Propuesta estructural para los componentes químicos de los extractos de los pistilos con polen de las flores de Talipariti Elatum S. W (fryxell) de la familia Malvaceae

M.Sc José González Yaque

Resumen
Se realizó la extracción de los componentes químicos de los pistilos con polen de las flores de Talipariti elatum S. W (Fryxell), conocida popularmente como Majagua, a la cual se le atribuyen propiedades expectorantes y antiasmáticas, por medio de la utilización de dos disolventes de diferente polaridad: tolueno y etanol, proponiéndose la caracterización de una amplia gama de compuestos y otros que no se pudieron caracterizar por no contar con las condiciones adecuadas para ello.

Palabras claves: pistilos, polen, extractos, cromatografía, espectroscopia.

INTRODUCCIÓN
Sobre la composición química de esta planta, aunque es muy utilizada en la medicina tradicional en nuestro país, el número de publicaciones encontradas sobre la misma es muy escaso.
En una publicación de fichas de plantas medicinales, se sugiere para las flores de la planta la presencia de fenoles , taninos, triterpenos y/o esteroides, saponinas, mucílagos, sustancias reductoras y flavonoides (1). Márquez y colaboradores (1999), informan en los resultados del tamizaje realizado tanto para las flores frescas como secas, que los ensayos son positivos para mucílagos, sustancias reductoras, antocianinas, aminoácidos, taninos y flavonoides, lo cual concuerda de forma general con lo que se informa en Fitomed (2). Por otra parte, en las hojas de la especie se ha encontrado la presencia de triterpenos y/o esteroides y en particular del b-sitosterol (3).
Por este motivo se decidió realizar la extracción de los componentes de esta parte de la flor utilizando para ello, dos extracciones sucesivas, una con tolueno y otra con etanol 95 % clase A.

MATERIALES Y MÉTODOS
El material vegetal se colectó en Ciudad de la Habana, en el período de floración de las plantas entre los meses de Octubre y Noviembre del 2000, en áreas del Instituto de Farmacia y Alimentos de la Universidad de la Habana (IFAL-UH) y del Instituto Politécnico de Química "Mártires de Girón", ubicado en el Municipio Playa.
Los lotes se envasaron en bolsas de polietileno para su traslado y posterior selección y secado. El material vegetal recolectado está constituido por las flores que caen espontáneamente de los árboles después de su maduración. El material colectado es idéntico al existente en el Jardín Botánico Nacional como Hibiscus elatus S.w., registrado con el número de herbario HAJB 82587. Actualmente su nombre se reconoce como Talipariti elatum S. w. (Fryxell) de la familia de las Malváceas.
El material recolectado se selecciona separando las flores en mal estado o afectadas por insectos o plagas. En todos los casos el secado se realizó a la sombra a temperatura ambiente, con una temperatura promedio en el día de aproximadamente 30 ºC, sobre las mesas del laboratorio (4).
Las diferentes partes de las flores, de forma independiente, se someten a un proceso de extracción en equipo soxhlet. En ningún caso se presentó algún tipo de inconveniente durante el proceso. Posteriormente, todos los extractos se someten a un proceso de concentración hasta residuo seco para calcular los rendimientos correspondientes en base a los residuos obtenidos. Estos extractos se analizan mediante la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a masas, utilizando para ello un equipo cuadrupolar TRIO-1000. Las muestras se silinizaron con N-O-bis-trimetilsililtrifluoroacetamida durante 1 hora a 80 ºC. Se utilizó una columna SPB-5, 25 m x 0,32 mm(di) df=0,1 ÷ 0,15 µm. Temperatura: 70 ºC (1 min), 4 ºC/min; 150 º (2 min), 10 ºC/min; 300 ºC (40 min). Splitless 15 seg. Se inyecta 1 µl de la muestra y el gas $F_{(He)}$= 1mL/min (5). Además, se utiliza una columna de fraccionamiento donde un gramo de la muestra se aplica en la parte superior de 70 g de sílica gel 70-120 mesh colocados con n-hexano en una columna de vidrio de 80 cm de altura y 1,5 cm de diámetro (6).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa que los cromatogramas son complejos, en particular en los tiempos de retención entre 20 y 40 minutos. Se amplía la zona de los cromatogramas entre los tiempos de retención señalados, donde se puede apreciar a simple vista el gran número de componentes en ambos casos. Sin embargo, se hizo evidente que los espectros predominantes son de compuestos de tipo hidrocarburo con masas moleculares de hasta cerca de 600 unidades.

Esto no permite un buen análisis de los compuestos oxigenados por lo que fue necesario realizar un procedimiento que eliminara la mayor parte de estos hidrocarburos. Para ello, ambos extractos por separado se someten al procedimiento clásico que se utiliza para separar compuestos de tipo hidrocarburos de los compuestos hidrocarburos oxigenados en el caso de aceites esenciales:

1 g de la muestra se aplica en la parte superior de 70 g de sílica gel 70-120 mesh colocados con n-hexano en una columna de vidrio de 80 cm de altura y 1,5 cm de diámetro. Se colecta una fracción única de 2 litros de n-hexano que debe contener los compuestos hidrocarburos y posteriormente una fracción única de 2 litros de etanol que debe contener los compuestos oxigenados. Cada fracción se concentra por separado en evaporador rotatorio con vacío y se pesa. Asombrosamente, la fracción de hidrocarburos correspondiente a los pistilos con polen constituye el 24 % en peso del extracto. Este alto contenido de hidrocarburos en esta parte de las flores llama mucho la atención, ya que esto es típico de aceites esenciales pero no tenemos información de que sea común en otras partes de los vegetales.

Ya con una fracción enriquecida en compuestos oxigenados, se somete a un proceso de derivatización según se describió en materiales y métodos y de esta forma se pudo realizar un análisis más preciso en cada caso y sugerir un número grande de propuestas estructurales que analizaremos de forma independiente.

El extracto de tolueno, después de fraccionarlo por la columna y silinizarlo muestra un cromatograma mejor definido pero mantiene una gran complejidad en la frecuencia de aparición de picos. Se decidió trabajar por partes el análisis del cromatograma realizando las ampliaciones correspondientes y poder de esta forma realizar algunas propuestas estructurales, aunque un número grande de picos quedaron sin asignación estructural.

La primera porción ampliada que se corresponde con un tiempo de retención hasta 6,5 minutos presenta un número importante de picos, que con la ayuda de la base de datos se dan propuestas para los siguientes:

Pico 151, se asigna al ácido propanoico por tener espectros superponibles.

El pico 168, se asigna al ácido pentanoico también por tener espectros superponibles.

El pico 183, de igual forma se asigna al ácido hidroxipropanoico y el pico 192 al ácido hidroxiacético.

El pico 251, se asigna su espectro al ácido 2-hidroxipropanoico y el pico 269 al ácido hexanoico.

La otra porción ampliada del espectro hasta 26 minutos de tiempo de retención también se muestra muy compleja por el gran número de picos que aparecen.

De ella, el pico 442 se asigna al propanoato de propilo.

Por su parte, el pico 507 se asigna al propanoato de isopropilo, nótese que se mantiene el pico base m/z 147 del ácido propanoico y cambia la relación de los restantes picos respecto al anterior.

El pico 574 también es un derivado del ácido propanoico, pero no pudo establecerse cual era su estructura.

Siguiendo la secuencia de derivados del ácido propanoico, el pico 647 se asigna al porpanoato de heptilo.

El pico 743 se asigna al ácido dodecanoico ($C_{12:0}$).

El pico 843 se asigna al poliol treitol. Nótese como en este caso los fragmentos son de pequeña intensidad como ocurre en estos casos.

El resto de los picos, tal y como se señala en el cromatograma, corresponden a derivados de carbohidratos sustituidos en particular, derivados de la D-galactosa, así como, derivados del ácido benzoico sustituido que no pudieron tener una adecuada asignación estructural.

La última porción ampliada del espectro hasta un tiempo de retención de 40 minutos a pesar de tener algunos picos de derivados de carbohidratos, en este caso de la D-xilopiranosa que no tuvieron asignación estructural y algunos hidrocarburos que al igual que en el caso de los pétalos quedaron de

forma residual, otros picos si tuvieron asignación estructural y fueron los siguientes:
El pico 1622, se asignó al ácido palmítico ($C_{16:0}$).
El pico 1747, se asignó al ácido oleico ($C_{18:1}$).
El pico 1755, se asignó al ácido esteárico ($C_{18:0}$).
El pico 1968, que se asignó al ácido docosanoico ($C_{22:0}$) y el pico 2221 que correspondió a una mezcla de un esteroide con el ácido montánico ($C_{28:0}$).
Al igual que en el caso de los pétalos, a continuación se realiza un resumen de los componentes que reciben propuesta estructural:
-Compuestos hidrocarbonados (24 % en peso del extracto).

TIPO DE COMPUESTO	PICO
Ácido propanoico	151
Ácido pentanoico	168
Ácido hidroxipropanoico	183
Ácido hidroxiacético	192
Ácido octanoico	219
Ácido 2-hidroxipropanoico	251
Ácido hexanoico	269
Propanoato de propilo	442
Propanoato de isopropilo	507
Ácido 2,3 dihidroxi propanoico	526
Ácido nonanoico	544
Éster del ácido propanoico	574
Porpanoato de heptilo	647
Ácido dodecanoico($C_{12:0}$)	743
Treitol	843
Ácido palmítico($C_{16:0}$)	1622
Ácido oleico($C_{18:1}$)	1747
Ácido esteárico($C_{18:0}$)	1755
Ácido docosanoico($C_{22:0}$)	1968
Ácido montánico($C_{28:0}$)	2221

-Varios derivados de D-galactosa y D-xilopiranosa.
-Un posible esteroide.

El extracto alcohólico por contener fundamentalmente carbohidratos y compuestos nitrogenados posiblemente aminoácidos y por no contar con las condiciones de análisis para su estudio, no se trabajó en el presente trabajo.

CONCLUSIONES

Para los extractos del polen se proponen asignaciones estructurales para alrededor de 20 componentes de características diversas, observándose además, que estos contienen en su composición más de un 20 % de hidrocarburos, lo cual constituye un resultado novedoso al igual que el conjunto de estructuras sugeridas como presentes en los diferentes extractos (7).

BIBLIOGRAFÍA

1. Fitomed. Plantas Medicinales. Ciencias Médicas. MINSAP. 1992.
2. Márquez, I. “Estudio fitoquímico de la especie Hibiscus elatus S.w”. Revista Cubana de Farmacia 33(2), 127 – 131, 1999.

3. Cuéllar, A. Estudio fitoquímico de hojas de Hibiscus elatus. Comunicación personal, I. F. A. L. Cuba. 1990.
4. Lou Zhi-cen. General control methods for vegetable drugs. WHO/PHARM/80.50.
5. Cartoteca del espectrómetro de masa del Centro de Química Farmacéutica (C.Q.F). (VG Mass Lab LAB-BASE Iden database: NBS Compounds Identification Report). Cuba. 2002.
6. Wagner H, Bladt S. Plant Drug Analysis: A Thin Layer Chromatography Atlas (2nd edn). Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. 1996.
7. González J. Estudio químico comparativo entre las diferentes partes constitutivas de Hibiscus elatus S.w. Tesis para optar por el título de Master en Ciencias en Química Farmacéutica. I. F. A. L. 2002.