

COMUNICACION QUIMICA

Juana Robles Caycho*

¿Es concebible que exista una comunicación en base al intercambio de sustancias químicas que sean olfateadas y saboreadas? La idea de tal sistema de comunicación puede resultar extraña porque nuestra perspectiva está reducida por nuestro propio auditorio y convenios visuales. Sin embargo, es cada vez más claro que los sistemas químicos proveen los recursos dominantes para la comunicación en muchas especies animales, quizá en la mayoría.

Cuando un mensaje químico es intercambiado entre miembros de la misma especie o de diferentes especies, las sustancias que entregan estos mensajes son llamados *semioquímicos*, nombre derivado de la palabra griega *semeon* que significa *marca o señal*. Los semioquímicos se dividen, según sus funciones, en tres subclases mayores: *feromonas*, *alomonas* y *kairomonas*.

El término *feromona* es una combinación de la raíz griega *pherein* (transportar) y *hormona* (excitar). Las feromonas son sustancias químicas desprendidas por un miembro de una especie que causa una respuesta de comportamiento específica o cambios fisiológicos en otros miembros de la misma especie. A diferencia de las verdaderas hormonas, que son segregadas internamente para regular la fisiología del propio organismo o medio ambiente interno, las feromonas son segregadas externamente y ayudan a regular el medio ambiente externo del organismo por influencia de otros animales. [1]

* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto de Ciencias. Sección Química.

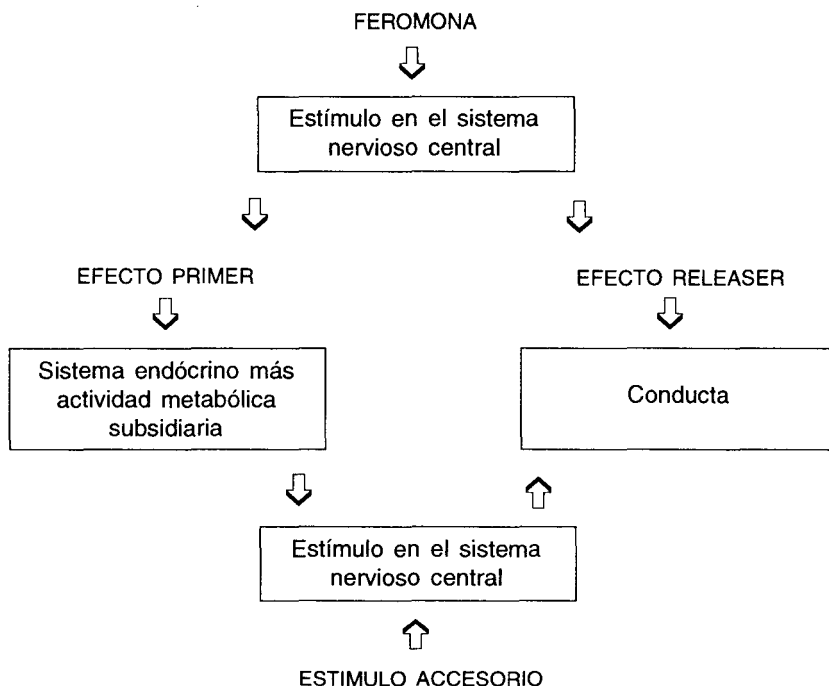


Fig. 1: Influencia de las feromonas sobre la conducta [2]

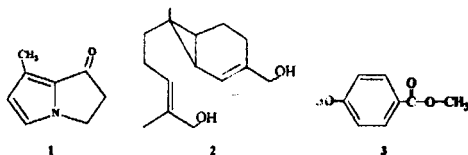
Las feromonas se subdividen en dos categorías mayores:

- * Feromonas Releaser: si producen un mayor o menor cambio inmediato y reversible en la conducta del receptor; incluye a las feromonas sexuales, las feromonas alarmantes y las feromonas rastro o de marcación territorial.
- * Feromonas Primer: si la función principal es desencadenar una serie de efectos fisiológicos en el receptor; incluye a las feromonas que determinan la casta social de los insectos y las feromonas que causan que algunas mujeres sincronicen su ciclo menstrual.

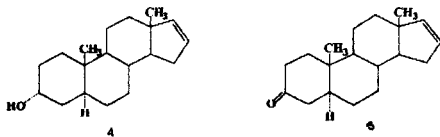
Los efectos de ambos tipos de feromonas se esquematizan en la figura 1.

Las feromonas sexuales de muchas especies de insectos han sido aisladas e identificadas. Ciertas mariposas macho tienen feromonas que usan para

inducir a las hembras al apareamiento, estas feromonas son usualmente referidas como feromonas afrodisíacas, más que como feromonas sexuales. Los machos de muchas especies de mariposas poseen un penacho de pelo muy fino y fragancioso al extremo del abdomen, a la vista del vuelo de una hembra de la misma especie el macho se ubica sobre la cabeza de la hembra y abre sus finos pelos para desprender el afrodisíaco, entonces la hembra se posa y rápidamente se aparea con el macho; la feromona responsable ha sido identificada como pirrolizidinona (1), los machos de estas mariposas biosintetizan este compuesto a partir de los alcaloides precursores que ellos ingieren de numerosas plantas de diferentes especies.



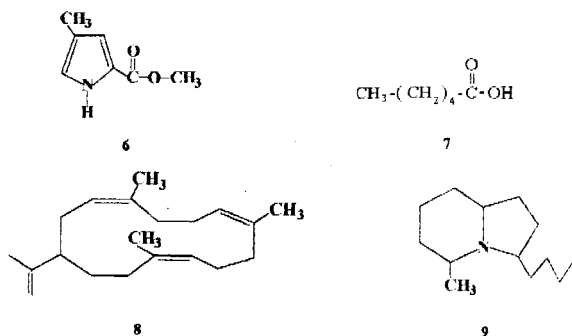
Las feromonas sexuales de los insectos han sido las más estudiadas, habiéndose caracterizado las feromonas sexuales de muchos otros miembros del reino animal y vegetal. La primera feromona sexual de una planta en ser identificada fue el sirenin (2), que es producido por los gametos femeninos del hongo acuático *Allomyces sp* que es activo a concentraciones 10^{-10} M [3]. También han sido aisladas y caracterizadas las feromonas sexuales de numerosos mamíferos, el metil-p-hidroxibenzoato (3) es segregado en las vaginas de las perras en celo y esta sustancia causa atracción y excitación sexual en los caninos machos [4]. La saliva del jabalí contiene 5-16-androston-3-ol (4) y 5-16-androston-3-ona (5), sustancias que causan que la hembra receptora inhiba sus movimientos y tome una postura que facilite la copulación. Estas sustancias son usadas comercialmente para ayudar en la inseminación artificial de cerdos.



La identificación y la síntesis de la feromona sexual femenina de la cucaracha abre la posibilidad del control biológico de dicho insecto, especialmente en aquellos lugares donde el empleo de insecticidas debe ser restringido; se puede emplear la feromona sexual para atraer a los machos hacia las trampas que contienen hongos o microorganismos dañinos para las cucarachas, los cuales serían transmitidos a otros miembros de la colonia mediante el apareamiento; se trata de una especie de aproximación venérea al control de dicho insecto. Se ha determinado que las cucarachas son extremadamente sensitivas a las feromonas, unas pocas moléculas pueden hacerlas salir. La estructura de las feromonas puede ser drásticamente diferente entre las especies, ya que todo depende de la ruta biosintética que utilice el insecto para preparar la sustancia [5].

Una etapa clave en el análisis y caracterización de las feromonas implica el uso de un "electroantenograma": las antenas de los insectos están afinadas para responder a ciertos compuestos químicos, dependiendo de las especies. Por ejemplo, una antena es removida de un espécimen macho y colgada entre dos electrodos, generando una fuerte señal observable en un osciloscopio cuando se sopla la feromona sexual apropiada [5].

Los insectos sociales (hormigas, avispas, abejas y termitas) hacen uso extensivo de las feromonas rastro para indicar la ubicación de una fuente de alimentos, y de feromonas alarmantes para alertar a otros miembros de la colonia sobre un ataque u otro disturbio. Las feromonas rastro son, usualmente, mezclas complejas de sustancias de las que los químicos comúnmente han identificado sólo los componentes principales. Algunos ejemplos de feromonas huella son: el éster pirrólico (6) de la hormiga *Atta texana*, el ácido caproico (7) de la termita *Zootermopsis nevadensis*, la cembrena-A (8) de un gran número de termitas australianas del género *Nasutiterms*, [6] y el alcaloide bicíclico (9) usado por la hormiga *Monomorium pharaonis*.



Se ha experimentado extrayendo la feromona de la glándula de Dufour de hormigas recién muertas y se la usó para trazar rastros artificiales; grupos de obreras salían del hormiguero y seguían las rutas arbitrarias, incluyendo círculos que las regresaban al hormiguero, durante considerables períodos de tiempo. Cuando la feromona es aplicada en grandes dosis a colonias enteras, una buena porción de la colonia, incluyendo a la reina, puede ser sacada en un proceso simulado de emigración.

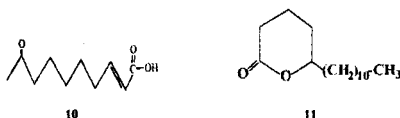
La sustancia rastro es algo volátil, un rastro natural dejado por una obrera se difunde en dos minutos, en consecuencia, de las obreras que se encuentran en los alrededores sólo pueden captarla las que se hallan a la distancia que pueden recorrer en dicho tiempo, lo que es alrededor de 40 cm. A pesar de estas limitaciones de distancia tienen por lo menos dos ventajas compensatorias: la más obvia es que las rutas antiguas no causan confusión; además, la intensidad del rastro dejado por muchas obreras brinda una referencia sensitiva de la cantidad de alimento en determinado lugar y la velocidad con que se vacía [2].

Las feromonas alarma son usualmente compuestos con un peso molecular medianamente bajo y un alto grado de volatilidad, de modo que el mensaje químico no persiste después de que ha pasado el disturbio. Las sustancias alarma pueden ser un sólo compuesto o una mezcla de compuestos, y pueden tener su origen en una sola glándula o pueden ser producidos en diferentes glándulas.

Para el olfato humano las sustancias alarma son suaves o placenteras, pero para una hormiga representan una señal urgente de que algo puede afectar a la colonia. No todas las clases de hormigas dejan rastros químicos, sin embargo, en aquéllas que lo hacen, su acción es altamente específica para la especie. En experimentos realizados con caminos artificiales en base a las feromonas de una especie y usados para dirigir la salida de las colonias de otras especies, los resultados fueron negativos en todos los casos, e incluso entre especies relacionadas. Como resultado se tiene que no hay ninguna confusión cuando los rastros de dos o más especies se cruzan.

Un ejemplo clásico de una feromona primer es la *sustancia reina*, producida por las glándulas mandibulares de la abeja reina *Apis mellifera*. Una sola abeja reina fértil es responsable de poner los huevos necesarios para producir todas las obreras y zánganos en la colmena. Si la reina muere o es extraída de la colmena, las obreras detectan la pérdida de la reina por la

ausencia de la *sustancia reina* en la colmena; dada esta señal química las obreras alimentan las pequeñas y gelatinosas larvas reales y producen una nueva reina. La estructura de la sustancia reina corresponde al ácido trans-9-oxo-2-decanoico (**10**). La sustancia reina incluso inhibe el desarrollo de los ovarios de las obreras manteniéndolas infértiles, y es la feromona que sirve de atractor sexual de la abeja reina en sus vuelos nupciales. Una feromona primer similar se ha reportado para el avispon reina oriental, *Vespa orientalis*; en este caso, una lactona (**11**) producida en la cabeza de la reina estimula a las obreras a construir celdas reales al final de la estación, así se producen nuevas reinas durante el invierno e inician nuevas colonias en la primavera [7]. Las feromonas son, probablemente, parte de una serie compleja de mecanismos de control que regulan la densidad poblacional de los animales.



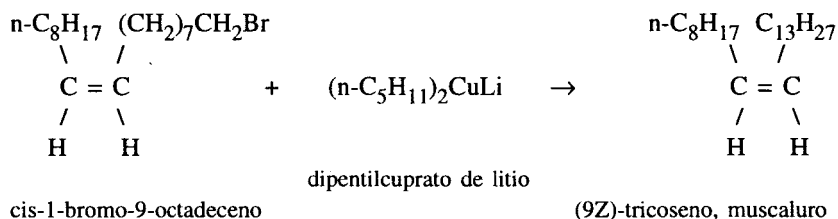
El conocimiento de las feromonas ha avanzado hasta el punto donde se puede hacer algunas generalizaciones sobre su química: las feromonas sexuales han de ser compuestos que tengan entre 10 y 17 átomos de carbono y que tengan pesos moleculares entre 180 y 300; sólo los compuestos con aproximadamente estas medidas pueden cubrir los requerimientos de una feromona sexual: especificidad limitada (tal que los miembros de una misma especie respondan a ellos) y alta potencia. Los compuestos que tienen menos de 5 átomos de carbono y que tienen un peso molecular menor de 100 no pueden ser montados en suficientes maneras diferentes para brindar una molécula distintiva para todos los insectos que deseen advertir su presencia.

También parece ser una regla, por lo menos en los insectos, que el potencial de atracción se incrementa con el peso molecular; sin embargo, la molécula no puede ser muy larga ni complicada, porque sería muy difícil de ser sintetizada por el insecto. Una limitación igualmente importante es el factor de volatilidad, el cual disminuye con el incremento del peso molecular. Se puede decir también que el peso molecular de las feromonas alarma tiende a ser menor que el de las feromonas sexuales (menos de 15 átomos de carbono).

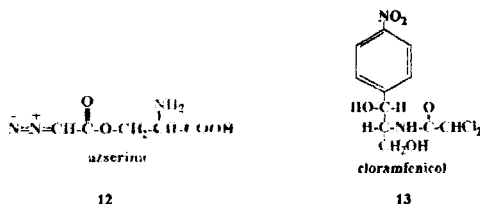
En los humanos, las feromonas primer son difíciles de detectar, puesto que pueden afectar el sistema endócrino sin producir una respuesta de conducta

evidente y específica. Todo lo que se puede decir es que se han observado sorprendentes diferencias sexuales en la habilidad de los humanos para oler ciertas sustancias: el biólogo francés J. Le Magnen ha reportado que el olor del exaltolide, la lactona sintética del ácido 14-hidroxitetradecanoico, es percibido claramente sólo por mujeres sexualmente maduras, y es percibido muy agudamente al tiempo de la ovulación; los hombres y las niñas pequeñas fueron relativamente insensitivos, pero un hombre se vuelve más sensitivo luego de una inyección de estrógeno (hormona femenina).

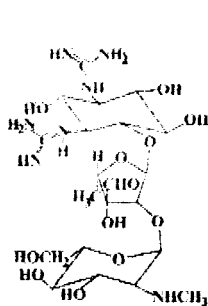
La posibilidad de producir feromonas sintéticas, especialmente las sexuales, constituye un método de atracción y control de plagas de insectos con consecuencias muy importantes con miras a la producción agrícola mundial. Por ejemplo, a nivel comercial se realiza una reacción de acoplamiento de un organocuprato para la síntesis del muscaluro, (9Z)-tricoseno, feromona sexual de la mosca doméstica, que en cantidades diminutas incrementa en grado notable la atracción de los cebos para mosca tratados con insecticida, lo cual constituye un medio de control de insectos específico de cada especie. Industrialmente se usa el acoplamiento del cis-1-bromo-9-octadeceno con dipentilcuprato de litio:



El término *alomona* proviene del griego *allos* + hormona, que significa excitar a otros; es definido como un mensajero químico interespecífico que brinda ventajas adaptivas a la especie productora, y es frecuentemente, pero no siempre, usada con propósitos defensivos. Se ha descrito las alomonas de muchos organismos, desde las plantas menores hasta los animales superiores.

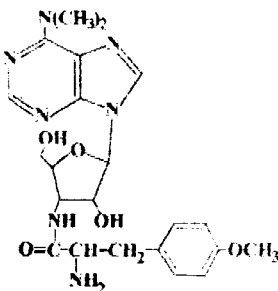


Los antibióticos (12 - 15) son alomonas porque son producidos por microorganismos para inhibir el crecimiento de otras especies de microorganismos. Juzgando por el vasto número de antibióticos que han sido caracterizados, la guerra química al nivel bacterial debe ser bastante extensa.



estreptomina

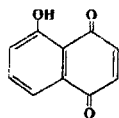
14



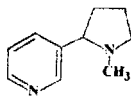
puronina

15

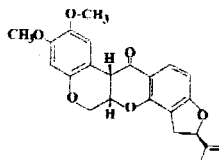
Las interacciones alelopáticas de las plantas son debidas a las alomonas. Algunas plantas elaboran herbicidas para impedir que otras plantas aprovechen el uso del agua y los nutrientes; un ejemplo clásico de este tipo de interacciones es el alelopático del nogal *Juglans sp.*, el follaje del nogal envenena las plantas que lo cubren, la toxina responsable es la juglona (16), que es almacenada en las hojas como el glicósido no tóxico del 1,4,5-trihidroxinaftaleno; la juglona es producida por hidrólisis del glicósido y subsecuente oxidación de la hidroquinona después de que las hojas caen al suelo.



16

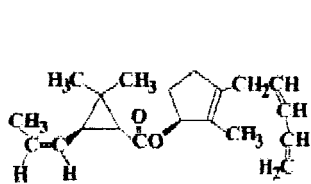


17

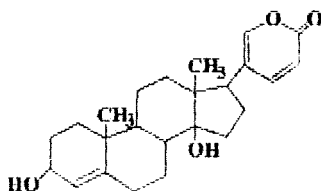


18

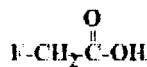
Las plantas producen una amplia variedad de alomonas para protegerse de los insectos fitófagos y otros herbívoros. Es probable que la mayoría de los metabolitos de las plantas secundarias sean biosintetizados para impedir la depredación [8]. Los alcaloides más tóxicos, glicósidos cianogénicos, glicósidos cardíacos y otros productos tóxicos de las plantas, son alomonas. Los humanos han usado numerosas de estas toxinas para sus propios propósitos. La nicotina (17), la rotenona (18) y la piretrina I (19) han sido usados como insecticidas, y de la albarrana roja, la scillarenina (20) y el ácido fluoroacético (21) han sido usados como veneno para roedores.



19

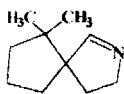


20

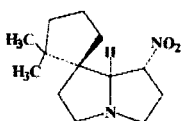


21

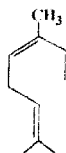
Muchos artrópodos (insectos, arañas, milpies, etc.) hacen un amplio uso de defensas químicas para detener la depredación. Las quinonas (22) constituyen uno de los tipos más comunes de sustancias defensivas usadas por diferentes tipos de artrópodos. Otras sustancias comúnmente utilizadas para la defensa son cadenas cortas de ácidos alifáticos, aldehídos y cetonas; por ejemplo, el rocío defensivo del escorpión *Mastigoproctus giganteus* contiene ácido acético y ácido octanoico; la secreción defensiva de la oruga de la mariposa europea de alas posteriores bifurcadas, *Papilio machaon*, contiene los ácidos isobutírico y 2-metilbutírico. No todas las alomonas de los artrópodos son sustancias relativamente comunes, algunas tienen estructuras singulares e interesantes [1, 9, 10], el milpie *Polzonium rosalbum* segrega una mezcla de polizonamina (23) y nitropolizonamina (24).



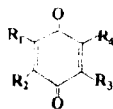
23



24



25



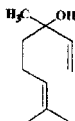
22

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Milpies:				
toluiquinona	H	H	H	CH ₃
2-metoxi-3-metil-p-benzoquinona	H	H	CH ₃	OCH ₃
2,3-dimetoxi-p-benzoquinona	H	H	OCH ₃	OCH ₃
2,3-dimetoxi-5-metil-p-benzoquinona	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃
Termitas africanas:				
p-benzoquinona	H	H	H	H
Araña sudamericana:				
2,3-dimetil-p-benzoquinona	H	H	CH ₃	CH ₃
2,5-dimetil-p-benzoquinona	H	CH ₃	H	CH ₃
2,3,5-trimetil-p-benzoquinona	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃

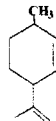
No todas las alomonas son usadas con propósitos defensivos. Los aromas de las flores que son usados para atraer insectos para la polinización, son alomonas. Las flores de la alfalfa, *Medicago sativa*, contienen cuatro terpenos simples: oximena (25), mircena (26), limonena (27) y linalool (28); se ha demostrado que las abejas usan estas sustancias para ayudarse a localizar las flores de la alfalfa, en este caso las alomonas de las flores sirven como kairomonas para las abejas [11].



26

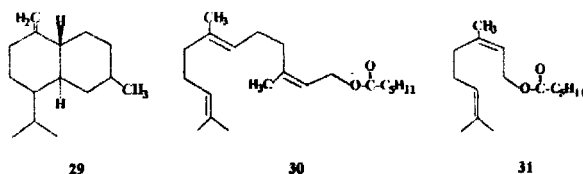


27



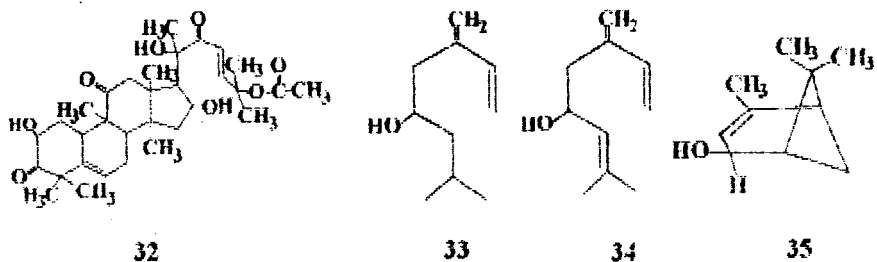
28

Una interacción alomonal algo interesante tiene lugar entre las orquídeas del género *Ophrys* y cierta abeja solitaria del género *Andrena*: la forma y el color de la flor de la orquídea se asemeja aproximadamente a la abeja hembra y el aroma de la flor imita a la feromona sexual de la abeja; los abejas macho, tratando de copular con estas flores, sirven para su polinización. La sustancia que imita a la feromona sexual de la abeja se ha identificado como la (-)- δ -cadenina (29), presumiblemente el trans-farnesilhexanoato (30) y el geranilhexanoato (31), que son producidos en la glándula de Dufour de la abeja hembra, huelen igual a la (-)- δ -cadenina.



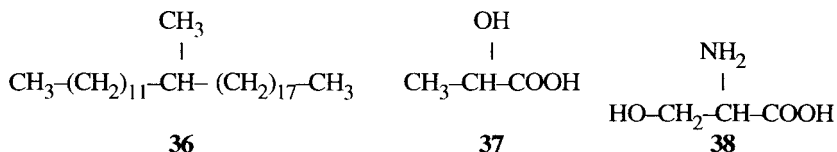
Las *kairomonas* (del griego *kairos* que significa oportunista o explotativo), son mensajeros químicos interespecíficos que proporcionan ventajas adaptativas al organismo que recibe la señal química. Las interacciones interespecíficas de esta naturaleza incluyen un amplio número de atrayentes y fagoestimulantes para ayudar a los depredadores a encontrar a su presa y a los herbívoros a encontrar sus plantas comestibles.

El olor de las alomonas florales que son usadas para atraer a los polinizadores hacia las flores, son *kairomonas* desde el punto de vista del polinizador, ya que es una ventaja para el polinizador para encontrar una fuente de néctar. Se han identificado numerosas interacciones en las que las alomonas de una especie actúan como *kairomonas* para otras especies. Un ejemplo interesante es la asociación coevolucionaria entre las plantas de la familia *Cucurbitaceae* (pepinos, calabazas y melones) y un amplio grupo de escarabajos crisomélidos. Las plantas de esta familia usan un grupo de compuestos tóxicos extremadamente amargos, las cucurbitacinas (32), para protegerse asimismo del ataque de herbívoros e invertebrados. Muchas especies de escarabajos usan estas cucurbitacinas como *kairomonas* en la selección de plantas huésped para alimentarse.



Las feromonas de algunas especies pueden ser kairomonas cuando son usadas por los depredadores de otras especies para encontrar a su presa. El depredador *Enocleris lecontei* usa la feromona de agregación del escarabajo de corteza *Ips paraconfusus*. La feromona del *Ips* consta de tres componentes: ipsenol (33), ipsdienol (34) y cis-verbenol (35).

Muchas kairomonas son productos químicos del huésped que el depredador emplea para localizarlo; por ejemplo, el 13-metilhentriacontano (36), una sustancia hallada en el gusano de maíz, *Heliothis zea*, una plaga de considerable importancia económica, es usado por el parásito *Microplitis croceipes* para hallar a su huésped; de otro lado, el ácido láctico (37) dirige al mosquito de la fiebre amarilla, *Aede aegypti*, hacia el huésped humano.



No todas las kairomonas ayudan a los depredadores a ubicar a su víctima, en algunos casos la señal química ayuda a la presa a escapar de su depredador. Numerosos moluscos marinos pueden detectar el olor de la estrella marina y aprovechan esta señal para huir. El salmón migratorio del género *Oncorhynchus* detiene su movimiento sobre la corriente al encuentro del aminoácido l-serina (38), un compuesto hallado en la piel de los mamíferos; probablemente es así como el salmón migratorio responde al olor de las focas, los osos o los humanos que lo esperan para victimarlo.

Es bastante cierto que un amplio vocabulario químico permanece aún sin descubrir y a la espera de una investigación. Se podría hallar que algunos "lenguajes químicos" posean una sintaxis: que los semioquímicos pudieran ser

combinados de diferentes formas para producir nuevos significados, que puedan ser empleados por los animales. También resultaría interesante saber si algunos animales pueden modular la intensidad o la frecuencia de emisión de estas sustancias, para crear nuevos mensajes. La solución para éstas y otras interrogantes requiere de nuevas técnicas en química orgánica analítica combinada con estudios más perceptivos de la conducta animal.

BIBLIOGRAFIA

1. Wood, W. F. (1983) *Journal of Chemical Education*, **60**:7, 531
2. Wilson, E. O. (1963) *Scientific American*, **157**, 100
3. Machils, L., Nutting, W. H., Rapoport, H. (1968) *Journal of the American Chemical Society*, **90**, 1674
4. Goodwin, M., Gooding, K. M., Regnier, F. (1979) *Science*, **203**, 559
5. Holder, William; (February 18, 1993) *Cornell Chronicle*
6. Birch, A. J., Brown, W. V., Corrie, J. E. T., Moore, B. P. (1972) *Journal of the American Chemical American Society - Perkin Transactions I*, 2653
7. Kang, S. K., Kim, S. G., Park, D. C., Lee, J. S., Yoo, W. J., Pak, C. S.; (1993) *Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions I* :1, 9
8. Kusumi, T., Chang, C. C., Wheeler, M., Kubo, I., Nakanishi, K., Naoki, H. (1981) *Tetrahedron Letters*, **22**, 3451
9. Fenical, W., Okuda, R. K., Bandurraga, M. M., Culver, P., Jacobs R. S. (1981) *Science*, **212**, 1514
10. Carle, J., Christopherson C. (1980) *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 5107
11. Loper, G. M. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1865