

## Ácidos orgánicos constitutivos de las resinas glicosídicas de tres especies de *Ipomoea* (Convolvulaceae)

### Organic Acids of Resin Glycosides from Three *Ipomoea* Species (Convolvulaceae)

### Ácidos Orgânicos Constituintes de Resinas de Glicosídeos de Três Espécies de *Ipomoea* (Convolvulaceae)

Nicolás Osorio<sup>1</sup>; Paula A. Charry<sup>1</sup>; Eunice Rios-Vásquez<sup>1</sup>; Jhon F. Castañeda-Gómez<sup>2\*</sup>.

<sup>1</sup>Grupo Químico de Investigación y Desarrollo Ambiental, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías, Universidad del Quindío, Carrera 15 calle 12N, Armenia, Colombia.

<sup>2</sup>Grupo Químico de Investigación y Desarrollo Ambiental, Programa de Licenciatura en Ciencias Naturales y Educación Ambiental, Facultad de Educación, Universidad Surcolombiana, Avenida Pastrana Borrero Carrera 1, Neiva, Colombia

\*[jhon.castaneda@usco.edu.co](mailto:jhon.castaneda@usco.edu.co)

Fecha recepción: 31 de diciembre de 2017

Fecha aceptación: 23 de marzo de 2018

#### Resumen

Se identificaron los ácidos orgánicos que se encuentran acilando los núcleos oligosacáridos de las resinas glicosídicas de tres especies vegetales invasoras del café, *Ipomoea trifida*, *Ipomoea purpurea* e *Ipomoea hederifolia*, que fueron colectadas en diferentes partes de la región del Quindío. Para tal fin, se llevó a cabo la degradación de las resinas glicosídicas mediante el tratamiento alcalino de los extractos, para el posterior análisis de los ácidos solubles en disolventes orgánicos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Este procedimiento permitió identificar la porción lipídica de los lipooligosacáridos. Los ácidos decanoico, dodecanoico y hexadecanoico fueron los residuos esterificantes más comunes en las tres especies estudiadas.

**Palabras clave:** *convolvulaceae*, *Ipomoea*, ácidos orgánicos, resinas glicosídicas, Cromatografía de gases.

#### Abstract

Esterifying residues from resin glycosides from three *Ipomoea* species (*Ipomoea trifida*, *Ipomoea purpurea* and *Ipomoea hederifolia*) were identified by gas chromatography and mass spectrometry (CG-MS). These species are invasive of coffee plants and were collected in Quindío, Colombia. First, the extracts with resin glycosides were degraded through saponification to liberate of organic acids soluble in ether and Chloroform. Decanoic, dodecanoic and hexadecanoic acids were the most common esterifying residues from the studied species.

**Keywords:** *convolvulaceae*, *Ipomoea*, organic acids, resin glycosides, gas chromatography.

#### Resumo

Os ácidos orgânicos acilantes do núcleo do açúcar foram identificados a partir de três glicosídeos de resina de espécies de *Ipomoea* (*Ipomoea trifida*, *Ipomoea purpurea* e *Ipomoea hederifolia*). Essas espécies são invasoras de plantas de café e foram coletadas em Quindío, Colômbia. Em primeiro lugar, os resina de glicosídeos foram degradados através da saponificação dos extratos e depois os ácidos orgânicos solúveis em éter e clorofórmio foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM). Finalmente, a porção lipídica dos lipo-oligosacárideos. Os ácidos decanoico, dodecanoico e hexadecanoico foram os resíduos de esterificação mais comuns das espécies estudadas.

**Palavras-chave:** *convolvulaceae*, *Ipomoea*, ácidos orgânicos, resina de glicosídeos, cromatografia gasosa.

**Cita:** Osorio N, Charry PA, Rios Vásquez E, Castañeda Gómez JF. Ácidos Orgánicos Constitutivos de las Resinas Glicosídicas de Tres Especies de *Ipomoea* (Convolvulaceae). *rev.ion*. 2018;31(1):55-58. doi: 10.18273/revion.v31n1-2018009

## Introducción

En Colombia se han reportado principalmente cuatro especies de la familia *Convolvulaceae*, consideradas como plantas con potencial invasivo que afectan la producción de los cultivos de café: tales como: *Ipomoea hederifolia* L., *Ipomoea purpurea* (L) Roth, *Ipomoea tiliaceae* (Willd) Choisy e *Ipomoea trifida* (H.B.K.) G. Don [1]. La mayoría de las plantas pertenecientes a esta familia y a la *Scrophulariaceae* son reconocidas por poseer células secretoras de resinas glicosídicas con propiedades hemolíticas, antibacterianas y antifúngicas etc. [2,3]. Adicionalmente, estos compuestos han mostrado la capacidad de modular la actividad antibiótica de las bacterias y citotóxica de las células tumorales resistentes a fármacos [4-9]. En el campo agroecológico, se han identificado a las resinas glicosídicas como los constituyentes alelopáticos de diversas especies de *Ipomoea*, así: para la especie *Ipomoea tricolor*, se aisló la tricolorina A, como la fitotoxina mayoritaria de esta especie, identificada como un tetrasacárido unido al ácido 11S-hidroxihexadecanoico (ácido jalapínico) como su macrolactona, con dos sustituyentes esterificantes de ácido 2-metilbutírico [10]. Extractos polares de la raíz de *Ipomoea batatas* inhibieron la germinación de diferentes especies, y su extracto clorofórmico produjo la simonina IV como el constituyente mayoritario y fitotóxico de la mezcla de resinas glicosídicas, constituido por cinco unidades de azúcar con dos sustituyentes de ácido dodecanoico y el ácido 11S-hidroxihexadecanoico, como su macrolactona [11]. Los extractos de las hojas de la especie *Calonyction aculeatum* mostraron un efecto promotor sobre el crecimiento y la producción de varios cultivos de batatas, cacahuates, frijoles y trigo [12].

Las resinas glicosídicas son mezclas de lipooligosacáridos que están constituidas por una cadena de azúcares enlazados a residuos de ácidos grasos de cadena larga de  $C_{12}$ ,  $C_{10}$ ,  $C_8$ , y  $C_6$  y cadena corta ( $C_4$  y  $C_2$ ). Una característica estructural de este tipo de molécula es la presencia de una aglicona de cadena larga, comúnmente de 14 a 16 átomos de carbono, que se encuentra formando una macrolactona con una de las unidades monosacáridas. Debido a la complejidad estructural de estas moléculas, se hace necesario el empleo de métodos degradativos, como la hidrólisis alcalina, para la identificación de los ésteres que se encuentran acilando los núcleos

de azúcar y que se liberan en forma de ácidos mediante este procedimiento [13]. A su vez, son obtenidos los ácidos glicosídicos [2]. Por lo tanto, en este estudio se llevó a cabo el aislamiento y la identificación de los ácidos orgánicos que se encuentran esterificando las resinas glicosídicas de las especies *I. purpurea*, *I. trifida* e *I. hederifolia*, como un primer acercamiento a la caracterización de estas moléculas complejas.

## Metodología

El análisis de los ácidos orgánicos se llevó a cabo en un cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus acoplado a un espectrómetro Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Condiciones de CG: Columna Rtx®-5, 5% difenil/95% dimetilpolisiloxano (30m x 0.25mm, 0.25 $\mu$ m); He velocidad lineal, 51.3cm/s; 50°C. Condiciones de MS: energía de ionización, 70eV; temperatura de la fuente de iones, 250°C; temperatura de la interface, 280°C; rango de masas 45-600 unidades de masa atómica.

## Colecta y Extracción

La colecta de material vegetal de la especie *I. hederifolia* se realizó en la Reserva Natural la Montaña del Ocaso, Municipio de Quimbaya, Departamento del Quindío en Marzo de 2013. Un ejemplar fue depositado en el Herbario de la Universidad del Quindío Quimbaya- Quindío (P. Charry y J. Castañeda, HUQ 3502). La colecta de las partes aéreas de las especies *I. trifida* e *I. purpurea* se realizó en Circasia-Quindío. El material se secó en un horno a 40°C por 3 días. Se molieron las partes aéreas y se realizó una extracción por maceración exhaustiva a temperatura ambiente por 3 días, con una mezcla de diclorometano:metanol 1:1. El disolvente fue eliminado mediante rotaevaporación hasta la obtención de un jarabe café oscuro. Cada extracto fue analizado por cromatografía en capa fina para la identificación de las resinas glicosídicas por la presencia de un color café marrón al ser reveladas con sulfato sérico en ácido sulfúrico.

## Hidrólisis alcalina

A 1g del extracto total se le agregaron 30 mL de KOH al 5%, y se sometió a reflujo por 3h. Luego, la mezcla se llevó a pH 5 con HCl 1N. Posteriormente, se realizaron extracciones sucesivas con éter dietílico (2 x 50mL) y cloroformo (2 x 50mL), las dos fases se mezclaron, se secaron con  $Na_2SO_4$  y se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta que

el volumen se redujera al 1%. Luego la muestra se analizó por CG-EM.

## Resultados

A través de la técnica de cromatografía de gases con detector de masas (CG-EM), se identificaron los ácidos orgánicos para las especies *I. purpurea*,

*I. trifida* e *I. hederifolia*. De esta forma, se encontraron los ácidos presentes en los extractos hidrolizados de las tres especies, entre los cuales algunos resultaron ser específicos para *I. purpurea* e *I. hederifolia*. En la tabla 1 se muestran los ácidos orgánicos que están presentes en las resinas glicosídicas como ésteres unidos al núcleo de azúcares.

**Tabla 1.** Ácidos volátiles presentes en las especies *Ipomoea trifida*, *purpurea* y *hederifolia*.

Ácido	m/z (Int. Rel)	Especie
(2-metil-2-butenoico) tíglico $t_R=6.19$	M <sup>+</sup> 100 (80), 82 (22), 55 (100), 45 (15).	<i>I. purpurea</i>
Octanoico $t_R=8.68$	M <sup>+</sup> 144 (3), 115 (15), 101 (20), 85 (20), 73 (57), 60 (100), 55 (30).	<i>I. purpurea</i> <i>I. trifida</i>
Fenilacético $t_R=10.04$	M <sup>+</sup> 136 (35), 91 (100), 65 (15), 39 (5).	<i>I. hederifolia</i>
Decanoico $t_R=10.18$	M <sup>+</sup> 172 (4), 143 (12), 129 (56), 115 (15), 87 (20), 73 (88), 60 (100), 57 (45), 55 (50), 43 (50), 41 (55).	<i>I. purpurea</i> <i>I. trifida</i> <i>I. hederifolia</i>
Dodecanoico $t_R=11.44$	M <sup>+</sup> 200 (5), 180 (4), 171 (5), 157 (20), 129 (30), 115 (20), 111 (40), 85 (30), 73 (80), 60 (100), 57 (50), 55 (55).	<i>I. purpurea</i> <i>I. trifida</i> <i>I. hederifolia</i>
Tetradecanoico $t_R=13.04$	M <sup>+</sup> 228 (15), 199 (10), 185, 171, 157 (10), 143 (25), 129 (60), 115 (20), 97 (20), 87 (30), 73 (100), 60 (80), 57 (55), 55 (35).	<i>I. hederifolia</i>
Hexadecanoico $t_R=13.68$	M <sup>+</sup> 256 (20), 213 (20), 185 (15), 171 (15), 157 (18), 143 (10), 129 (45), 115 (20), 97 (25), 85 (30), 73 (90), 60 (95), 57 (100), 55 (70).	<i>I. purpurea</i> <i>I. trifida</i> <i>I. hederifolia</i>
Octadecanoico $t_R=15.11$	M <sup>+</sup> 284 (5), 241 (5), 199 (2), 185 (10), 171 (2), 143 (2), 129 (20), 97 (25), 85 (40), 73 (100), 57 (80), 55 (40).	<i>I. hederifolia</i>

## Discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos, los ácidos decanoico y dodecanoico, fueron los ácidos más comunes en todos los extractos estudiados. De acuerdo con la literatura científica, estos ácidos se encuentran presentes en una gran diversidad de resinas glicosídicas que fueron aisladas del género *Ipomoea* [2,3]. De igual forma, el ácido hexadecanoico se encontró presente en los extractos hidrolizados obtenidos de las tres especies.

Los ácidos tetradecanoico y octadecanoico se encontraron exclusivamente en *I. hederifolia* y hasta el momento, el último ácido no se ha encontrado en las resinas glicosídicas de otras especies de *Ipomoea*. De igual forma el ácido tíglico se encontró en *I. purpurea*, también presente

en las resinas glicosídicas de otras especies como *Calistegya soldanella*, *Ipomoea squamosa*, *Cuscuta chinensis*, *Convolvulus scammonia*, *Ipomoea orizabensis* y *Ipomoea arborescens* [2] e *Ipomoea alba* [6, 8].

## Conclusión

Se identificaron ocho ácidos orgánicos diferentes en las especies *I. purpurea*, *I. trifida* e *I. hederifolia*, de los cuales el ácido tetradecanoico y octadecanoico están presentes exclusivamente en *I. hederifolia*. También se pudo evidenciar la presencia de los ácidos decanoico, dodecanoico y hexadecanoico en las tres especies evaluadas, como sustituyentes esterificantes comunes en los núcleos oligosacáridos de las resinas glicosídicas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Quindío por la financiación de los proyectos de investigación (674).

## Referencias bibliográficas

- [1] CENICAFE. Descripción de malezas en plantaciones de café. Manizales, Colombia: Gómez AA, Rivera PJH; 1987.
- [2] Pereda-Miranda R, Rosas-Ramírez D, Castañeda-Gómez J. Progress in the chemistry of organic natural products. Switzerland: Kinghorn AD, Falk H, Kobayashi J Eds; 2010. P. 77-152.
- [3] Castañeda J, Charry P, Pereda R. Empleo de métodos analíticos modernos para el aislamiento y la identificación de resinas glicosídicas de la familia Convolvulaceae. Revista de investigaciones de la Universidad del Quindío. 2015;24(1):19-29.
- [4] Corona B, Pereda R. Morning Glory Resin Glycosides as Modulators of Antibiotic Activity in Multidrug-Resistant Gram-Negative Bacteria. Planta Med. 2012;78:128–31.
- [5] Castañeda J, Figueroa G, Jacobo N, Pereda R. Purgin II, a resin glycoside ester- type dimer and inhibitor of multidrug efflux pumps from *Ipomoea purga*. J. Nat. Prod. 2013;76:64–71.
- [6] Cruz S, Castañeda J, Rosas D, Fragoso M, Figueroa G, Lorence A. Resin Glycosides From *Ipomoea alba* Seeds as Potential Chemosensitizers in Breast Carcinoma Cells. J Nat Prod. 2016;79(12):3093–104.
- [7] Corona B, Rosas D, Castañeda J, Aparicio MA, Fragoso M, Figueroa G. Resin glycosides from *Ipomoea wolcottiana* as modulators of the multidrug resistance phenotype in vitro. Phytochemistry. 2016;123:48–57.
- [8] Cruz S, Castañeda J, Figueroa G, Mendoza AD, Lorence A, Pereda R. Mammalian Multidrug Resistance Lipopentasaccharide Inhibitors from *Ipomoea alba* Seeds. J Nat Prod. 2012;75(9):1603–11.
- [9] Castañeda J, Rosas D, Cruz S, Fragoso M, Pereda R. HPLC-MS profiling of the multidrug resistance modifying resin glycoside content of *Ipomoea alba* seeds. Brazilian Journal of Pharmacognosy. 2017;27:434-39.
- [10] Pereda R, Mata R, Anaya AL, Wickramaratne DBM, Pezzuto JM, Kinghorn AD. Tricolorin A, Major Phytochemical Inhibitor from *Ipomoea tricolor*. J. Nat. Prod. 1993;56:571.
- [11] Peterson JK, Harrison HF. Isolation of Substance from Sweet Potato (*Ipomoea batatas*) Periderm Tissue that Inhibits Seed Germination. J Chem Ecol. 1991;17:943.
- [12] Fang Y, Chai W, Chen S, He Y, Zhao L, Peng J, Huang H, Xin B. On the Structure of Calonyctin A, a Plant Growth Regulator. Carbohydr Res. 1993;245(2):259-70.
- [13] Castañeda Gómez J, Pereda Miranda R. Resin Glycosides from the Herbal Drug Jalap (*Ipomoea purga*). J Nat Prod. 2011;74(5):1148–53.