Homenaje: 2019, año de la tabla periódica

Nitrógeno: ¿Elemento esencial? Importancia en la Química de los Productos Naturales.

David Cruz Cruz, Eduardo Peña Cabrera, Miguel A. Vázquez, Clarisa Villegas Gómez*

División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta S/N. Guanajuato, Gto. 36050. México

e-mail: clarisa.villegas@ugto.mx

Resumen

La Química está de fiesta, la UNESCO ha dedicado al 2019 como el año de la tabla periódica de los elementos químicos, por este motivo, el presente artículo muestra la importancia del nitrógeno, un elemento vital para el hombre y la naturaleza, tanto que representa el 78% del aire atmosférico. Se muestran las características, ventajas y la importancia como nutriente esencial de las plantas, así como su papel en el metabolismo secundario, crucial en la síntesis de productos naturales con función terapéutica.

Abstract

Chemistry is celebrating, UNESCO has dedicated to 2019 as the year of the periodic table of chemical elements, due to this reason, this article shows the importance of nitrogen as a vital element for human and nature, as much as it represents 78% of the atmospheric air. The characteristics, advantages and importance as an essential nutrient of the plants are shown, as well as their role in the secondary metabolism, crucial in the synthesis of natural products with therapeutic function.

Palabras clave: Nitrógeno, nutrientes esenciales, metabolitos secundarios nitrogenados, alcaloides.

Introducción

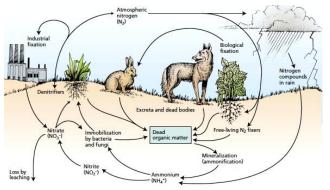
El nitrógeno es un elemento químico con número atómico 7 y masa atómica de 14.006 u. Su símbolo es N, pertenece al grupo de los no metales y forma un gas diatómico (N_2) con características incoloras, inodoras e insípidas que constituye las cuatro quintas partes del aire atmosférico.

Históricamente, en el año de 1790, Jean Chaptal propuso el nombre de nitrógeno (del latín *nitrum* y del griego *νιτρον* "nitro", nombre que se ha usado de manera coloquial para referirse a diversos compuestos de sodio y de potasio que contienen nitrógeno, y "geno" de la raíz griega *γενο* que significa "generar", es decir, que "generan salitre"). Este elemento fue descubierto formalmente por el químico, médico y botánico Daniel Rutherford en 1772 al dar a conocer

algunas de sus propiedades llamándolo "aire flogisticado" (basado en la teoría ya obsoleta del flogisto, relacionándolo al proceso químico de la combustión, donde básicamente existe la pérdida de la sustancia). El químico francés Antoine Lavoisier lo denominó aire mefítico y después ázoe que significa "sin vida", debido a eso, hasta la fecha, en Francia aún lo conocen como "azote". Este se clasificó entre los gases permanentes, pues Michael Faraday no consiguió verlo en forma líquida a 60 atm y -110 °C, fueron Raoul Pictet y Louis Cailletet quienes en 1877 lograron licuarlo.

Dentro de su estado natural, el nitrógeno es el componente principal de la atmósfera terrestre con un 78.1% de su volumen, esta concentración es el resultado del balance entre la fijación del nitrógeno atmosférico por acción bacteriana, fúngica, eléctrica (lluvia-relámpagos), química

(industrial) y su liberación a través de la descomposición de materias orgánicas o por combustión (ciclo del nitrógeno, Figura 1). El nitrógeno forma parte de la composición elemental del cuerpo humano hasta en un 3%, está presente en restos de animales, por ejemplo; el guano (en forma de urea o ácido úrico) o en tejido muerto. Químicamente, existen dos isótopos estables del nitrógeno, ¹⁴N (se produce en el ciclo carbono-nitrógeno de las estrellas) y ¹⁵N, es de importancia mencionar que el ¹⁴N es el más estable con una abundancia del 99.64%, de otros isótopos existentes el ¹³N tiene un periodo de vida media de 9.97 minutos, mientras que el ¹⁶N es de 7.13 segundos.



Fuente: Tomada de Taiz&Zeiger, Plant Physiology, 2002.

Figura 1. Ciclo del Nitrógeno

El nitrógeno posee grandes ventajas con respecto a sus aplicaciones, la principal utilidad es la elaboración de amoniaco a nivel industrial mediante el método de "Haber", este compuesto se emplea en la producción de fertilizantes, ácido nítrico, urea, hidracina, aminas y explosivos. Las sales de ácido nítrico involucran la síntesis de importantes compuestos como el nitrato de potasio (salitre empleado en la fabricación de pólvora) y el nitrato de amonio (sustancia principal de los fertilizantes). El amoniaco también se utiliza para elaborar el óxido nitroso, gas incoloro conocido popularmente como gas de la risa, este mezclado con oxígeno, se utiliza como anestésico en cirugías. Los compuestos orgánicos como nitroglicerina y trinitrotolueno suelen ser explosivos, la hidracina y sus derivados se utilizan

como combustible en cohetes. Por otro lado, desde el punto de vista metabólico, el óxido nítrico es un mensajero vital del cuerpo, útil en la relajación de los músculos, está involucrado en el sistema nervioso central, periférico, cardiovascular e inmunitario, donde la enzima que produce esta sustancia, la óxido-nítrico-sintasa es abundante en el cerebro. Estas y muchas aplicaciones más, se muestran en la tabla 1, dejando en evidencia la gran importancia de este elemento en la vida cotidiana.

Tabla 1. Aplicaciones usuales del nitrógeno

Usos del nitrógeno					
Para conservar alimentos envasados deteniendo la oxidación.					
Las bombillas pueden contener nitrógeno como alternativa					
económica del argón.					

El gas nitrógeno se utiliza en la parte superior de los explosivos líquidos para evitar la detonación.

Elaboración de piezas eléctricas como transistores, diodos y circuitos integrados.

Cuando se seca y se presuriza, se usa como un gas dieléctrico para equipos de alta tensión.

Fabricación de acero inoxidable.

Reduce el riesgo de incendio en los sistemas militares por el combustible de la aeronave.

El gas nitrógeno se utiliza para rellenar los neumáticos de los aviones y los automóviles, sin embrago, los vehículos comerciales utilizan aire normal.

Dentro de la industria cervecera, se puede utilizar como una alternativa al dióxido de carbono en la presurización de la cerveza, el nitrógeno hace burbujas más pequeñas, logrando que la cerveza sea mas suave.

Útil como gas criogénico, para obtener temperaturas aproximadamente de 78°K (-195.1°C) de forma sencilla y económica. Debido a eso se puede utilizar como refrigerante, para la criopreservación de muestras biológicas, enfriar detectores, etc.

Como se ha mencionado previamente, las moléculas de nitrógeno en estado natural se encuentran principalmente en el aire, pero en el agua y suelo, el nitrógeno se encuentra en forma de nitritos (NO₂) y nitratos (NO₃), esto como consecuencia de las reacciones que se llevan a cabo en el ciclo del nitrógeno. (Figura 1). Desafortunadamente, el hombre ha modificado radicalmente las proporciones naturales de estos compuestos debido a la aplicación de estiércol (abono) con altas concentraciones de nitratos, lo cual ha ocasionado una considerable modificación de la proporción de nitritos y/o nitratos en fuentes

de consumo humano, la liberación de estos compuestos al suelo y agua en sitios de desechos puede contaminar las principales fuentes de agua potable y aumentar la acumulación en las plantas que forman parte de la dieta de seres humanos. Se considera de importancia mencionar cuales pueden ser los efectos de estos compuestos sobre la salud humana. En la tabla 2 se muestran los letales que pueden causar compuestos. Los fertilizantes nitrogenados son una fuente de contaminación en el suelo y agua debido a que contienen iones de cianuro que forman sales las cuales son extremadamente toxicas y mortales.

Tabla 2. Principales efectos tóxicos de nitritos y nitratos

Compuesto	Efecto				
NO ₂	Principal causa de la metahemoglobinemia (un cambio en la hemoglobina que reduce la capacidad de trasportar oxígeno a los tejidos)				
NO ₃	Ocasiona baja absorción de la vitamina A.				
NO ₃	Genera una disminución del funcionamiento óptimo de la glándula tiroidea.				
NO ₂ y NO ₃	Algunas bacterias y hongos pueden converti O ₂ y NO ₃ Algunas bacterias y hongos pueden converti nitrato a nitrito, lo que favorece la producción d nitrosaminas carcinogénicas.				

Importancia biológica del nitrógeno.

Podemos seguir describiendo mas y más detalles sobre las características, propiedades y aplicaciones de este increíble elemento, realmente su importancia no tiene límites, por ejemplo, su participación dentro de la química orgánica como funcional (aminas. amidas. nitrilos. compuestos heterocíclios, entre otros) y efectividad muchas reacciones en transformaciones orgánicas, lamentablemente el espacio no nos lo permite, sin embargo, un punto crucial a abordar en el presente artículo es su contribución en la naturaleza, demostrar lo valioso que es este elemento en la función, crecimiento y desarrollo de las plantas y por ende en la química

de productos naturales, pues sin este preciado recurso simplemente no existirían diversos metabolitos secundarios tales como, los alcaloides, compuestos con una importante utilidad terapéutica para el ser humano.

Papel del nitrógeno en el crecimiento vegetal.

Solo algunos elementos, muy específicos, han sido clasificados como esenciales para el crecimiento de las plantas. Un elemento esencial se define como el que en su ausencia evita que una planta complete su ciclo de vida o bien que tenga un rol fisiológico específico. Si la planta posee todos estos elementos y con la ayuda de la energía solar, podrá sintetizar todos compuestos que ella necesita para tener un desarrollo y crecimiento normal. Estos elementos clasifican en macronutrientes micronutrientes, dependiendo de la concentración en la que se encuentran en el tejido vegetal (Tabla 3) o bien, de acuerdo con su función biológica y fisiológica, las cuales se muestran en la tabla 4.

Tabla 3. Niveles adecuados de los elementos esenciales que la plantas requieren

Elemento	*	Elemento	*			
Fuente: H ₂ O o CO ₂						
Н	6					
С	45					
0	45					
Fuente: Suelo						
Macronutrientes		Micronutrientes				
N	1.5	Cl	100			
K	1.0	Fe	100			
Ca	0.5	В	20			
Mg	0.2	Mn	50			
P	0.2	Na	10			
S	0.1	Zn	20			
Si	0.1	Cu	6			
		Ni	0.1			
		Mo	0.1			

^{*}Concentración en materia seca (% o ppm)



Ya se ha hablado lo suficiente sobre la importancia de estos nutrientes en el adecuado desarrollo y crecimiento de la planta, la pregunta es ¿que sucede cuando existe una fuerte deficiencia o carencia de estos? El aporte inadecuado de un elemento esencial provoca un desorden nutricional que se manifiesta en síntomas característicos acorde a cada elemento, los síntomas principales son la manifestación de fuertes desórdenes metabólicos en la planta. Cabe señalar que el tema central del presente artículo es la función que tiene el nitrógeno en el desarrollo y crecimiento de una especie vegetal, debido a eso nos enfocaremos en las consecuencias provoca la carencia de nitrógeno.

Tabla 4. Clasificación de los nutrientes minerales de acuerdo

con su funcio	n bioquímica.			
Nutriente	Función			
Grupo 1	Forman parte de compuestos orgánicos			
N, S	El Nitrógeno es constituyente de aminoácidos,			
	amidas, aminas, ácidos nucléicos, proteínas etc.			
Grupo II	Almacenamiento de energía			
P, Si, B	Componentes de azúcares, coenzimas,			
	fosfolípidos, reacciones con ATP etc.			
	El silicio se deposita en las paredes celulares y			
	ayuda a la rigidez y elasticidad.			
Grupo III	Permanecen en forma iónica			
K, Ca,	El Magnesio es el constituyente principal de la			
Mg, Cl,	clorofila			
Mn	Son necesarios en reacciones fotosintéticas que			
	implican oxigeno.			
Grupo IV	Implicados en reacciones redox			
Fe, Zn,	Componente de citocromos y proteínas sin			
Cu, Ni,	grupo hemo implicadas en la fotosíntesis,			
Mo	fijación del N ₂ y la respiración.			
	Componente de hidrogenasas y ureasas, ayuda			
	a la fijación del N ₂			

Recordemos que el nitrógeno y el azufre pertenecen al grupo I (Tabla 4) y su función principal es la efectiva formación de compuestos orgánicos, los cuales pueden ser claves en la síntesis de moléculas esenciales que participan en el metabolismo primario. El nitrógeno es el elemento que las plantas necesitan mayor cantidad con respecto a otros, es el constituyente principal diversos componentes celulares. aminoácidos y ácidos nucleicos. Por lo tanto, una insuficiencia de nitrógeno inhibe de manera drástica e inmediata el crecimiento vegetal, si dicha carencia persiste, las hojas de las plantas sufrirán *clorosis* (amarilleo de las hojas: condición en la que el follaje produce insuficiente clorofila, debido eso, las hojas no tienen una coloración verde, sino verde claro a amarilla) especialmente en las hojas mas viejas cerca de la base de la planta (Figura 2).



Fuente: Epstein&Bloom, 2004, tomada de Taiz&Zeiger, Plant Physiology 2002.

Figura 2. Síntomas de deficiencia de nitrógeno en hojas de tomate.

Cuando la deficiencia de nitrógeno es más severa, las hojas se llegan a poner completamente amarillas y se acaban cayendo de la planta, en las hojas mas jóvenes no se suelen observar los síntomas de la clorosis porque el nitrógeno se llega a movilizar desde las hojas mas viejas, debido a eso, cuando una planta sufre de esta deficiencia puede tener un color verde brillante en las hojas superiores y amarillento en las hojas inferiores. Si la carencia de nitrógeno evoluciona plantas pueden lentamente. las problemas de crecimiento, es decir, se presentan tallos muy delgados y leñosos, esto se debe a la producción de un exceso de carbohidratos que no se utilizan en la síntesis de aminoácidos o de otros compuestos derivados de nitrógeno. azucares que no se emplearon en el metabolismo del nitrógeno se dirigen a la síntesis de antocianidinas, compuestos fenólicos que tienen características de un pigmento de coloración morada, provocando entonces que las hojas, tallos y peciolos adquieran esta coloración, el caso es muy frecuente en especies como tomate o en variedades del maíz. La forma en como se asimilan estos nutrientes, están estrechamente relacionados con una serie de complejas reacciones bioquímicas presentes en el ciclo del nitrógeno (Figura 1). Una vez que la planta a absorbido los nutrientes esenciales necesarios para su desarrollo, se vuelve crucial entender como es



que el nitrógeno interviene en el metabolismo primario y secundario de las plantas para poder realizar la síntesis de metabolitos secundarios, los cuales puedan ser de importancia terapéutica al hombre.

Nitrógeno, su papel en la síntesis metabolitos secundarios y la defensa de plantas.

En los hábitats de todas las especies vegetales, es usual que se encuentren rodeadas de un gran número de enemigos naturales (bacterias, hongos, insectos u otros herbívoros) debido a eso, las plantas han tenido que desarrollar diversos mecanismos de defensa, tales como; físicos (espinas, tricomas, follaje fibroso y cutícula gruesa con paredes celulares lignificadas), fenológicos (etapas del ciclo de vida de la planta, los cuales se van desfasando en las temporadas en que aparecen los herbívoros), asociación (relaciones mutualistas con diversos organismos que ayuden a la planta tales como; hormigas, polinizadores etc.) y químicos (de gran importancia para las plantas pues se enfoca principalmente en la síntesis de metabolitos secundarios que sean tóxicos o repelentes para sus enemigos). Entre todos estos ejemplos, se debe añadir que ciertas plantas son capaces de almacenar nitrógeno de forma que no sean aprovechables por los herbívoros.

Los metabolitos secundarios (productos secundarios o productos naturales) aparentemente no tienen una función directa en el crecimiento y desarrollo de las plantas. así como participación directa en los procesos de la fotosíntesis, respiración 0 formación carbohidratos, provienen del metabolismo primario (síntesis de aminoácidos, nucleótidos, azúcares, lípidos) y las plantas principalmente lo sintetizan como defensa. Se les ha llegado a catalogar como compuestos de desecho de las plantas, pero curiosamente son los compuestos que poseen una actividad terapéutica en el ser humano. Los metabolitos secundarios de acuerdo con estructura están clasificados

compuestos fenólicos, flavonoides, terpenos (mono-, sesqui-, di-, triterpenos), esteroides y compuestos que contienen nitrógeno tales como; glicósidos cianogénicos, glucosinolatos, aminoácidos no protéicos y alcaloides, estos últimos de importancia fundamental en el presente artículo.

Existen una gran variedad de metabolitos secundarios que contienen nitrógeno, en esta clase están incluidas las defensas contra herbívoros conocidas como alcaloides y glicósidos cianogénicos, los cuales son de gran interés debido a su toxicidad para el hombre y a sus propiedades medicinales. Los alcaloides comprenden una amplia gama de compuestos, con mas de 15,000 metabolitos secundarios y su ocurrencia es del aproximadamente 20% en plantas vasculares. Estos compuestos tienen la cualidad de que son realmente difíciles de definir, esto debido a que desde un punto de vista químico, ecológico o bioquímico no son un grupo homogéneo de compuestos, pues no poseen una ruta biosintética definida, en lo único que puede existir una definición es que son moléculas orgánicas que poseen un átomo de nitrógeno que forma parte de un anillo heterocíclico, que son compuestos alcalinos y que se sintetizan a partir de aminoácidos, comúnmente de lisina, tirosina y triptófano. En la tabla 5 se muestran los esqueletos base de los principales tipos de alcaloides.

Tabla 5. Esqueletos base de los principales tipos de alcaloides.

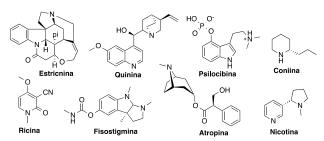
Clase	Esqueleto base	Precursor	Ejemplo
Pirrolidina	$\langle N \rangle$	Ornitina	Nicotina
Tropano	Z	Ornitina	Atropina
Piperidina	____	Lisina	Coniina
Pirrolizidina		Ornitina	Retrorsina
Quinolizidina	$\bigcirc \stackrel{Z}{\bigcirc}$	Lisina	Lupinina
Isoquinolina	₩ z	Tirosina	Codeína
Indol		Triptofano	Psilocibina

Entre otro grupo de compuestos, la quinolina, acridina y alcaloides benzodiacepínicos se encuentran en la naturaleza hidroxilados.

metilados, prenilados y algunas veces fusionados a un anillo de furano, son sintetizados en la mayoría de las plantas superiores (Rutaceae y Compositae) y microorganismos (Pseudomonas y Penicillium). Algunos alcaloides de indol y la quinolina se derivan del triptofano, como la fisostigmina (Physostigma venenosum), utilizada como colinérgico, de este mismo tipo de compuestos encontramos a la estricnina aislada de la nuez vómica, así como la quinina aislada de la corteza de la quina, la cual se utiliza como antipalúdica. De la especie Catharanthus roseus (Apocynaceae) se han aislado cerca de 60 alcaloides de los cuales aproximadamente 20 son derivados del tipo indol como la vincristina que se reconoce por su actividad antineoplásica.

Los alcaloides del tipo de la nicotina y la anabasina se forman a partir del ácido nicotínico en diversas especies de plantas, la ricina (Ricinus communis) actúa como repelente y es venenoso para los animales, la nicotina (Nicotiana sp.) es un compuesto activo que se emplea como insecticida y repelente contra herbívoros. Los alcaloides derivados del tropano son constituyentes de plantas de la familia de las Solanaceae (principalmente géneros como de Datura. Hyoscyamus y Atropa), y de Erythroxylaceae (género *Erythroxylon*), muchos de ellos utilizados como drogas, por ejemplo, la hiosciamina, atropina, escopolamina y cocaína. Alcaloides de la pirrolizidina son sintetizados en diversas familias de plantas superiores, principalmente de familias como Compositae, Boraginaseae y Leguminosae, son tóxicas para animales y funcionan como repelentes, algunos insectos son capaces de almacenarlos y usarlos a su vez como repelentes de sus depredadores, ejemplos conocidos son lindelofina, heliosupina y senecionina. Dentro de los alcaloides de la piperidina encontramos a la anaferina, peletierina y coniina, este último es el principal componente de la cicuta, fruto al cual se le atribuye la muerte de Sócrates. Las purinas metiladas como la cafeína, teobromina y teofilina son sintetizadas por diversas plantas superiores,

sus propiedades estimulantes son conocidas y utilizadas por el hombre.



Esquema 1. Ejemplos de alcaloides de importancia biológica.

Conclusiones

Las plantas son un elemento vital para la supervivencia del ser humano, del mismo modo, las plantas necesitan del nitrógeno como elemento esencial para poder crecer, desarrollarse y llevar a cabo sus funciones en la síntesis de productos naturales, específicamente de alcaloides, compuestos de importancia biológica debido a sus usos tóxicos y terapéuticos.

Referencias

Chang, R.; College, W. (**2002**). *Química*. 7^a Edición. Editorial McGraw-Hill. México D. F.

Taiz, L.; Zeiger, E. (2002). *Plant Physiology*. 3rd Edition. Sinauer Assciates, Inc., Publishers. Massachusetts.

Anaya-Lang, A. L. (**2003**). *Ecología Química*. 1ª Edición. Editorial Plaza y Valdéz. México D. F.

Laeter, J. R.; Böhlke, J. K.; Bievre, P.; Peiser, H.; Rosman, K. J.; Taylor, P. (2003). *Pure Appl. Chem.* 75, 6, 683-800.