

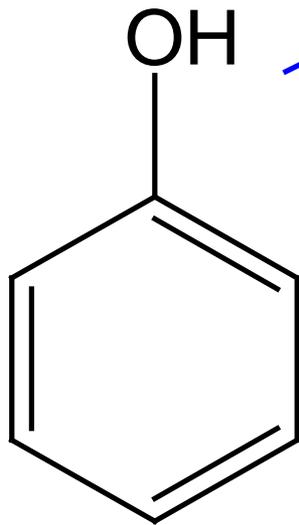
Tema N° 8. Compuestos fenólicos

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Farmacia
Farmacognosia y Medicamentos Herbarios
Prof^a Nery Margarita Pérez Ibáñez
2013-2014

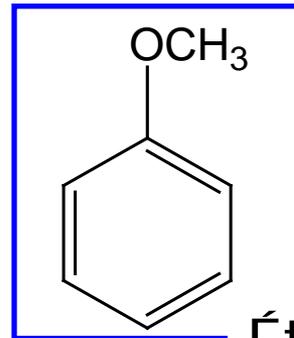
Compuestos fenólicos

- Introducción general
- Compuestos fenólicos simples
- Cumarinas
- Lignanos
- Flavonoides
- Quinonas
- Taninos

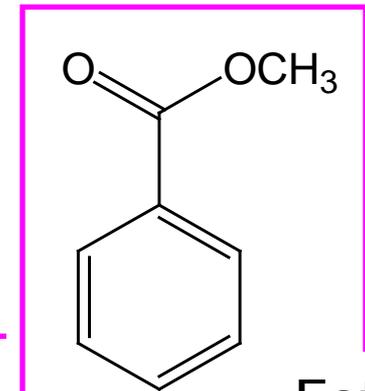
Compuestos fenólicos (CF)



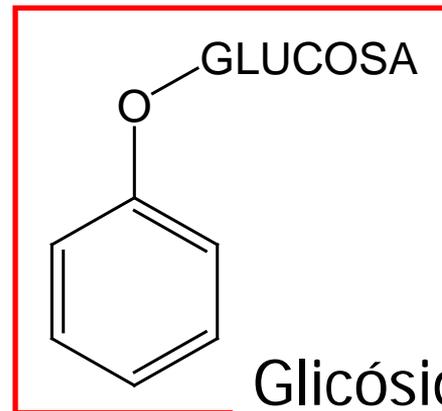
Fenol



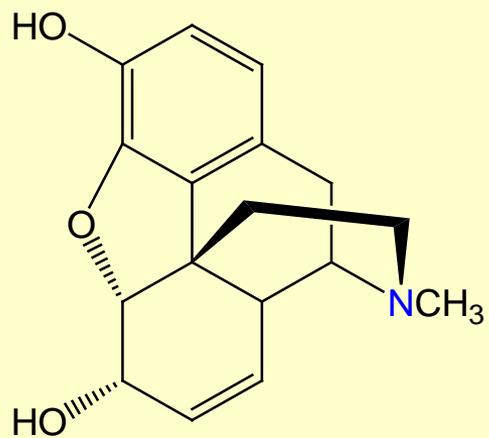
Éter



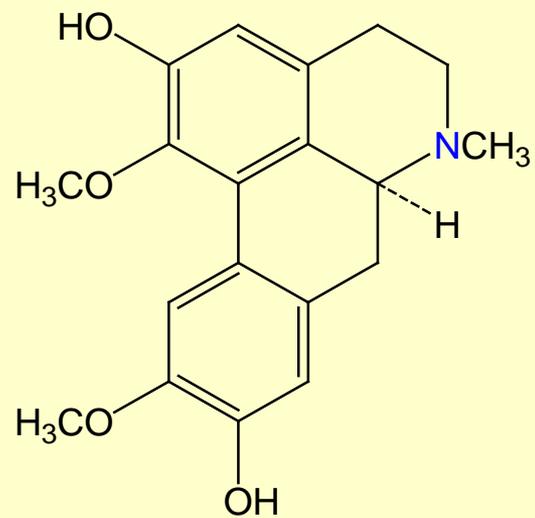
Ester



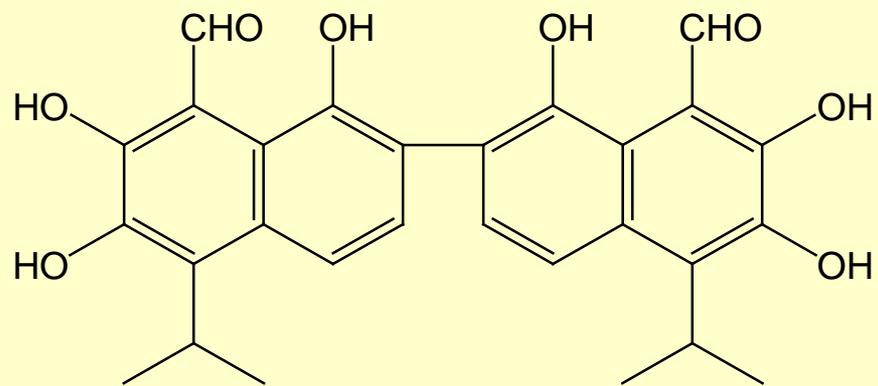
Glicósido (Heterósido)



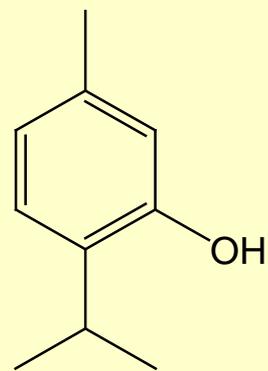
MORFINA



BOLDINA

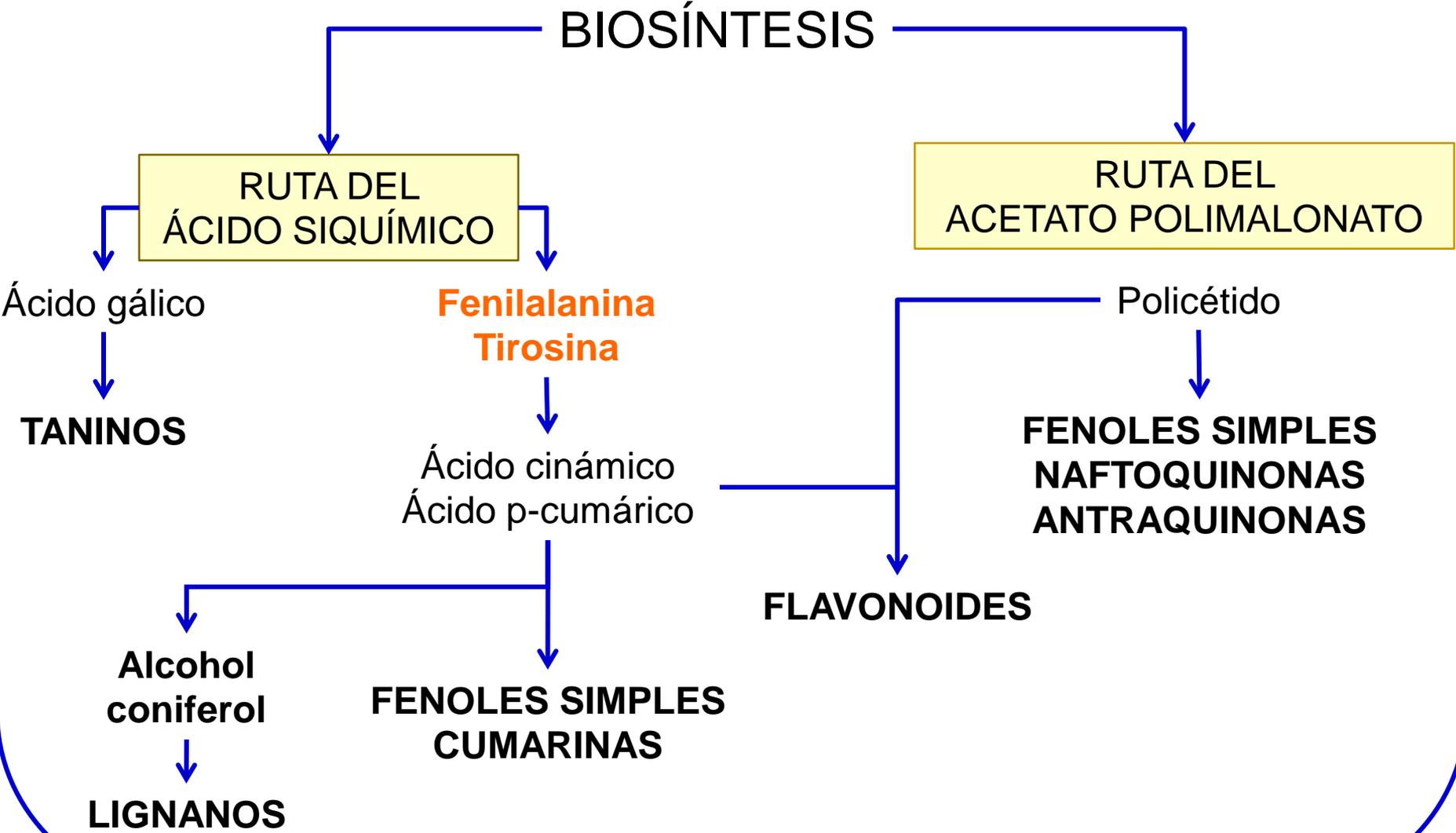


GOSIPOL



TIMOL

Definición

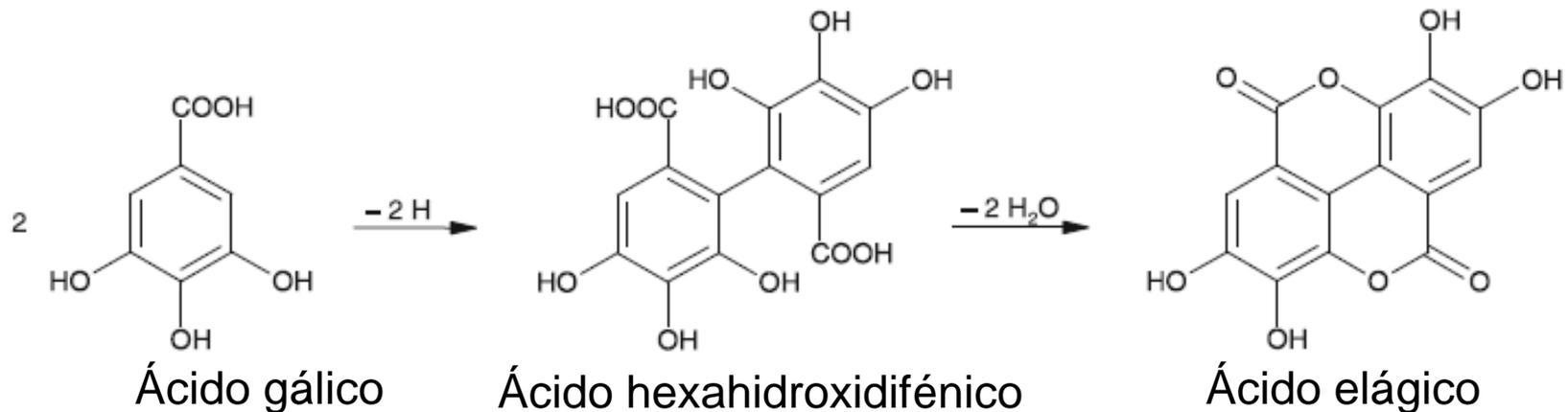


Compuestos fenólicos

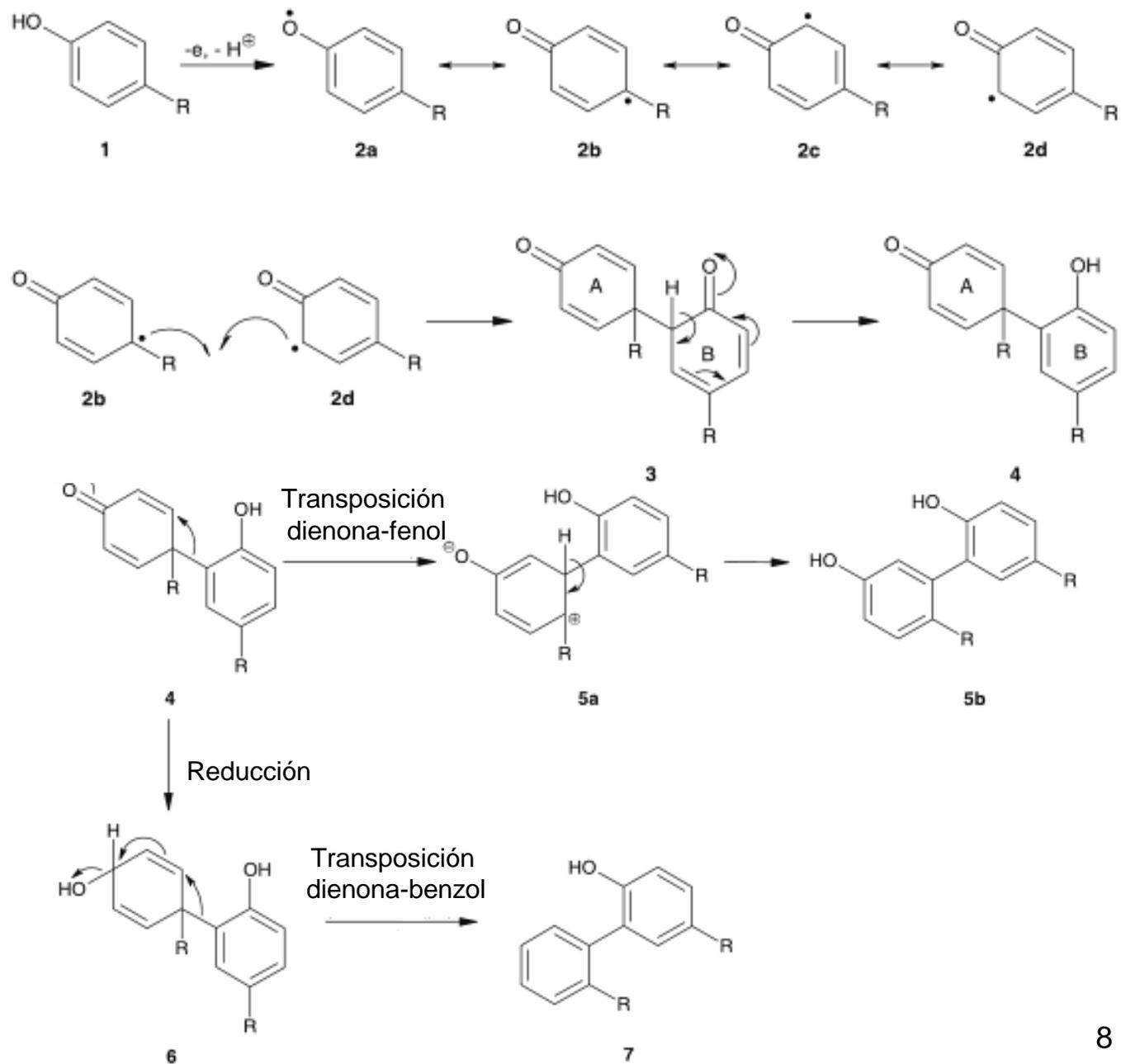
- Son derivados no nitrogenados, cuyo ciclo aromático proceden principalmente del metabolismo del ácido siquímico y del acetato polimalonato .

Propiedades fisicoquímicas de los compuestos fenólicos

- Presentan una gran variedad estructural por reacciones de **acoplamiento oxidativo** (reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de enlaces carbono-carbono). Por ejemplo, la formación del ácido elágico a partir del ácido gálico, lignanos, taninos condensados (proantocianidinas) y muchos alcaloides con anillos aromáticos (alcaloides morfinanos).

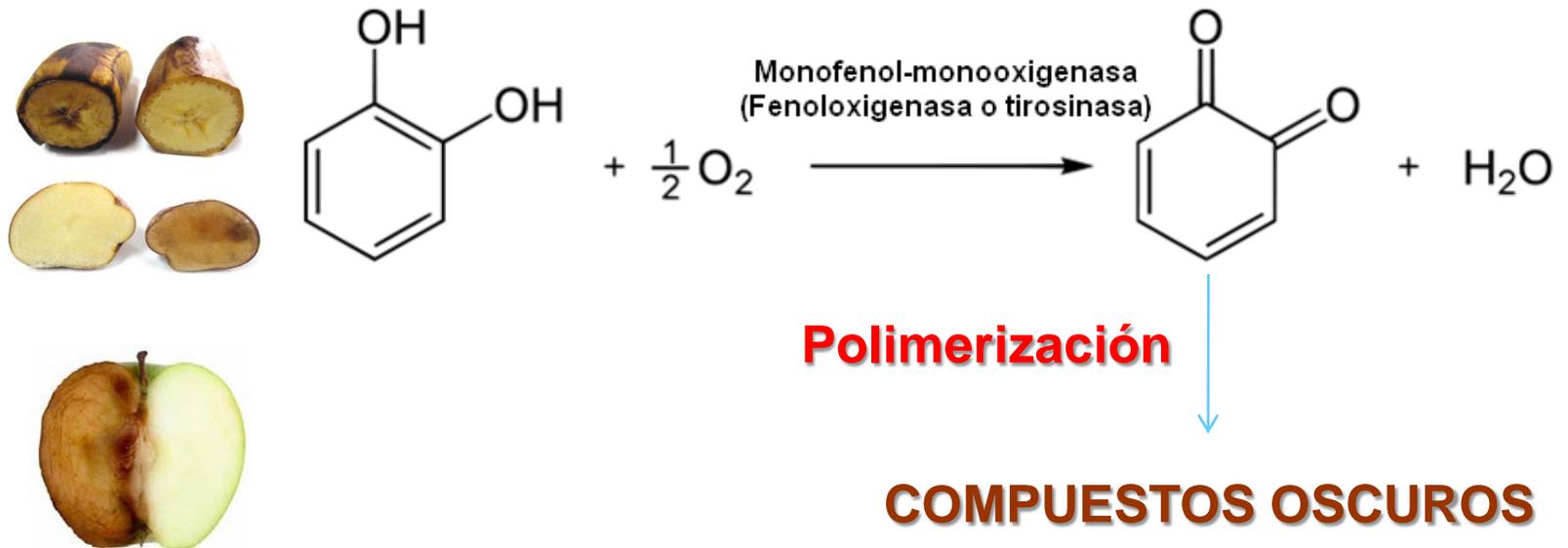


ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE FENOLES



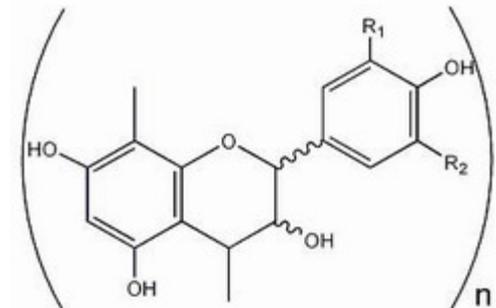
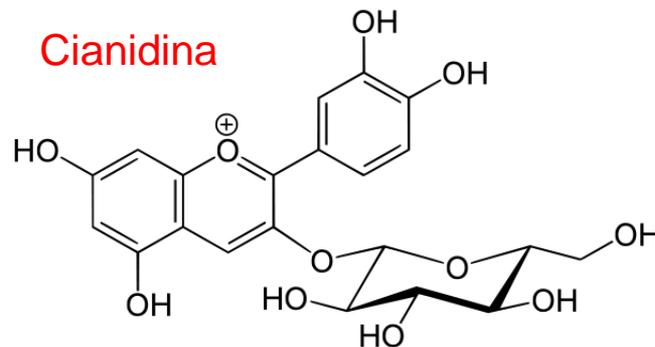
Propiedades fisicoquímicas de los compuestos fenólicos

- Los compuestos fenólicos son considerados inestables porque son sensibles a la oxidación (reacciones de oscurecimiento).



Propiedades fisicoquímicas de los compuestos fenólicos

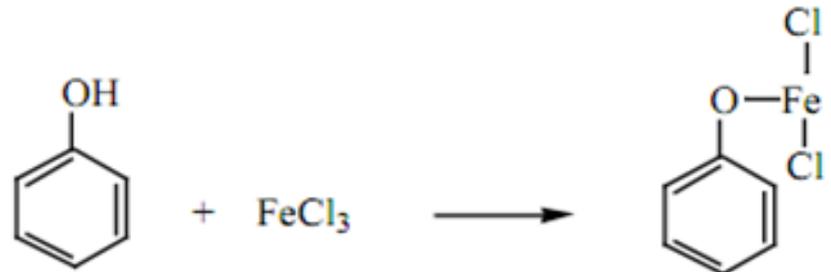
- Solubilidad (Polaridad)
 - Compuestos fenólicos:
 - Solubles en agua (**antocianidinas**)
 - Solubles en acetato de etilo y etanol (glicósidos)
 - Insolubles en agua y solventes orgánicos (**polímeros de taninos o flobabenos**)



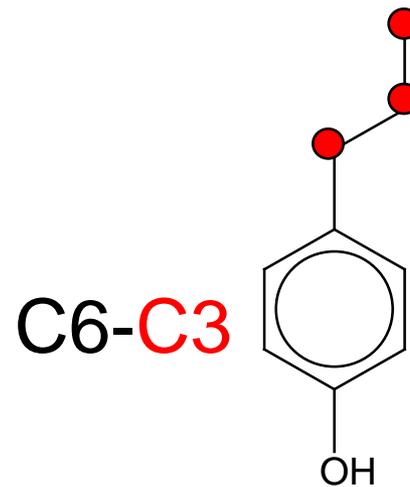
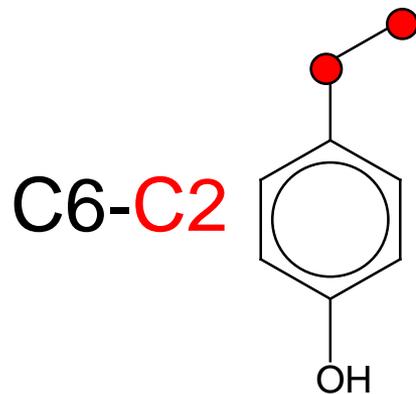
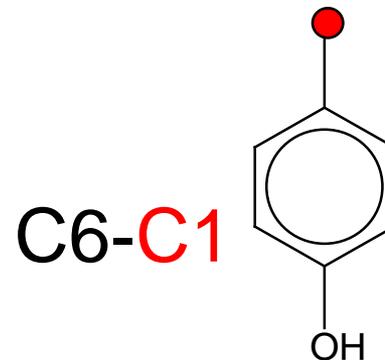
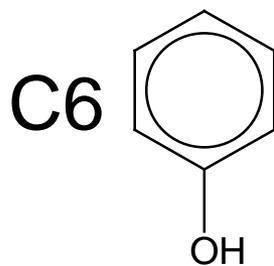
R₁ = H; R₂ = OH: Procyanidins
R₁ = OH; R₂ = OH: Prodelphinidins
R₁ = H; R₂ = H: Propelargonidins

Propiedades fisicoquímicos de los compuestos fenólicos

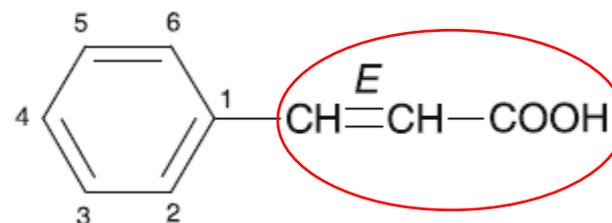
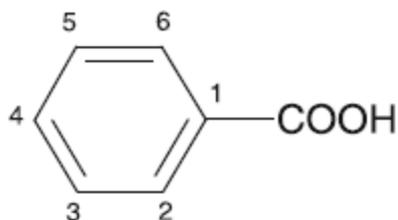
- La extracción depende del tipo de compuestos fenólicos.
 - Se utiliza la acidez del grupo fenólico.
 - Muchos se descomponen en medio básico, no es el medio de extracción adecuado.
- Los compuestos fenólicos forman con cloruro férrico complejos coloreados.
- Los compuestos fenólicos forman con acetato de plomo neutro o básico precipitados escasamente solubles.



Compuestos fenólicos simples



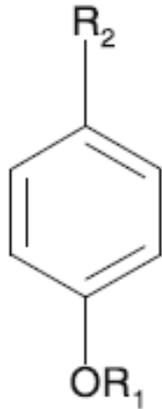
Ácidos fenólicos C6-C1 y C6-C3



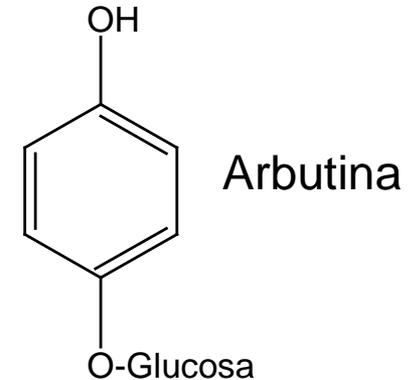
Sustituyentes	Ácidos hidroxibenzoicos
2-OH	Ac. salicílico
4-OH	Ac. p-hidroxibenzoico
3,4-di-OH	Ac. protocatéquico
3,4,5.tri-OH	Ac. gálico
3-OCH ₃ , 4-OH	Ac. vanillínico

Sustituyentes	Ácido hidroxicinámicos
2-OH	Ac. o-cumárico
4-OH	Ac. p-cumárico
3,4-di-OH	Ac. caféico
3-OCH ₃ , 4-OH	Ac. ferúlico
3-OH, 4-OCH ₃	Ac. isoferúlico

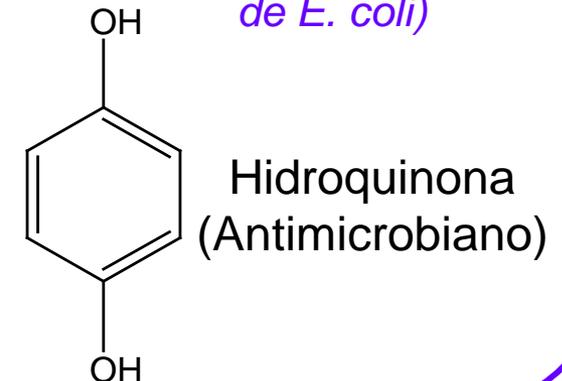
Compuestos fenólicos simples glicosidados



Arctostaphylos uva-ursi
(Ericaceae).

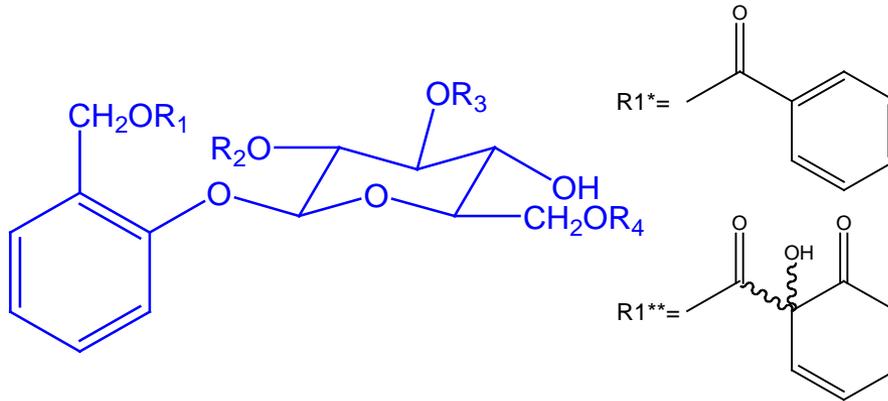


Hidrólisis enzimática
(β -glucosidasa
de *E. coli*)



R ₁	R ₂	
H	OH	Hidroquinona
Glucosa	OH	Arbutina
Glucosa	OCH ₃	Metilarbutina
Glucosa	COCH ₃	Piceósido

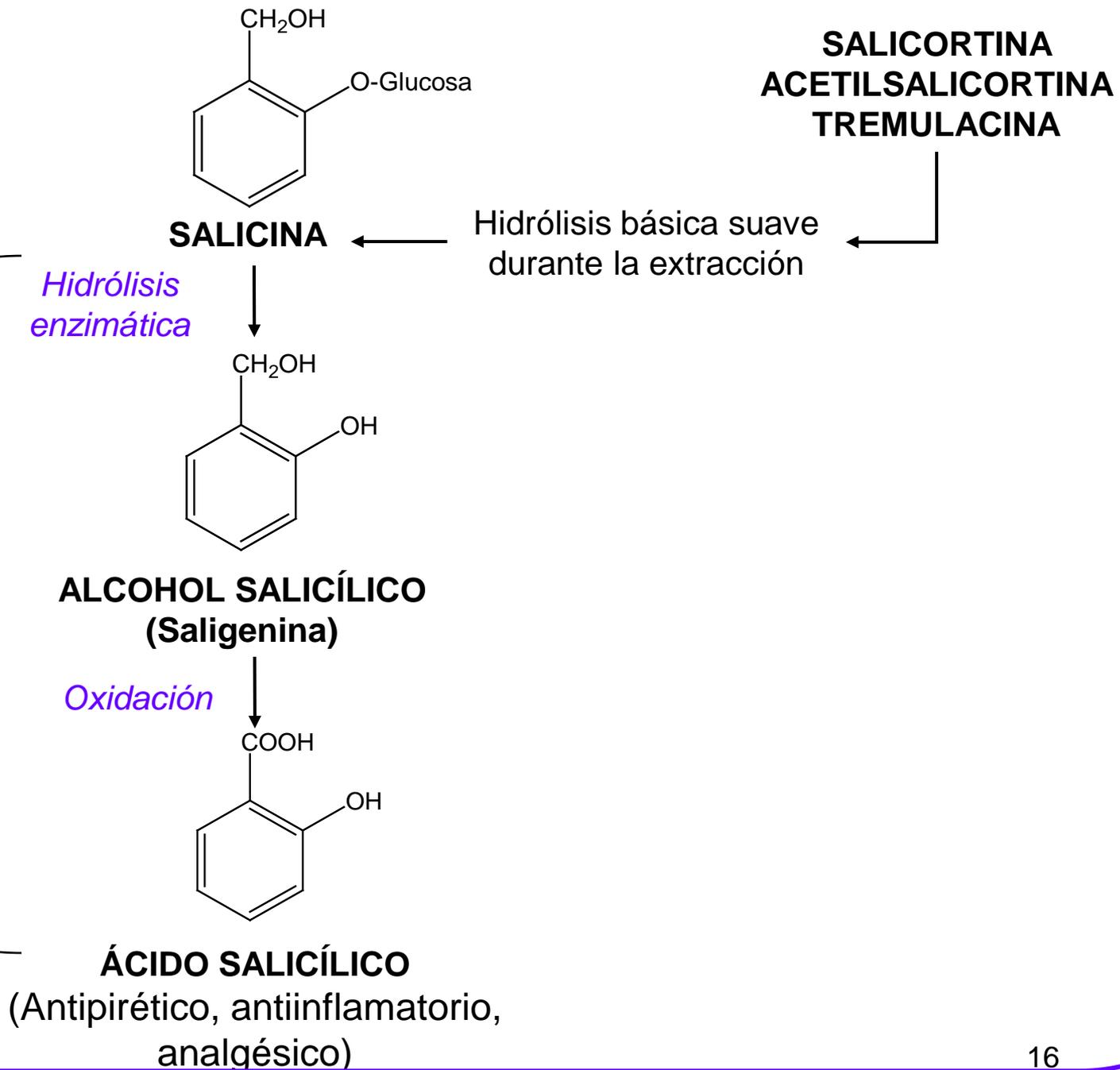
Compuestos fenólicos simples glicosidados



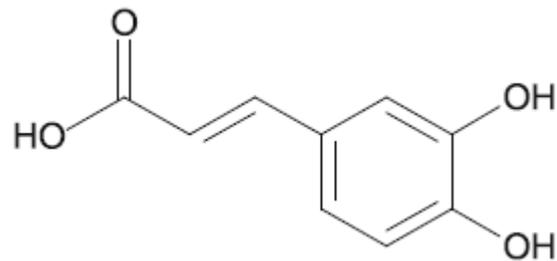
	R_1	R_2	R_3	R_4
Salicina	H	H	H	H
2'-o-Acetilsalicina	H	Acetil-	H	H
Salicortina	R^*	H	H	H
2'-o-Acetilsalicortina	R^*	Acetil-	H	H
Tremulacina	R^*	R^{**}	H	H

Salix alba*, *S. purpurea*, *S. daphnoides* y *S. fragilis
(Salicaceae)

ORGANISMO

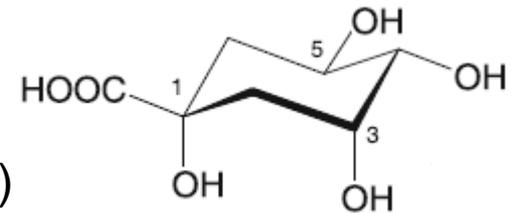


Compuestos fenólicos simples esterificados con otros ácidos

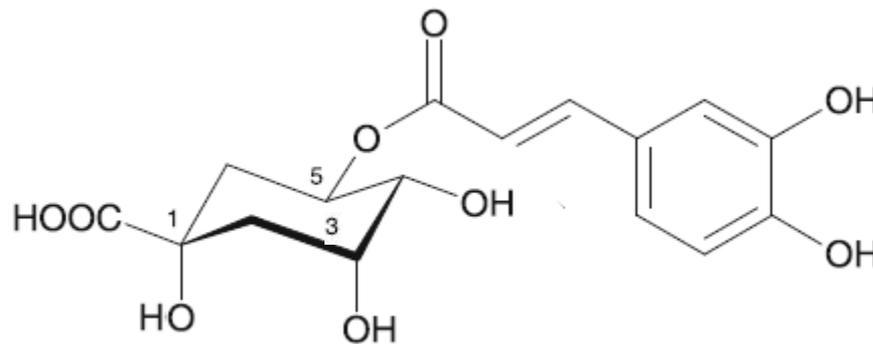
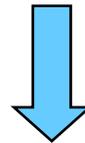


Ácido caféico

DÉPSIDO
(éster del ácido fenólico)

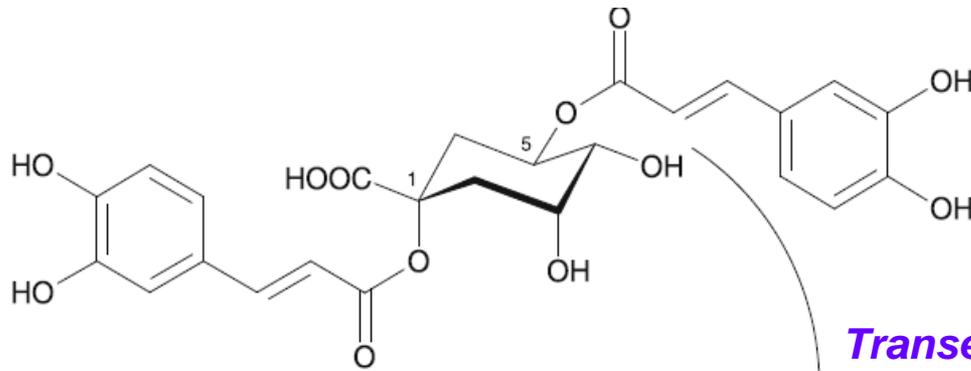


Ácido quínico



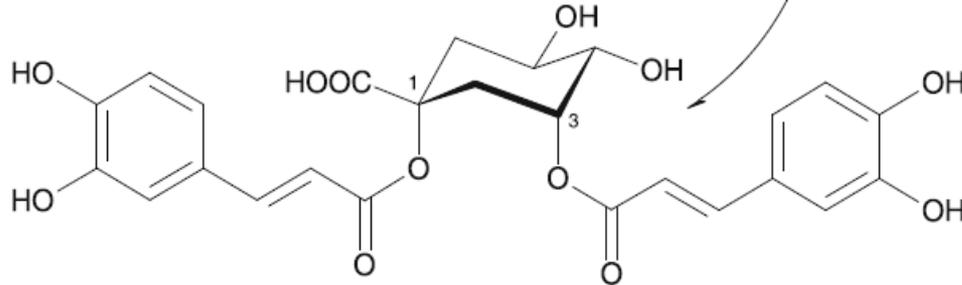
Ácido 5-O-cafeoilquínico (ÁCIDO CLOROGÉNICO)

Compuestos fenólicos simples esterificados con otros ácidos



Ac. 1,5-O-dicafeoilquínico
(Antioxidante)

*Transesterificación
(durante extracción
con agua sobre 80°C)*

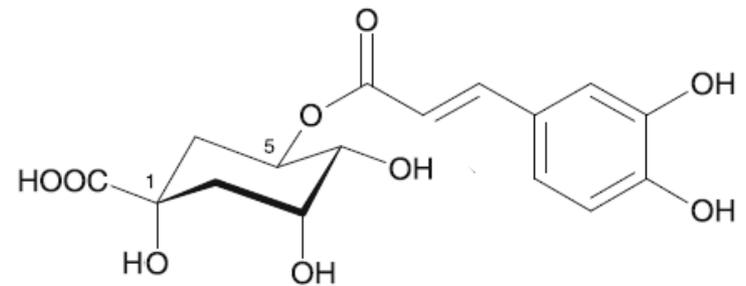


Ac. 1,3-O-dicafeoilquínico
(=Cinarina) (Antioxidante)



Alcachofas

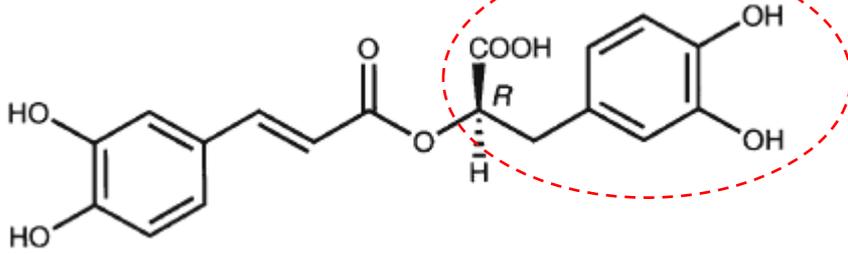
Cynara scolymus
(Asteraceae)



Ácido clorogénico
(Antioxidante)

Compuestos fenólicos simples esterificados con otros ácidos

Ac. 3,4-dihidroxifenil láctico



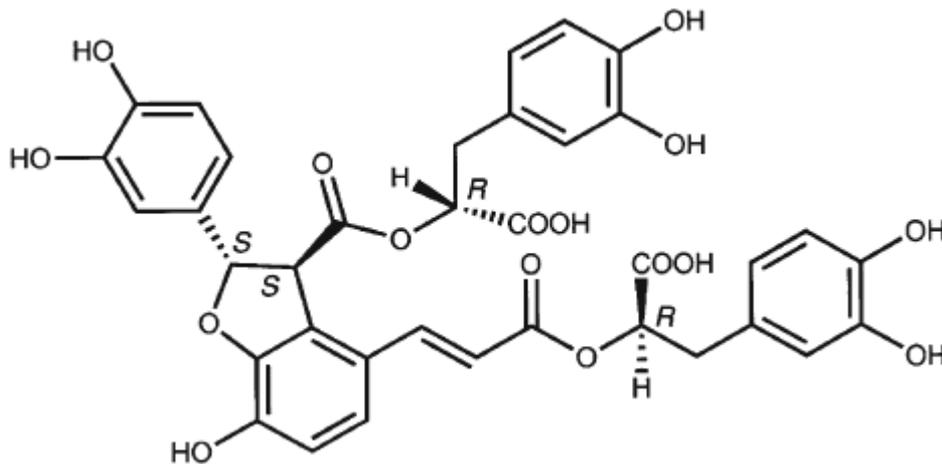
Ac. rosmarínico

(Antioxidante, antibacteriano, quimioprotector, antiinflamatorio)



Romero

Rosmarinus officinalis
(Lamiaceae)



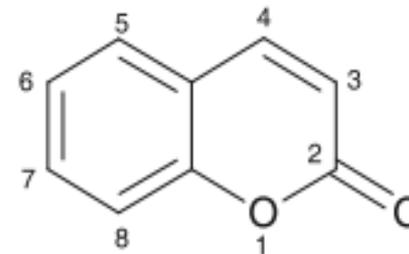
Ac. litospérmico B (= Ac. Salviánico B)

(Antioxidante, cardio-, hepato- y neuroprotector)



Salvia miltiorrhiza
(Lamiaceae)

Cumarinas



- Cumarinas ó 1,2 benzopironas (lactonas del ácido o-hidroxifenólico).
- En medio alcalino se abre el anillo lactónico, formándose la sal sódica del ácido o-hidroxifenólico (soluble en agua). La acidificación conduce a la reciclización de la cumarina (soluble en éter o acetato de etilo). Método utilizado para su extracción.

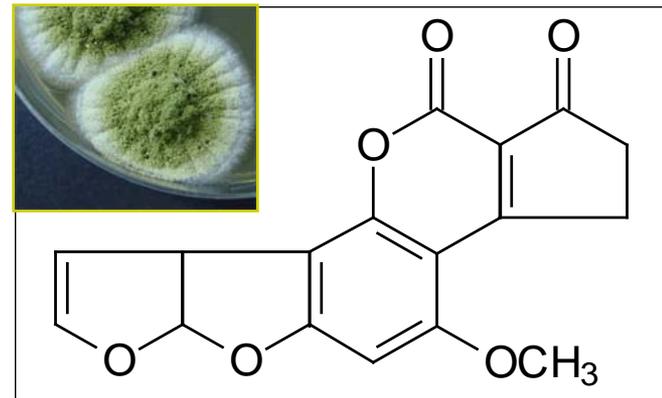
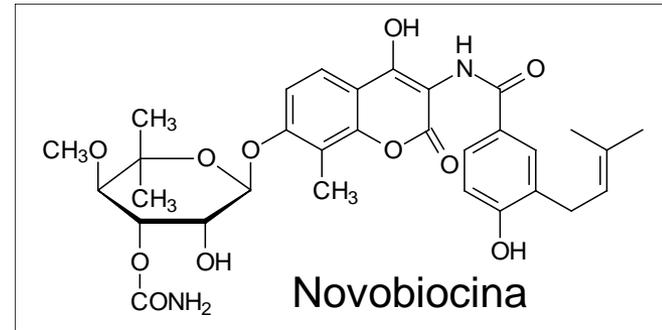
Cumarinas

- Muchas muestran fluorescencia, la cual se intensifica en medio alcalino.
 - Sol. KOH/ MeOH (Reactivo de Bornträger)
 - Apertura del anillo lactónico, intensifica la fluorescencia bajo luz UV 365

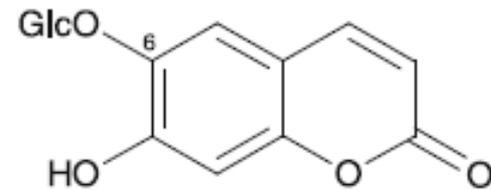
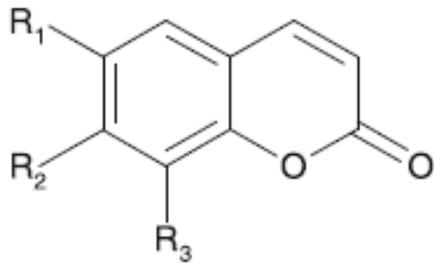


Cumarinas

- Muestran diversas actividades biológicas de interés farmacéutico (antibiótica, fotosensibilizante, sedativa, etc.) y toxicológicas (cancerígeno) según su estructura química.
- Se clasifican, según la polaridad, en:
 - Glucósidos de hidroxycumarinas.
 - Cumarinas lipofílicas (cumarinas con sustituyentes terpénicos).
 - Pueden ser reabsorbida a nivel gastrointestinal, SNC y permanecer en la piel.

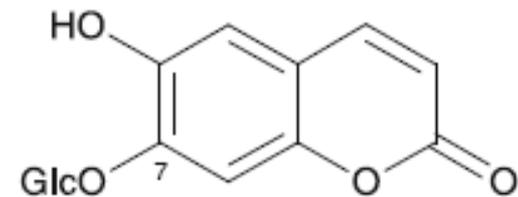


Cumarinas simples (Hidroxicumarinas)



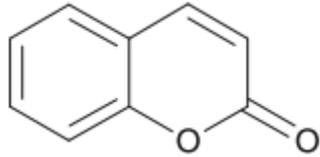
Aesculina

	R1	R2	R3
Umbelliferona	H	OH	H
Herniarina	H	OCH ₃	H
Aesculetina	OH	OH	H
Daphnetina	H	OH	OH
Escopoletina	OCH ₃	OH	H
Fraxetina	OCH ₃	OH	OH

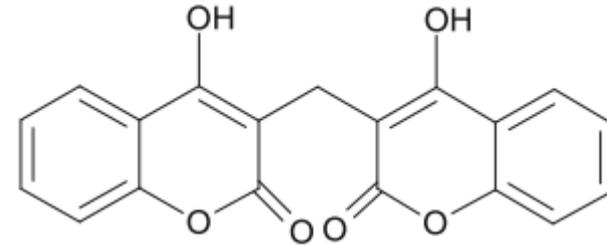


Cichoriina

Cumarinas simples



Cumarina
(Aromatizante)



Dicumarol
(Anticoagulante)



Coumarouna odorata
(*Dipteryx odorata*)
(Fabaceae)

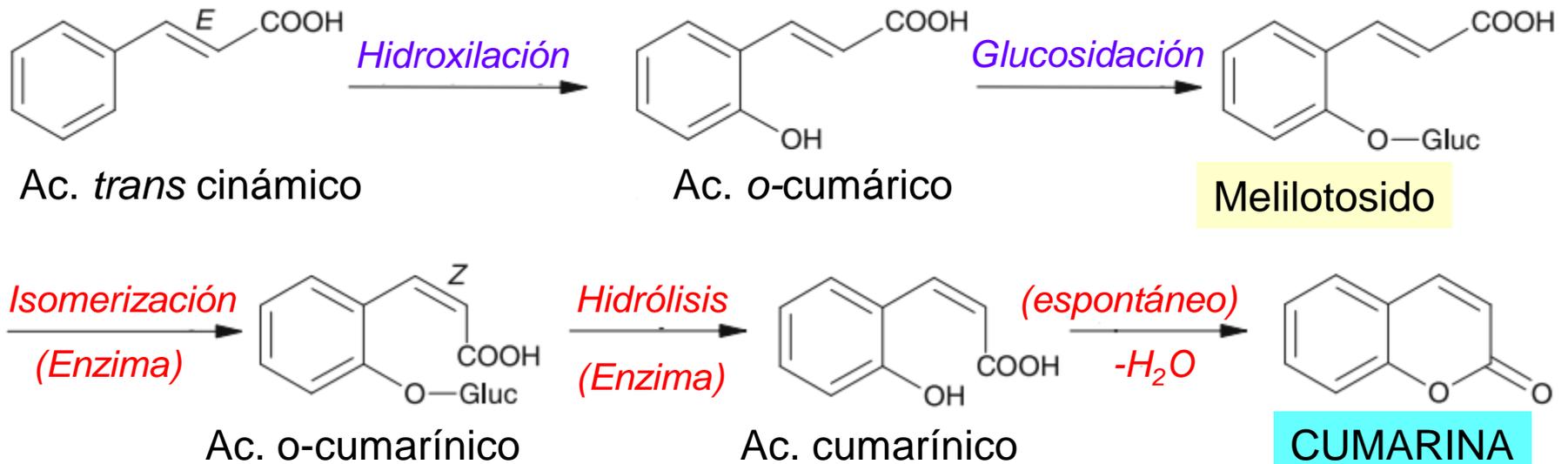
Sarrapia
Habas tonka



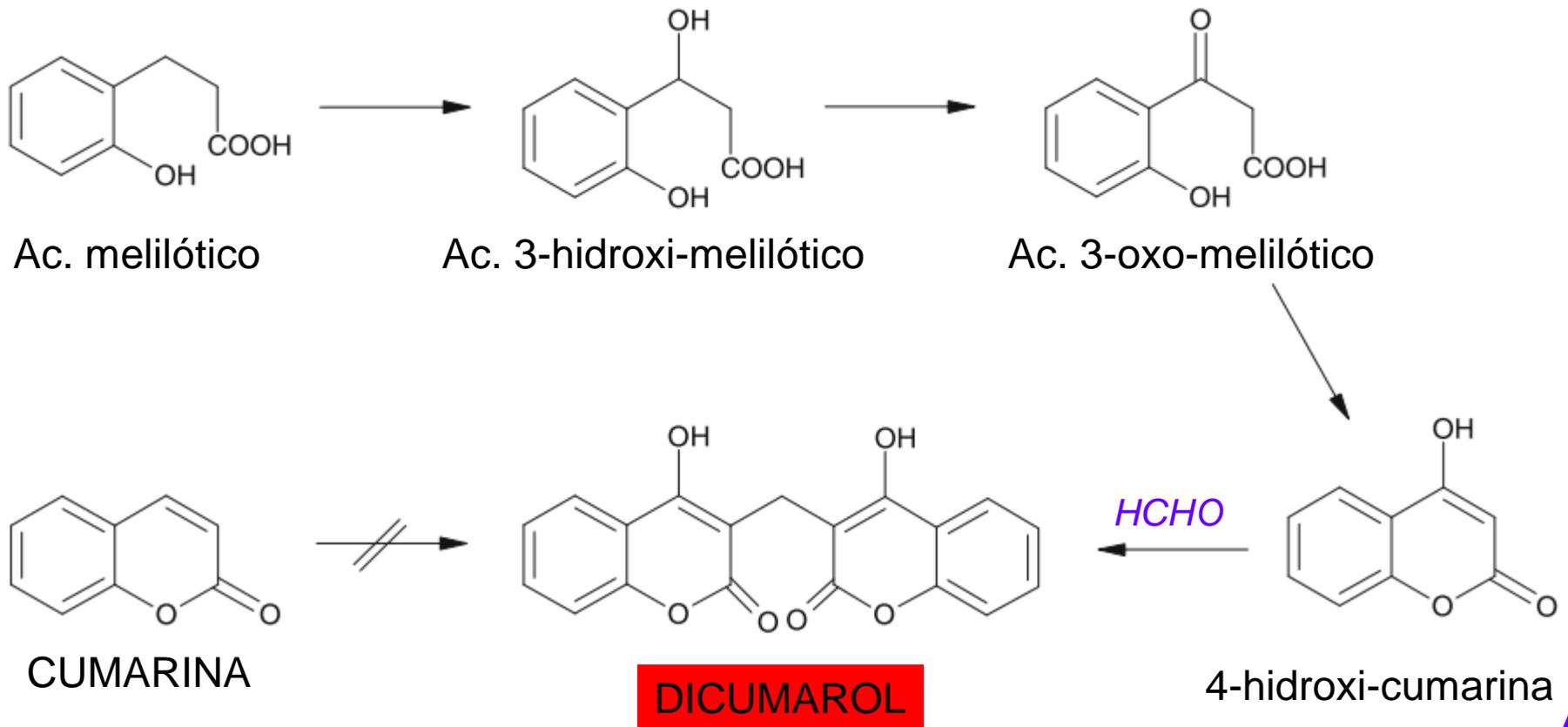
Melilotus officinalis
(Fabaceae)

Fermentación

Biosíntesis de la cumarina

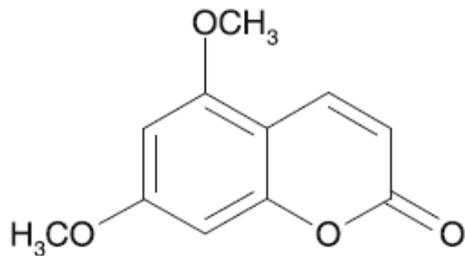


Biosíntesis del dicumarol

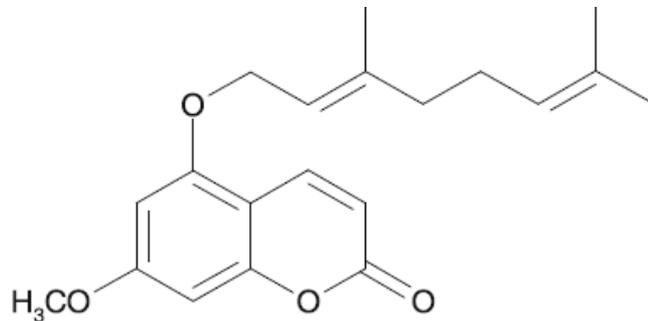


Cumarinas lipofílicas

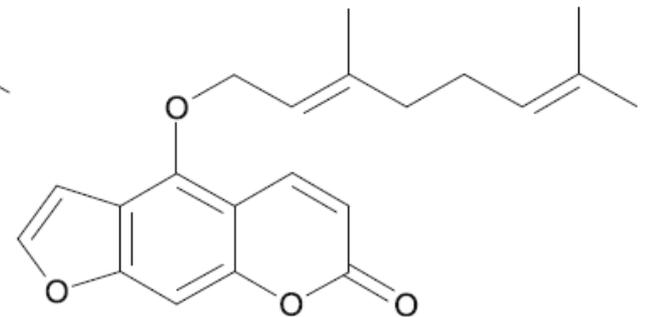
- Algunas son sublimables, otras son volátiles con vapor de agua. (citropteno, 5-geraniloxi-7-metoxicumarina, bergamotina y bergapteno, presentes en el aceite de bergamota (*Citrus bergamia*) y en aceites de otras especies de *Citrus*).



Citropteno



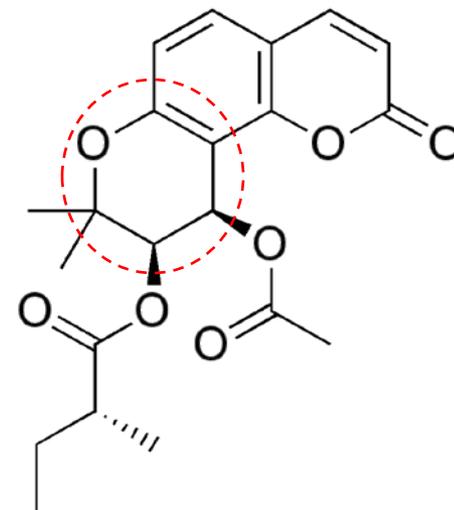
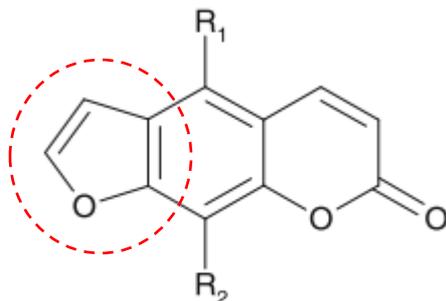
5-geraniloxi-7-metoxicumarina



Bergamotina

Cumarinas condensadas, fotosensibilizantes

Ammi visnaga
(Apiaceae)
FRUTO



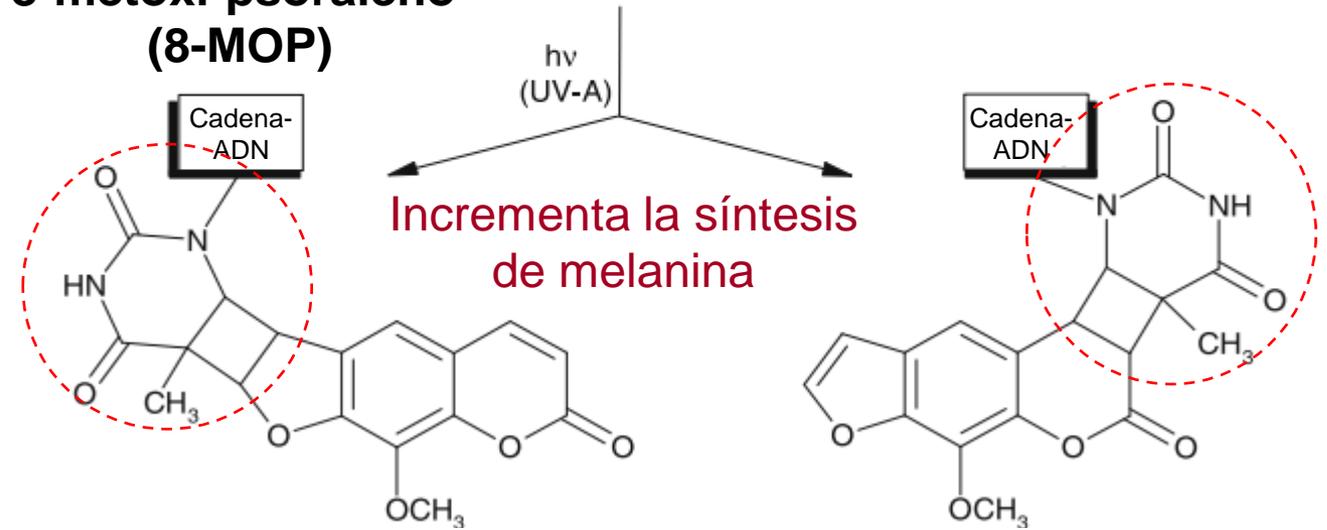
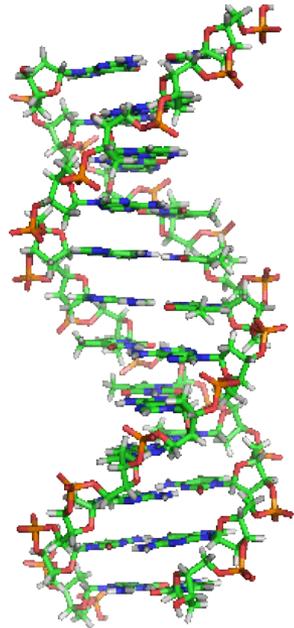
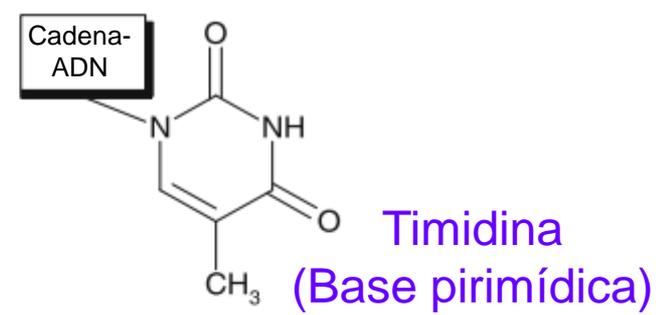
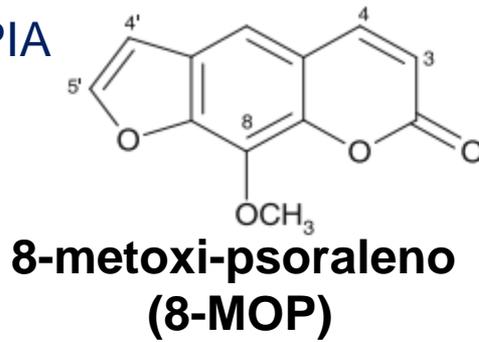
Visnadina

(**PIRANOCUMARINA**)

[Vasodilatador, Pigmentación de la piel por inhibición de la adenilciclasa (Proteína -G)]

FURANOCUMARINAS	R ₁	R ₂
Psoraleno	H	H
Xantotoxina (8-MOP, ammoidina, metoxaleno)	H	OCH ₃
Bergapteno	OCH ₃	H

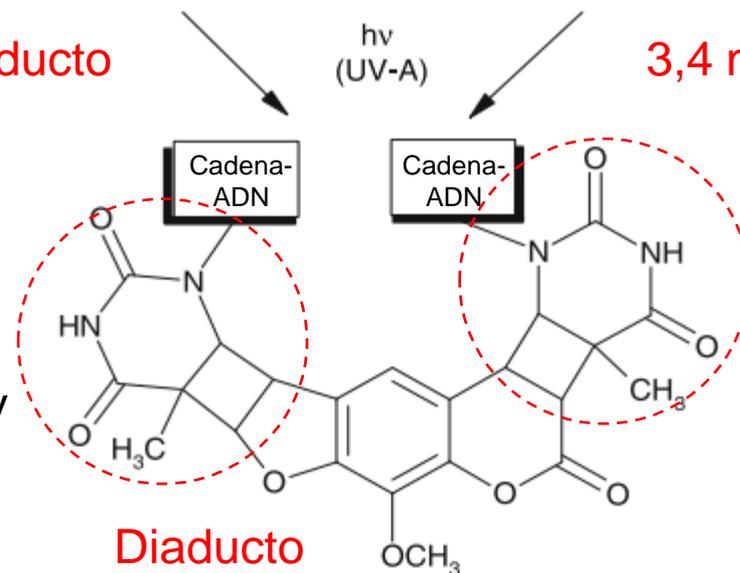
FOTOQUIMIOTERAPIA
PUVA
(Vitiligo, Psoriasis)



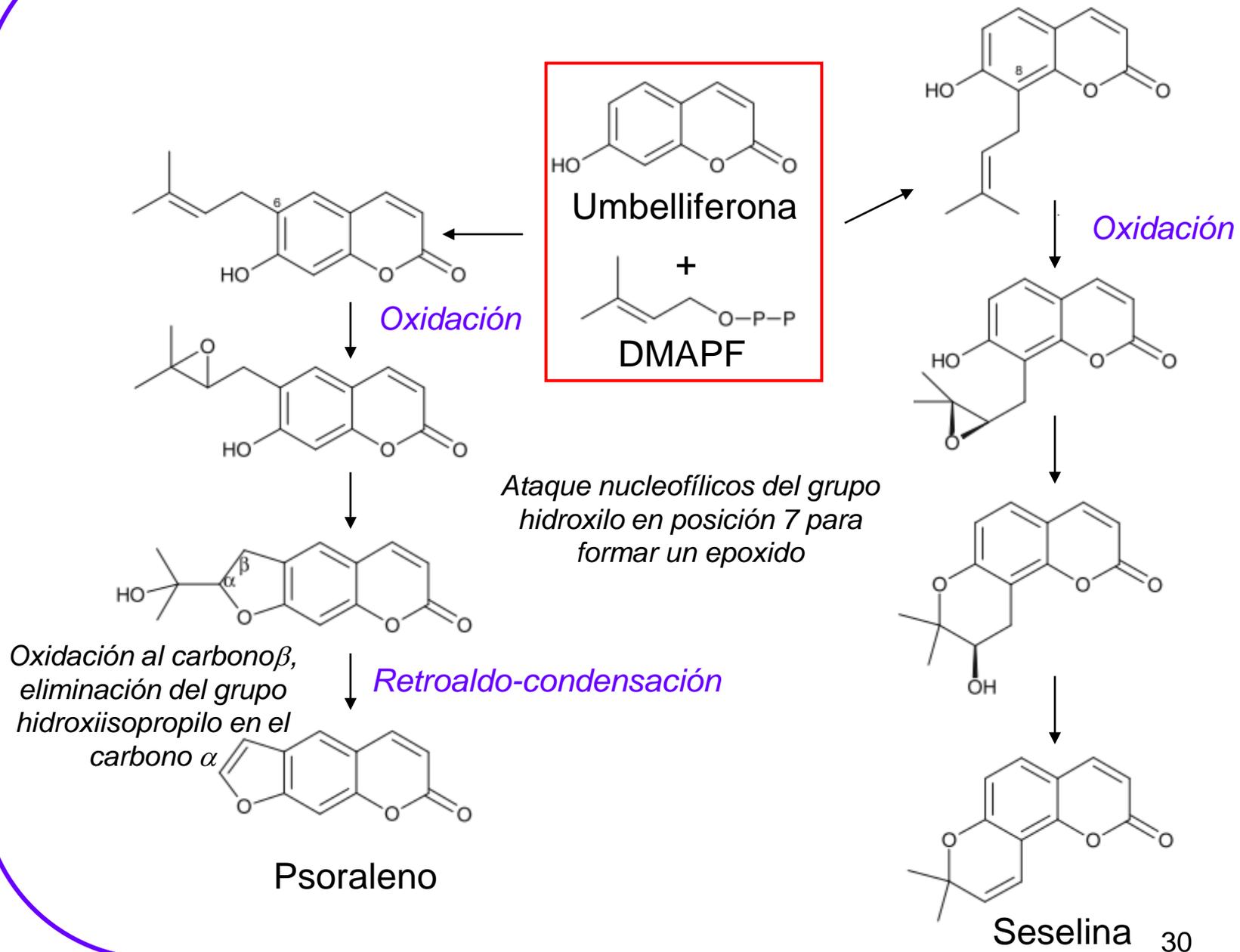
4',5' monoadducto

3,4 monoadducto

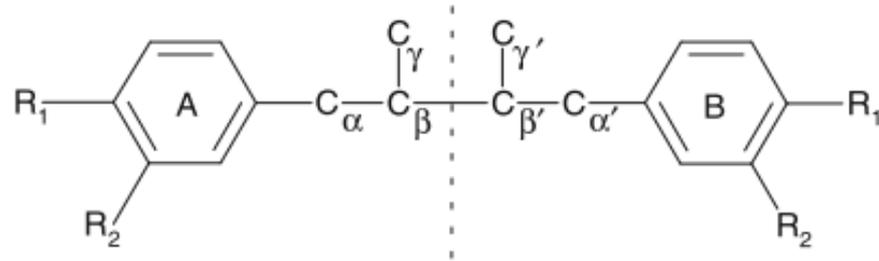
Inhibición de la replicación y transcripción del ADN
(CANCERÍGENO)



Biogénesis de furano- y piranocumarinas



Lignanos

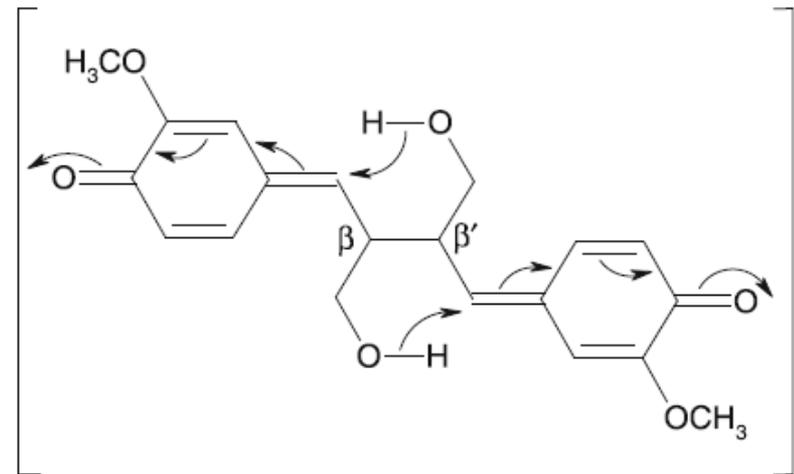
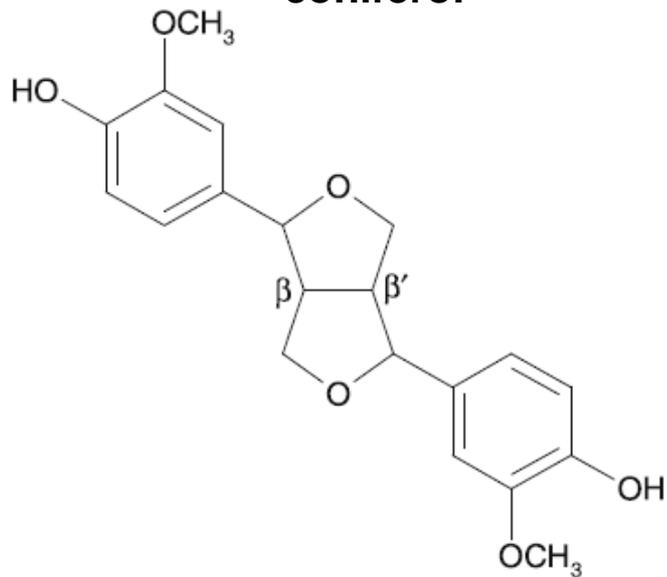
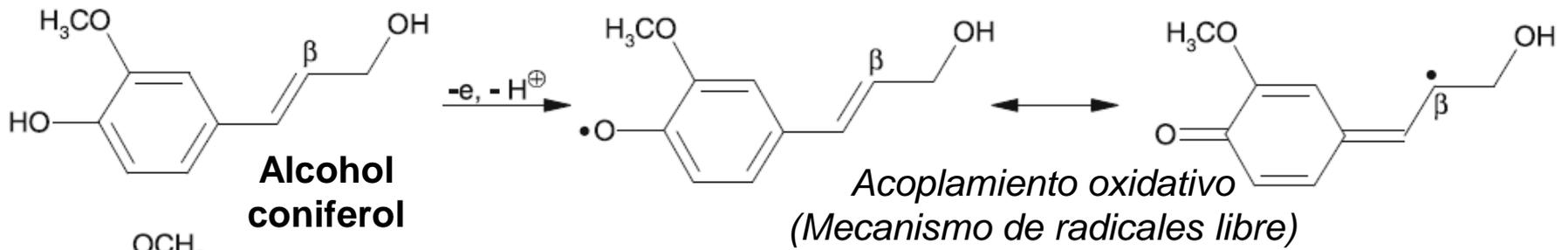


- Son dímeros de fenilpropanos (C₆C₃) unidos por el carbono β ó 2 de la cadena lateral.
- En general son incoloros, cristalinos, poco volátil, sin olor (los podofilolignanos tienen sabor amargo quemante y propiedades irritantes locales).
- Pueden ser lipofílicos (sesamina) y glicosídicos (siringaresinoldiglucósido).

Lignanos

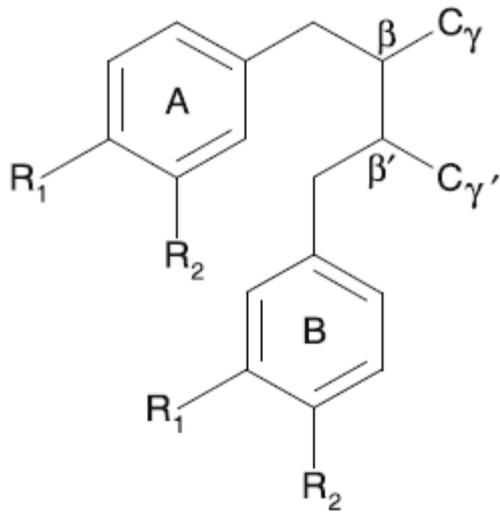
- Lignanos con fenoles libres se oxidan en presencia de ácido fosfomolibdico (color azul).
- Como compuestos aromáticos dan color rojo con el reactivo anisaldehído-ácido sulfúrico.
- Algunos muestran fluorescencia bajo la luz UV 365 nm (siringaresinoldiglucósido)
- Se encuentran en todos los órganos de la planta pero en mayor cantidad en tallos leñosos de árboles y arbustos.

Biosíntesis de lignanos

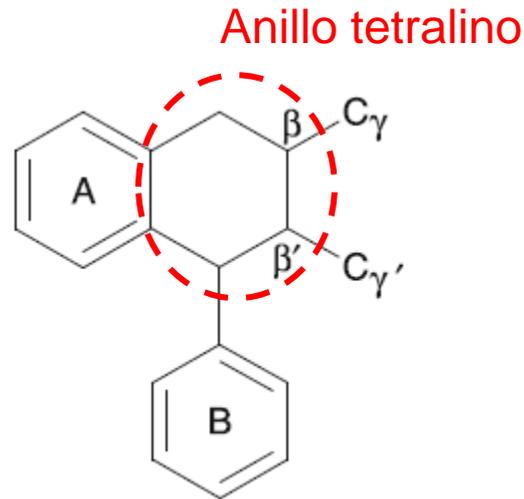


Estabilización de los intermediarios se pueden formar uniones C-C o C-O

Variaciones estructurales de los lignanos



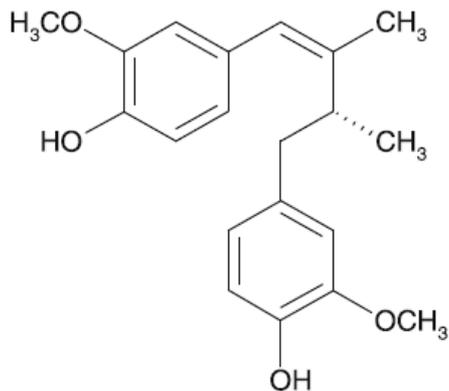
LIGNANOS
(sentido estricto)



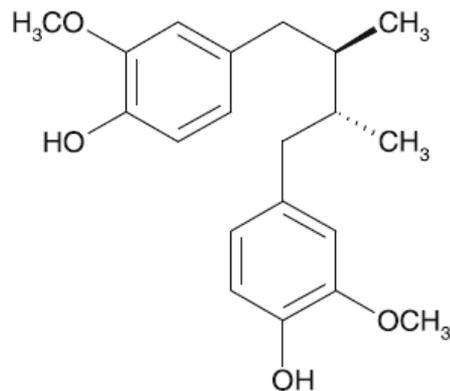
CICLOLIGNANOS
(Feniltetrahydronaftaleno)

C_γ	$C_{\gamma'}$	Anillo
CH_3	CH_3	— Tetrahydrofurano
CH_2OH	CH_2OH	$-H_2O$ Tetrahydrofuranol (Lactol)
CH_2OH	$COOH$	Lactona

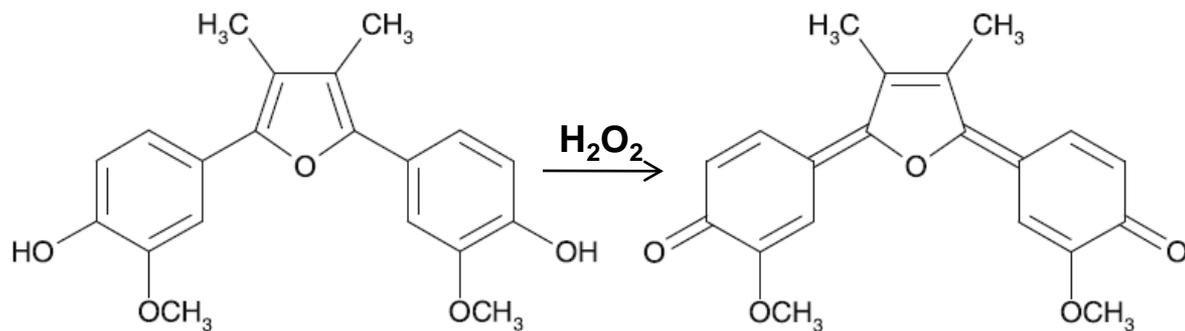
Lignanos



(-) Ácido guayarético



(-) Ácido dihidroguayarético



Furoguayacina
(Ácido α -guayacónico)

AZUL



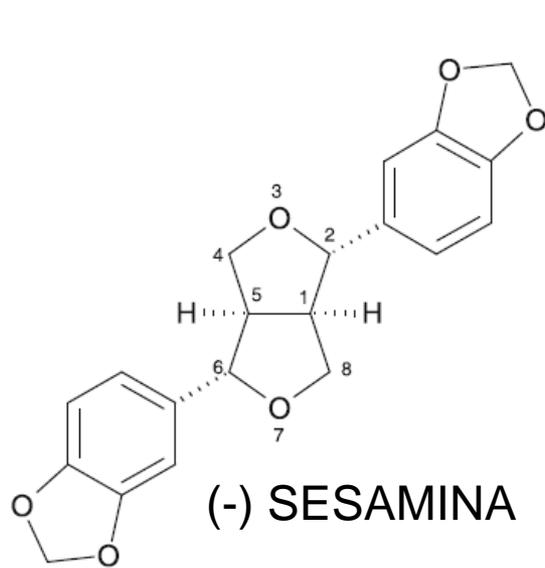
Guaiacum officinale
(Zygophyllaceae)



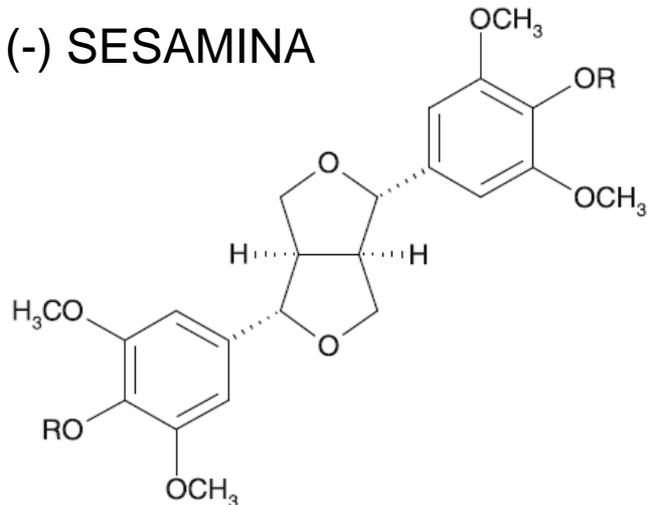
Resina (goma) de guayaco

- Antiinflamatorio (Reumatismo)
- Laxante y diurético suave
- Reactivo para oxidasas y peroxidasas (detección de sangre en las heces)

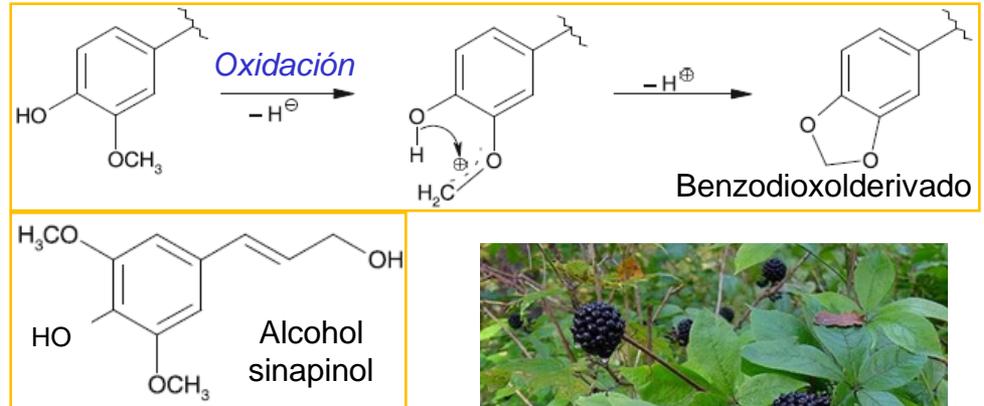
Lignanos



(-) SESAMINA



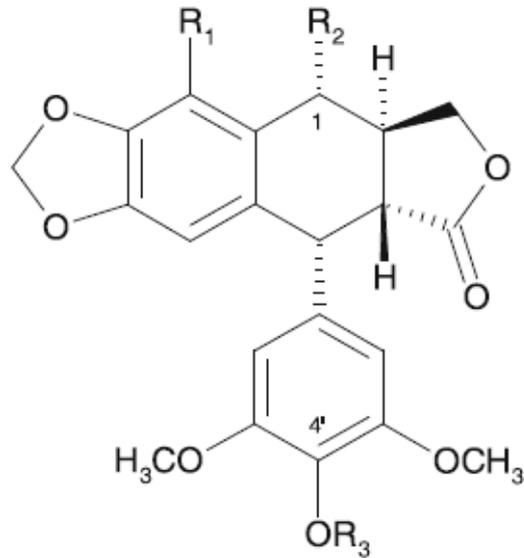
ELEUTHEROSIDO E, R= Glucosa
 [(+)-Siringaresinol-4,4'-di-β-D-glucósido]
 Estimulante, reductor del estrés



Eleutherococcus senticosus
 (Ginseng siberiano)
 (Araliaceae)

ADAPTOGENO

Lignanos



*Podophyllum
peltatum*
(Berberidaceae)

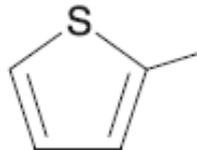
PODOFILINAS (3-5%) (Resinas de <i>Podophyllum</i>):	Citotóxico (Condilomas), laxante*.		
	R ₁	R ₂	R ₃
Podofilotoxina (20%)	H	OH	CH ₃
Podofilotoxinglucósido	H	O-Glc	CH ₃
α-peltatina* (5%)	OH	H	H
α-peltatinglucósido*	O-Glc	H	H
β-peltatina* (10%)	OH	H	CH ₃
β-peltatinglucósido*	O-Glc	H	CH ₃

Derivados semisintéticos de podofilotoxina

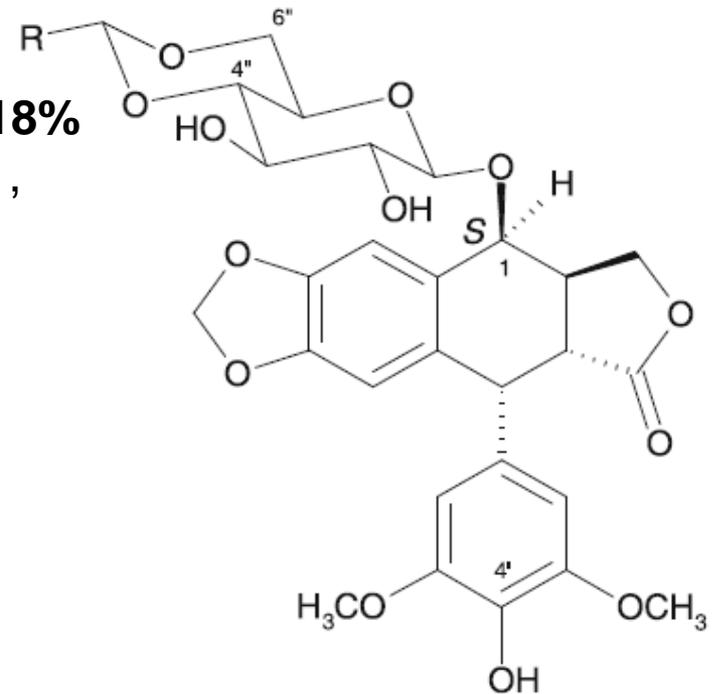


Podophyllum emodi
(Podolina indú)

PODOFILINAS: 10-18%
Podofilotoxina: 40 % ,
Peltatinas: poco

	R
ETOPOSIDO	H ₃ C—
TENOPOSIDO	

ANTITUMORALES
(Inhiben la síntesis de ADN, ARN
y proteínas)



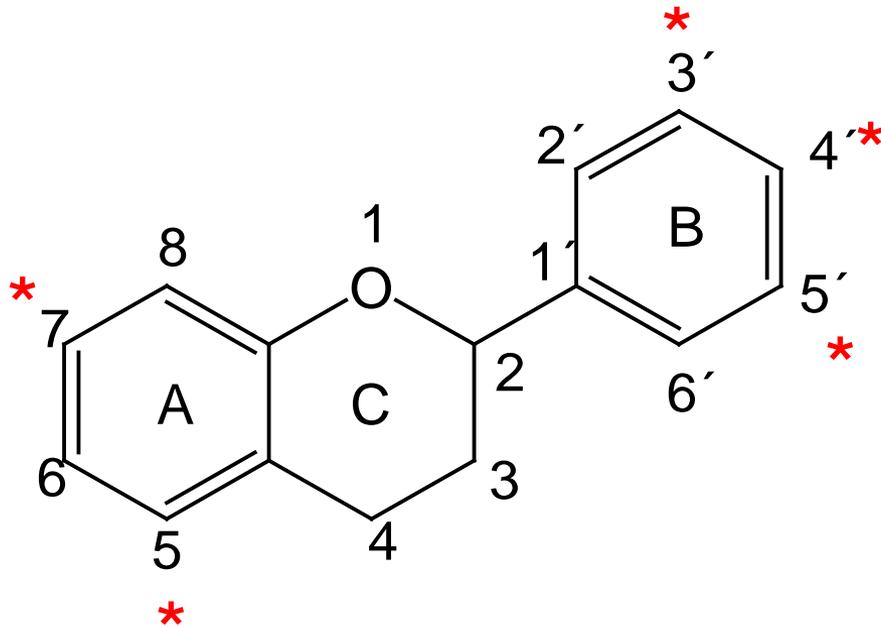
4'-demetilepipodofilotoxina

Flavonoides

- La denominación “flavonoides” deriva del latín específicamente de la palabra *flavus* que significa amarillo.
- Los flavonoides son pigmentos casi universales en los vegetales.
- Son responsables de la coloración de las flores, frutos y a veces de las hojas.

Flavonoides

C_{15} ($C_6-C_3-C_6$)



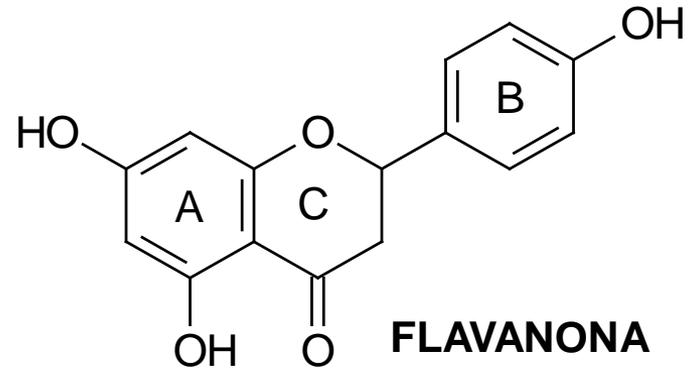
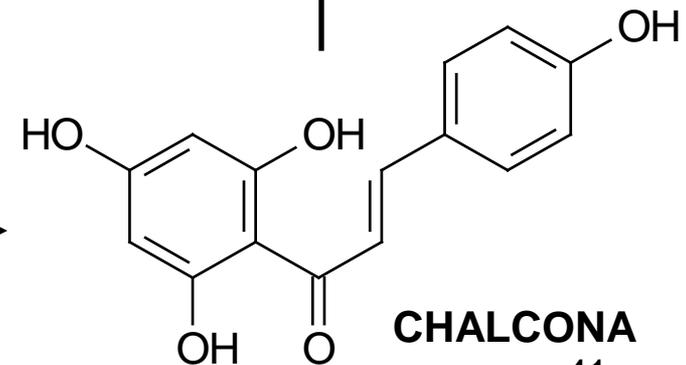
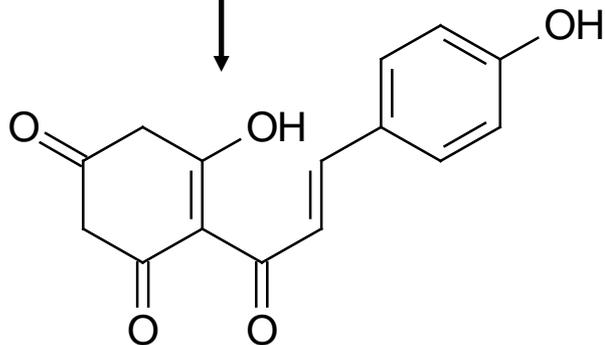
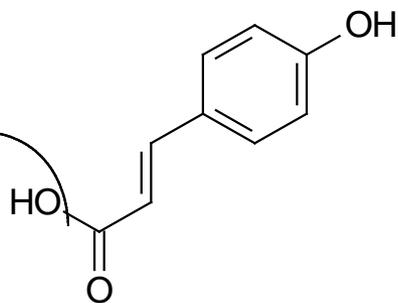
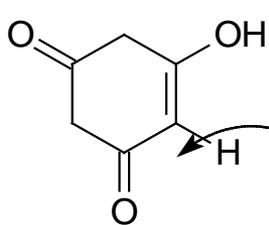
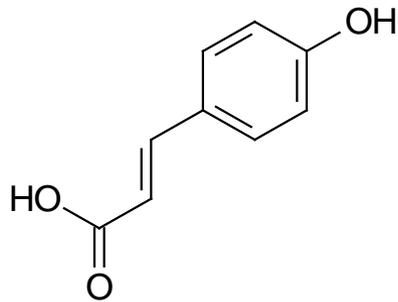
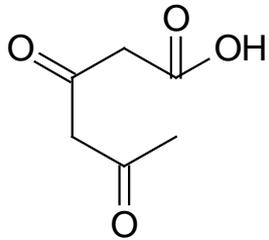
NÚCLEO FLAVANO

* = Posiciones oxigenadas (OH, OCH₃, dioximetileno, O-glicosidos)

RUTA DEL ACETATO-POLIMALONATO RUTA DEL ÁCIDO SIQUÍMICO

Policétido

Acido p-cumárico



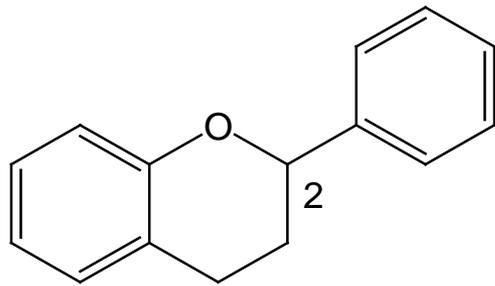
Biosíntesis

FLAVANONA

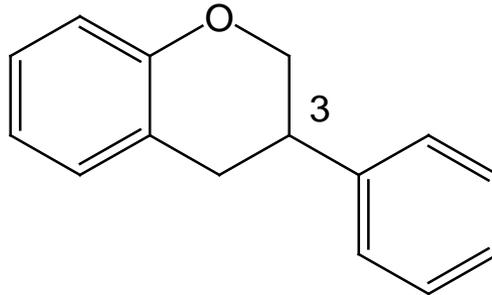
CHALCONA

Clasificación de los flavonoides

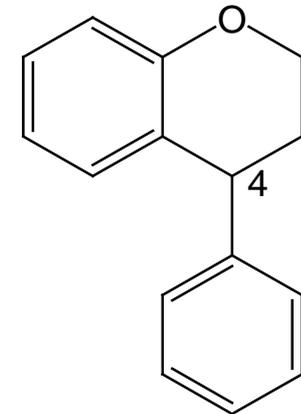
- Según la posición del anillo fenilo



FLAVANO
(2-fenilcromano)



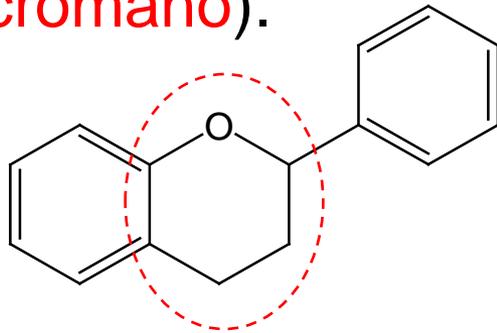
ISOFLAVANO
(3-fenilcromano)



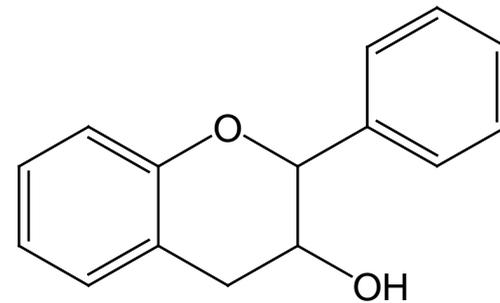
NEOFLAVANO
(4-fenilcromano)

Clasificación de los flavonoides

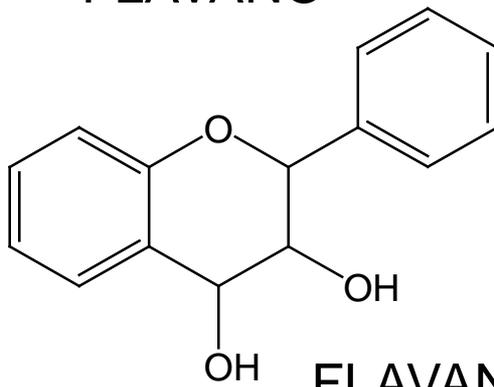
- Según el grado de oxidación del anillo central (**chromano**).



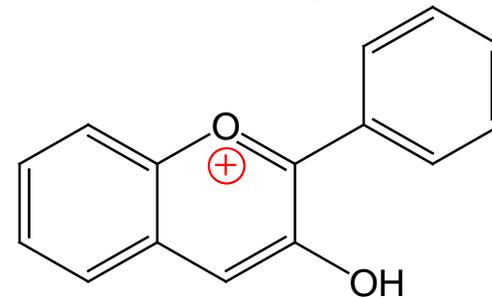
FLAVANO



FLAVANOL



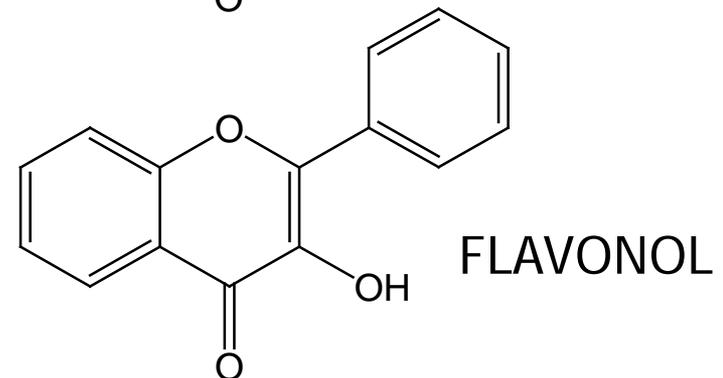
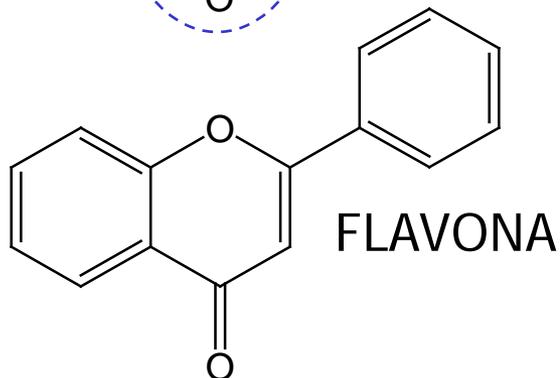
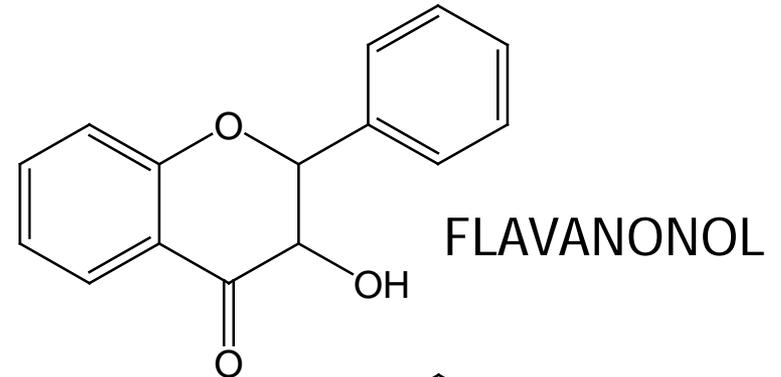
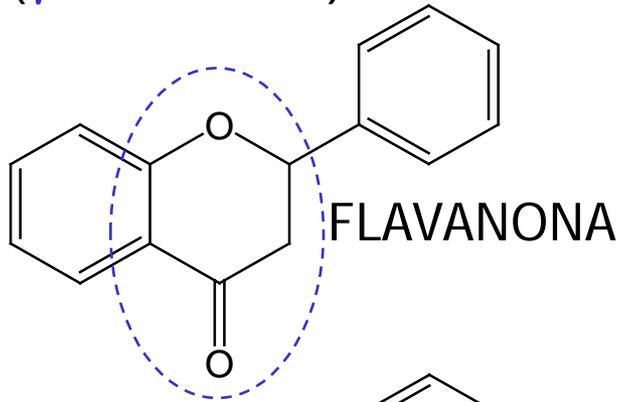
FLAVANDIOL



ANTOCIANIDINA

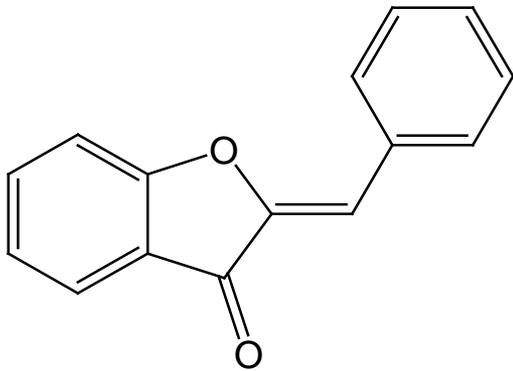
Clasificación de los flavonoides

- Según el grado de oxidación del anillo central (γ -cromona).

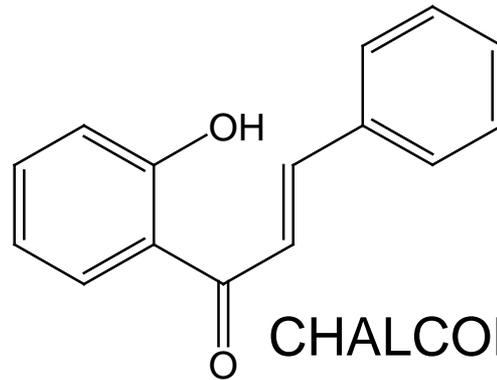


Clasificación de los flavonoides

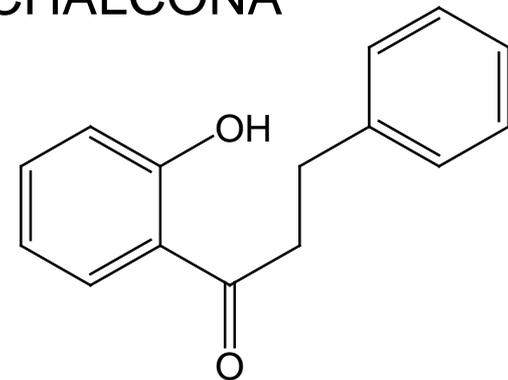
- Según el grado de oxidación del anillo central.



AURONA

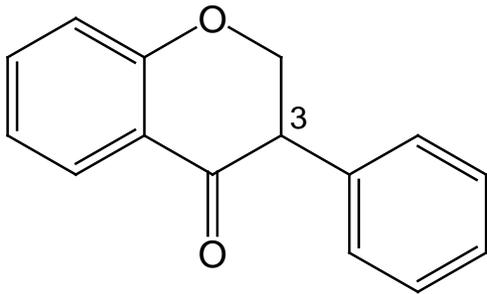


CHALCONA

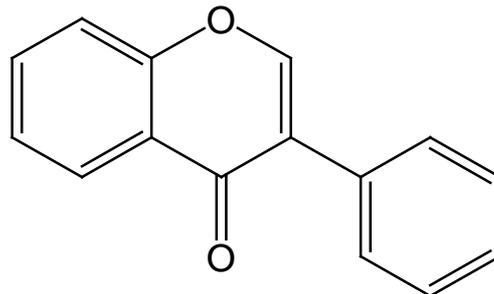


DIHIDROCHALCONA

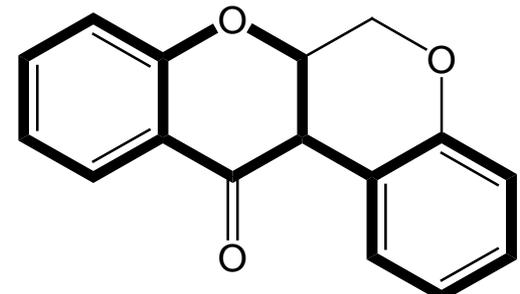
Isoflavonoïdes



ISOFLAVANONA



ISOFLAVONA



ROTENOÏDE

Características fisicoquímicas de los flavonoides

INCOLORO:

FLAVANOL

FLAVANDIOL

FLAVANONA

FLAVANONOL

CREMA:

FLAVONA

FLAVONOL

AMARILLO:

FLAVONA

(OH en C6 y C8)

FLAVONOL

(OH en C6 y C8)

CHALCONA

AURONA

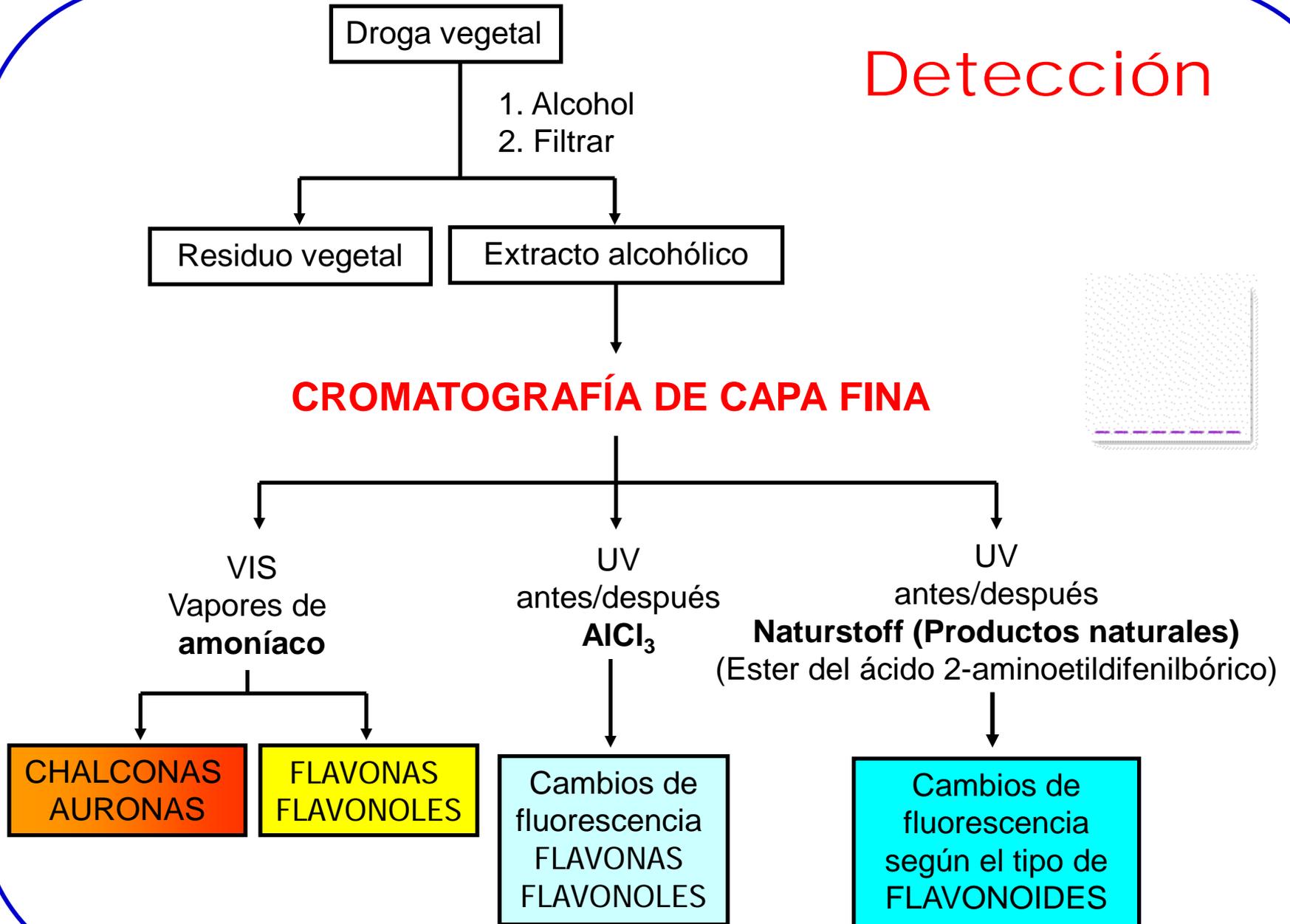
ROJO, VIOLETA,
AZUL:

ANTOCIANIDINA

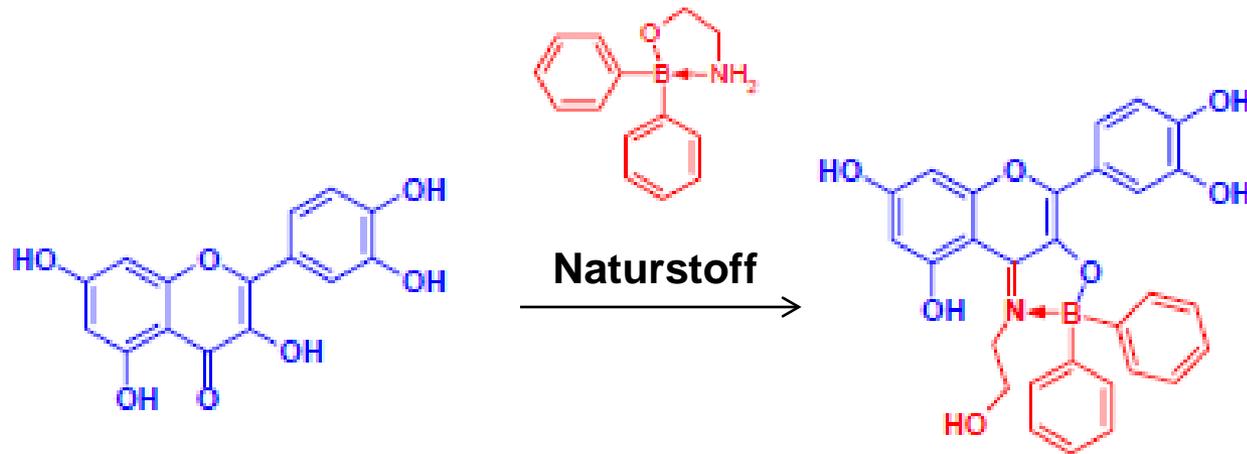
Características fisicoquímicas de los flavonoides

- Solubilidad
 - Depende de los sustituyentes presentes en la molécula
- Formación de quelatos
 - Con cloruro de aluminio (AlCl_3)
 - Con ácido bórico /ácido oxálico

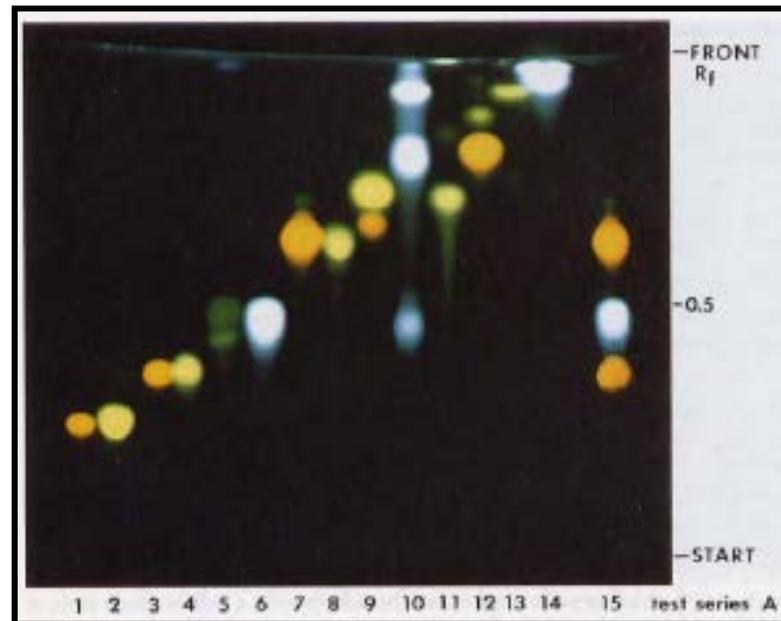
Detección



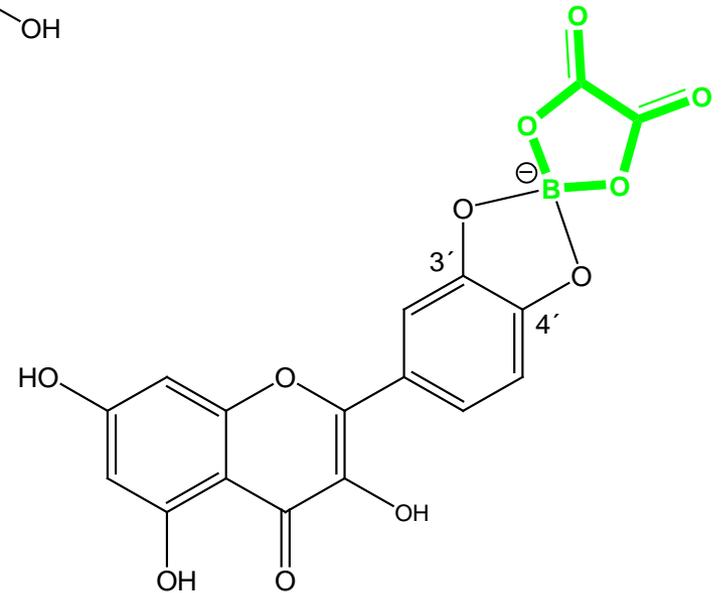
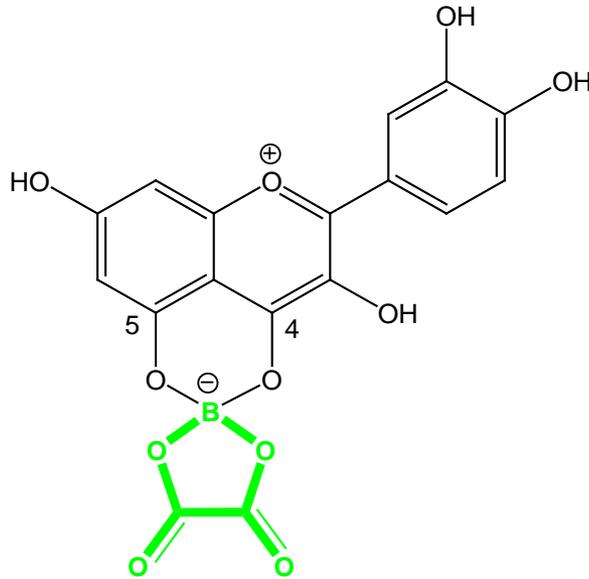
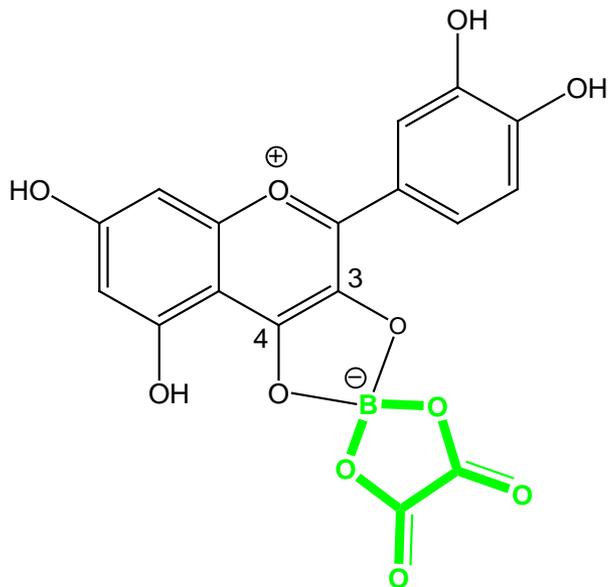
Detección con Naturstoff por formación de complejos coloreado



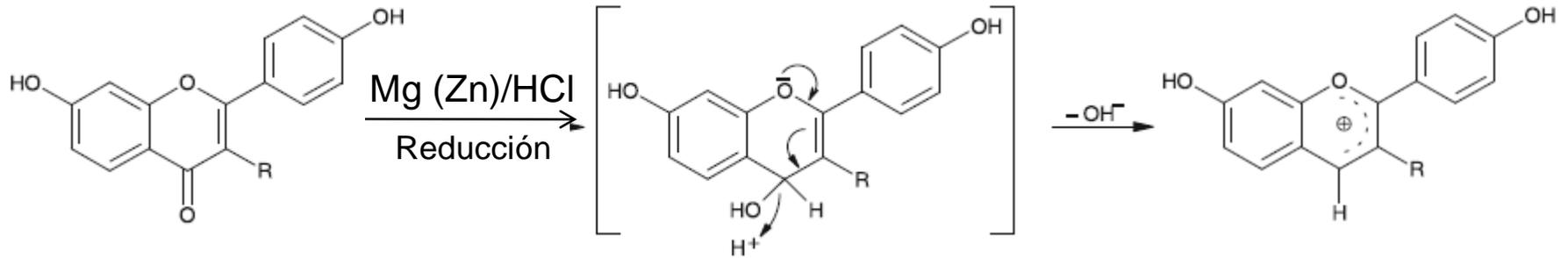
Fluorescencia intensa
bajo la luz UV 365 nm
(amarilla, naranja, verde
y azul)



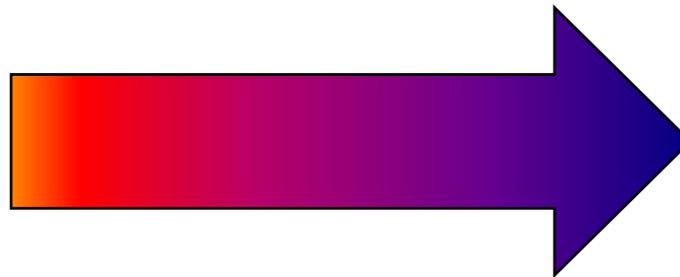
Formación de quelatos con ácido bórico y ácido oxálico



Reacción de Shinoda



FLAVONAS
FLAVONOLES
FLAVANONAS
FLAVANONOLES



ANTOCIANIDINAS
(rojo hasta violeta)
($\lambda_{\text{max}}=510\text{-}541\text{ nm}$)

Propiedades biológicas de los flavonoides

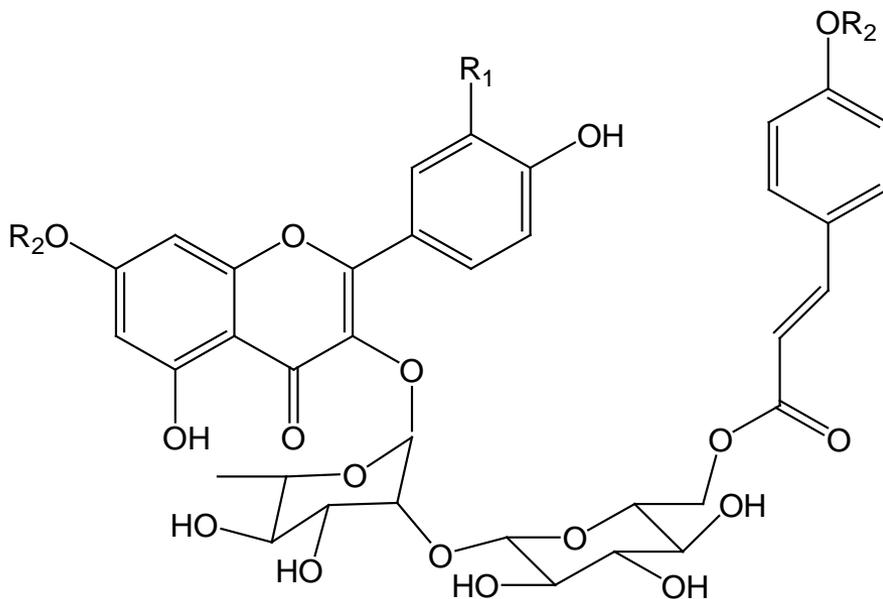
- Disminuye la permeabilidad capilar y aumentando así su resistencia
- Captan radicales libres
 - Anoxia
 - Inflamación
 - Auto-oxidación lipídica
- Inhibidores enzimáticos
 - Inhibición de la hialuronidasa
 - Inhibición 5-lipooxigenasa
 - Inhibición ciclooxigenasa
 - Inhibición de la catecol-O-metiltransferasa
 - Inhibición de la fosfodiesterasa AMPc

Ginkgo biloba (Ginkgoaceae)

GINKGO
(Hojas)



R1=H ó OH
R2=H ó Glu



- Vasoregulator
- Vasoconstrictor venoso
- Reforzador de la resistencia capilar
- Inhibidor de la ciclooxigenasa y lipoxigenasa
- Inhibir de agregación plaquetaria y eritrocitaria
- Disminuye la permeabilidad capilar

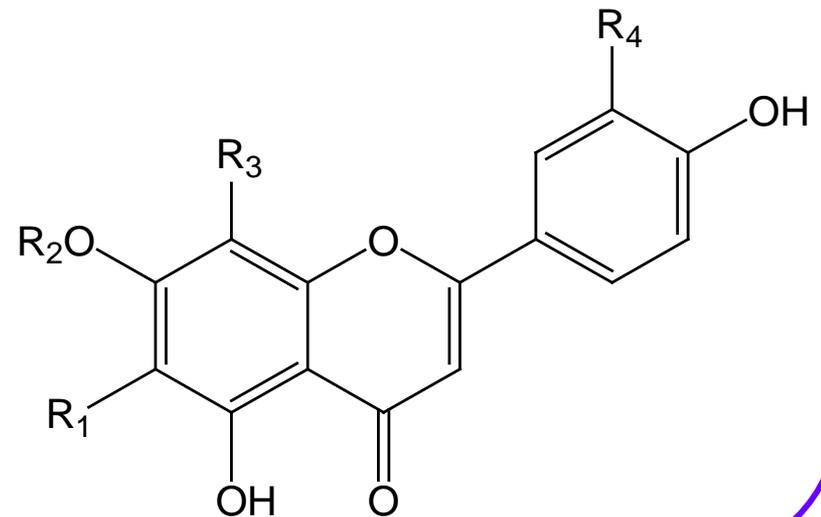
Passiflora incarnata
(Passifloraceae)

PASIFLORA
FLOR DE LA PASIÓN
(Partes aéreas)



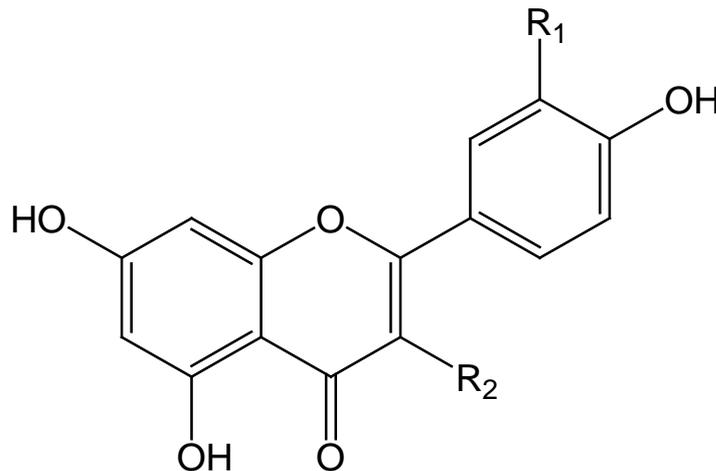
	R1	R2	R3	R4
Vitexina	H	H	Glu	H
Isovitexina	Glu	H	H	H
Orientina	H	H	Glu	OH
Iso-orientina	Glu	H	H	OH
Saponarina	Glu	Glu	H	H
Shaftósido	Glu	H	Ara	H
Iso-shaftósido	Ara	H	Glu	H
Vicenina	Glu	H	Glu	H

Sedante
Antiespasmódico



Matricaria recutita (Asteraceae)

	R1	R2
Apigenina	H	H
Luteolina	OH	H
Quercetina	OH	OH
Isorhamnetina	OCH3	OH

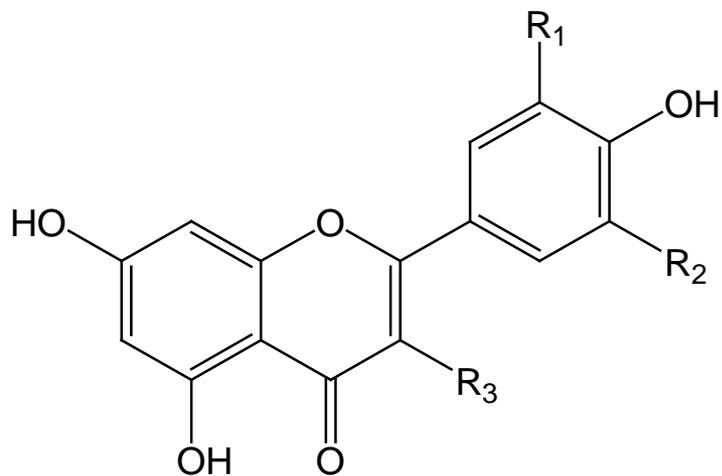


MANZANILLA
(Flores)

ANTIESPASMÓDICO
ANTIINFLAMATORIO

Tilia platyphyllos (Tiliaceae)

	R1	R2	R3
Astragalina	H	H	O-Glu
Quercitrina	OH	OH	O-Rha
Isoquercetrina	OH	OH	O-Glu

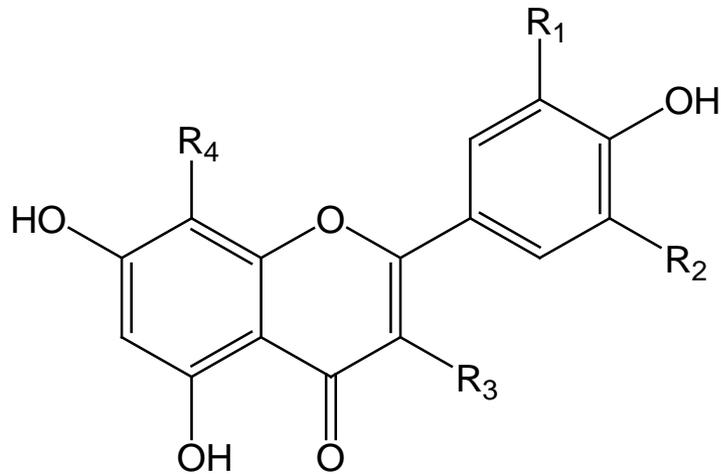


TILO
(Flores)



DIAFORÉTICO

Equisetum arvense (Equisetaceae)



COLA DE CABALLO
(Partes aéreas)

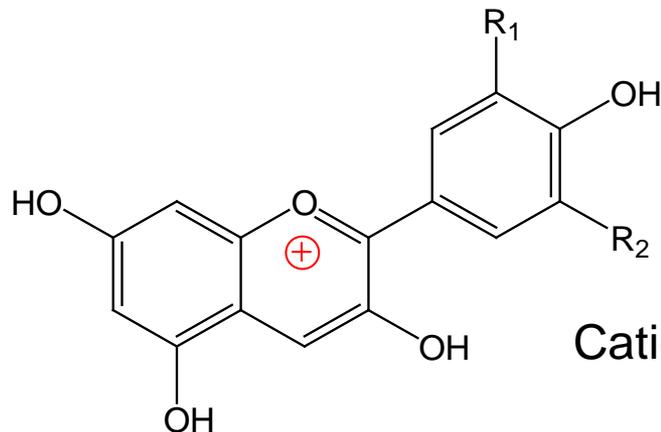
DIURÉTICO

	R1	R2	R3	R4
Isoquercitrina	OH	H	O-Glu	H
Astragalina	H	H	O-Glu	H
Luteolina-7-glucósido	OH	H	H	Glu

Antocianidinas

Antocianinas (glicósidos)

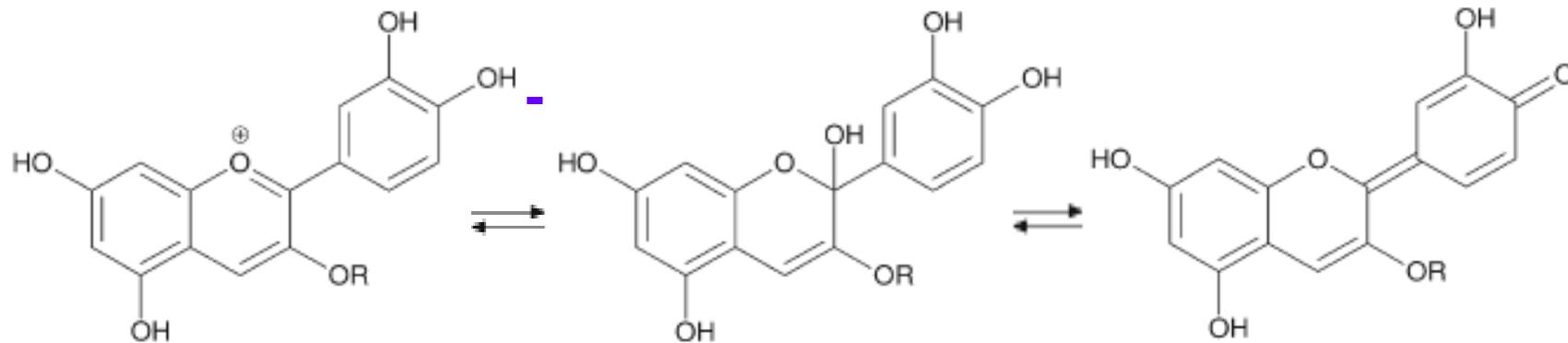
	R1	R2	Color	Fuentes naturales
Pelargonidina	H	H		<i>Pelargonium spp.</i>
Cianidina	OH	H		<i>Amapola spp.</i>
Peonidina	OCH ₃	H		<i>Peonia spp.</i>
Delfinidina	OH	OH		<i>Delphinium spp.</i>
Petunidina	OCH ₃	OH		<i>Petunia spp.</i>
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃		<i>Malva spp.</i>



DISMINUYEN LA PERMEABILIDAD
AUMENTAN LA RESISTENCIA CAPILAR

Catión 2-fenilbenzopirilio
(Catión flavilio)

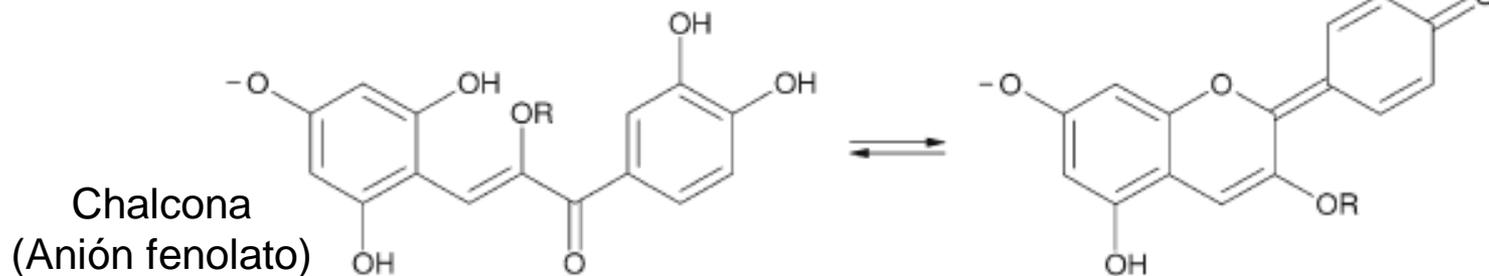
Antocianinas



PH < 1

PH 4-5

PH 6-7



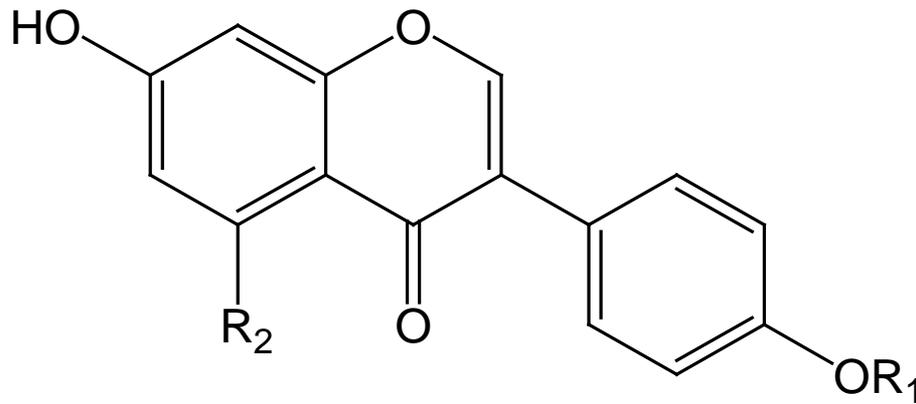
Chalcona
(Anión fenolato)

PH > 8

PH 7-8

Isoflavonoides

Glycine max
(Fabaceae)

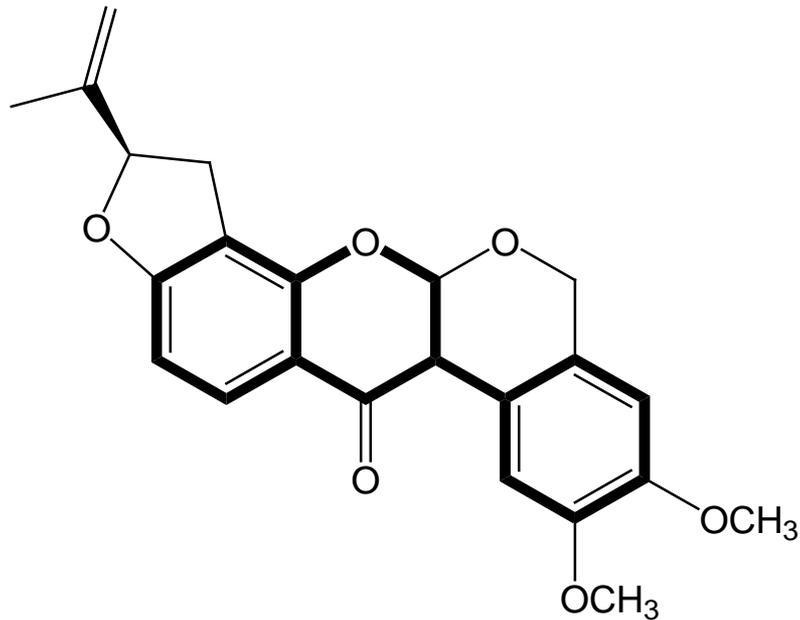


	R1	R2
Daidzeína	H	H
Genisteína	H	OH
Formononetina	CH ₃	H

SOYA
(Semilla)

FITOESTRÓGENOS

Derris elliptica
(Fabaceae)



ROTENONA
(Inhibe la cadena respiratoria mitocondrial)



Derris
ICTIOTOXICA
INSECTICIDA

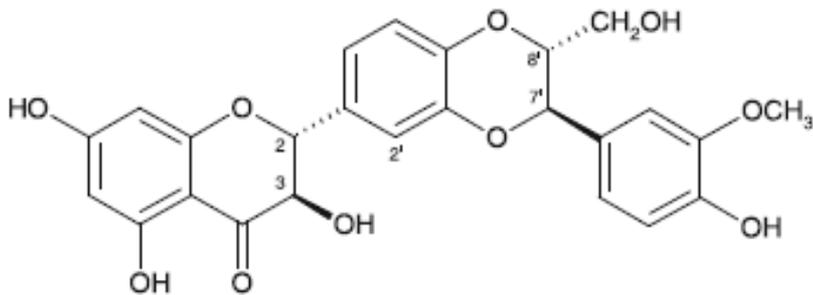
Silybum marianum
(Asteraceae)



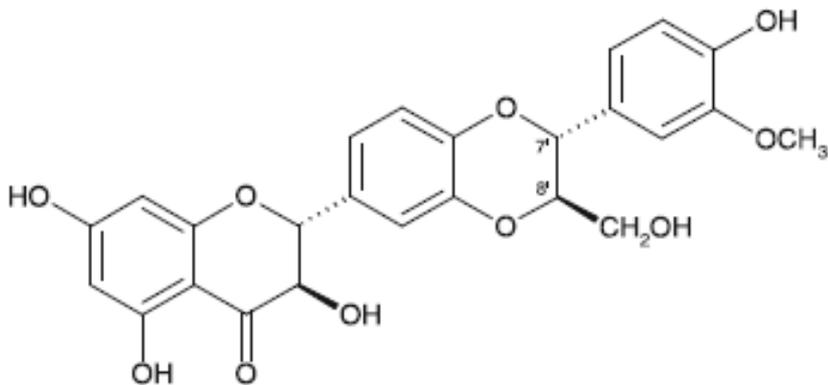
Semillas



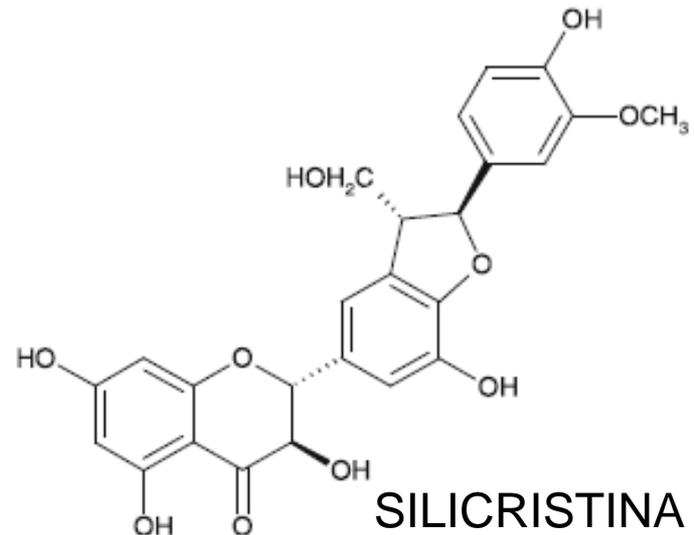
Cardo santo



SILIBINA
(Hepatoprotector: *estabilizador de la membrana, antioxidante, acelerador de la regeneración celular*)



ISOSILIBINA

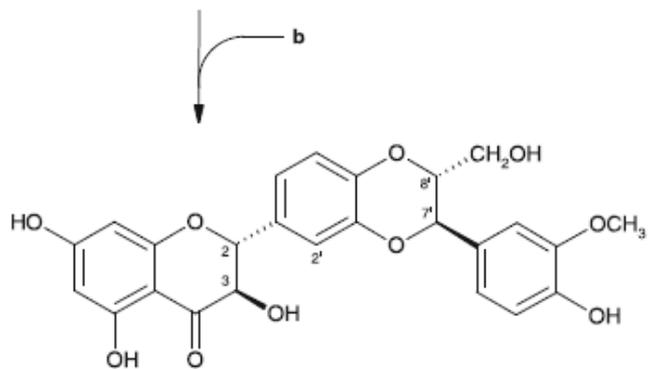
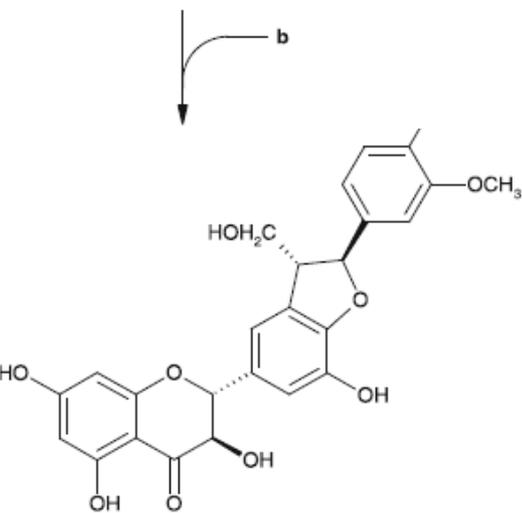
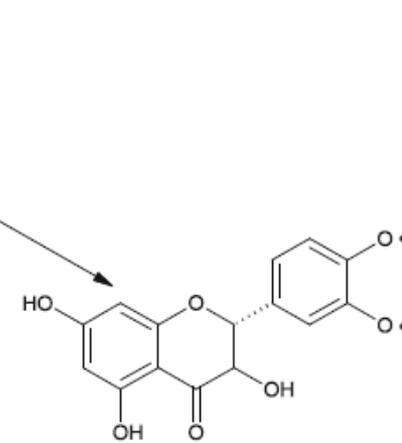
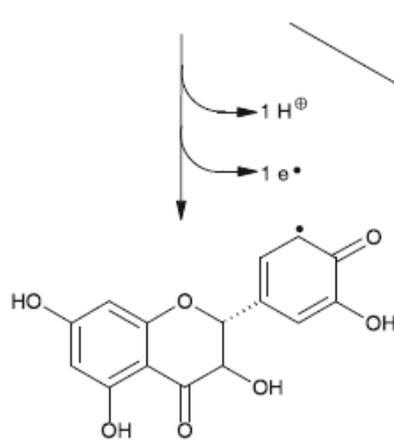
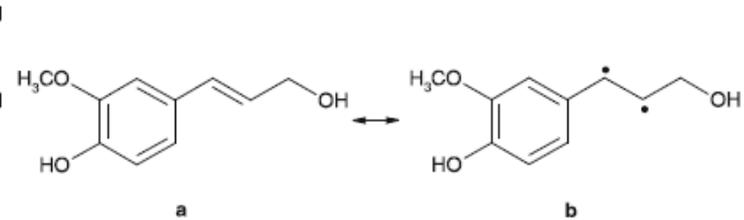
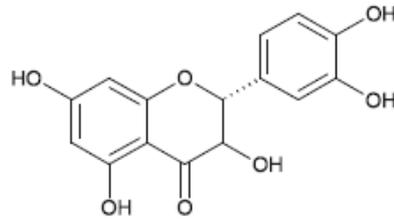


SILICRISTINA

Flavonoideslignanos(SILIMARINA)

Taxifolina

Alcohol coniferol



SILICRISTINA

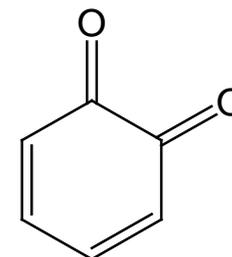
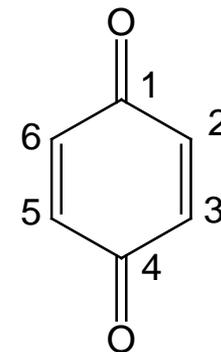
(Derivado benzofurano)

SILIBINA

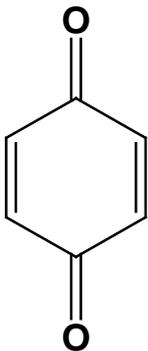
(Derivado benzodioxano)

Quinonas

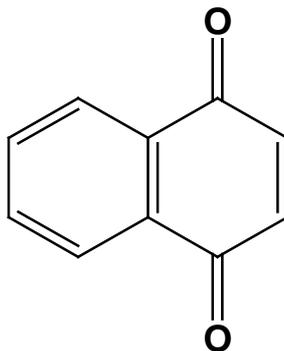
- Sustancias coloreadas de gran variedad estructural, abundantes en la naturaleza.
- Compuestos oxigenados que corresponden a la oxidación de fenoles.
- Se caracterizan por un agrupamiento 1,4-dicetociclohexa-2,5-diénico (*para-quinonas*) u, ocasionalmente, por un agrupamiento 1,2-dicetociclohexa-3,5-diénico (*orto-quinonas*)



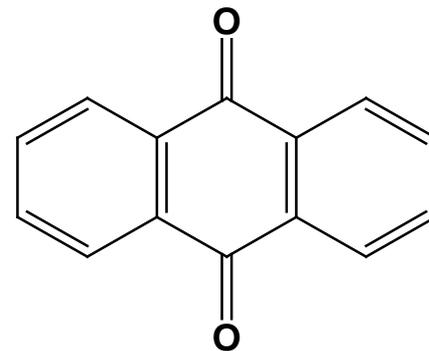
Clasificación de las quinonas



Benzoquinonas



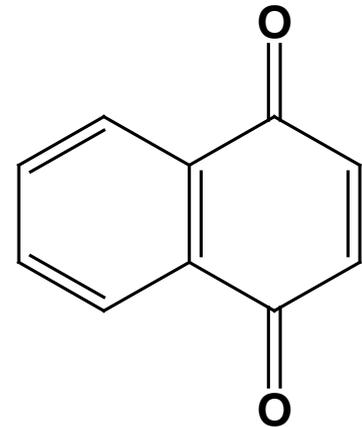
Naftoquinonas



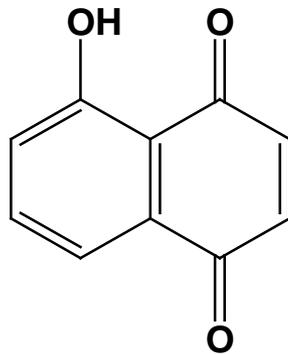
Antraquinonas

Naftoquinonas

- Son elaboradas principalmente por vegetales superiores.
- Son arrastrables en corriente de vapor de agua.
- En estado libre son solubles en solventes orgánicos e insolubles en agua.
- Solubles en soluciones alcalinas.



Juglans regia (Jungladiaceae)

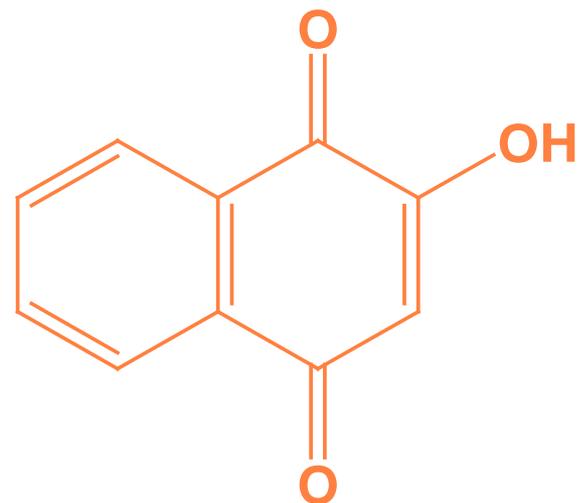
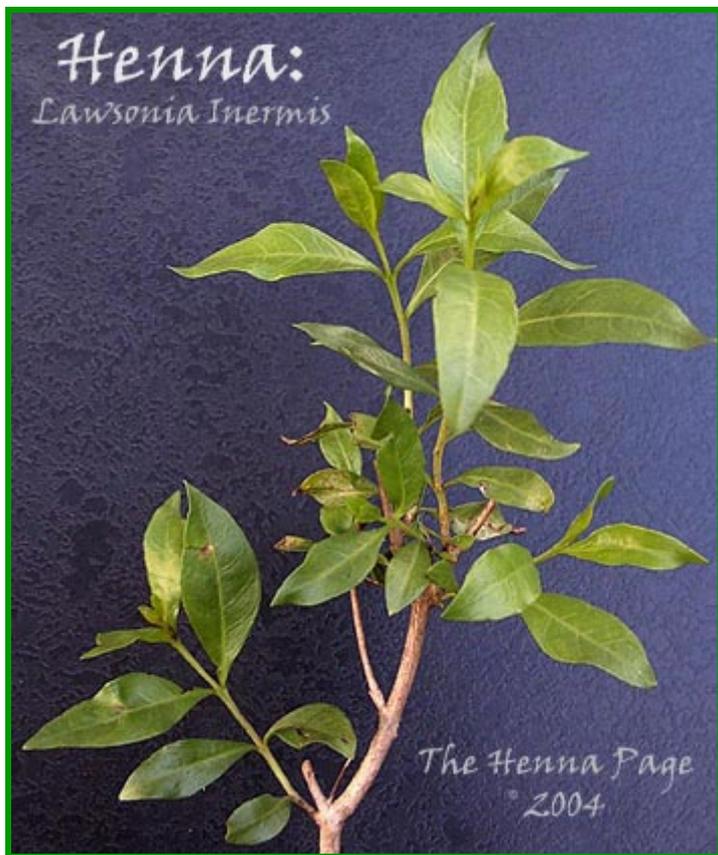


YUGLONA

(Bactericida, fungicida)



Lawsonia inermis (Lytraceae)

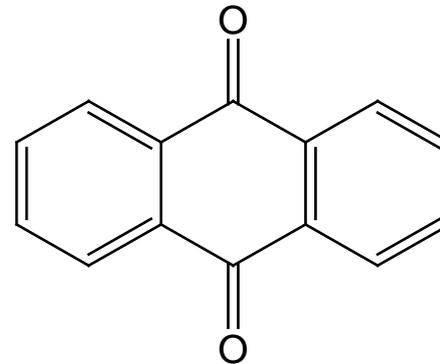
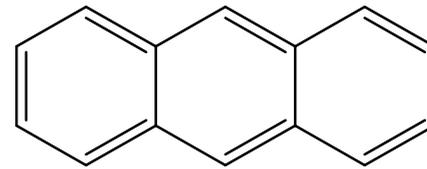


LAWSONA
(Fungicida, colorante capilar)

Antraquinonas

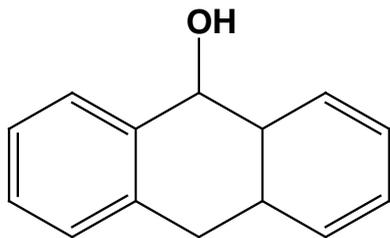
- Distribuidas ampliamente en las plantas superiores.
- Se hallan en diferentes órganos de la planta (rizomas, cortezas, hojas, frutos, zumos).
- Derivan estructuralmente del antraceno.
- En la naturaleza se encuentran generalmente en forma de glicósidos.

Antraceno

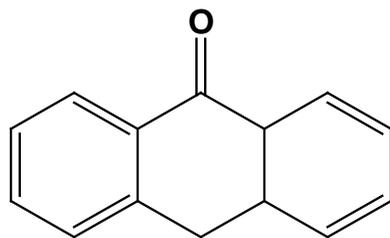


Antraquinona

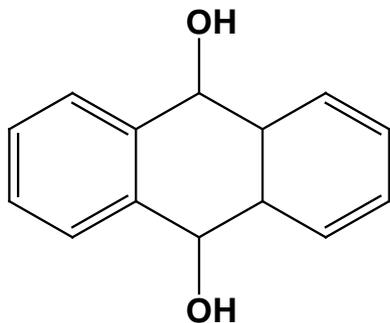
Derivados antracénicos



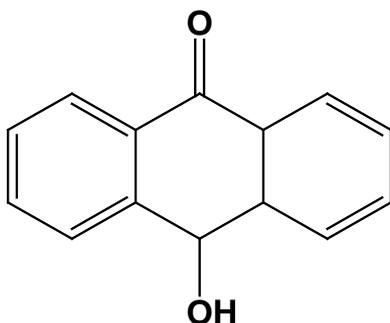
Antranol



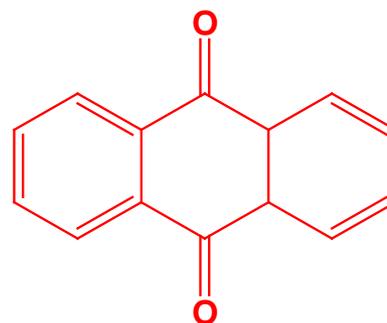
Antrona



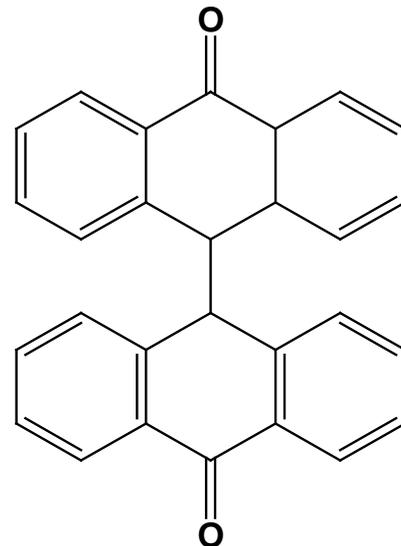
Antrahidroquinona



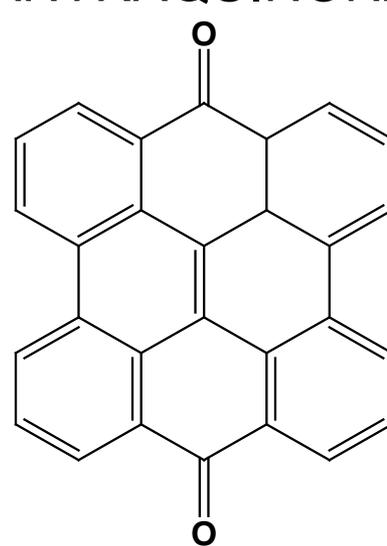
Oxantrona



ANTRAQUINONA



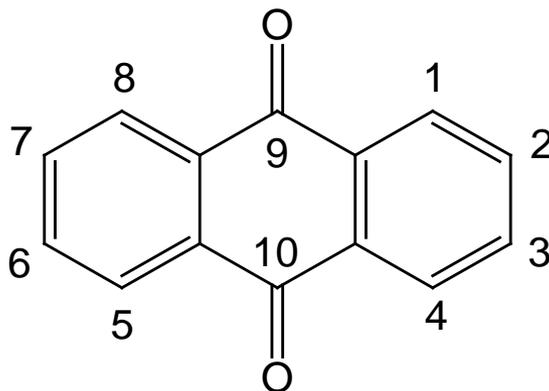
Diantrona



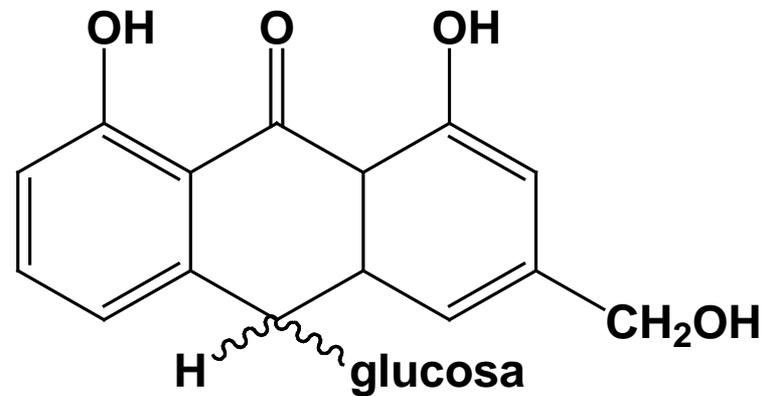
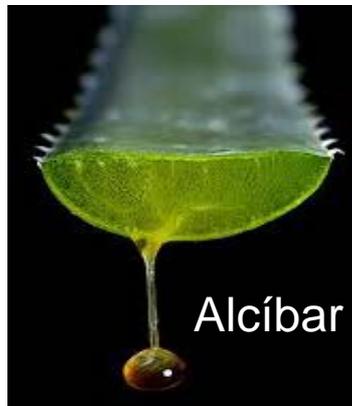
Naftodiantrona

Características estructurales de las antraquinonas

- Tienen grupos OH en posición 1 y 8.
- Tienen un grupo CH₃, CH₂OH ó COOH en el carbono 3.
- Tienen un grupo OH ó CH₃O- en el carbono 6.
- Los O-glicósidos tienen los azúcares unidos en C-6 ó C-8.
- Los C-glicósidos tienen los azúcares unidos a través de C-10.
- Los azúcares ligados son principalmente glucosa, ramnosa y rutinosa.



Aloe barbadensis, A. capensis
(Liliaceae)

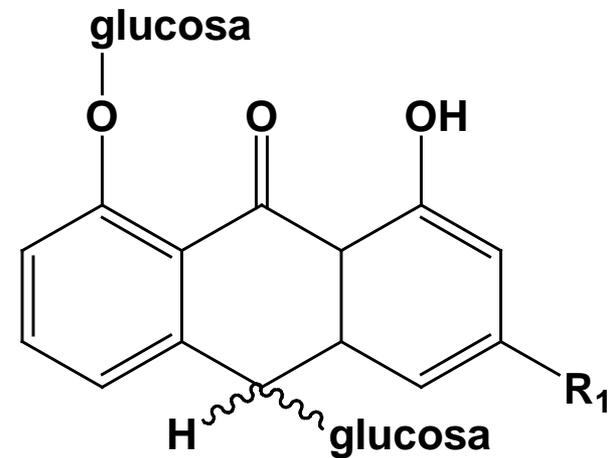


Aloina A y B
(Laxante)

Rhamnus purshiana (Rhamnaceae)

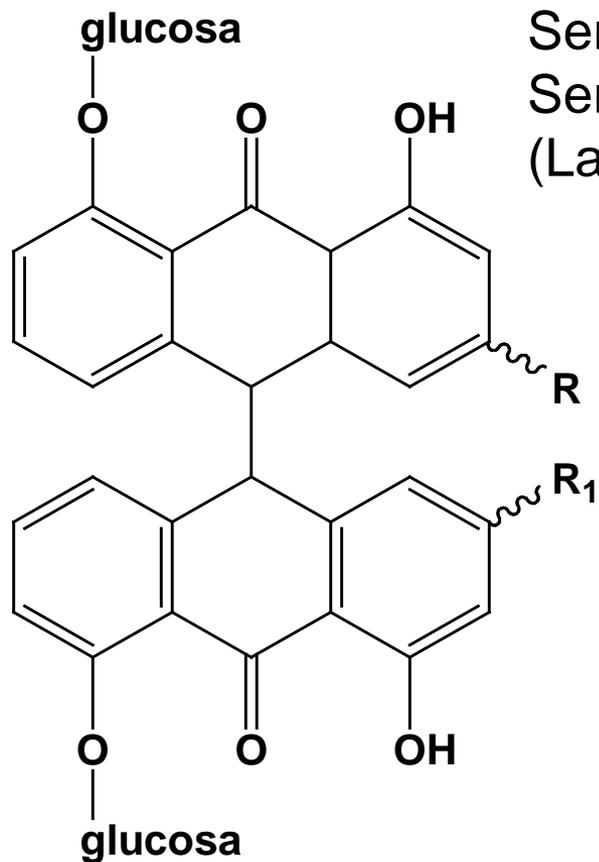


Cáscara sagrada
(Tallo)



Cascarósido A, B: R= CH₂OH
Cascarósido C, D: R= CH₃
(Laxante)

Cassia senna, C. angustifolia (Caesalpinaceae)

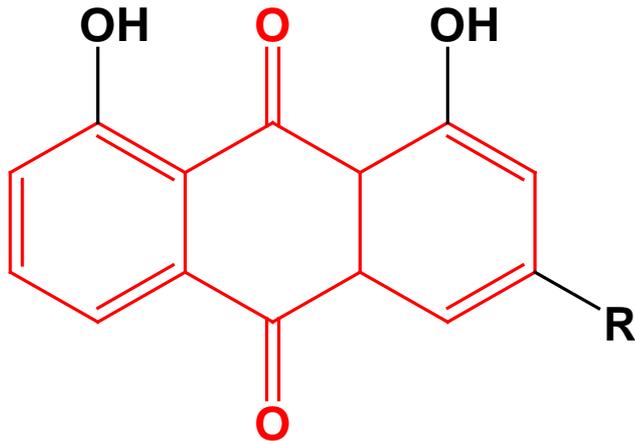


Senósidos A, B: R, R₁ = COOH

Senósidos C, D: R = COOH, R₁ = CH₂OH
(Laxante)



Rheum palmatum, R. officinale
(Polygonaceae)



Aloe-emodina: R= CH₂OH
Reína: R= COOH
(Laxante)

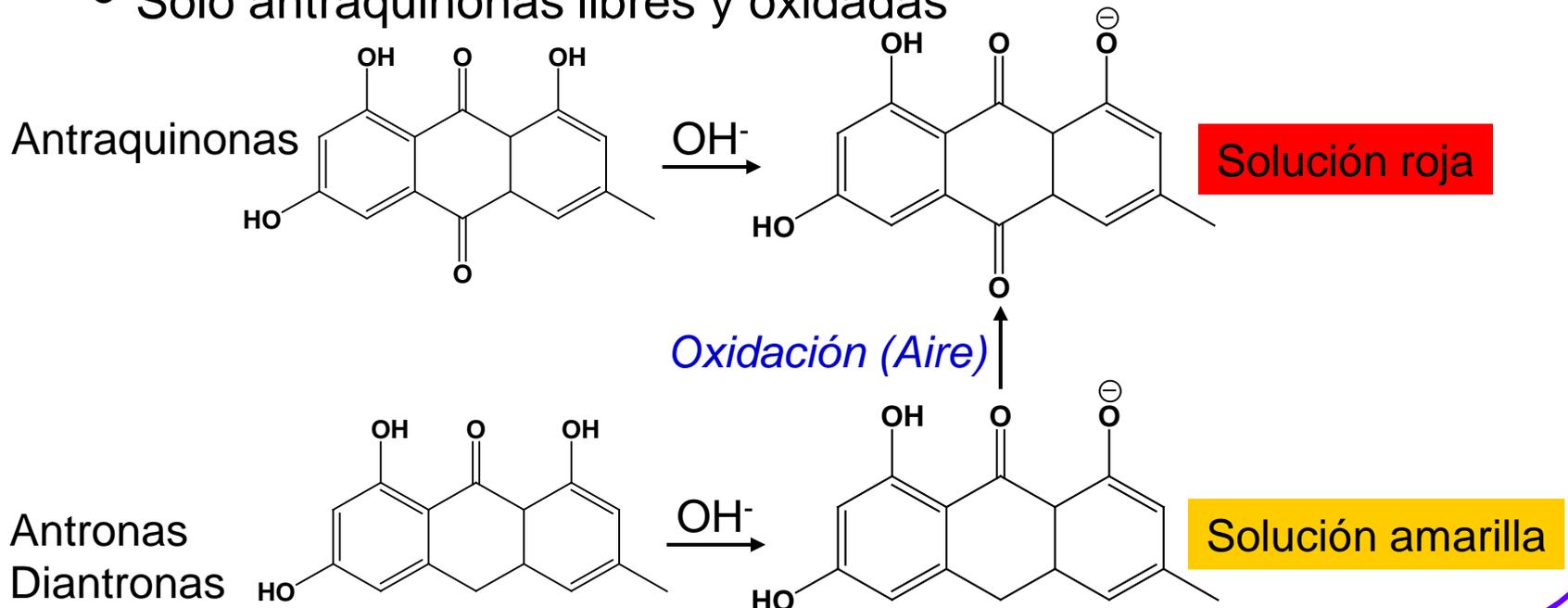


Propiedad farmacológica de las antraquinonas

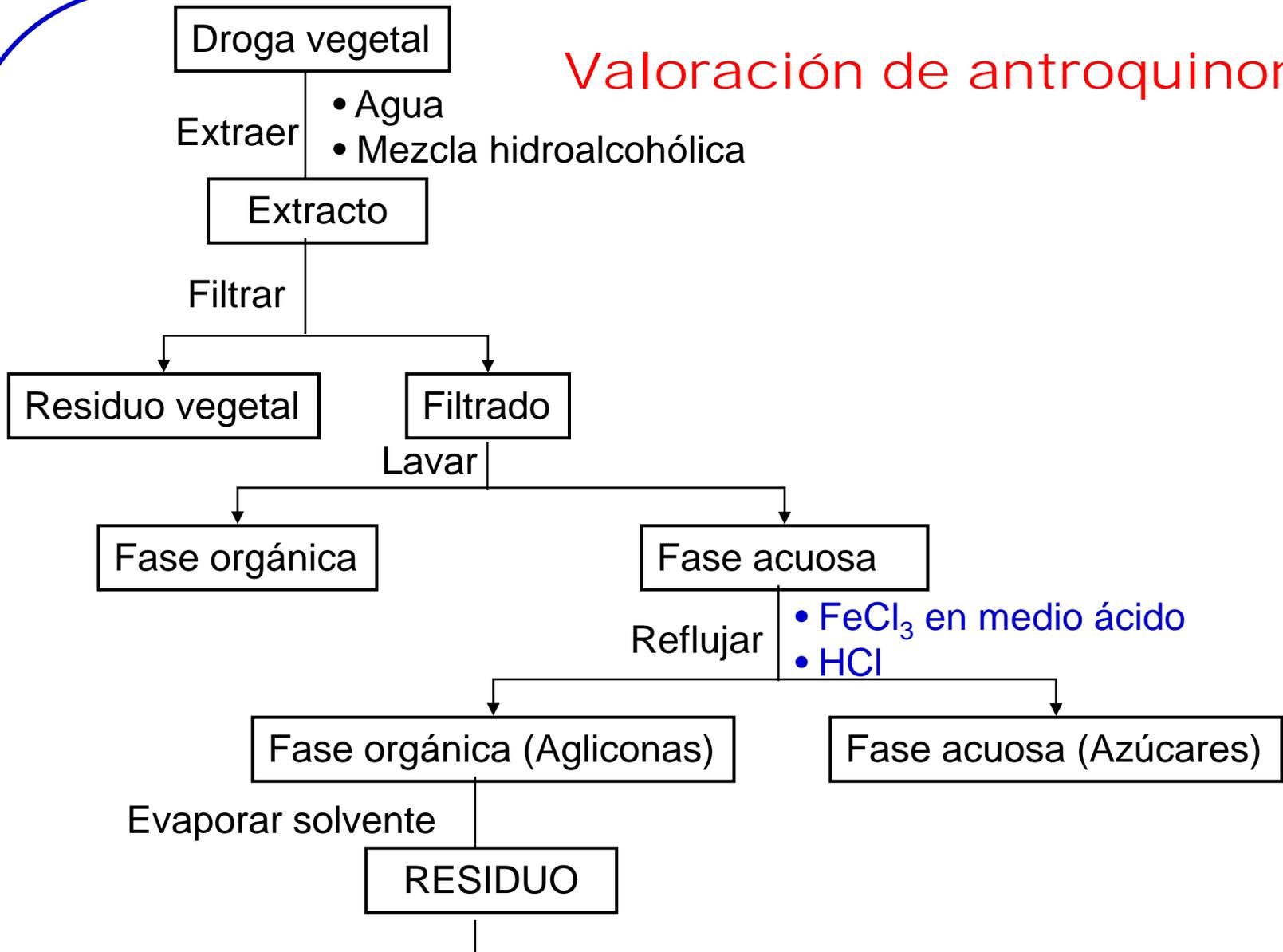
- Efecto laxante
 - Se caracteriza por una secreción de agua y electrolitos en el colon y una estimulación de su motilidad, por lo que se consideran “**laxantes de contacto**”.
 - Es necesario que la estructura posea como mínimo dos grupos hidroxilos en posiciones 1 y 8.
 - Las formas glicósídicas carecen de actividad.
 - Las geninas o agliconas se muestran activas.

Detección de antraquinonas

- REACCIÓN DE COLORACIÓN:
 - Reactivo de Bornträger (Sol. KOH)
 - Coloración **roja** (+/- violáceo)
 - Solo antraquinonas libres y oxidadas



Valoración de antroquinonas



Sol. acetato de magnesio
Medir a 515 nm

Valoración espectrofotométrica de antraquinonas

- Se basa en la coloración roja obtenida de la formación de un complejo quelato utilizando acetato de magnesio.
- Consta generalmente de la extracción, hidrólisis oxidante, reacción de coloración y determinación espectrofotométrica.
- El ácido clorhídrico produce hidrólisis de los O-glicósidos.
- El cloruro férrico efectúa la hidrólisis de los C-glicósidos y la oxidación de las formas reducidas.

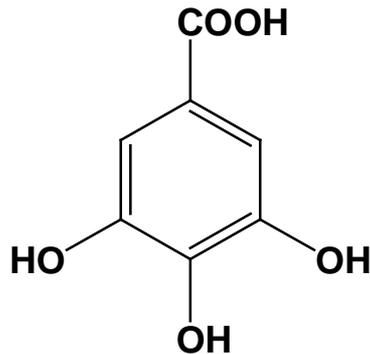
Taninos

- Término “tanino” empleado (por primera vez en 1796) para determinar ciertas sustancias, presentes en extractos vegetales, capaces de combinarse con proteínas de la piel animal evitando su putrefacción y convirtiéndola en cuero.
- Son compuestos fenólicos hidrosolubles, de masa molecular comprendida entre 500 y 3.000, que presentan, junto a las reacciones clásicas de los fenoles, la propiedad de precipitar los alcaloides, la gelatina y otras proteínas.

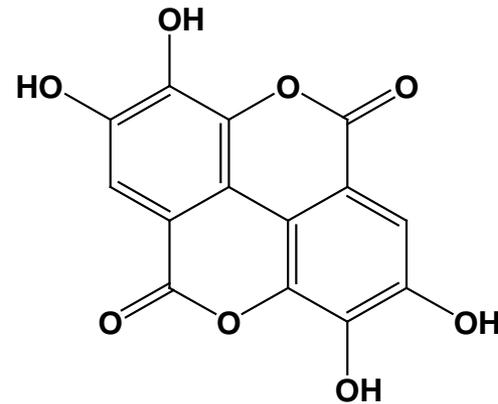
Clasificación

- Taninos Hidrolizables
 - Galitaninos o derivados del ácido gálico
 - Elagitaninos o derivados del ácido elágico
- Taninos Condensados
 - Proantocianidinas

Taninos hidrolizables



Ácido gálico



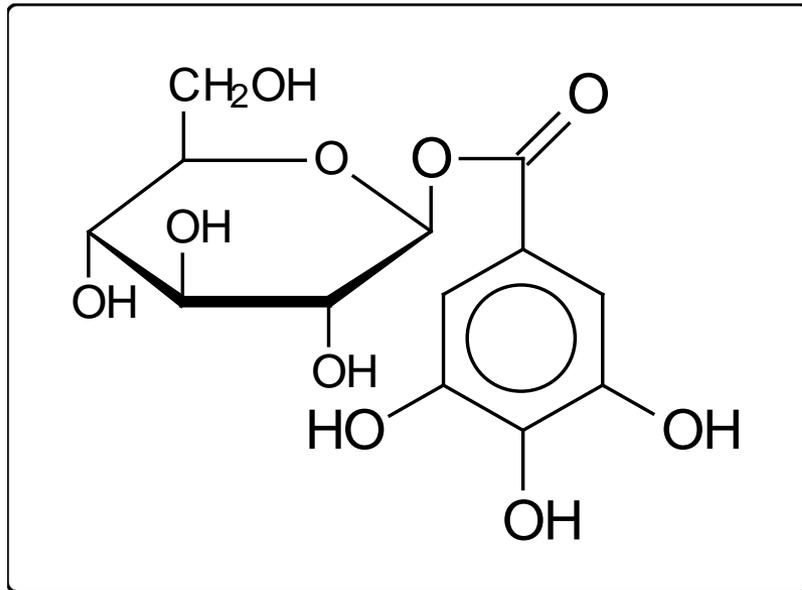
Ácido elágico

- Están formados por varias moléculas de ácidos fenólicos, como el ácido gálico y el ácido elágico, los cuales se encuentran unidos a un azúcar a través de un enlace éster.
- Son hidrolizados por ácidos o enzimas.

Galitaninos

- Derivados del ácido gálico
- Galitaninos de interés farmacéutico:
 - Glucogalina
 - Hamamelosa
 - Octagaloilglucosa

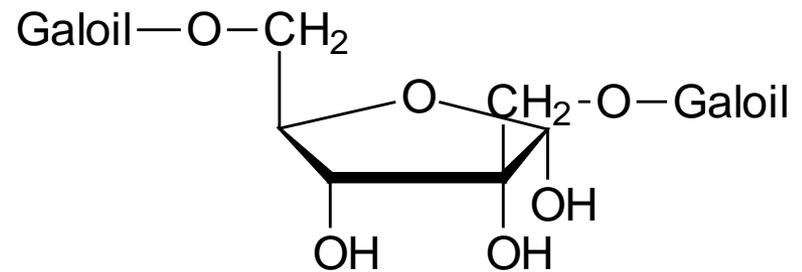
Rheum palmatum (Polygonaceae)



Glucogalina

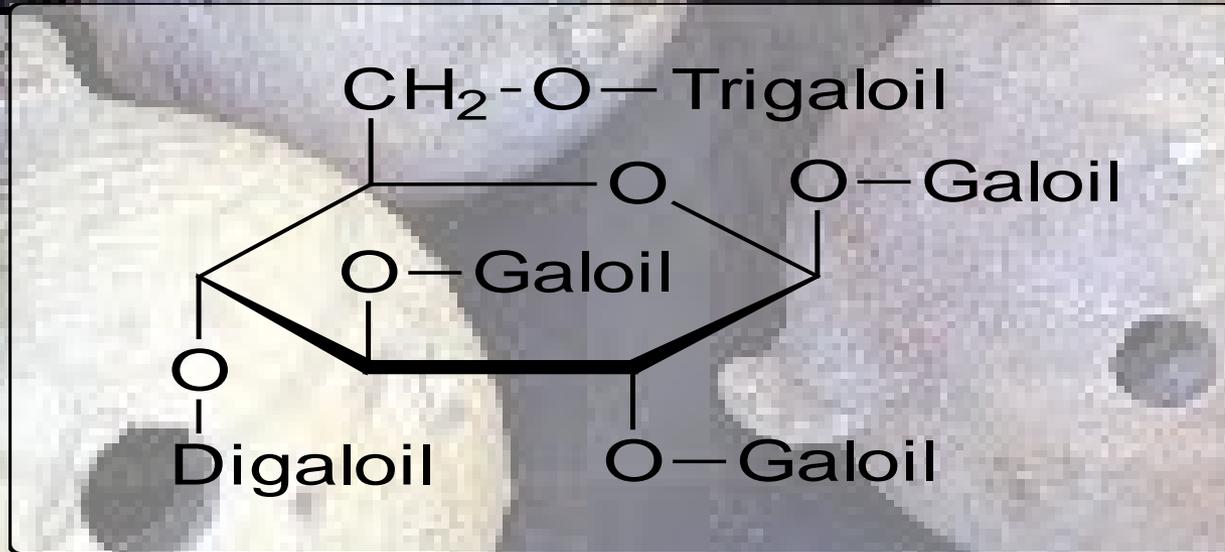


Hamamelis virginiana
(Hamamelidaceae)



HAMAMELOSA

AGALLAS del Roble
Turcas: 40-60 % Galotaninos
Chinas: hasta 75 % Galotaninos



OCTAGALOILGLUCOSA
(Agallas chinas)

Quercus infectoria (Fagaceae)



Cynips tinctoria



Roble



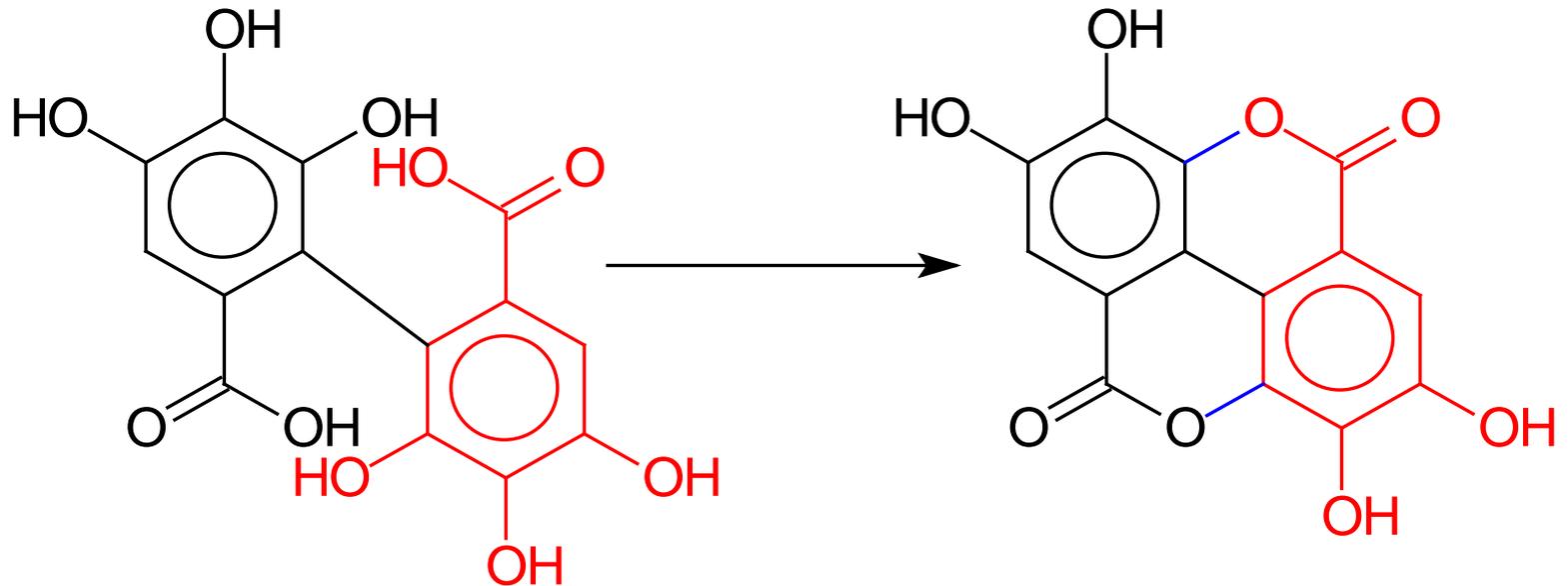
Agallas



Agallas

Elagitaninos

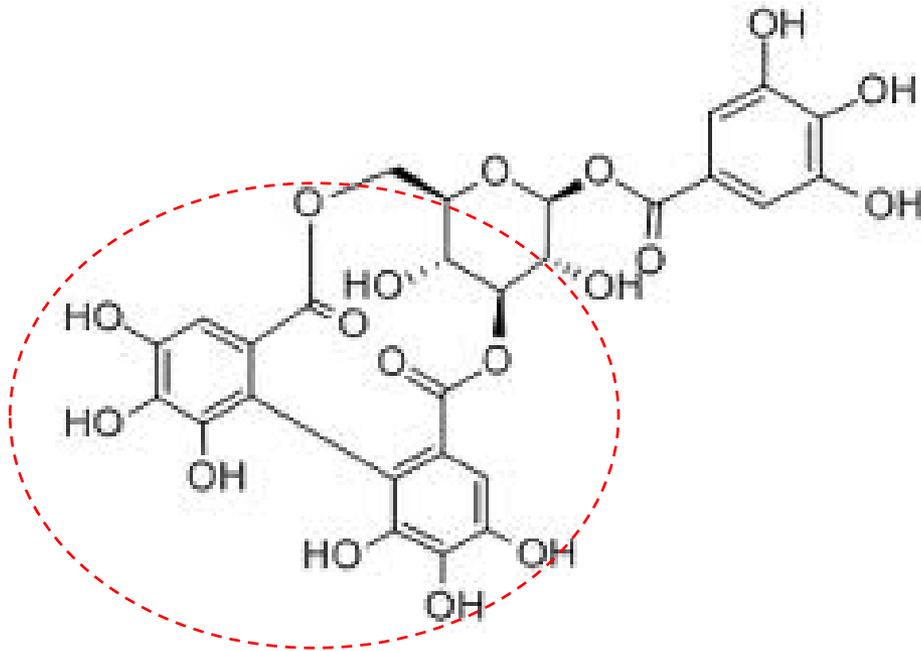
- Derivados del ácido elálgico



Ácido hexa-hidroxidifénico

Ácido elálgico

Elagitaninos



Corigalina

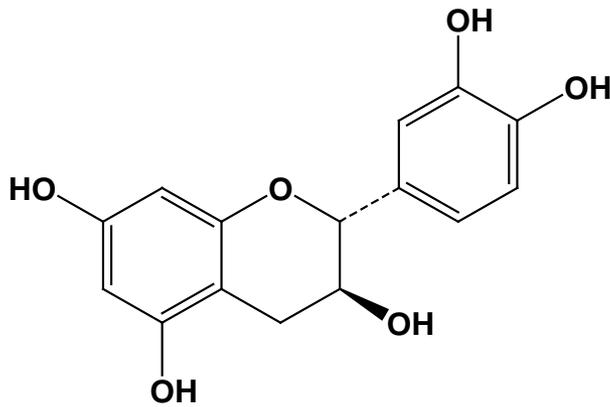


Divi-divi

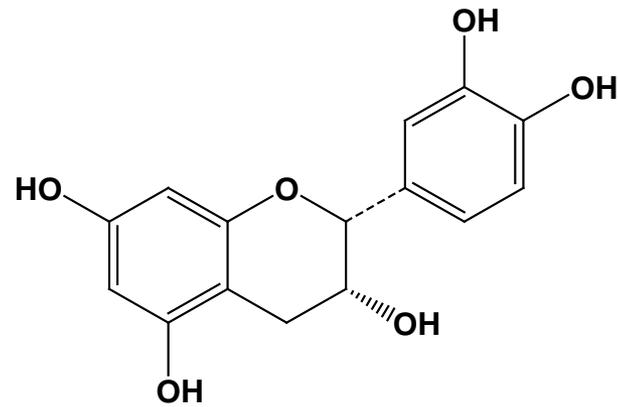


Caesalpinia coriaria
(Fabaceae)

Taninos condensados (Proantocianidinas)



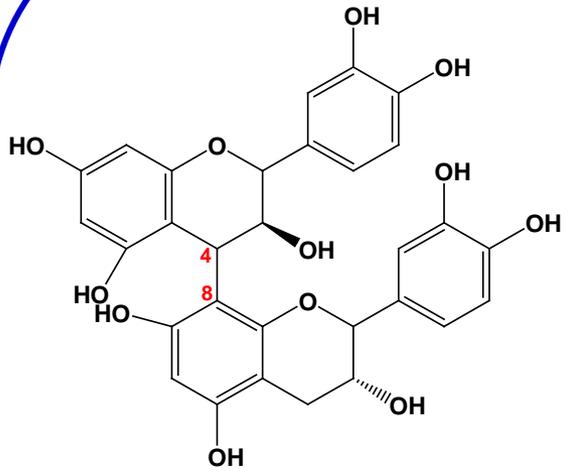
Catequina



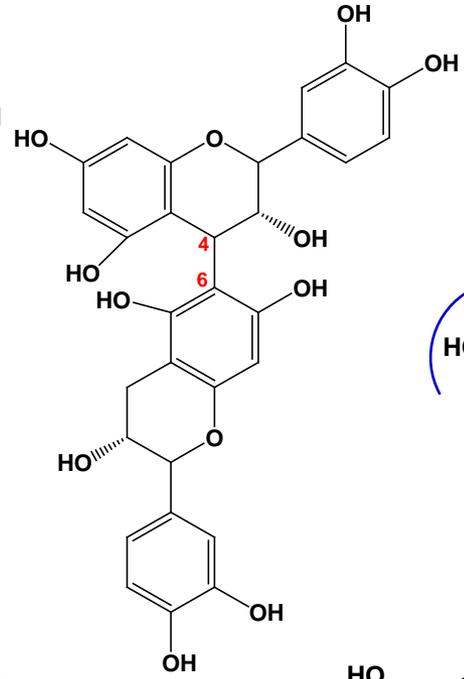
Epicatequina

- Están constituidos por unidades de catequinas y sus isómeros, unidas entre sí por enlaces C-C, generalmente 4→8 ó 4→6.
- La condensación de estas unidades originan *oligómeros* solubles, que contienen 2 a 6 unidades, y *polímeros* insolubles.

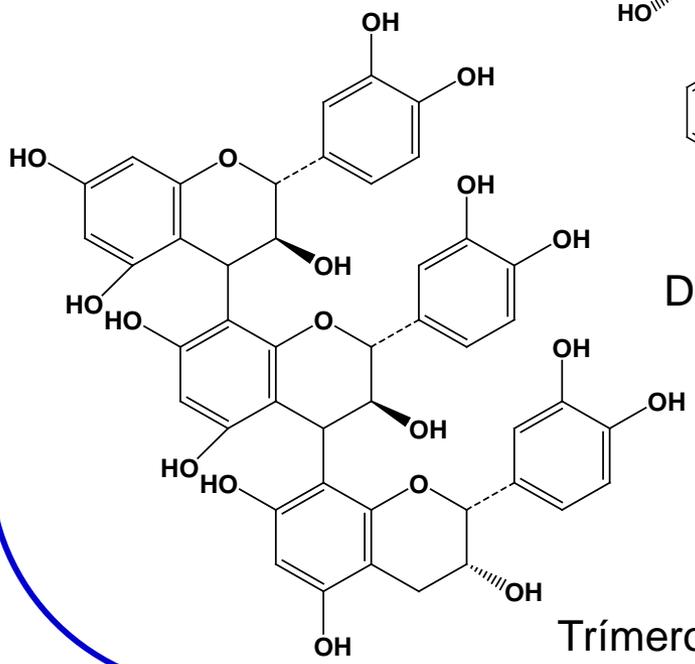
Proantocianidinas



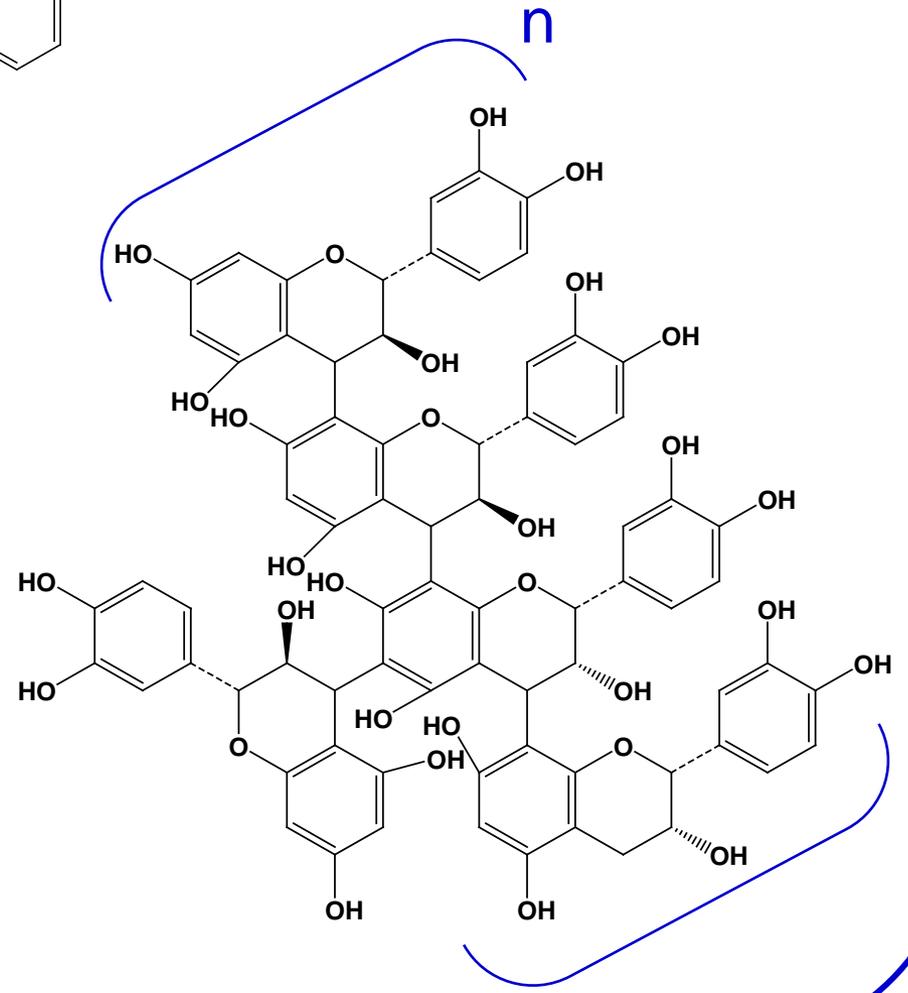
Dímero



Dímero



Trímero



Proantocianidinas



Quercus robur
(Fagaceae)



Krameria triandra
(Krameriaceae)
RATANIA

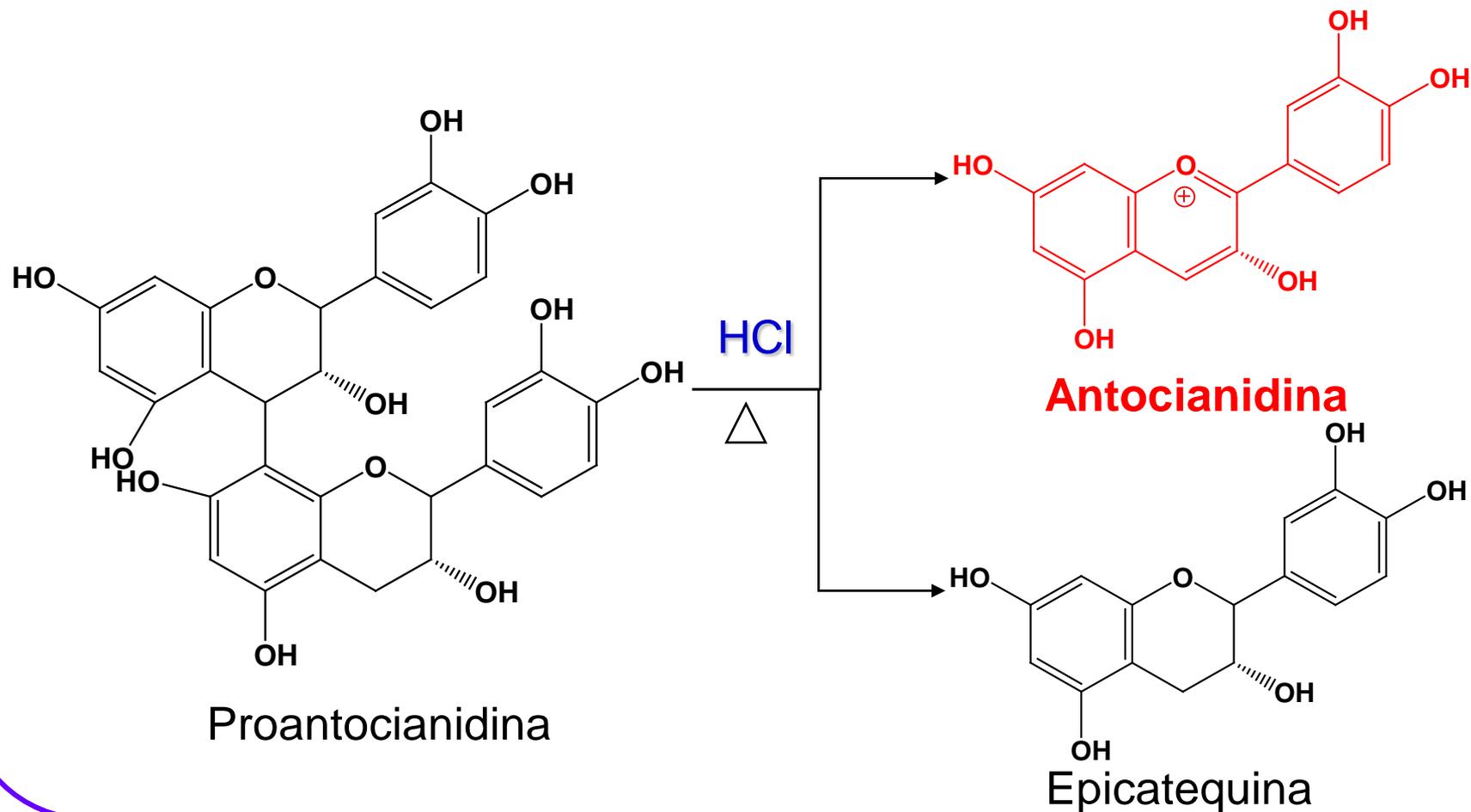
Propiedades físicoquímicas de los taninos

- Pocos solubles en agua fría, solubles en agua caliente, metanol, etanol y acetona.
- Insoluble en solventes lipofílicos.
- Muy sensibles a la oxidación y más en medio ácido.
- Precipitan con proteínas, metales pesados y alcaloides.
- Con cloruro férrico forman complejos coloreados **azules** (galitaninos) o **verdes** (taninos condensados).

Propiedades físicoquímicas de los taninos

- Con ácido clorhídrico y formaldehído los **taninos condensados** producen un precipitado **rojo**.
- En medio ácido y caliente:
 - **Taninos hidrolizables** liberan el azúcar, el ácido gálico y/o el ácido hexa-hidroxidifénico. Este último se lactoniza para dar el ácido elágico.
 - **Taninos condensados** dan lugar a antocianidinas porque se rompe la unión interflavánica.

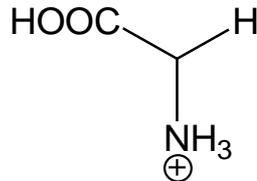
Detección de taninos condensados (proantocianidinas)



Usos de los taninos

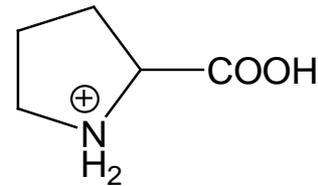
- Industria farmacéutica y cosmética:
 - Astringente
 - Antiséptico
 - Antidiarreico
- Industria textil
 - Curtir cuero

Aminoácidos de las fibras de colágenos



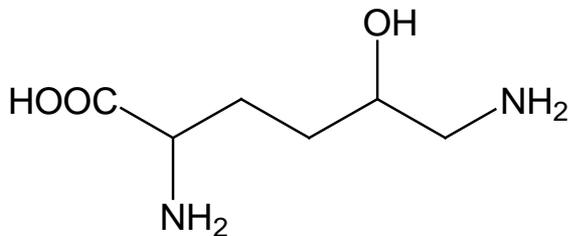
Glicina

(aminoácido hidrocarbonado alifático)



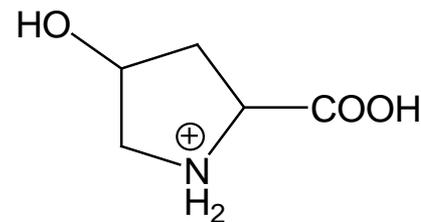
Prolina

(iminoácidos)



HIDROXILISINA

(aminoácido básico)

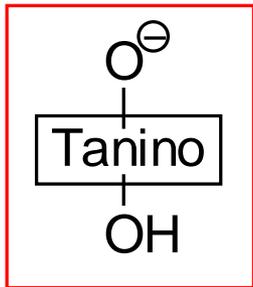
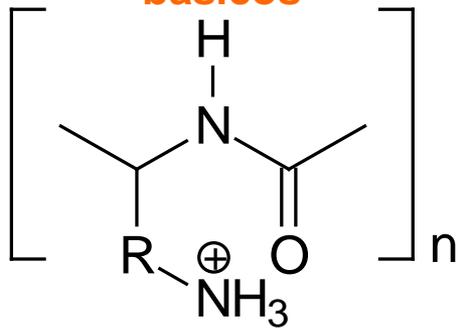


HIDROXIPROLINA

(iminoácidos)

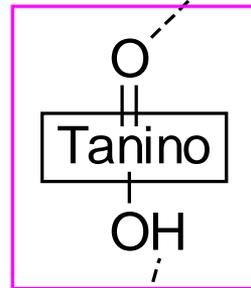
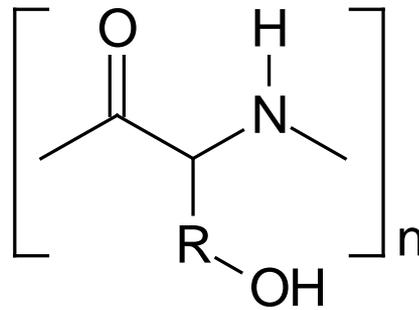
gli
—
pro
—
x
—
gli
—
pro
—
x
—
hipro
—
gli
—
pro
—
hipro
—
gli

Aminoácidos básicos



ENLACE IONICO

Hidroxiaminoácidos

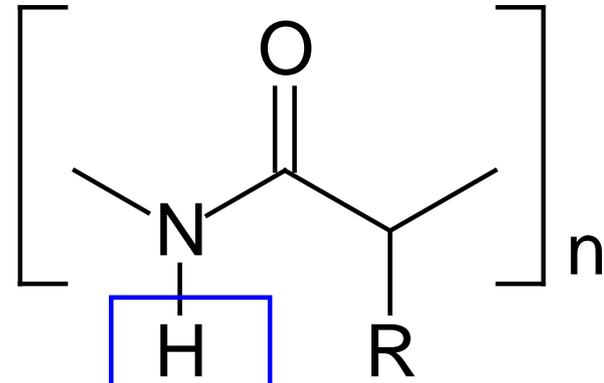
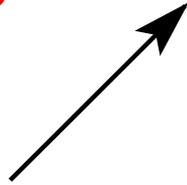


PUENTES DE HIDRÓGENO

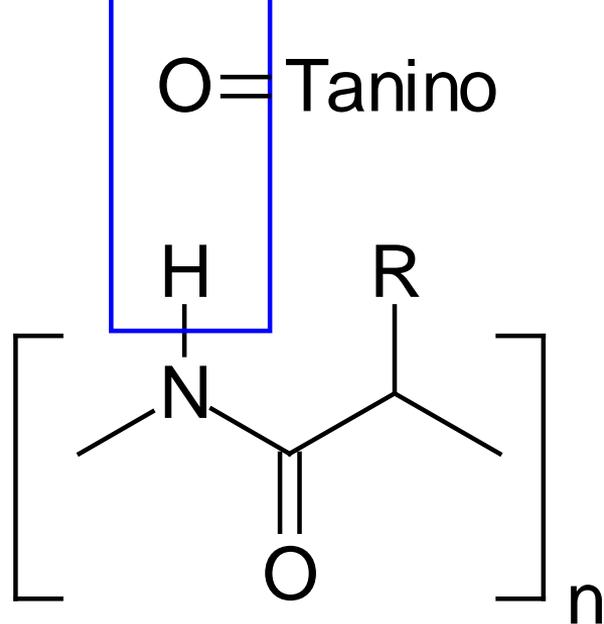
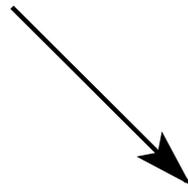
Astringencia

Cadenas polipeptídicas

Curtimiento



Cadenas polipeptídicas



Grupos amidas

ENLACE COVALENTE

Bibliografía

- Bruneton J. 2001. Farmacognosia. Fitoquímica Plantas Medicinales. Segunda Edición. Editorial Acribia.
- Kliegel W. 1980. Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie: Physiologische Wirkung und Anwendung von Borverbindungen, Spriger DE
- Hänsel R. und Sticher O. 2010. Pharmakognosie-Phytopharmazie. 9. Auflage. Springer Verlag, Heidelberg.
- Villar del Fresno A. 1999. Farmacognosia General. 1^a ed. Editorial Síntesis, S.A.