

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA GRASA DE LAS ANTERAS DE LA
SOLANDRA NITIDA (COPA DE ORO)

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

JULIO SUAREZ BLANCAS



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. M.F. 700 324



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE:	DR. FRANCISCO GIRAL GONZALEZ.
VOCAL:	DR. JORGE REYES LOPEZ.
SECRETARIO:	DRA. CARMEN RIVERA DE REYES.
1er. SUPLENTE:	PROFESOR: MA. LUISA GARCIA PADILLA
2do. SUPLENTE:	PROFESOR: LETICIA JIMENEZ RAMON.

Sitio donde se desarrolló el Tema: Depto. de Química Farmacéutica y Productos Naturales de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la U N A M.

SUSTENTANTE:	JULIO SUAREZ BLANCAS.
ASESOR DEL TEMA:	DR. FRANCISCO GIRAL GONZALEZ
SUPERVISOR TECNICO:	DR. JORGE REYES LOPEZ.

A MI PAPA

A MI MAMA

Como una ofrenda a sus esfuerzos, por
lo mucho que me han dado y que jamás
podre devolver.

A1 Dr. JORGE REYES LOPEZ.

A LA Dra. CARMEN RIVERA DE R.

Mi más sincero agradecimiento por su valiosa ayuda a lo largo de todo el desarrollo de este trabajo. A todas aquellas personas que directamente o indirectamente colaboraron en esta investigación.

A : FRANCISCA ESCAMILLA FARRERA.

I N D I C E

	Pag.
1.- INTRODUCCION	1
2.- PARTE TEORICA	2
3.- PARTE EXPERIMENTAL	9
4.- RESULTADOS	14
5.- CONCLUSIONES Y DISCUSION	15
6.- ESPECTROSCOPIA	16
7.- BIBLIOGRAFIA	20

I N T R O D U C C I O N

Existe abundante información sobre la composición de las grasas vegetales dada su importancia comercial. La mayor parte de estas investigaciones están enfocadas principalmente en la composición de las grasas contenidas en las semillas, sobre todo de las oleaginosas.

La información con relación a la grasa de flores o partes de flores - dado que no presentan importancia industrial, es muy escasa, quedando relegada a investigación de interés esencialmente científico, a pesar de ello existen algunos trabajos que informan la composición de los - lípidos contenidos en pétalos y polén.

Este trabajo establece la composición en ácidos grasos de los lípidos contenidos en las anteras de una Solanaceae, la Solandra Nítida, conocida popularmente como " Copa de Oro " y valiéndose para ello de la - cromatografía en fase vapor.

P A R T E T E O R I C A

Los lípidos en las plantas se encuentran ampliamente distribuidos como productos naturales, que químicamente son ésteres formados por ácidos grasos y alcoholes; en algunos de ellos podemos encontrar N,P,S, etc. Cuando el alcohol es glicerina se les denomina glicéridos ó grasas, si el alcohol es de peso molecular elevado entonces se les denomina ceras.

Dependiendo de la constitución de los lípidos podrían clasificarse como:

LIPIDOS SIMPLES :

Formados solamente por C,H,O, y pueden ser :

1.- Grasas Neutras

Que son ésteres de glicerol y ácidos grasos, principalmente de cadena larga y que pueden ser mono, di ó triglicéridos.

2.- Ceras

Son ésteres de alcoholes de peso moléculas elevado y ácidos grasos.

3.- Esteres con esteroides

(esterol + ác. graso).

LIPIDOS COMPLEJOS :

Constituidos por : C,H,O,P,N y S : que dan origen a los siguientes grupos :

1.- Fosfolípidos

Son ésteres formados por ácido fósfórico libre ó combinado y el hidróxilo libre de un mono ó diglicérido.

2.- Esfingolípidos

Los ácidos grasos se presentan como aminoderivados de la esfingosina.

3.- Sulfolípidos

Compuestos lipídicos que contienen azufre como éster sulfúrico (sulfatos) ó como sulfuros.

Los ácidos grasos más abundantes en el reino vegetal son los que contienen un número par de átomos de carbono, principalmente los de C_{12} - 18 por ejemplo: Palmítico, Oleico, Linoleico, Mirístico, Láurico y Linoléico. Los ácidos grasos superiores a C_{18} están muy distribuidos y en cantidades pequeñas en las plantas. Existen algunos que contienen un anillo en la cadena como el chaulmúgrico.

PROPIEDADES FISICAS CARACTERISTICAS DE LOS ACIDOS GRASOS

1.- Estado Físico :

Los de bajo peso molecular son líquidos, poco viscosos mientras -- que los de alto peso molecular son sólidos que cristalizan en forma de hojuelas brillantes.

2.- Solubilidad :

Decrece a medida que aumenta el peso molecular, hasta ser completamente insolubles en agua, pero solubles en solventes orgánicos no polares.

3.- Densidad :

Todos los ácidos grasos a excepción del acético, tienen densidad menor de uno.

4.- Degradación :

Los ácidos grasos insaturados adquieren un olor y gusto desagradable (rancidez) cuando se les expone por mucho tiempo al aire, ello se debe a la acción del oxígeno sobre las dobles ligaduras formando peróxidos que después se rompen dando lugar a aldehidos y cetonas.

La presencia de microorganismos puede acelerar este proceso.

De acuerdo con las propiedades y abundancia de los ácidos grasos son empleados en algún tipo de industria, por ejemplo el ácido esteárico -

oleico, palmítico, mirístico y láurico, se usan principalmente en la industria jabonera, mientras que la industria alimenticia requiere de grasas con un alto contenido de ácido linoleico. Dadas las características típicas del ácido linoléico (abundante en el aceite de linaza) es ampliamente usado en la fabricación de barnices y pinturas.

LIPIDOS EN FLORES

Investigaciones acerca de lípidos contenidos en las flores existen pocas sin embargo, hay algunas de pétalos, estambres y polén. Todas ellas con la idea quizá remota de establecer alguna clase de relación indirecta -- con la función de los glicéridos y lípidos en las partes que componen la flor.

Rewald (1) observó la relación de los glicéridos y fosfolípidos contenidos en diferentes especies. Ver tabla I.

TABLA I. Glicéridos y Fosfolípidos contenidos en los pétalos y estambres de diferentes especies.

	Glicéridos (%)	Fosfolípidos (%)
Narciso (pétalos)	5.8	1.4
Diente de León (pétalos)	c.a. 6	3.0
Diente de León (estambres)	9.1	2.9
Amapola (pétalos)	3.4	0.7
Amapola (estambres)	6.3	1.4
Rosa (pétalos)	2.9	3.5
Tulipán (pétalos)	3.2	1.8

Uno de los primeros informes en la determinación cualitativa y cuantitativa de los ácidos grasos en polén de árboles de la especie *Pseudotsunga* y dos especies más de pinos fué realizado por Te May Ching y Kim K. Ching (2), tratando de establecer alguna relación fitogenética entre las dos especies.

El análisis cuantitativo indica que los ácidos oleico, palmítico y esteárico son los mayores componentes en los pinos, estos resultados pueden -- apreciarse en la tabla II.

TABLA II. Acidos grasos contenidos en el polén de pinos.

<u>Ac. Graso</u>	<u>Pino Douglas</u>	<u>Pino Formosan Douglas</u>	<u>Pino Douglas de cono grande</u>	<u>Pino Ponderosa</u>	<u>Pino Longepole</u>
Caproico	- -	- -	0.2	- -	- -
Caprílico	- -	0.3	0.3	0.5	0.8
Cáprico	- -	- -	0.6	2.5	1.8
Láurico	- -	- -	0.5	4.9	6.1
Mirístico	0.2	0.1	0.8	2.0	1.8
Palmítico	20.9	26.5	26.4	17.6	13.4
Palmitoleico	0.2	0.2	0.2	- -	- -
Desconocido	- -	- -	1.7	- -	- -
Esteárico	2.7	2.5	15.6	10.9	12.2
Oleico	62.2	52.9	39.0	23.1	16.5
Linoleico	11.9	16.4	8.0	5.4	4.4
Araquídico	0.2	- -	- -	- -	- -
Linolenico	0.9	0.9	4.5	24.1	31.5
Eicosanoico	0.4	0.3	1.3	2.5	2.9
Behenico	0.3	0.2	0.9	3.1	3.1
Erucico	- -	- -	- -	3.6	3.5

B. Chiarlo (3) y su grupo de investigadores estudian la composición de -- los lípidos contenidos en el polén del Laurel Rosa, el análisis por cromatografía de gases reveló que sus principales componentes son : Oleico, - Palmítico, Linoleico, Linolénico, etc. Estos datos se aprecian en la tabla III.

TABLA III. Acidos grasos del polén del Laurel Rosa.

<u>Pico No.</u>	<u>Ester metílico del ác. graso.</u>	<u>Area en mm² (aprox. 0.5 mm²)</u>	<u>% (peso)</u>
1	Valeriánico	48.5	0.48
2	No id.	19.5	0.19
3	Caprílico	25.0	0.25
4	No id.	20.5	0.20
5	Láurico	62.5	0.62
6	No id.	52.0	0.51
7	No id.	18.5	0.18
8	No id.	47.5	0.47
9	Mirístico	243.0	2.39
10	No id.	20.5	0.20
11	No id.	38.0	0.37
12	No id.	36.0	0.35
13	Palmítico	2195.0	21.43
14	Palmitoleico	336.5	3.31
15	Heptadecanoico	56.0	0.55
16	Heptadecenoico	228.5	2.24
17	Esteárico	394.5	3.84
18	Oleico	1460.0	24.0
19	Linoleico	1038.0	10.01
20	No id.	70.0	0.69
21	Linolenico	1113.0	10.88
22	Araquidico	333.5	3.29
23	Eneicosanoico (?)	484.5	4.72
24	C ₂₀ (2==) (?)	245.0	2.40
25	Araquidónico	650.0	6.40

La familia de las Solanaceas (4) comprende plantas que se desarrollan en

regiones templadas y tropicales, las especies que comprende son las siguientes :

Solanum Physalis, S. Capsicum, S. Witania, S. Atropa, S. Datura, S. - - Hyosciamous, S. Juamulloa, S. Cestrium, S. Petunia, S. Schizanthus, S. - Zalpiglosis, S. Blumfelsia, S. Schewenkia. Son algunas de las más populares : el tomate ó S. Lycopersicum, Esculentum Mill; la papa (S. tuberosum), el tabaco (S. Nicotiana) y la Belladona (S. Atropa).

En esta familia se han efectuado estudios (5) con relación a los ácidos grasos contenidos en las semillas de varios géneros , los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla IV.

TABLA IV. Acidos grasos de semillas de algunas solanaceaes.

<u>Solanaceae</u>	Palmitico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Solanum Atropa	5.9	1.8	2.5	66.8	----
Datura Alba	7.0	- -	65.0	28.0	----
Datura Metel	13.1	3.0	31.8	52.1	----
Datura Metel	16.0	16.0	39.0	40.0	1.0
Datura Stramonium	11.0	11.5	27.5	61.0	----
Datura Stramonium	10.8	1.2	33.1	53.6	----
Datura Stramonium	11.4	4.4	23.4	60.8	----
Hyoscyamous Niger	10.0	10.0	16.0	74.0	----
Hyoscyamous Niger	6.5	0.4	11.1	82.0	----
Hyoscyamous Niger	6.5	1.6	35.2	56.4	----
Nicotiana Tabacum	9-13	9-13	15-30	55-78	----
Physalis Peruviana	7.2	6.6	46.1	40.7	----
Solanum Esculentum	22.0	22.8	16.0	62.0	----
Solanum Syn.Lycopersicum .-		17.9	23.8	56.6	1,8
Solanum Indicum	7.2	6.6	35.5	49.5	----
Solanum Nigrum	1.8	1.9	49.7	46.6	----

Solanum Nudiflorum	10.0	10.0	20.0	65.0	0.8
Solanum Xanthocarpum	5.7	10.3	45.4	38.2	- -

Investigaciones de lípidos en flores de Solanaceae existen algunas como la efectuada por Siegfried Bellartz (6), quién con su equipo de investigadores estudiaron el polén de petunia híbrida, Solanum Zalpiglosis Solanum Sinuata y Solanum Nicotiana, cuyos resultados obtenidos indican que la cantidad de lípidos es proporcional a la cantidad de carbohidratos, como puede apreciarse en la tabla V.

TABLA V. Relación de carbohidratos y ácidos grasos en el polén de varias Solanaceae.

	Lípidos (%)	Carbohidratos (%)
Solanum Nicotiana	6.7	114.5
Solanum Petunia H.	9.1	125.2
Solanum Zalpiglosis	10.8	210.0

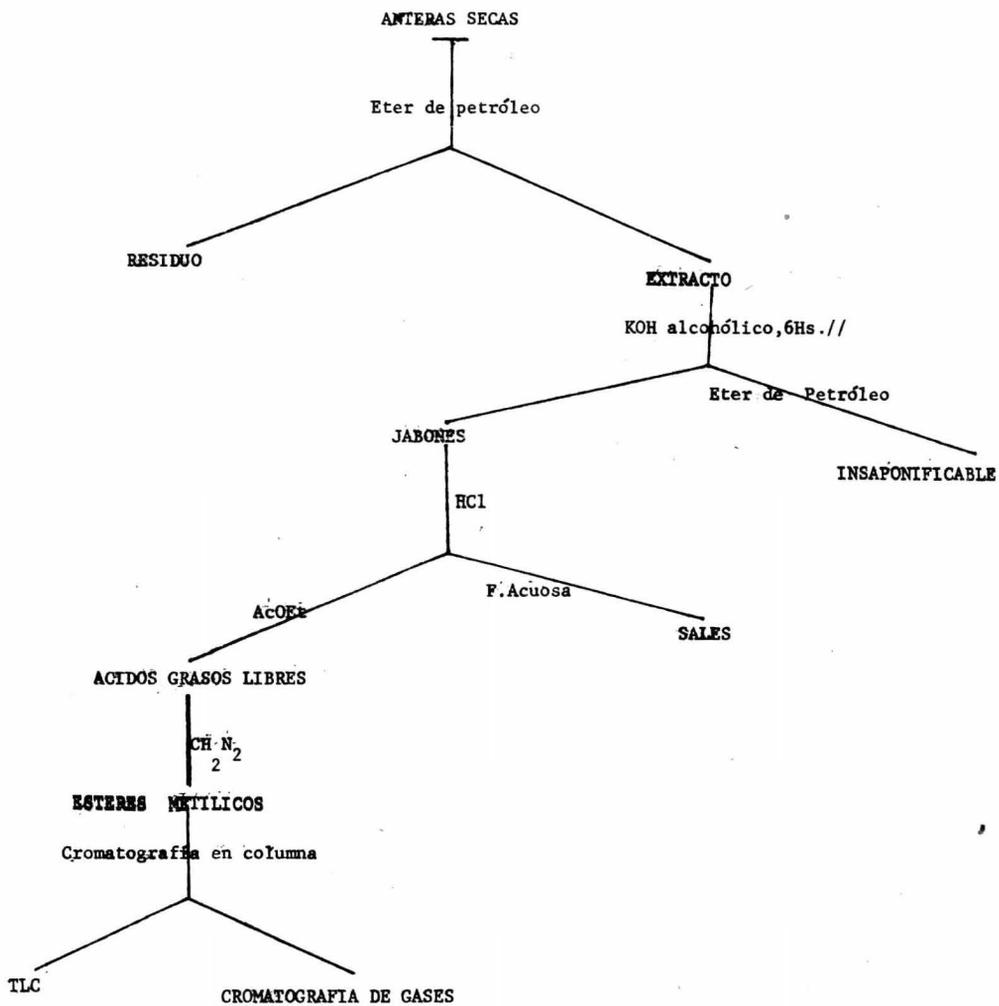
En la literatura revisada hasta la fecha no existe ningún estudio de lípidos en anteras de ningún género ó familia de plantas.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en la División de Estudios Superiores de esta Facultad, en un aparato Perkins Elmer 337 en las condiciones que cada uno indica.

Los cromatogramas de gases se obtuvieron en el departamento de Cromatografía de Gases de la Div. de Est. Sup. de esta Facultad en un aparato Varian Aerograph 2700 en las condiciones que cada uno indica.

ESQUEMA DE TRABAJO



P A R T E E X P E R I M E N T A L

EXTRACCION

Un Primer lote de 817g de anteras secas se molieron y extrajeron en continuo (soxhlet) con hexano, hasta que éste estaba completamente incoloro. Después de eliminar el disolvente por destilación a vacío se obtuvieron -- 2.5g (30%) de grasa cruda.

SAPONIFICACION

Se siguió la técnica descrita por Jenkins (7) empleando 2.28g de extracto crudo, adicionando 10 ml de solución alcoholica de potasa (1 ml=43.3mg de KOH) y calentando hasta reflujo durante 6 horas. Después se eliminó el alcohol hasta sequedad y el residuo se extrajo repetidamente con éter de petróleo para separar así el insaponificable, ésta fase orgánica se lava varias veces, con solución acuosa saturada de NaCl con el objeto de extraer los jabones que se hubieran quedado con el éter de petróleo, ésta fase etérea se seca con Na_2SO_4 anhidro y se concentró obteniendo 0.65g (28.55%) -- del insaponificable se hizo control por cromatografía en capa fina y se obtuvo el espectro de I. R.

Los jabones y la solución acuosa se juntaron acidulando hasta un pH=3 con solución diluída de HCl obteniendo de esta forma los ácidos libres, que inmediatamente se extrajeron con acetato de etilo, el cual se lava varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de ácido se seca con Na_2SO_4 anhidro y se filtró concentrando a vacío el solvente obteniéndose 1.07g -- (47.1%) de los ácidos libres. Se hizo control por cromatografía en capa delgada y por I. R., el cuál mostró las bandas características para un ácido: Banda a $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ para OH asociado del carboxilo, banda a 1710 pa-

ra carbonilo.

METILACION

Se trataron 0.9g de ácidos libres con 80 ml de solución etérea de CH_2N_2 - (1 ml = .013g) enfriando y agitando, se adicionó en porciones pequeñas hasta que cesa la evolución de burbujas y la solución adquiere un color amarillo pálido. Terminada la reacción se calienta la solución hasta temperatura ambiente y se deja con agitación durante tres horas eliminándose así el diazometano en exceso, el solvente se evapora a vacío obteniéndose 0.9g de ésteres metílicos, se verifica el resultado por espectroscopia de I. R., presentando las bandas características de un éster, desapareciendo la banda de -OH y aparece una banda de $-\text{C}=\text{O}$ a 1750 cm^{-1} y la segunda banda de ésteres a 1170 cm^{-1} .

Los ésteres metílicos se purificaron por cromatografía en columna empacada con 100g de gel de sílice de malla .06-.02 mm y eluyendo con acetato de etilo-hexano (75:25).

IDENTIFICACION

Para la identificación cualitativa y cuantitativa se obtuvo el cromatograma de gases de los ésteres metílicos obteniéndose el resultado que se indica en la tabla No. VI. No todos los picos del cromatograma pudieron ser identificados por falta de ácidos tipo.

EXTRACCION DE UN NUEVO LOTE DE ANTERAS

318g de anteras secas se molieron y extrajeron con hexano calentando a re flujo durante 52 horas continuas, obteniéndose 6.35g (1.99%) de grasa cruda, después de eliminar el disolvente a vacío.

La saponificación se efectuó con la técnica antes descrita, después se liberaron los ácidos y se metilaron con diazometano para purificar más tarde por cromatografía en columna, usando acetato de etilohexano (25:75) y finalmente se enviaron a cromatografía de gases para su identificación -- confirmando los resultados obtenidos en la primera parte. Todos los productos intermedios se controlaron tanto por cromatografía en capa fina, - como por espectroscopía de infrarrojo.

TABLA VI. Ácidos grasos contenidos en las anteras de la Solandra Nítida.

<u>Pico No.</u>	<u>Ester metílico del ácido graso</u>	<u>No. de C</u>	<u>(%)</u>
1	Mirístico	14	0.8796
2	No id.	No det.	1.2091
3	Palmitico	16	39.9440
4	Palmitoleico	16:1	2.0727
5	Margárico	17	1.3562
6	Estearico	18	22.4541
7	Oleico	18:1	4.9258
8	Linoleico	18:2	5.6879
9	Araquídico	20	7.4223
10	Linolénico	18:3	1.0028
11	Behénico *	22*	7.5263
12	Lignocérico *	24*	1.1875
13	No id.	No det.	0.6397
14	Cerótico *	26*	3.6920
			<hr/>
			100.0000

(*) Proposición no confirmada por falta de ácidos grasos tipo.

DISCUSION

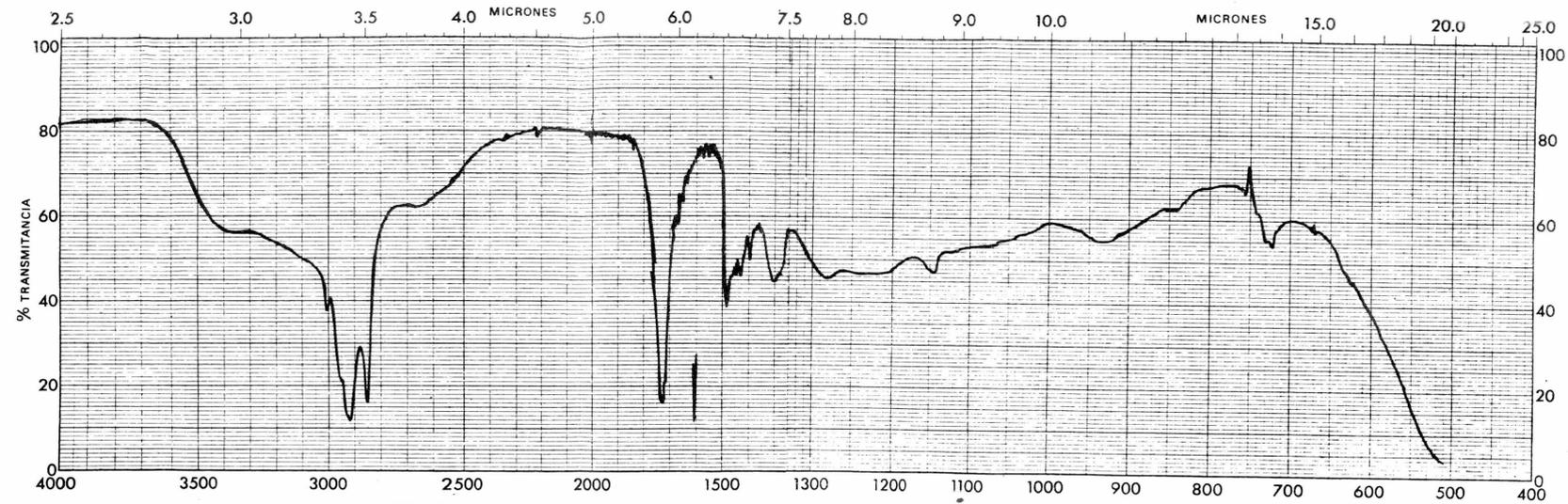
El fin del presente trabajo fué el de establecer la composición en ácidos grasos de los lípidos de las anteras de esta Solanáceae. Contribuyendo de esta forma con el acervo de conocimientos que se tiene sobre las flores, para más tarde buscar alguna relación fitogenética.

Los resultados obtenidos revelan la presencia de ácidos grasos de alto peso molecular, aunque en baja proporción, lo que nos hace pensar que además de tener una grasa se tiene una cera. De aquí concluimos que :

- a) Independientemente de donde procedan, pudieran ser parte de la cutícula que recubre a las anteras.
- b) Otra posibilidad, aunque quizá menos probable, es que la cera no sea originaria de la flor, sino de origen animal. Esta proposición surgió porque las anteras se recolectaron cuando la flor ya estaba abierta, lo que hace pensar que las abejas al visitar la flor para recoger su néctar, pudieron haber dejado trazas de cera. La anterior proposición se fundamenta además en la similitud de esta grasa, con la de la abeja en cuanto a composición química.

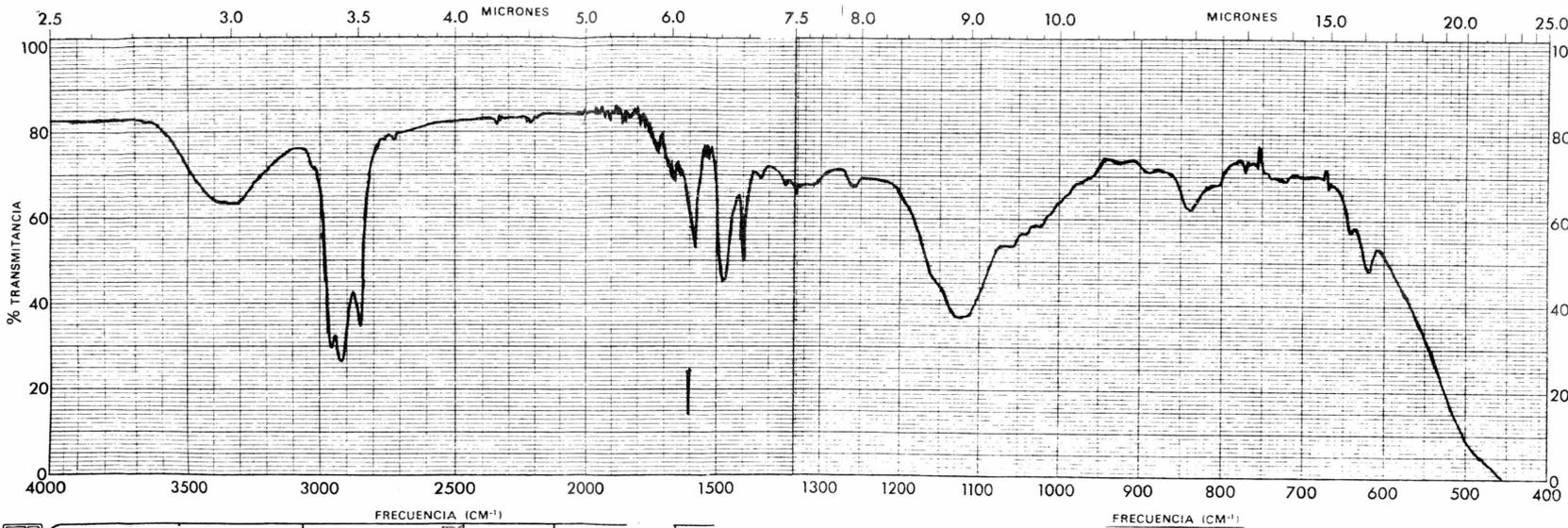
CONCLUSIONES

- 1.- Se informa por primera vez en la literatura la composición cualitativa de la grasa de un extracto de anteras de Solandra Nítida.
- 2.- El resultado de un segundo extracto confirma el primer análisis cualitativo con ligeras variantes en el cuantitativo.

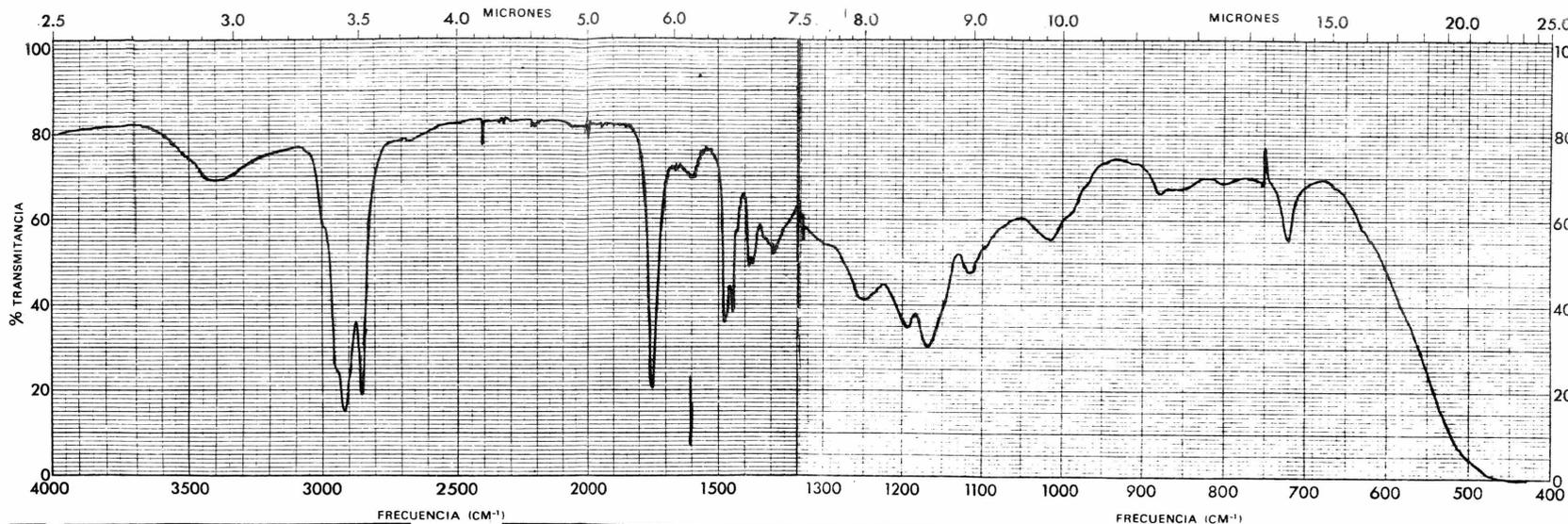


ASIS

MUESTRA	ÁCIDOS LIBRES	CURVA Nº	15161	VEL DE BARRIDO	Lento	OPERADOR	Chela
ORIGEN	JULIO SUAREZ	CONC.		RENDIA		FECHA	19-IV-74
SOLVENTE		ESPOSOR DE CELDA		COMENTARIOS			Película
		REFERENCIA	aire				



	MUESTRA = INSA.PONIFICABLE		CURVA Nº. <u>15157</u>		VEL DE BARRIDO <u>1cm/s</u>	OPERAD: _____
	ORIGEN = JULIO SUAREZ B.		CONC. _____		RENDIA <u>←</u>	FECHA: _____
	SOLVENTE _____		ESPEJOR DE CELDA _____		COMENTARIOS. Pelicula	
			REFERENCIA <u>---</u>			



MUESTRA <u>ESTERES METILICOS</u>		CURVA N° <u>14895</u>		VEL. DE BARRIDO <u>Lento</u>		OPERADOR	
ORIGEN <u>JULIO SUAREZ</u>		CONC.		BENDUJA <u>←</u>		FECHA <u>25-III-74</u>	
SOLVENTE		ESPOSOR DE CELDA		COMENTARIOS <u>pelicula</u>			
		REFERENCIA <u>aire</u>					

BIBLIOGRAFIA :

- 1.- B. Rewald. Oil and Soap. 21,93 (1944).
- 2.- Te May Ching and Kim K. Ching. Fatty acids in pollen of some coniferous species. Science 138 (3543),890-1 (1962).
- 3.- B. Chiarlo. Constituents of Wild flowers Nerium Oleander of Liguria. - II Fatty acids content: La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse. -- 41, (11) , 585-6 (1964).
- 4.- Maximino Martínez ; Anales del Instituto de Biología. XXXVII,(1966).
- 5.- T.P. Hilditch & P.N. Williams. The Chemical composition of Natural Fats. Ed. Chapman & Hall. London 1964.
- 6.- Siegfird. The growth of the pollen tubes after homologous species -- pollination of some solanaceae and composition of the pollen and stigmas. Planta 47, 588-612 (1956).
- 7.- G. Jenkins, Química Farmaceutica Cuantitativa. Ed. Atlante. México - (1951).
- 8.- Orel ,L.I. Carotenoids and fat. Distribution in tomato flowers, ----- - - pistils as determined by the method of luminiscent microscopy. Byull. - Vsesoyuz. Inst, Rastenievodstva. 1958 (6) 31-33 (1959).
- 9.- Vogel I. Arthur ,D.Sc.A. Texbook of Practical Organic Chemistry. 3^a Ed. Longmans. London (1961).
- 10.- Kolattukudy, P. E. Plant Waxes¹. Lipids 5 (2) 259- (1970).

- 11.- Anderson R. J. and Kulp. W.L. Analysis and Composition of corn pollen.
J. of Biol. Chem. 50, 443 (1922).

- 12.- Hoeberichts, J. A. Linskens, Hans F. Lipids in ungerminated Pollen of - -
Petunia. Acta Botanica Neerlandica 17, 6 (433-6) 1968.