

Importancia de los carburos de hidrógeno en biología *

Por el Químico Técnico RAFAEL ILLESCAS FRISBIE

La última adición hecha a las clasificaciones de los constituyentes químicos del organismo y de los alimentos son los carburos de hidrógeno, que en los últimos quince años han tomado carta de naturalización entre los grupos de sustancias indispensables, aun cuando alguno de ellos fuera descubierto hace más de un siglo, como el caroteno que fué aislado en 1830 por Wackenroder.

Como cuerpos binarios, formados por carbono e hidrógeno, se les coloca al principio de las clasificaciones químicas, entre las sustancias minerales y los glúcidos, pero cada día se encuentran nuevas maravillas, conforme la investigación bioquímica avanza, lenta pero seguramente, en este intrincado capítulo, que tanto tiempo se resistió a mostrar al curioso investigador todos los secretos que encerraba y que aún oculta, pues nos encontramos sólo al principio de su estudio. Esta falta era debida a que los hidrocarburos quedaban comprendidos en las partes desconocidas del antiguo y oscuro capítulo de los "lipoides"; pero una vez transformado éste en el de los "lípidos", con sus seis divisiones de cuerpos que tienen desde tres hasta cinco elementos, con la característica de la función "éster" en su molécula, quedaron automáticamente fuera de él, los hidrocarburos, en los que no puede existir la función "éster", debido a que sólo tienen dos elementos.

El estado que guardan hoy día nuestros conocimientos sobre estos cuerpos, pronto será insuficiente para explicar los aspectos estáticos y dinámicos de su actuación biológica, pues ya se les asignan funciones alimenticias y fisiopatológicas, como las que mencionamos en seguida: son alimentos energéticos directos para ciertos animales, cuya falta de glúcidos, en sus regímenes alimenticios, hace difícil el metabolismo común de los glicéridos; en otros casos son alimentos indirectos por su carácter de pre-vitaminas liposolubles. También se les asigna una importante función en la regulación del "pH" o sean los procesos de óxido-reducción biológicos. Son indispensables por su enorme potencia catalítica formando parte, más o menos transformados, del núcleo

* Trabajo de ingreso a la Academia, leído en la sesión del 27 de julio de 1938.

tetrapirrónico de la clorofila, en la síntesis de los glúcidos, piedra angular de la biología, que nos permite a los seres heterótrofos vivir a expensas de los autótrofos.

Antes de entrar de lleno al estudio de la fisiopatología de los hidrocarburos, nos permitiremos recordar su clasificación y propiedades, para ver después cómo están repartidos en los organismos vivos y revisar al final las características de los términos de este grupo bioquímico que encontramos en la Naturaleza.

Por la aparente sencillez de su formación: Carbono e Hidrógeno, se supondría que así fuera su estudio, pero pronto se da una cuenta de que es todo lo contrario, pues llegan a tener cuerpos en extremo complejos, tanto o más que ciertos constituyentes de la materia viva.

Como se recuerda, las propiedades de los cuerpos orgánicos dependen de dos factores principales que son: por una parte, la forma del esqueleto carbonado y por la otra, las funciones que en él se inserten, quedando en este caso en forma mínima, el segundo de los factores mencionados. La cadena o esqueleto puede ser abierto o cerrado, pudiendo también ser mixto, al contener ciclos unidos a cadenas abiertas; siendo el carbono un elemento casi siempre tetravalente, puede unirse consigo mismo por medio de ligaduras simples, dobles o triples, recibiendo en el primer caso el nombre de "saturado", el esqueleto formado, que contiene el máximo de átomos de hidrógeno, de los que se van perdiendo dos átomos por cada doble ligadura o por cada ciclo que se forme y cuatro por cada triple ligadura, así tenemos que los hidrocarburos saturados acíclicos tienen por fórmula general C_nH_{2n+2} y los saturados cíclicos C_nH_{2n} , que se llaman actualmente Alcanos y Ciclanos, en sustitución de los nombres antiguos de Hidrocarburos saturados acíclicos y cíclicos, respectivamente.

Por lo que respecta a las dobles ligaduras en los "Monoalquenos", antiguos carburos etilénicos, son importantes por ser un punto débil de la molécula, desde un punto de vista químico, por la facilidad con que fijan cuerpos por adición y por tener una isomería especial, sin actividad óptica, llamada "alo-isomería" o isomería maleico-fumárica; pero en los carburos polialquénicos las dobles ligaduras tienen una importancia capital, cuando dos de ellas están colocadas con una sencilla entre sí, recibiendo este

grupo la denominación de "sistema conjugado" o de Thiele, por ser este ilustre químico el descubridor de las curiosas y elegantes propiedades a que dan lugar las migraciones de los dobles enlaces, al adicionar alguna molécula el cuerpo que las posee. Esta propiedad es importantísima en los polialquenos que encontraremos más adelante y que tan interesantes son en biología.

Los alquenos, antiguamente llamados carburos acetilénicos y que poseen una triple ligadura, tienen importancia en la serie acíclica, pero no se les ha encontrado en la cíclica.

Por lo que respecta a los ciclopolienos, que tienen seis átomos de carbono en el ciclo y ligaduras dobles y sencillas alternadas, tienen una importancia especial por constituir la serie llamada bencénica.

La pobreza en hidrógeno de algunas series de hidrocarburos llega a ser tan grande que encontraremos términos que pertenecen a la fórmula general de C_nH_{2n-24} , pero todavía se conocen algunas más pobres mencionándose, por ejemplo C_nH_{2n-48} y otras.

Acerca del número de átomos de carbono que pueda tener una molécula de un hidrocarburo, diremos que se han estudiado algunos que tienen trescientos y aun más.

Con respecto a la isomería de posición al tratarse de alcanos, ésta crece rápidamente al aumentar los átomos de carbono de la cadena; así los tres primeros términos no tienen ningún isómero, el cuarto o sea el butano, ya tiene dos isómeros, el pentano tiene tres, el exano tiene seis, el eptano nueve, el octano dieciocho y así llegamos a los 802 del tridecano, a los 1,858 del tetradecano, llegando a la cifra astronómica 366,319 del eicosano. Ahora bien, estos números son mayores en los alquenos, en los que además de la posición, tenemos que considerar el lugar de la doble ligadura, con lo que prácticamente se multiplican casi al infinito.

Pasemos ahora a dar un resumen de los hidrocarburos de las distintas series que encontramos en el reino vegetal, que es donde habían sido más estudiados, para pasar después al reino animal que fué donde despertaron la curiosidad de los investigadores y lo que dió nacimiento a este capítulo.

Mencionando sólo unos cuantos casos, diremos que Prophete en 1926 aisló de la cera de rosas los alcanos en 16, 20, 21 y 22 áto-

mos de carbono. Ozaqui y Collison encontraron los términos en 29 y 31 átomos, en las hojas de col y de espinaca. De los polialquenos Sani en 1930 demostró la presencia del cuerpo $C_{21}H_{36}$ en la parte insaponificable del aceite de oliva y que lo llamó "oleateno".

Tienen una importancia capital en el reino vegetal los llamados terpenos, cuya fórmula bruta es $C_{10}H_{16}$ que se consideran como productos de condensación de un alcadieno en C_5 llamado vulgarmente "isopreno" o metil 2-butadieno que también recibe el nombre de hemiterpeno. Por condensación de tres moléculas de isopreno se obtienen los sesqui-terpenos en $C_{15}H_{24}$ y así va aumentando la condensación, obteniéndose un número de átomos de carbono que es múltiplo de 5, pudiendo llegar a condensaciones muy superiores, de las que el caucho es el tipo o representante principal. Por ciclizaciones de los terpenos se obtienen carburos mono o policíclicos, derivándose los primeros del cimeno o para-isopropil-tolueno y dando los segundos una serie de carburos bicíclicos, de los que sólo mencionaremos el canfano, en el que el isopropilo de los anteriores forma otro ciclo con el átomo de carbono en posición "para" y cuya cetona es el alcanfor ordinario.

La química de los terpenos es complicadísima y junto con sus productos de oxidación: alcoholes, aldehidos, cetonas, etc., forman el interesante capítulo de las esencias y perfumes, rama en que los expertos hacen mezclas, que se comparan a los acordes en acústica, juntan aceites esenciales y fijadores, para obtener los maravillosos resultados que todos conocemos, pero para el asunto que nos preocupa no tienen mayor importancia.

Entrando ya en el reino animal encontramos que se han aislado alcanos y alcapolienos, pudiendo mencionar entre los primeros, el "pristeno" o iso-octadecano $C_{18}H_{38}$ obtenido por Tsujimoto en 1917 a partir del aceite de hígado de tiburón; entre los segundos tenemos el $C_{32}H_{54}$ obtenido por Channon y Marrian de los lípidos del hígado de los mamíferos.

Tienen los hidrocarburos de origen biológico la propiedad de ser coloridos, variando del amarillo hasta el rojo. Esta propiedad era ya conocida desde hace mucho, lo que les valió el nombre de lipocromos o luteinas, siendo especialmente notable en ciertos tejidos grasos, como los cuerpos amarillos del ovario, en los que afec-

tuando la saponificación y separando los jabones formados, que eran totalmente incoloros, quedaba un residuo insaponificable, fuertemente colorido. Sus derivados oxidrilados también gozan de ella y como prueba tenemos que son necesarias 1,500 yemas de huevo para obtener un gramo de luteína, que es una mezcla de Zeaxantina y Xantofila en proporciones de 30 y 70 por ciento respectivamente y que son derivados di-oxidrilados del caroteno.

La zanahoria debe su bello color rojo anaranjado al hidrocarburo antes mencionado, el caroteno $C_{40}H_{56}$, que como antes dijimos fué aislado en 1830 por Wakenroder y estudiado cuidadosamente en 1886 por Arnaud y después por Karrer, quien le asignó la fórmula que hoy tiene, después de arduos trabajos para determinar ciclos y dobles ligaduras.

Existe en pequeñas cantidades, ya sea en vegetales o animales, pues por ejemplo se necesitan cinco toneladas de zanahorias frescas para obtener 125 gramos de caroteno crudo, el que después de purificado sólo da 20 gramos de caroteno puro. En el caso de los cuerpos amarillos del ovario de la vaca, se necesitan 10,000 ovarios para obtener al final medio gramo de caroteno puro.

Por la fórmula antes mencionada en C_{40} se infiere que proviene este hidrocarburo de la condensación de ocho moléculas de isopreno y a éste, a su vez, se asignan diversos orígenes biológicos, como son: el del metabolismo de los glúcidos a partir de la acetona y del aldehído acético, los que por condensación, reducción y deshidratación lo producen; del metabolismo de ciertos ácidos grasos, como el isovaleriánico que por descarboxilización y deshidrogenación también lo produce y finalmente ciertos amino-ácidos como la leucina por desaminación reductora y descarboxilización llega al mismo término.

Las escalas de síntesis intermediarias no son conocidas, pero de las finales podemos mencionar que se llega al "licopeno" carburo acíclico con 13 dobles ligaduras de las que 11 están formando una serie de sistemas conjugados y las dos restantes, que están en los extremos, tienen tres ligaduras sencillas intermedias, lo que facilita la ciclización de los extremos de la cadena, formando ciclos exatómicos. Al efectuarse la primera ciclización se obtiene el caroteno "gama" que tiene doce dobles ligaduras y al ciclizarse

el otro extremo se llega al "beta" caroteno, con once dobles ligaduras, todas conjugadas y que por pérdida de dos hidrógenos y de la estructura "beta-ionónica" de los ciclos se transforma en "alfa" caroteno, con doce dobles ligaduras, todas conjugadas, sin interés biológico, pues se ha demostrado que el isómero activo es el "beta", pero que ha servido para dar dos hidrógenos, es decir para hacer el medio reductor, al haber disminuído el valor numérico del "rH" y que probablemente es el artificio natural para transportar en forma inactiva el caroteno de un órgano a otro. Por todo lo anterior se ve claramente que siempre se encuentran juntos el licopeno y los tres isómeros del caroteno, de los que sólo es activo biológicamente hablando el beta, que es el que al dividir su molécula, con formación de alcoholes primarios en los carbonos acíclicos terminales, nos dará dos moléculas de vitamina A.

En los quistes dermoides, del 15 al 20% de la "grasa" en ellos contenida, está constituida por un hidrocarburo no saturado de fórmula $C_{30}H_{50}$ muy parecido, si no idéntico al llamado "escualeno", demostrado por Tsujimoto en el aceite de hígado de tiburón en una proporción de 90%, trabajos confirmados por Chapman, quien demostró que el insaponificable de los aceites de hígado de pescados, que alcanza la cifra de 70 a 80%, era este hidrocarburo, que él llamó "espinaceno". Como se ve por la fórmula mencionada en C_{30} , corresponde a este hidrocarburo una condensación de seis moléculas de isopreno, con sólo seis dobles ligaduras que no están en forma conjugada, lo que se presta a una policiclización que hace pensar que, en cuanto se aclare más la química de los esteroides, se llegue a la conclusión de que es el escualeno el que, por una policiclización, dé nacimiento a los derivados del metil-ciclopentil-fenantreno, que es el núcleo fundamental de los esteroides, con lo que quedará completamente homogénea la génesis de las vitaminas A y D que son liposolubles.

En el hombre se ha aislado el caroteno y parece que el escualeno, como dijimos al tratar de los quistes dermoides. También como cosa muy interesante, mencionaremos que Currie ha aislado un hidrocarburo alifático de fórmula $C_{63}H_{104}$, llamado adipocromo, que es el que da su color característico a la grasa humana y que se encuentra en gran abundancia en los tejidos cancerosos, tanto que su descubridor lo considera como el catalizador del ciclo

alterado de dichos tejidos y hay quien lo menciona como una vitamina cancerosa. Es interesante hacer notar que hay ciertos lugares del cuerpo, donde se acumulan naturalmente los hidrocarburos; nos referimos a la xantocromia cutánea, que en las diabetes, por regímenes abundantes en legumbres; éstos tienen un origen alimenticio y se localizan en la palma de las manos, pudiendo llegar a ser tan notable la hipercarotinemia que se llegue a confundir con ciertas ictericias no infecciosas.

Mencionaremos finalmente, que la eliminación de los hidrocarburos la hace el organismo oxidándolos para formar alcoholes o fenoles que esterifica, para solubilizarlos, con el ácido sulfúrico, dando los sulfo-conjugados y cuando no tiene suficiente azufre, hace la esterificación con ácido glicourónico, para hacer la eliminación por vía renal.

Por todo lo antes dicho, llegamos a las siguientes conclusiones acerca de su utilización biológica:

1o.—Como alimentos: Ya desde 1906, Rahn demostró que ciertos hongos pueden tener como única fuente de carbono, la parafina que es una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aun se menciona que el metano lo puede ser para el "bacillus methanicus".

2o.—Como medicamentos: Ya desde el siglo XVIII Riviere los usó como purgantes.

3o.—Como fuentes de energía: Ya sea directamente como pasa en los selacios, puesto que el calor de combustión del escualeno es de 10770 calorías o sean 1200 calorías más que los aceites formados por glicéridos; o bien indirectamente puesto que el licopeno puede dar dos moléculas de fitol, constituyente esencial de la clorofila, el beta caroteno da dos moléculas de Vitamina A y probablemente el escualeno, como ya dijimos, sea un término de transición en la síntesis de los estéridos.

4o.—Es necesario estudiar ciertos alimentos mexicanos, como la flor de calabaza, quelites, etc. para determinar su contenido en pigmentos carotinoides y su riqueza vitamínica, para lo que el que habla pide la ayuda a esta H. Academia para que con sus luces se lleve a cabo un trabajo de colaboración entre médicos y químicos, que sea útil a nuestra Patria.

●