

Aislamiento, purificación e identificación de sesamina a partir de lodos de microfiltrado en la fabricación del aceite virgen de *Sesamum indicum* L. (ajonjolí)

Jairo Calle Álvarez¹ (q.e.p.d.)

¹ Departamento de Farmacia, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá D.C., Colombia.

Recibido para evaluación: 15 de abril de 2006

Aceptado para publicación: 26 de febrero de 2007

RESUMEN

Los lodos de microfiltrado obtenidos en la fabricación del aceite virgen de ajonjolí, son residuos espesos, blanquecinos grasosos, ricos en D(+)-sesamina. A partir del lodo disuelto en acetona se obtuvieron 120 g (34%) de cristales de sesamina, que posteriormente se purificó mediante recristalización con etanol de 96% hirviendo. La sesamina recristalizada se identificó mediante técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas.

Palabras clave: *Sesamum indicum*, aceite de ajonjolí, insecticidas, sinergista, antioxidantes.

SUMMARY

Isolation, purification, characterization and identification of the sesamin obtained from microfiltrate during the oil production of the *Sesamum indicum* L. (sesame oil)

The muds of the microfiltrate obtained as a by-product of the production of the Sesame oil are rich in D(+)-sesamin. 120 g of sesamin (34%) were obtained, following a specific procedure of isolation and purification by recrystallization in boiling ethanol. Crystals were identified by means of physicochemical and spectroscopic techniques.

Key words: *Sesamum indicum*, sesame oil, insecticides, synergist, antioxidants.

INTRODUCCIÓN

La sesamina, tetrahidro-1,4-bis [3,4-(metilendioxi) fenil]-1H, 3H-furo [3,4-c]furan, es un lignano simétrico ópticamente activo que puede presentar dos

estereoisómeros: D- y L- sesamina. La D (+)-sesamina (Figura 1) se encuentra (1%) en la porción insaponificable del aceite de ajonjolí (*Sesamun indicum*) junto con sesamolin (0,3%) (Figura 2). Otros isómeros relacionados con ésta son isosesamina y asarinina (1, 2). La sesamina (recristalizada en etanol) presenta un punto de fusión de 122-123 °C, rotación óptica de $[\alpha]_D^{18} +64,5^\circ$; es soluble en cloroformo, benceno, ácido acético y acetona y prácticamente insoluble en agua, soluciones alcalinas y ácido clorhídrico (3).

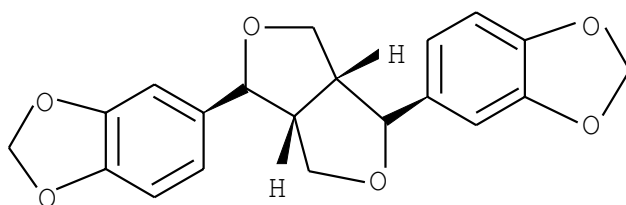


Figura 1. Estructura molecular Sesamina.

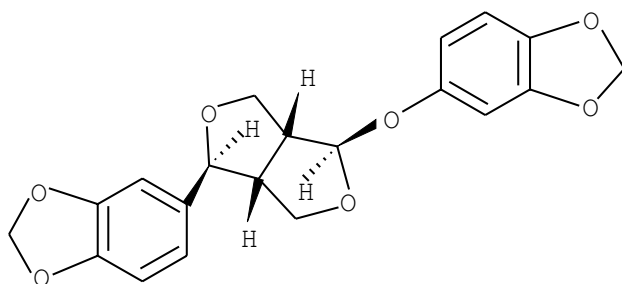


Figura 2. Sesamolin.

La sesamina y otros compuestos relacionados como la asarinina y la isosesamina, son sinergistas de insecticidas del grupo de las piretrinas, sin ser ellos mismos insecticidas. Las investigaciones han demostrado que el grupo 3,4-metilendioxi-fenil es esencial para la actividad sinergista. Este descubrimiento llevó al desarrollo comercial de excelentes sinergistas como el butóxido y sulfóxido de piperonilo, el n-propil isómero y el piperonil cicloneno, que se utilizan en conjunto con muchos insecticidas (1). El mecanismo de acción sinergista consiste en inhibir al sistema citocromo P-450 que depende de los polisustratos de monooxigenasas (PSMOs), enzimas producidas por los microsomas del insecto. Los PSMOs se unen a las enzimas que degradan sustancias extrañas seleccionadas, tales como el piretro, aletrina, resmetrina o cualquier otro compuesto sinergista. De esta forma, la unión de estos sinergistas a enzimas oxidativas, impide que se degraden los agentes tóxicos en el insecto (4).

Hirose y col. (5) han demostrado que la sesamina, el mayor componente del insaponificable del aceite de ajonjolí, inhibe la absorción y síntesis del colesterol en ratas. Estos autores han sugerido que la sesamina podría ser un eficiente compuesto al emplearse como hipocolesterolemiante.

Se ha reportado que el aceite de ajonjolí (*S. indicum*) posee notables propiedades contra el envejecimiento, es hipocolesterolemiante y alivia a las personas de los síntomas del alcoholismo (6, 7). Recientemente, investigaciones relacionadas con la búsqueda de antioxidantes naturales han revelado la posibilidad de desarrollar un antioxidante a partir del extracto de la torta residual de la fabricación del aceite de sésamo, siendo esto demostrado por la efectividad en la protección de la rancidez que se produce como efecto de la oxidación en los aceites vegetales comestibles (8-10).

METODOLOGÍA

Obtención y purificación de los cristales de D(+) sesamina

Los lodos del microfiltrado (350 g), provenientes de la fabricación industrial del aceite virgen, fueron disueltos en dos litros de acetona, obteniéndose al cabo de dos días 120 g de unos cristales blancos (34%), los cuales se aislaron por filtración con vacío y se recristalizaron al disolverlos con etanol al 96% a ebullición.

Identificación de la D(+)-sesamina

Al compuesto obtenido anteriormente se le realizó una CCD, usando como fase móvil cloroformo y como fase estacionaria gel de sílice GF_{254-365 nm}. Como revelador se empleó vainillina-ácido ortofosfórico y posterior calentamiento a 110 °C por 10 minutos hasta la aparición de manchas de color violeta.

Los cristales presentaron un punto de fusión 121-123 °C, y $[\alpha]_D^{18} +66,5^\circ$. El espectro UV presentó dos máximos en 244 nm y 288 nm. IR v max (KBr) cm^{-1} : 1251 y 1193 (vibraciones de torsión del grupo metileno), 1193 y 1035 (flexiones C-H del anillo aromático), 1050-1120 (estiramiento asimétrico del éter cíclico C-O-C) y 925 (estiramiento C-O del grupo metilendioxi) (11, 12). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ_{H} 6.90 (2H, d, $J = 2.72$ Hz, H5', H5'', H6' y H6''), 6.95 (1H, s, H2' y H2''), 6.07 (2H, s, -O-CH₂-O-), 4.80 (1H, d, H2 y H6), 4.30 (1H, dd, H4 y H8), 3.10 (1H, m, H1 y H5), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz), δ_{C} 119.77 (C5' y C5''), 108.62 (C6' y C6''), 106.94 (H2', H2''), 101.50 (-O-CH₂-O-), 86.24 (C2 y C6), 72.16 (C4 y C8), y 54.80 (C1 y C5) (12,13).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los lodos del microfiltrado de la fabricación del aceite de ajonjolí, se obtuvieron cristales blancos de forma laminar con punto de fusión 121-123 °C y $[\alpha]_D^{18} +66,5^\circ$, valores que coinciden con los reportados en la literatura, 122-123 °C y $+64,5^\circ$, respectivamente, para la D(+)-sesamina (3). La pureza del compuesto se confirmó por CCD, la cual reveló solamente una macha de color violeta con un R_f 0.3 usando las condiciones anteriormente descritas.

Los análisis espectroscópicos confirmaron que los cristales aislados y purificados corresponden a la D(+)-sesamina. El espectro IR muestra bandas de absorción características para los grupos funcionales de la D(+)-sesamina. Aparecen dos bandas agudas en 1251 y 1193 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de torsión del grupo metileno; se registran bandas entre 1000 y 1300 cm^{-1} y en 1193 y 1035 cm^{-1} que se relacionan con flexiones C-H del anillo aromático; se observan, además, dos bandas agudas en 1094 y 1056 cm^{-1} , que están dentro del rango 1050-1120 cm^{-1} y que corresponden al estiramiento asimétrico del éter cíclico C-O-C; también se observa una banda en 925 cm^{-1} , característica del grupo metilendioxi, asociado al estiramiento C-O.

Los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C , muestran señales que coinciden con los desplazamientos reportados en la literatura para la D(+)-sesamina (14), sin que aparezcan señales de sustancias contaminantes. Estos datos se registran en la Tabla 1.

Tabla 1. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C y de RMN ^1H obtenidos para la sesamina comparados con los reportados en la literatura. CDCl_3 , 300 MHz.

Asignación (C o H)	δ_{H}		δ_{C}	
	Reportado (11)	Obtenido	Reportado (14)	Obtenido
1/5	2,88	3,10	54,2	54,80
2/6	4,75	4,80	85,7	86,24
4/8	3,74 4,10	3,90 4,30	71,6	72,16
1'/1''	----	----	135,0	135,57
2'/2''	6,83	6,90	106,4	106,94
3'/3''	----	----	147,9	148,43
4'/4''	-----	-----	147,0	147,56
5'/5''	6,83	6,95	119,3	119,77
6'/6''			108,1	108,62
-O-CH ₂ -O-	5,92	6,07	101,0	101,50

En la Figura 3 se muestra la estructura química de la D(+)-sesamina, con la asignación de los carbonos e hidrógenos de acuerdo con los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C .

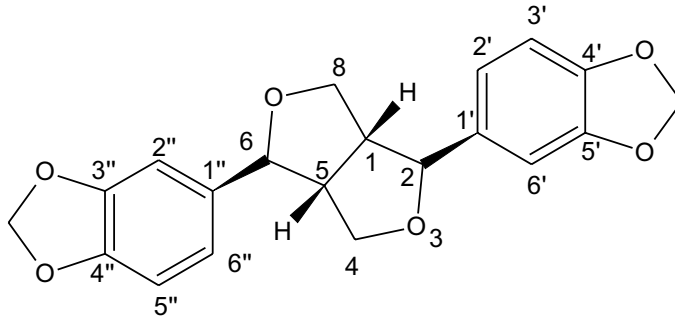


Figura 3. Estructura química de la D(+)-sesamina, asignada según los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C .

Teniendo en cuenta que los lodos de microfiltrado obtenidos en la fabricación del aceite virgen de ajonjolí son ricos en D(+)-sesamina, las industrias fabricantes de este tipo de aceite podrían evaluar la posibilidad de aislar y comercializar dicho producto como antioxidante, ya sea en la industria alimenticia y cosmética, o en el campo farmacológico, explorar su estudio para el tratamiento de enfermedades degenerativas en las que interviene la formación de radicales libres. Los datos de la literatura indican que las aplicaciones potenciales de la D(+)-sesamina son múltiples en diferentes niveles.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa Aceite Angelita S.Ltda., por proporcionarnos los lodos del microfiltrado obtenidos durante la fabricación del aceite de ajonjolí, y al recurso humano y físico del grupo de investigación "Principios Bioactivos en Plantas Medicinales" de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Beroza y M. Schecheter, Synthesis of DL sesamin y DL asarinin, *Journal of the American Chemical Society*, **78**, 1242 (1956).
2. A. Osol y G. Farras, "The dispensatory of the Unites States of America", Lippincott company, Philadelphia, edition 25, 1948, p. 132.

3. Merck & Co., Inc., The Merck Index, "An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals", 1996, Twelfth edition, editorial Staff, New jersey, p. 1456.
4. G.W. Ware, "Introducción a los insecticidas", Universidad de Minnessota, Departamento de Entomología. URL: <http://ipmworld.umn.edu/cancelado/spchapters/wareinsectsp>, agosto, 2005.
5. N. Hirose, T. Inoue, K. Nishihara, M. Sugano, K. Akimoto, S. Shimizu, y H. Yamada, Inhibition of cholesterol absorption and synthesis in rats by sesamin, *Journal of Lipid Research*, **32**, 629 (1991).
6. M. Nakim, The chemistry and physiological function of sesame, *Food Reviews International*, **11**, 281 (1995).
7. K. Akimoto y S. Shimizu, Trace components of sesame and alcohol metabolism mainly on the physiological activity of sesamin, *Jokyo*, **89**, 789 (1994).
8. P.S. Kizhiyedathu, J. Anathasankaran y A. Arumughan, Free radical scavengin behavior antioxidant compounds of sesame (*Sesamum indicum* L) in DPPH system, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **52**, 912 (2004).
9. W. Evans, "Farmacognosia Trease and Evans", Interamericana McGraw-Hill, 13 ed., 1993, p. 349.
10. Y. Miyake, S. Fukumoto, M. Okada, K. Sakada, Y. Nakamura y T. Osawa, Antioxidative catechol lignans converted from sesamin and sesaminol Triglycoside by Culturing with *Aspergillus*, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **53**, 22 (2005).
11. E. Avella, "Tablas de correlación de espectroscopía infrarroja", Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Bogotá, 1997.
12. R.M. Silverstein y T.C. Morrill, "Spectrometric identification of organic compounds", John Willey & Sons, London, 1981, fourth edition, pp. 103, 108-109.
13. C. Calderón, "Manual para la interpretación de espectros infrarrojos", Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 1985, pp. 27, 50-55.
14. R. Christov, V. Bankova, I. Tsvetkova, A. Kujumgiev y A. Delgado, Antibacterial furofuran lignans from Canary Islands propolis, *Fitoterapia*, **70**, 89 (1999).