

## POLIFENOLES EN RESINA DE EUCALIPTUS GLOBULUS ENFERMOS PRIMERA PARTE

Por: Luis Fernando Echeverri L. (1)  
Jairo Quijano T. (1)  
Rafael Salamanca F. (2)

### RESUMEN

*De la resina de Eucalyptus globulus enfermos se aisló un compuesto que no se presenta en los sanos.*

*Se postulan dos explicaciones de su presencia: Una de ellas consiste en la posible inhibición de una o varias enzimas que intervienen en la biogénesis de la lignina o por deficiencia de minerales como hierro y cobre en el terreno. La otra explicación es el hecho de que ese compuesto sea mecanismo de defensa de la planta contra el microorganismo que la ha infectado, y en ese caso sería una Fitoalexina.*

### INTRODUCCION

Las maderas son productos económicamente importantes cuya calidad puede ser afectada desfavorablemente por diversos factores, entre los cuales podemos señalar los insectos, los hongos y las bacterias.

En los predios de la Universidad de Antioquia crecen varias especies del género *Eucalyptus*; una de estas, *Eucalyptus globulus* constituye el objeto de nuestro trabajo debido al característico cuadro patológico que presenta: disminución de la ramificación, atenuación del crecimiento en grosor y longitud, descamación del tronco y abundante gomosis.

El examen de dos ejemplares enfermos reveló que dicho cuadro no es producido por insectos, lo cual no excluye un posible origen bacteriano o fúngico.

En primera instancia hemos atribuido esta patología a un defecto bioquímico (Hasegawa y Higuchi 1960), razón por la cual emprendimos el estudio fitoquímico de la resina secretada, no importando el origen de la enfermedad puesto que de todas maneras la alteración de los mecanismos bioquímicos será manifiesta.

### METODOLOGIA

Lugar de Recolección: Jardines de la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

#### *Parte Experimental:*

100 g. de la resina secretada se disolvieron en 2 l. de etanol (95o/o). La fracción soluble se extrajo con 1 l. de cloroformo y la fase clorofórmica se lavó con varias porciones

(1) Prof. Universidad de Antioquia, Departamento de Química, Medellín, Colombia.

(2) Prof. Universidad de Antioquia, Departamento de Farmacognosia y Fitoquímica, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

de agua. Seguidamente la solución se desecó con sulfato de sodio anhidro, y se llevó a sequedad a presión reducida, obteniendo así un residuo amarillo.

En una columna de 25 x 1.5 cm empacada con silicagel 60 en cloroformo se cromatógrafió el residuo, utilizando como eluente cloroformo: acetona, (9:1) recogiendo fracciones de 50 ml. Cada una de estas fracciones se cromatógrafió por TLC utilizando silicagel GF254 usando como eluente éter de petróleo: acetato de etilo, (1:1) y como revelador Iodo.

Puesto que los cromatogramas de las cinco primeras fracciones eran iguales y presentaban un compuesto característico con un R.F. = 0.7, se reunieron y llevaron a sequedad a presión reducida dejando un sólido blanco con punto de fusión 169-170°C (sin corregir), el cual se cristalizó en alcohol: cloroformo (1:1) y dió positiva la prueba del cloruro férrico.

Se tomaron además los espectros U.V., I.R., NMR. los cuales son en este momento objeto de análisis para su correcta interpretación:

Espectro I.R., tomado en un aparato Perkin Elmer modelo 700:

3500 (ancha), 1610, 1580, 1460, 1370, 1290, 1110 y 860  $\text{cm}^{-1}$ .

Espectro R.M.N. tomado en p-dioxano  $d_6$  y en un aparato varian T60, con valores en delta y donde d = doblete, m = multiplete y s = singlete.

RMN<sub>H</sub>: 9.8 (s), 7.70 (s), 7.15 (d), 6.7 (d), 6.1 (dd), 5 (d), 4.6 (s), 4.3 (d), 3.9 (s)

La resina y la corteza de árboles de la misma especie calificados como sanos fue extraída con etanol (95%) caliente. El extracto se concentró a presión reducida, y se extrajo con cloroformo llevando a sequedad la fase clorofórmica.

El residuo se cromatógrafió por T.L.C. utilizando silicagel G<sub>f</sub>254, como eluente éter de petróleo: acetato de etilo (1:1), y como revelador vapores de Iodo, lo cual dio como resultado la ausencia del compuesto antes mencionado en los cromatogramas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Puesto que tal sustancia sólo se presenta en los árboles enfermos en relativa abundancia y el análisis espectroscópico revela su carácter aromático, la presencia de grupos -O-CH<sub>3</sub> y -OH fenólico, pensamos en la posibilidad de una deficiencia enzimática en la ruta biosintética que conduce a la lignina (Hibbert 1942), sustancia químicamente compleja y característica del crecimiento secundario.

En la figura 1 aparece la estructura química propuesta para la lignina de un abeto (Freudentberg y Neish, 1968).

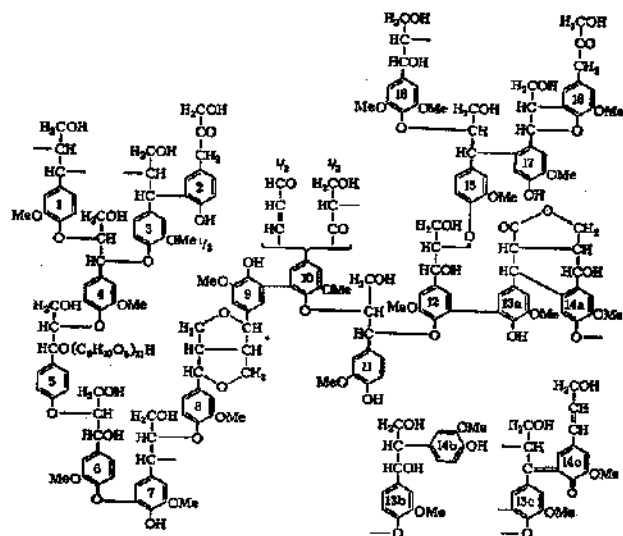


Fig.1.  
Lignina de abeto.

En la figura 2 se presenta la ubicación de la lignina dentro del marco general de los productos naturales vegetales, destacando la fase final de su biogénesis por un proceso de dehidropolimerización (Freudentberg y Neish, 1968).

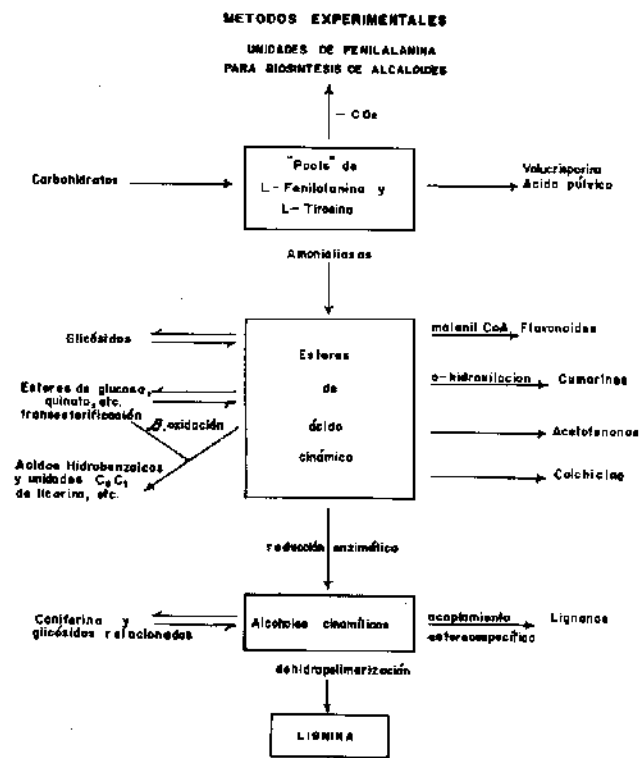


Fig.2.  
Relación biogénica de Lignina con otras sustancias fenólicas de plantas.

Existe en la literatura varias publicaciones donde se reportan estudios biogénéticos de polifenoles en *Eucalyptus* Spp. (Hillis e Isor 1965) en las cuales se destaca la función de tres enzimas en la polimerización oxidativa de unidades monoméricas a lignina. Estas enzimas son Tirosinasa o fenolasa, laccasa y peroxidasa.

En la figura 3 se esquematiza la biotransformación de estas unidades monoméricas (Freudenberg y Neish, 1968).

Fenolasa y laccasa (oxidoreductasas) son enzimas que contiene cobre (Malstrom, 1965) y catalizan la oxidación directa de sustratos utilizando oxígeno atmosférico.

Se considera que la peroxidasa es la que juega el papel más importante en la catálisis de la fase final de la lignificación (Brown, 1969) y se presenta de dos formas: como metalo-enzima (si contiene hierro como cofactor) o como flavo-proteína.

Si se plantea que el posible defecto enzimático tiene lugar en la fase final de la polimerización, la presencia de hierro y cobre como elementos nutrientes en el terreno es un factor importante.

También es posible que tal deficiencia enzimática sea causada por microorganismos (hongos principalmente), lo que nos lleva a considerar el compuesto aislado como una respuesta de la planta al ataque de estos o a una alteración de su medio natural; en otras palabras estamos aludiendo el hecho de que la sustancia aislada posiblemente sea una Fitoalexina, pues esto explica su ausencia en árboles sanos lo que se ha verificado cromatográficamente. Además, espectroscópicamente algunas Fitoalexinas y precursores de la lignina no se diferencian mucho porque tienen varios grupos químicos iguales (Harborne et al, 1978).

La determinación de la estructura química del compuesto aislado y la confirmación de alguna de las hipótesis mencionadas serán objeto de estudios posteriores.

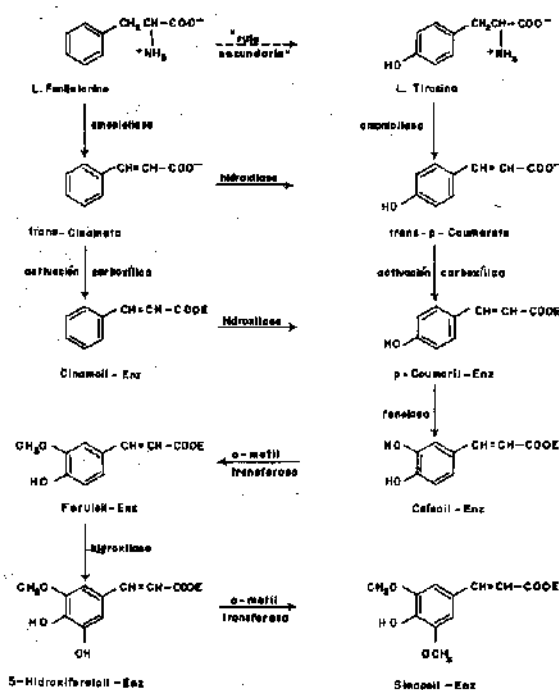


Fig.3. Formación de derivados del Acido Cinámico a partir de Aminoácidos Fenilpropanoídeos.

#### BIBLIOGRAFIA

- Brown, S. 1969. Biochemistry of Lignin formation. Bio-Science, 79, 115-21.
- Freudenberg, K. y A. Neish. 1968. Constitution and biosynthesis of Lignin. Pág. 4, 9, 103. Springer-Verlag, Berlín.
- Harborne, B.J. y J.L. Ingham. 1978. Biochemical aspects of the plant and animal Coevolution. Academic Press.
- Hasegawa, M. y T. Higuchi. 1960. Formation of lignin from glucosa in *Eucalyptus* tree. J. Jap Forest. 42, 305, 308.
- Hillis, W. y K. Isor. 1965. The biosynthesis of poliphenols in *Eucalyptus* species. Phytochemistry 905-918.
- Hibbert, H. 1942. Lignin. Ann. Rev. Biochem, 11, 183-202.
- Malstrom, B.G. 1965. Two forms of cooper in cooper-containing oxidases. En T.E. King et als, ed. stores. Oxidases and related redox systems. Vol. I, pág. 207-216. Ed. Wiley.