



Vol. 26, No 1, 2
Enero - Junio 2018

CIENTIFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

CIENCIA 26 (1,2), 23 - 27, 2018
Maracaibo, Venezuela

Estudio químico preliminar de los frutos secos de *Sterculia apetala* Druce

Néstor Peña^{*1}, Yimi Dulcey¹, Nilibeth Becerra¹, José Ortega¹

¹ Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química,
Laboratorio de Productos Naturales

Recibido: 13-11-2017 Aceptado: 08-01-2018

Resumen

A partir de los frutos secos de *Sterculia apétala* Druce, mediante maceración con metanol se obtuvo el extracto metanólico crudo (EMC) de, éste fraccionado con acetato de etilo se obtuvieron las fracciones: soluble (S1) e insoluble (I1), Del extracto S1, se obtuvo una fracción oleosa, la cual analizada mediante CG-MS, permitió la identificación del alcaloide 4,5-epoxy-N-metil-(5 α ,6 α) morfina-6-ol y el terpeno biciclosesquifelandreno, ambos se reportan por primera vez para este género; también se identificó el 14-metilheptadecanato de metilo y el etenonaftaleno. De la fracción S1, mediante la utilización de técnicas espectroscópicas (IR, RMN) se identificó el kaempferol-3-O- β -D-(6-coumaroil)-glucopiranosido y una mezcla de β -sitosterol/estigmasterol, Por otro lado, en la fracción I1, se logró determinar la presencia de compuestos fenólicos, terpénicos y carbohidratos.

Palabras clave: *Sterculia apetala*, fitoquímica, Frutos

Preliminary chemical study of dry fruits of *Sterculia apetala* Druce

Abstract

From the dried fruits of *Sterculia apétala* Druce, by maceration with methanol, the crude methanolic extract (EMC) was obtained, this fractionated with ethyl acetate, the fractions were obtained: soluble (S1) and insoluble (I1), From extract S1, an oily fraction was obtained, which analyzed by CG-MS, allowed the identification of the alkaloid 4,5-epoxy-N-methyl- (5 α , 6 α) morfinan-6-ol and the terpene bicyclesesquifelandrene, both are reported for the first time for this genre; Methyl 14-methylheptadecanate and ethenonaphthalene were also identified. From the S1 fraction, by using spectroscopic techniques (IR, NMR), kaempferol-3-O- β -D-(6-coumaroyl)-glucopyranoside and a mixture of β -sitosterol/stigmasterol were identified. In fraction I1, the presence of phenolic, terpenic and carbohydrate compounds was determined.

Key Words: *Sterculia apetala*, Phytochemistry, Fruits

* nestorspa@hotmail.com

Introducción

La familia *Sterculiaceae* es bastante conocida, a ella pertenecen los géneros *Guazuma* y *Theobroma*. En el primero se incluye al *Guazuma ulmifolia* “guácimo”, como una planta de alto valor forrajero, puesto que sus frutos y partes vegetativas tienen un mucílago que es apetecible al ganado; en el segundo, al *Theobroma cacao* L. “cacao” especie explotada comercialmente.¹

La familia comprende aproximadamente 68 géneros y 1000 especies.² Entre dichos géneros se encuentran: *Waltheria*, *Melochia*, *Sterculia*, *Helicteres* y *Theobroma* entre otros.¹ Las plantas de esta familia son reconocidas por ser ricas en alcaloides, particularmente, los alcaloides ciclopéptidos, quinolinona e isatin los cuales han sido empleados en la medicina tradicional para aliviar la inflamación de garganta, para curar la hinchazón abdominal, disentería y mordedura de culebra además también son utilizados como agentes antitumorales.³ Además, se ha reportado la presencia de terpenos, flavonoides y polisacáridos, muchos de estos metabolitos han resultado ser biológicamente activos, razón por la cual resultan buenos candidatos para su estudio como fármacos.^{4,5,6} Con estos antecedentes, resulta de interés continuar con los estudios en las diferentes especies de esta familia, como lo es la *Sterculia apetala* Druce, con la finalidad de contribuir al desarrollo, caracterización y evaluación de nuevos compuestos de interés biológico y farmacológico.^{7,5}

Hoy en día las investigaciones en torno a la búsqueda de metabolitos biológicamente activos han tomado gran importancia, ya que éstos son el punto de partida para la obtención de nuevos fármacos.

Considerando los escasos estudios relacionados a la química y farmacología de este género, sumado a la presencia de metabolitos como alcaloides, terpenos y flavonoides; en esta investigación se sugiere el estudio de *S. apetala*, que crece en Venezuela, y determinar la composición química de los frutos del vegetal, lo cual contribuiría al estudio del posible potencial biológico de sus extractos.

Materiales y métodos

Tratamiento del Material Vegetal

Los frutos de la especie *S. apetala*, fueron recolectados en las zonas aledañas al módulo III de la FEC en la Universidad del Zulia en el 2013. Se realizó un muestreo del tipo aleatorio sobre especies silvestres, La especie vegetal fue identificada por el Botánico Dr. Miguel Pietrangeli coordinador del Laboratorio de Sistemática de Plantas Vasculares de la Facultad de Biología de la Universidad del

Zulia. El material recolectado (frutos), se dejó secar bajo sombra a temperatura ambiente por aproximadamente 15 días hasta adquirir un color marrón claro. Luego, se molió finamente hasta obtener 1,5 Kg. de material seco y molido, éste material, fue extraído con metanol grado técnico; el extracto obtenido fue concentrado a presión reducida en un rota vapor hasta obtener el extracto metanólico crudo (EMC) (157,23 g). El EMC, se fraccionó utilizando acetato de etilo, para obtener las fracciones soluble (S1) (4,29 g, 2,7%) e insoluble (I1) (152,94 g, 97%).

Estudio Químico

Una porción (4 g) de la fracción S1, fue cromatografiada sobre sílica gel, se separaron 13 fracciones. De la fracción 1 (237 mg) se obtuvo una fracción oleosa, de color amarillo, la cual se caracterizó por GC-MS.

Análisis químico de la fracción oleosa (CG-MS)

El análisis de la fracción oleosa, se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 acoplado a un detector de masa Hewlett Packard modelo 5973, equipado con una columna HP-5MS de sílice fundida (30 m x 0.25 mm d.i, con un grosor de película de 0.25 µm). Se inyectó 1.0 µL con relación de *split* de 10:1, el gas de arrastre fue helio a 0.8 mL/min. La temperatura del inyector y detector varió de 200 a 280 °C.; La temperatura de la cámara de ionización y de línea de transferencia fue de 150 a 280 °C; el gas de arrastre fue helio ajustado a una velocidad lineal de 34 cm/s. La energía de ionización fue de 70 eV. Los espectros de masa se obtuvieron por barrido automático en el rango de m/z 20-400 u.m.a, a 3.9 scan/s.

La identificación de los componentes se basó en la comparación computarizada de sus espectros de masas, con los de la librería Wiley MS Data y NIST, además de los descritos por Adams,²⁷ así como por la comparación de sus índices de retención con los datos de la literatura.²⁸

Obtención del Flavonoide

La fracción 9 (401,3 mg) obtenida a partir del extracto S1; se separó nuevamente por cromatografía en sílica gel, utilizando acetato de etilo como eluyente; lo que permitió aislar un sólido amorfo de color amarillo con un punto de fusión de 254 °C, el cual dio positivo a la prueba del ácido difenilborico, correspondiente a flavonoides. A continuación, se muestran sus datos espectroscópicos:

RMN ^1H (DMSO) δ (ppm): 3.16 (dd, $J= 9.1, 8.6$ Hz); 3.21 (dd, $J= 8.6, 7.3$ Hz); 3.25 (t, $J=8.6$ Hz); 3.38 (ddd, $J= 9.1, 6.5, 1.4$ Hz); 4.0 (dd, $J= 11.8, 6.5$ Hz); 4.28 (dd, $J= 11.8, 1.4$ Hz); 5.15 (sa, OH); 5.20 (sa, OH); 5.45 (d, $J= 7.3$ Hz); 6.11(d, $J= 15.9$ Hz); 6.15 (d, $J= 1.7$ Hz); 6.38 (d, $J= 1.7$ Hz); 6.79 (d, $J= 8.6$ Hz); 6.86 (d, $J= 8.6$ Hz); 7.34 (d, $J= 15.9$ Hz); 7.36 (d, $J= 8.6$ Hz); 7.99 (d, $J= 8.6$ Hz); 10.2 (sa, OH).

Obtención del Esteroil

La fracción 4 del Extracto S1, eluída con cloroformo permitió separar un sólido amorfo de color blanco, el cual fue recristalizado a partir de metanol presentando un punto de fusión: p.f. 137-139°C. Este resultó positivo frente a la prueba con el reactivo de Lieberman-Burchard, lo que es indicativo de compuestos del tipo terpeno o esteroil. Sus datos espectroscópicos son los siguientes.

FTIR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3.500 cm^{-1} (C=O), 2.960 cm^{-1} (C-H), 1380 cm^{-1} (C-H), 1670 cm^{-1} (C=C).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0,66 (s, Me); 0,78 (s, Me); 0,81 (d, Me, $J=6,7$ Hz); 0,90 (d, Me, $J=6,7$ Hz); 0,98 (s, Me); 3,5 (m, 1H, $W_{1/2}=28$ Hz); 5,3 (d, 1H, $J=4,7$ Hz)

Del extracto I1 se determinó la presencia de terpenos, carbohidratos y compuestos fenólicos, su alta polaridad y la característica de oscurecerse y polimerizarse, dificultan la separación de sus componentes.

Resultados y discusión

Caracterización de la fracción oleosa

A partir de la fracción 1 (237 mg) del extracto S1, se separó una fracción oleosa, de color amarillo, la cual se caracterizó por GC-MS mostrando 4 compuestos mayoritarios con tiempos de retenciones próximos, los cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la fracción oleosa de las vainas de *Sterculia apetala*.

Compuestos	T.R (Min)	Abundancia (%)
β -etenonaftaleno (I)	13,08	4,417
4,5-epoxy-N-metil-(5 α ,6 α) Morfinan-6-ol (II)	14,10	24,20
Biciclosesquifelandreno (III)	15,12	2,62
14-metilheptadecanato de metilo (IV)	16.19	17,99

T.R: Tiempo de retención en min

El compuesto mayoritario resulto ser un alcaloide identificado como 4,5-epoxy-N-metil-(5 α ,6 α) Morfinan-6-ol) del tipo morfinano. Es importante mencionar que, con la amplia revisión bibliográfica realizada no se encontraron datos reportados sobre la presencia de este compuesto en el género *Sterculia*, por lo que se podría sugerir que es la primera vez que se reporta para el género. Alcaloides de este tipo, poseen una buena actividad analgésica, por ser del tipo morfinano, lo que resulta de gran importancia su evaluación, analgésica y antipirética.

También se identificó el biciclosesquifelandreno un sesquiterpeno bicíclico con esqueleto del tipo eudesmanos. Los reportes previos sobre aceites esenciales, particularmente sobre este compuesto, muestran actividad antioxidante, actividad antifúngica sobre los géneros *Aspergillus*, *Candida* y sobre promastigotes de *Leishmania chagasi*, además el mismo compuesto también ha presentado efecto antibiótico sobre algunas bacterias como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 y *Salmonella typhimurium* ATCC.⁴⁶

El patrón de fragmentación que presenta el compuesto sesquiterpénico se muestra en la figura 1. La formación de los distintos iones, ocurre principalmente a partir del ion pico de base ($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$)⁺ en m/z 161, siguiendo rupturas del tipo retro-Diels-Alder y reordenamiento de hidrogeno, se forman los iones m/z 133 (57%), 105 (19%), 119 (71%), 91 y 79.

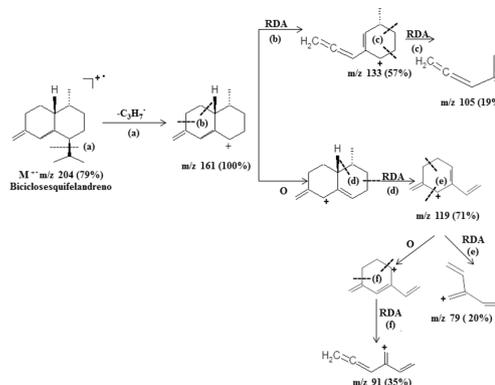


Figura 1. Rutas de fragmentación del biciclosesquifelandreno

También fue identificado el β -etenonaftaleno y el 14-metilheptadecanato de metilo, siendo este último un ácido graso encontrado comúnmente en los aceites de las diferentes especies del género *Sterculia*.

Identificación del Kaempferol-3-O- β -D-(6-coumaroil)-glucopiranosido.

El espectro de RMN C^{13} mostro una señal a δ 177,3 perteneciente al grupo carbonílico de la flavona; Una señal desplazada a δ 62,9 de un grupo metileno junto con señales a δ 69,9; 74,1; 76,2; 100,9 sugiriendo la existencia de una hexopiranosica, siendo la última señal la del carbono anomérico. Otras señales observadas fueron dobles a y un protón cada una $J=16$ Hz) indicando un resto olefinico *trans*-sustituido, el cual podría atribuirse a la olefina de un grupo cinamoilo, p-hidroxisustituido (p-coumarilo), el cual constituye un resto muy común desde el punto de vista biogénico.⁷ La comparación de los datos experimentales y los reportados en la literatura propone la presencia del Kaempferol-3-O- β -D-(6-coumaroil)-glucopiranosido⁸ (Figura 2)

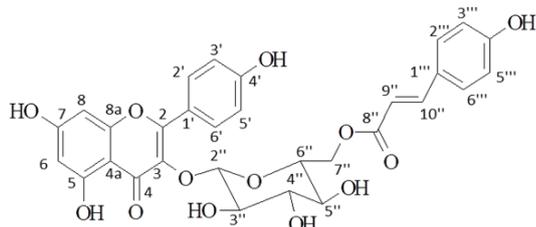


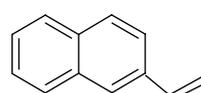
Figura 2. Kaempferol-3-O- β -D-(6-coumaroil)-glucopiranosido (tilirosido)

Identificación de β -sitosterol y estigmasterol.

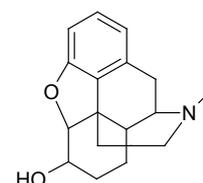
La Cromatografía del extracto S1, permitió aislar un sólido de punto de fusión: p.f. 137-139°C y que dio positivo a la prueba de terpenos y esteroides, el espectro FTIR permitió observar una banda de tensión O-H a 3600 cm^{-1} y una banda de tensión C=C olefinico en 1670 cm^{-1} . El espectro de RMN 1H mostro a campo alto seis señales atribuibles a grupos metilo, típicas de una estructura del tipo terpenica o esteroidal, además de la existencia de una señal doblete a δ 5,3 ($J = 4,7$ Hz) que integra para un protón, cuyo desplazamiento es característico del protón H-6 de esteroides Δ^5 -insaturados y a campo bajo se observaron dos señales características de la parte AB de un sistema ABX, perteneciente a protones olefinicos (δ 5,1 dd, $J=15,4$; 8,1 Hz; δ 4,9 dd, $J=15,1$; 8,0 Hz), los datos espectroscópicos obtenidos indicaron la presencia de una mezcla de β -sitosterol y estigmasterol en una relación 1:0,4; respectivamente.

Conclusiones

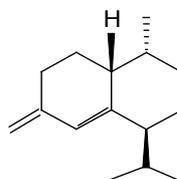
A partir de los frutos del vegetal se obtuvieron los extractos EMC, S1 e I1; A partir del extracto S1 se obtuvo una fracción oleosa, su análisis mediante GC-MS permitió identificar los compuestos: 4,5-epoxy-N-metil-(5, α -6, α) Morfinan-6-ol, biclosesquifelandreno, β -etenonaftaleno y 14-metilheptadecanato de metilo; hasta los momentos basados en una amplia revisión bibliográfica no se han encontrado reportes sobre los compuestos antes mencionados por lo que se puede inferir que es la primera vez que se reportan para el género *Sterculia* y a especie *apetala*



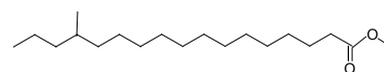
β -etenonaftaleno (I)



4,5-epoxy-N-metil-(5, α -6, α)
Morfinan-6-ol (II)



biclosesquifelandreno (III)



14-metilheptadecanato de metilo (IV)

Del extracto S1 se aisló una mezcla de β -sitosterol y estigmasterol, además se identificó el Kaempferol-3-O- β -D-(6-coumaroil)-glucopiranosido.

Del extracto I1 se determinó la presencia de terpenos, carbohidratos y compuestos fenólicos.

En virtud de los resultados obtenidos es de vital importancia realizar estudios biológicos con la finalidad de sugerir aplicaciones farmacológicas tanto a los compuestos identificados como a los extractos del vegetal.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONDES, proyecto CC-0286-13 por el financiamiento de este trabajo

Referencias bibliográficas

- MEYER B.N., FERRIGNI N.R., PUTNAM J.E., NICHOLS DE., MC LAUGHLIN, J.L. BRINE SHRIMP: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituent. **Planta Med** 45: 31-43. 1982

2. RAJU S., ANJANEYULU A. Terpenoids and phenolic from the bark and heartwood of *Sterculia urens roxb.* **Plant biochem** 108: 323-324. 1988
3. FERNÁNDEZ B. Aislamiento y caracterización del tiliroside a partir de las semillas de *Heliocarpus terebintaceus* (cuetla) trabajo especial de grado. Universidad Tecnológica de la Mixteca, Instituto Agroindustrial de la UTM, Departamento de Química, Oaxaca, pp. 32-44. 2006
4. CASTAÑEDA B., CASTRO M., FUJITA R., IBÁÑEZ L., MANRIQUE R., MENDOZA E. Estudio fitoquímico y farmacológico de 4 plantas con efectos hipoglucemiantes. **Horiz Med** 8: 6-34. 2008
5. MONAGAS M.B., ROCHA F.N., SUAREZ P.A., MENEGHETTI S.M., BARBOSA D.C., DOS SANTOS R.B., CARVALHO. SOLETTI J.I. Caracterización of Biodiesel and Bio-Oil from *sterculia striata* (chicha) Oil. **IND CROP PROD** 36: 349-354. 2012
6. SINGH B., SHARMA N., PAL L. Formation of *Sterculia Polysaccharide* Networks by Gamma Rays Induced Graft Copoly Merization for Biomedical Applications. **Carbohydr. Polym.** 8: 1314-1380. 2011
7. KALE S., VIJAYA D., THAKUR H. Analysis of fired oil from *Sterculia foetida linn.* **IJPSR** 2: 11, 2908-2914. 2011
8. WANG R.F., WU X.W., GENG D. Two Cerebrosides Isolated from the Seeds of *Sterculia lychnophora* and their Neuroprotective Effect. **Molecules** 18: 1181-1187. 2013



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.26 N°1, 2

Esta revista fue editada en formato digital y publicada en junio de 2018, por el Fondo Editorial Serbiluz, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve