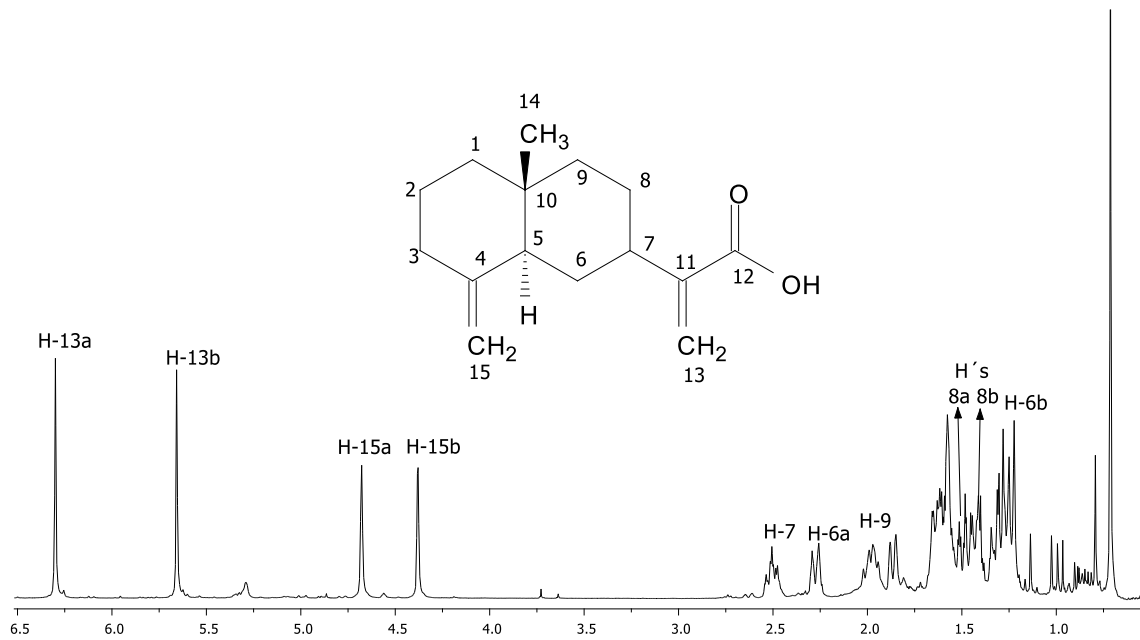
C11. Espectro de RMN de H^1 del derivado aldoxima de aliodorin (2b).



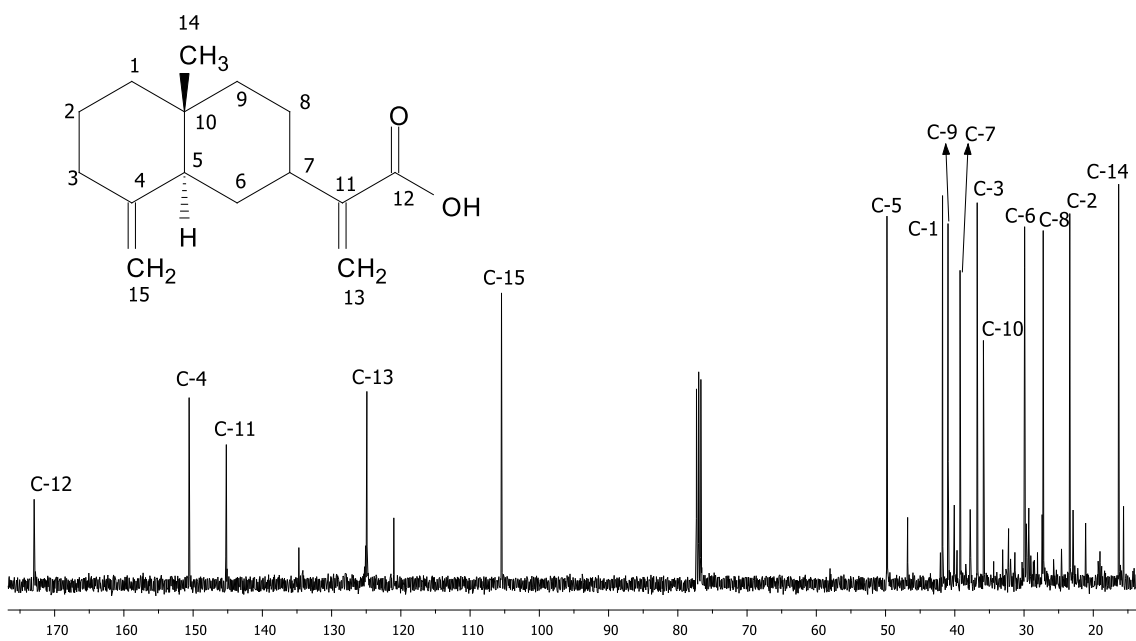
C12. Espectro de RMN de ^{13}C de la aldoxima de aliodorin (**2b**).



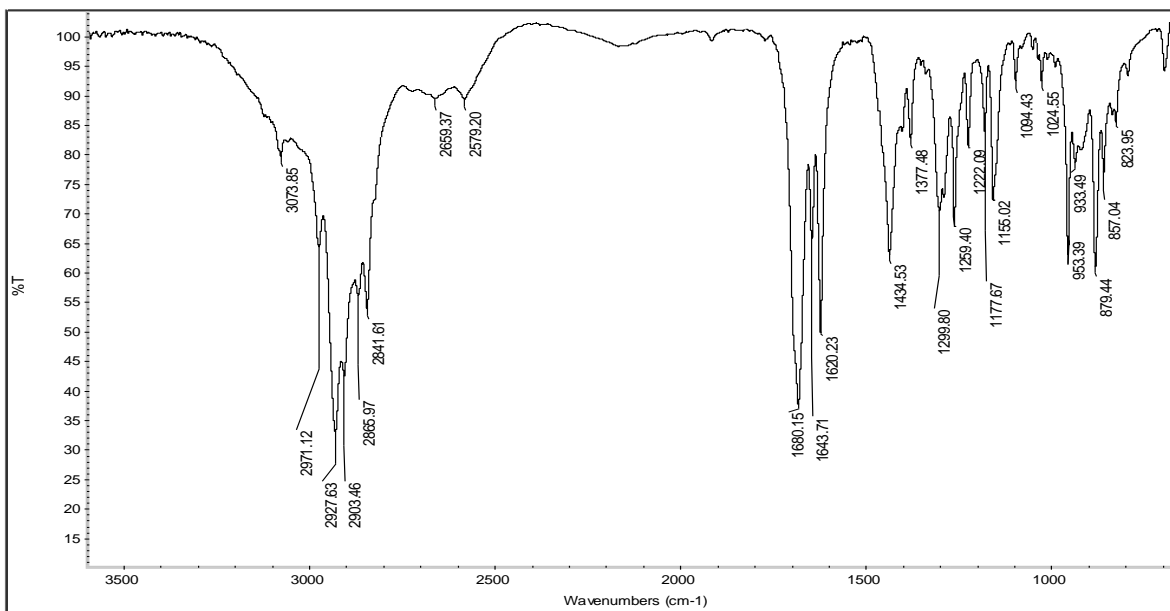
C13. Espectro de Infrarrojo de la aldoxima de aliodorin (**2b**).



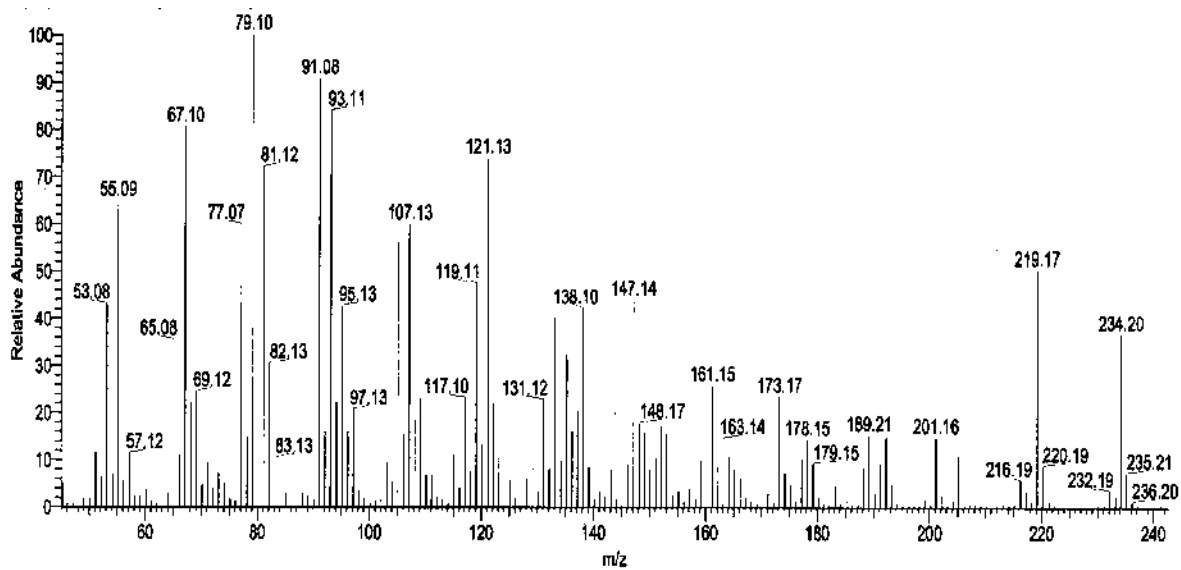
D1. Espectro de RMN de ¹H del ácido cóstico.



D2. Espectro de RMN de ¹³C del ácido cóstico.



D3. Espectro de Infrarrojo del ácido costico.



D4. Espectro de masas del ácido costico.

10.- BIBLIOGRAFÍA

Álvarez L. *et al.* (1998). Cytotoxic isoflavans from *Eysenhardtia polystachya*, Journal Natural Product 61, pp. 767-770.

Anual Book of Estándar, ASTM (1994). Designation D: 2017-81. Estándar method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods.

Arana A. (2002). Aplicaciones de la biología molecular: Identificación del basidiomiceto *Trametes sp.* I-62 y expresión heteróloga del gen *cg/cc1* en *Kluyveromyces lactis* y *Yarrowia lipolytica*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España.

Arostegui A. (1976). Características tecnológicas y usos de la madera de 145 especies del país. Ministerio de Agricultura. Dirección General de Investigación-Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú. Vol. 1, pp. 472.

Ávila L. E., Herrera M. A. (2012). Efecto de los extraíbles en tres propiedades de la madera de *Enterolobium cyclocarpum* procedente de Michoacán, México. Bosque vol. 33 núm. 2, pp 227-232.

Balaban M., Atik C., Uçar G. (2003). Fungal growth inhibition by wood extracts from *Juniperus foetidissima* and *J. oxycedrus*. Holz als Roh und Werks-toff. Vol. 61 (3), pp. 231-232.

Bland D. E. (1985). The Composition and analysis of *Eucalyptus* wood. Appita Vol. 38, núm. 4, pp. 291-294.

Browing B. L. (1963). Composition and chemical reactions of Wood. Ed. Interscience Publishers, New York. pp. 59.

Capuz L. R. (2005). Materiales Orgánicos. Maderas. Editorial Universidad Politécnica de Valencia.

Castillo R. (2011). Elucidación de estructuras asistidas por ordenador a partir de espectros de resonancia magnética nuclear. Tesis. Universidad de Colombia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Sistemas Industriales. Bogotá D.C., Colombia.

Cervantes M. (2002). Guías Técnicas para la propagación sexual de diez especies latifoliadas de Selva baja caducifolia en el Estado de Morelos, Centro de Investigación Regional del Centro, Zacatepec, Morelos, México.

Cetto-Andrade A., Heinrich M. (2005). Mexican plants with hypoglycaemic effect used in the treatment of diabetes. Journal of Ethnopharmacology, vol. 99, pp. 325-348.

Collins P. J., Dobson A. D. W. (1997). Regulation of *Laccase* gene transcription in *Trametes versicolor*. Applied and Environmental Microb. Vol. 63 (9), pp. 3444-3450.

CONAFOR (2007). Elaboración de fichas técnicas sobre las características tecnológicas y usos de maderas mexicanas de interés para las plantaciones forestales comerciales. www.conafor.gob.mx/conacyt-conafor

Cowling. E. (1961). Comparative biochemistry of decay of sweetgum sapwood by white rot and brown rot fungi. Tech. Bull. No. 1258. U.S. Department of Agriculture, Washington. D.C. pp. 79.

Crawford D.L. (1981). Lignin biodegradation and transformation. Jhon Wiley and Son, New York.

Croteau R., Kutchan T. M., and Lewis N. G. (2000). Natural products (secondary metabolites). In: biochemistry and molecular biology of plants (Buchanan B. B., Gruissem W., and Jones R. L., eds.). American Society of Plant Physiologists, Rockville, Maryland, pp. 1250-1318.

Cruz J. (2006). Manual para la conservación y preservación de madera estructural en edificios históricos. Ediciones Michoacanas, México.

Cseke J., Kirakosyan A., Kaufman P., Warber S., Duke J., Brielmann H. (2006). Natural products from Plants. Second Edition. Pp. 284-294.

Dávila G., Vázquez-Duhalt R. (2006). Enzimas ligninolíticas fúngicas para fines ambientales, Mensaje bioquímico, Vol. 30.

Darrel D. (1989). Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. New York, Syracuse University Press (1), pp. 89-92.

Deesamer S., Chavasiri W., Chaichit N., Muangsin N., Kokpol U. (2009). 9-Methoxy-6a, 11a-dimethyl-6a,11a-dihidro-6H-1benzofuro[3,2-c] chromen-3ol from *Dalbergia oliveri*. Acta Crystallographica Section E65, o2387.

Enciclopedia de los municipios y delegaciones de Mexico, Estado de Michoacán de Ocampo.

<http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM16michoacan/mediofisico.html>

Fengel D., Wegener G. (1984). Wood Chemistry, ultrastructure reaction. Walter de Gruyter, Berlin, pp. 2-220.

García E. L., Guindeo C. A., Peraza O. C., De Palacios P. (2003). La madera y su anatomía. Anomalías y defectos, estructura microscópica de coníferas y frondosas, identificación de maderas, descripción de especies y pared celular. Primera edición, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

Granados S. D. y Hernández H. J. (1995). Sistema de recolección en una comunidad Ñahñu en el Valle del Mezquital. Revista Chapingo. Ciencia Forestal. 1. pp. 109-115.

Green F. y Highley T.L. (1997). Mechanism of brown-rot decay: paradigm or paradox. International biodeterioration and biodegradation. Vol. 39. núm. 2-3, pp. 113-124.

Gochev V. K. and Krastanov A. (2007). Fungal laccases; review, Bulgarian Journal of Agricultural Science, vol. 13, pp. 75-83.

Goldstein I. S. (1991). Overview of the chemical composition of wood. In wood structure and composition. Lewin M., Goldstein I. S., Ney York, Marcel Dekker, Inc. pp. 1-6.

Gonzales A. E., Grinbergs J. and Griva E. (1986). Biologische umwandlung von holz. Palo podrido zentrblatt fur mikrobiologie, pp. 181-186.

Gonzales G. (2012). Patologías bióticas de las maderas de los bosques templados de Chile, a la selva Atlántica de Misiones. Tesina.

Gottlieb O. R. and Yoshida M. (1989). Lignins. In: Rowe, J.W. (Ed.), Natural Products of Woody Plants. Springer-Verlag, New York. Vol. I, pp. 439–511.

Haslam E. (1989). Gallic acid derivatives and hydrolysable tannins. In: Rowe, J.W. (Ed.), Natural Products of Woody Plants. Springer-Verlag, New York. Vol. I, pp. 399–438.

Harju A., Venalainen M., Anttonen S., Viitanen H., Kainulainen P., Saranpaa, P., Vapaavuori E. (2003). Chemical factors affecting the brown-rot decay resistance of scotspine heartwood. Trees- Structure and Function, vol. 17(3), pp. 263-268.

Hart J. H. (1981). Role of phitostilvenes in decay and disease resistance. Ann. Rev. Phytopathol, vol. 19, pp. 437-458.

Hernández E. (2013). Desarrollo de formulación adhesiva antifúngicas para madera a base de lignina despolimerizada y extraíbles de latifoliadas. Tesis de Maestría. Maestría en Tecnología de la Madera.

Herrera Z., Lanuza B. (1995). Especies para reforestación en Nicaragua. Servicio Forestal Nacional, MARENA. Managua, Nicaragua, pp 97-99.

Hunt (1952). Preservación de la madera. Segunda edición. Editorial Salvat, Barcelona, Madrid.

Jolad S. D., Wiedhopf R. M., Cole J. R. (1974). Tumor inhibitory agent from *Zaluzania robinsonii* (Compositae). J. Pharm. Sci. Vol. 63, pp. 1321–1322.

Juárez-Flores B. I., Jasso-Pineda Y., Aguirre-Rivera J., Jasso-Pineda I. (2010). Efecto de polvos de asteráceas sobre el gorgojo del maíz (*Sitophilus zeamais* motsch). Polibotánica, vol. 30, pp. 123- 135.

Kai Y. (1991). Chemistry of extractives. In: Hon, D.N.-S. and Shiraishi, N. (Eds.), Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, New York, pp. 215–255.

Kawamura F., Ohara S., Nishida A. (2004). Antifungal activity of constituents from the heartwood of *Gmelina arborea*: Part 1. Sensitive antifungal assay against basidiomycetes. Holzforschung. Vol. 58(2), pp. 189–192.

Kawamura F., Shaharuddin N. A., Sulaiman O., Hashim R., Ohara S. (2010). Evaluation on antioxidant activity, antifungal activity and total phenols of 11 selected commercial Malaysian timber species. JARQ. Vol. 44(3), pp. 319–324.

Kollmann F. (1959). Tecnología de la madera y sus aplicaciones. Ed. IFIE, España. Pp. 25–38.

Kraft C. *et al.* (2002). Andiol A and B, two unique 6-Hydroxymethylpterocarpenes from *Andira inermis*, Z. Natur for sch. Vol. 57c, pp. 785-790.

Krishna-Kumari G. N., Masilamani S., Ganesh M., Aravind S., Sridhar S. (2003). Zaluzanin D: a fungistatic sesquiterpene from *Vernonia arborea*. Fitoterapia, vol. 74, pp. 479-482.

Kunamneni *et al.* (2007). Fungal laccase a versatile enzyme for biotechnological applications. Departamento de biocatálisis, Instituto de catálisis y petroleoquímica, CSIC, 28049. Madrid, Spain.

Larre M. (2003). Plantas utilizadas en la medicina tradicional en México como abortivas y anticonceptivas. Tesis Licenciatura, División de ciencias biológicas y de la salud.

Liese W. (1970). Ultrastructural aspect of woody tissue desintegration. Annu. Rev. Phytopathol, vol. 8, pp. 231-257.

Lomelí Ramírez. M.G. (1991). Determinación de la durabilidad natural de las maderas de árboles tropicales (*Hura polyandra* Baill.; *Enterolobium cyclocarpum* (Jacq.) Griseb. y *Cordia elaeagnoides* D.C.) al ataque de los hongos xilófagos *Lentinus lepideus* Fr. y

Laetiporus sulphureus (Bull.: Fr.) Murr. Tesis de Licenciatura en Biología. Centro universitario de ciencias exactas e ingenierías CUCEI. Universidad de Guadalajara. Departamento de Madera, Celulosa y Papel. Guadalajara, México. Pp. 62.

Madhavi and Lele (2009). Laccase Properties, Use. *BioResources*, vol. 4(4), pp. 1694-1717.

Malda G., Jiménez P., Martínez M. (2004). Guía de propagación y manejo en vivero; plantas del parque nacional del Cimatarío aptas para reforestación y diseño de áreas verdes, clave 2004-C04-71

Maldonado J. L. (1991). Caracterización y usos de los recursos naturales de las zonas áridas. *In: Recursos agrícolas de zonas áridas y semiáridas de México*. Molina G. J. (ed.). Colegio de Posgraduados. Chapingo, México. Pp. 91-98.

Manners G. D. (1983). The hydroquinone terpenoids of *Cordia elaeagnoides*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Vol. I*, pp. 39-43.

Manners G. D., Jurd L. (1977). The hydroquinone terpenoids of *Cordia alliodora*. *J. Chem. Soc. Perkin*, vol. I, pp. 405-409.

Martínez M. y Matuda E. (1979). Flora del estado de México. Biblioteca enciclopédica del estado de México. Editorial Libros de México, S.A. México, DF. Pp. 478.

Martínez S. C., López A. P., Cruz L. J., Teresa García M. T., Rutiaga Q. J. G., Vázquez, M. G., Tamariz M. J., Herrera B. R. (2012). Medicarpin, an antifungal compound identified in hexane extract of *Dalbergia congestiflora* Pittier heartwood. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 69, pp. 38-40.

Martinez Sotres C., Rutiaga J. G., Herrera R., Gallo M. and López Albarrán P. (2014). Molecular docking studies on the inhibitory effect of medicarpin in a *Trametes versicolor* laccase. *Molecular Simulation*. Wood Sci. Technol Published.

McMurry B. H., Martin E. (1972). 3-Hydroxy-9-methoxy and 3-methoxy-9-hydroxypterocarpanes. *Phytochemistry*, vol. 11, pp. 3283-3286.

Menéndez Valderrey J. (2006). *Trametes versicolor* (L.). Pill Asturnatura.com

Mier J. (2005). Actividad Antimicrobiana de los Extractos de *Eysenhardtia polystachya*, Facultad de Ciencias Biológicas y Facultad de Medicina de la UANL.

Mori M., Doi S., Kanetoshi A., Hayashi T. (1995). Antifungal activity of bark extracts of conifers. *Holz als roh-und Werkstoff*. Vol. 53, pp. 81-82.

Murace M., Spavento E. (2014). Curso xilotecología; durabilidad de las maderas. Facultad de ciencias agrarias y forestales. UNLP. La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Okitani, T., Takabe K., Takahashi M. (1999). The role of extractives involved in the natural durability of domestic softwood. Wood Research. Vol. 86, pp. 51-52.

Ortega A., Toscano A. R., Maldonado E. (1998). A costic acid guaianyl ester and other constituents of *Podachaemium eminens*. Vol. 49, pp. 1085-1090.

Orwa C., Mutua A., Kindt R., Jamnadass R., Simons A. (2009). Agroforestry database: a tree reference and selection guide version 4.0. www.worldagroforestry.org/af/treedb/.

Paz de la C. (1993). Anatomía de la madera de ocho especies con Importancia en las artesanías del estado de Michoacán, Acta Botánica Mexicana, vol. 23, pp. 103-136.

Pennington, T. D., Sarukhán K. J. (1968). Manual para la identificación de campo de los principales árboles tropicales de México. Instituto nacional de investigaciones forestales. FAO. México, D.F. pp. 413.

Pennington T. D., Sarukhán, J. (1998). Árboles tropicales de México. Manual para la identificación de las principales especies. Texto Científico Universitario. Universidad nacional autónoma de México fondo de cultura económica. México, D. F. pp. 521.

Pérez R., Vargas R., Pérez S. and Zavala M. (1998). Antiuro lithiatic Activity of *Eysenhardtia polystachya* Aqueous Extract on Rats, Phytotherapy Research, vol. 12, pp. 144–145

Pérez R., Vargas R., García L. M., Dávila L. (2002). Efecto de isoflavonas aisladas de la corteza de *Eysenhardtia polystachya* sobre el crecimiento de cristales de oxalato y fosfato de calcio urinario. Boletín Mexicano de Urología A.C. vol. 17, núm. 3, pp. 134-139.

Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos (2009). Taretán, Michoacán de Ocampo, Clave geoestadística 16087. <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/datos-geograficos/16/16087.pdf>

Quevedo T. L. (2012). Evaluación de la Actividad Antifúngica de la Acetil-Medicarpina. Tesis para obtener el título de QFB. UMSNH. Morelia, Michoacán.

Quintero J., Feijoo G., Lema J. (2006). Producción de enzimas ligninolíticas con hongos basidiomicetos cultivados sobre materiales lignocelulósicos. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. Vol. 13, núm. 2, pp. 61-67.

Rahmana A., Samoylenkoa V., Jaina S., Tekwania B., Khana S., Jacoba M., Midiwob J., Hestera J., Walkera L., Muhammada I. (2011). Antiparasitic and antimicrobial isoflavanquinones from *Abrus schimperi*. Nat. Prod Commun, vol. 6 (11), pp. 1645-1650.

Rayner, A.D.M. and Boddy, L. (1988). Fungal decomposition of wood: Its biology and ecology. John Wiley Press, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.

Remacha G. A. Degradación de la madera por organismos xilófagos vegetales. Catedrático interino de la Universidad Politécnica de Madrid.
http://infomadera.net/uploads/articulos/archivo_1368_17243.pdf;
http://infomadera.net/uploads/articulos/archivo_1375_17244.pdf.

Ritter L. y Keller H. (2013). Situación de conservación de la primer población de *Andira inermis* (Fabaceae) hallada en Misiones (Argentina), Bonplandia, vol. 22 (1), pp. 11-18.

Romo A., Cabrera A., Ortega A. and Romo J. (1966) Constituents of *Zaluzania* species 2 structure of Zaluzanin A and Zaluzanin B. Tetrahedron, vol. 29, pp. 23-35.

Romo A., Cabrera A., Ortega A. and Romo J. (1967). Constituents of *Zaluzania* species 2 structure of Zaluzanin C and Zaluzanin D. Tetrahedron, vol. 23, pp. 3903-3907.

Rosales M., Ponce M., Reyes M. (2006). Actividad antibacteriana y antirradicales libres de extractos de corteza de *Lysiloma divaricata*, 4° Congreso Internacional, 15° congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica, Morelia, Mich., México.

Rowe J. W. and Conner A. H. (1979). Extractives in eastern hardwoods, are view. General Technical Report FPL18. Madison, Wisconsin. pp. 67.

Rowell R. M., Pettersen R., Han J. S., Tshabalala M. A. (2005). Cell wall chemistry, in handbook of chemistry and wood composites. Rowell R. M., (Ed) Boca Raton: Taylor & Francis Group, pp. 62-63.

Rutiaga Q., Windeisen E. and Schumacher P. (1995). Antifungal activity of heartwood extracts *Dalbergia granadillo* and *Enterolobium cyclocarpum*. Holz als Roh-und Werkstoff. Vol. 53(5), pp. 308-309.

Rutiaga Quiñones J. (2001). Chemische und biologische Untersuchungen zum Verhalten dauerhafter Holzarten und ihrer Extrakte gegenüber holzabbauenden Pilzen. Buchverlag Gräefelfing. Germany. 201 S.

Rzedowski J. (1978). Vegetación de México. Editorial LIMUSA. México, D.F. pp. 432.

Rzedowski G. C. de y Rzedowski J. (2001). Flora Fanerógamica del Valle de Mexico. 2a ed. Instituto de ecología y comisión nacional para el conocimiento y uso de la biodiversidad. Pátzcuaro, Michoacán, México.

Santander K. (2007). Durabilidad natural de *Acacia melanoxylon* R. Brown frente al ataque de hongos xilófagos. Tesis Licenciatura. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Forestales.

Sargent C. S. (1892). The Silva of North America: A description of the trees which grow naturally in North America exclusive of Mexico. Houghton, Mifflin and Company, Boston, New York, vol. 3, pp. 29.

SEMARNAT (2010). Consideraciones tecnológicas de la madera. CONAFOR. pp. 7-9.

Sepúlveda J., Porta D. y Rocha S. (2003). La participación de los metabolitos secundarios en la defensa de las plantas. Revista Mexicana de Fitopatología, vol. 21 (3), pp. 255-263.

Schrader B. (1995). Infrared and Raman spectroscopy, VCH, New York, p. 2 y ss.

Schwarze, Engels J., Mattheck C. (2000). Fungal strategies of wood decay in trees, Springer, Heidelberg, New York, NY.

Shah V., Nerud F. (2002). Lignin degrading system of white-rot fungi and its exploitation for dye Decolorization. Can J. Microbiol, vol. 48, pp. 857-870.

Shibata H., Shimizu S. (1978). Amorphaquinone, a new isoflavan-quinone from *Amorpha fruticosa* L. Heterocycles. Vol. 10, núm. 1, pp. 85-86.

Sing, A.P. y Kim, Y.S. (1997). Biodegradation of wood in wet environments: a review. The international research group of wood preservation. Document: IRG/WP 97-10217.

Singh J.P., Singh A.K., Singh A., Ranjan R. (2009). Chemical constituents of *Artabotrys odoratissimus* (seeds). Rasayan Journal of Chemistry, vol. 2(1), pp. 156-158.

Téllez Sánchez C., Herrera Ferreyra M. A., Rutiaga Quiñones J. G. (2009). Anatomía, física y mecánica de la madera de *Andira inermis* (W. Wright) DC. (Leguminosae). Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente, vol. 15(1), pp. 15- 21.

Torres S. B., Lomelí M. G., Ochoa H. G., Cerpa M. A., López L. C., García S. (2004). Actividad antifúngica de los extractos de la corteza de *Mimosa biuncifera* y *Acacia angustissima* hacia el hongo de pudrición *Trametes versicolor*. 5° Congreso Mexicano de Tecnología de Productos Forestales. Pachuca, México.

Touza V. M. (2013). Durabilidad: Documento de aplicación del CTE. Guía de la madera. Ed: CONFEMADERA HÁBITAT España, Madrid. Cap. 2.

Tuset R., Durán F. (1979). Manual de maderas comerciales, equipos y procesos de utilización. Editorial Hemisferio Sur. Montevideo, Uruguay.

Uchiyama N., Matsunga K., Kiuchi F., Honda G., Tsubouchi A., Nakajima-Shimada J., Aoki T. (2002). Trypanocidal terpenoids from *Laurus nobilis*. L. Chem. Pharm. Bull. Vol. 50, pp. 1514-1516.

Umezawa T. (2001). Chemistry of extractives, in wood and cellulose chemistry, Hon D.N-S, Shiraishi N. Editors. Second Ed., Marcel Dekker, Inc. U.S.A. pp. 213-241.

Velásquez J., Toro M. E., Rojas L., Encinas O. (2006). Actividad antifúngica in vitro de los extractivos naturales de especies latifoliadas de la *Guayana* Venezolana. Madera y Bosques. Vol. 12 (1), pp. 51-61.

Waizel Bucay J. y Martínez I. M. (2007). Plantas empleadas en odontalgias I, Revista ADM, vol. 44, núm. 5, pp. 173-186.

Wang S., Hart J. y Behr E. (1980). Procedure for evaluating the effect of heartwood extractive son decay resistance. Forest Prod. J., vol. 30 (1), pp. 55-56.

Weaver P. L. (1989). *Andira inermis* (W. Wright) DC. SO-ITF-SM-20. New Orleans, LA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station. Pp. 7.

Zabel R. A. and Morrell J. J. (1992). Wood microbiology. Decay and its prevention. Academic Press Inc., pp. 476.