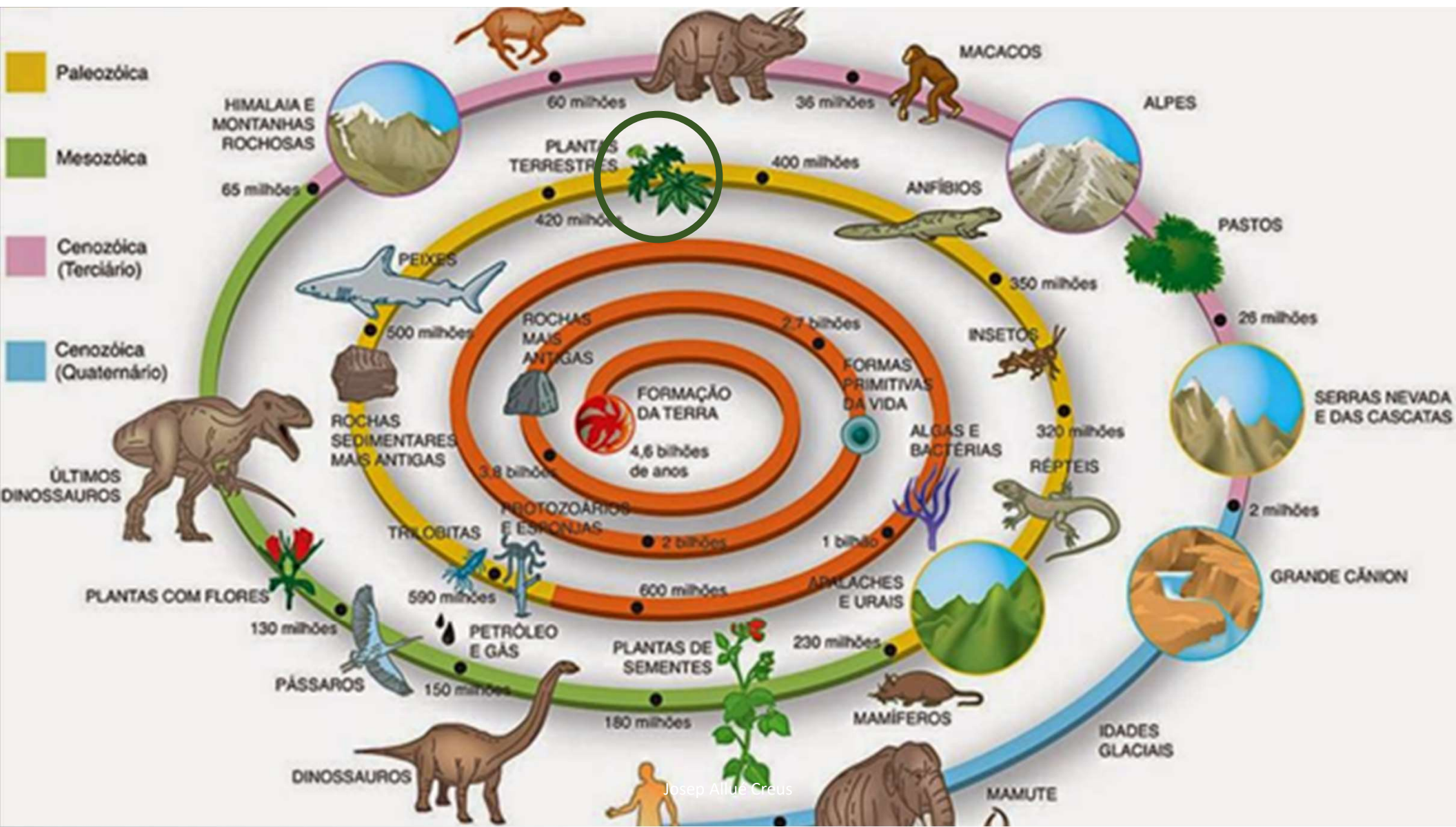


Remeis i tòxics vegetals

De la fitoteràpia a la homeopatia

Les plantes medicinals i els seus principis actius.
Les plantes es defensen i ens defensen





Damián Bakarcic



Josep Allué Creus



Josep Allué Creus

Trends Plant Sci. May 2012 Vol. 17 No. 5, pp. 239–320 ISSN 1462-1385

Trends in **Plant Science**

BUFFET OR ? SPECIAL DISH

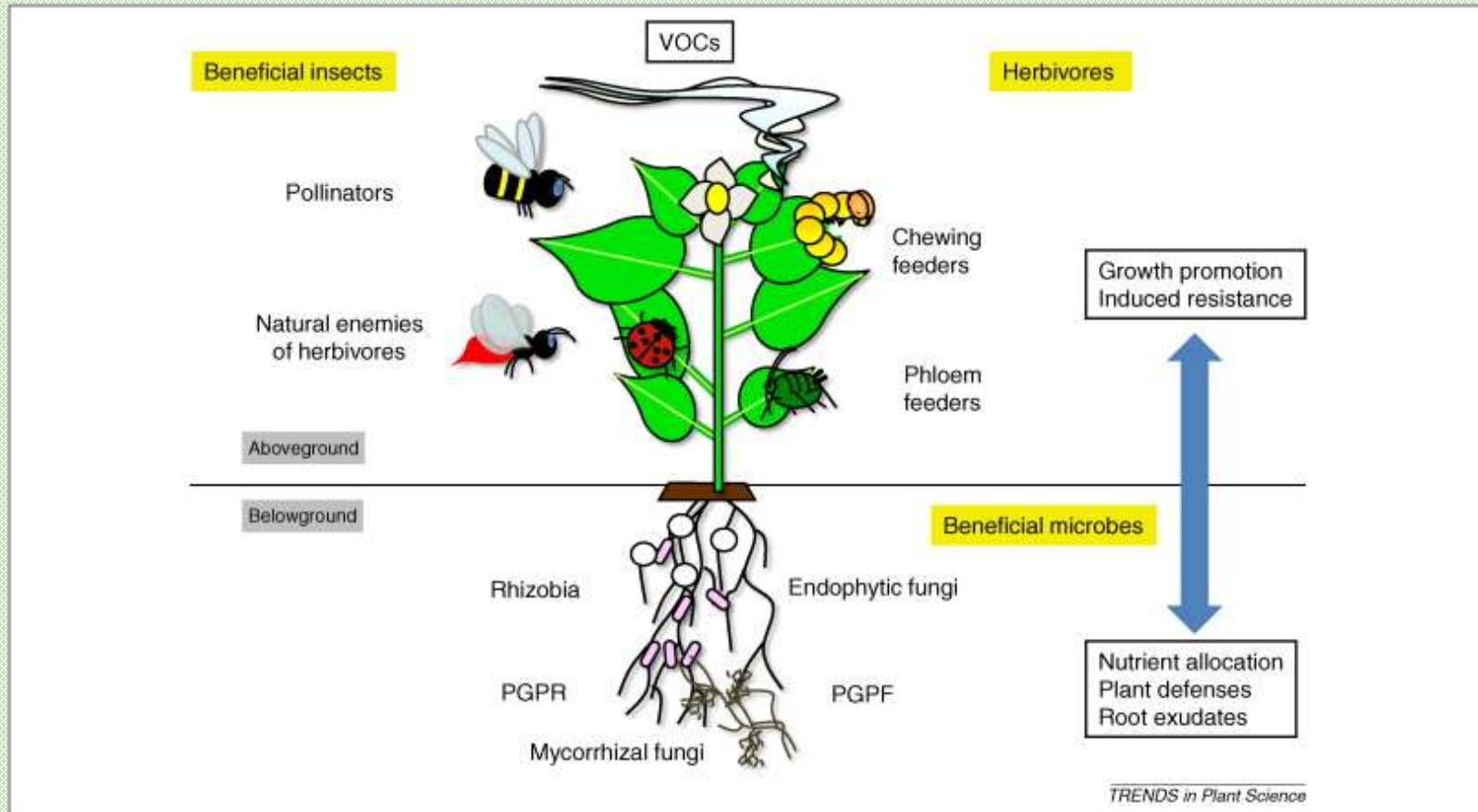


Special Issue
**Specificity in
plant–enemy interactions**

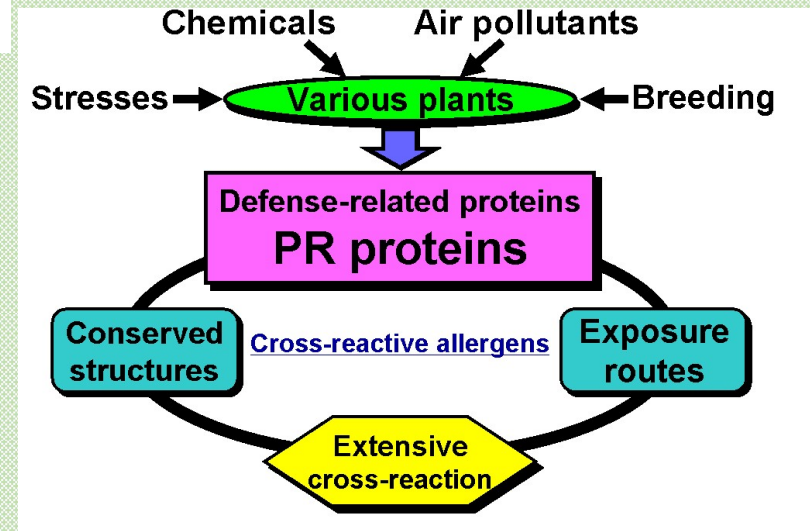
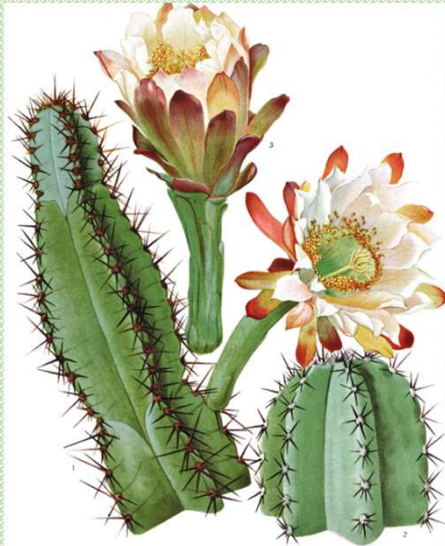
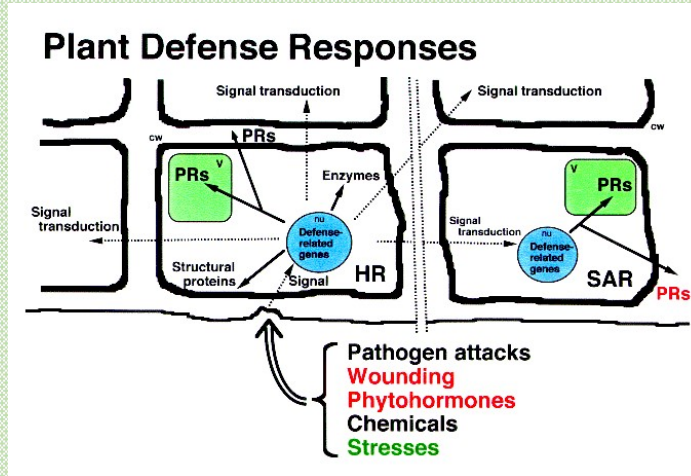
Cell
PRESS

Josep Allué Creus

Relacions planta - altres organismes



MECANISMES DE DEFENSA BIOLÒGICS I FÍSICS



Un bon atac és la millor defensa



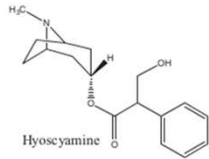
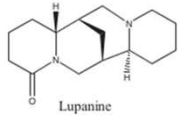
<mailto:http://k43.kn3.net/taringa/1/4/0/4/9/1/25/3dm0nd84/D53.gif?7179>

Josep Allué Creus

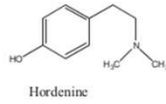
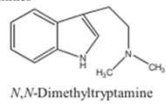
DEFENSA QUÍMICA

Introduction ■ 3

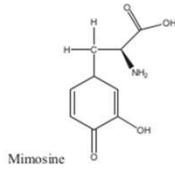
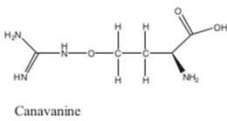
Alkaloids



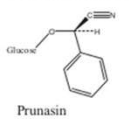
Amines



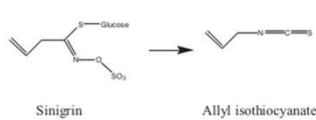
Non-protein amino acids



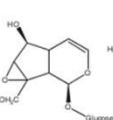
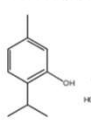
Cyanogenic glucosides



Glucosinolates/isothiocyanates



Monoterpenes



Sesquiterpenes

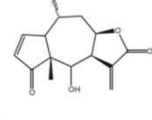
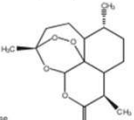
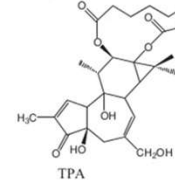


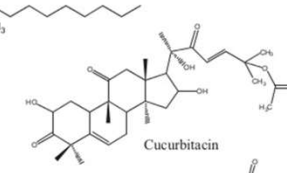
Figure 1.1 Structures of selected secondary metabolites.

4 ■ Biochemistry of Plant Secondary Metabolism

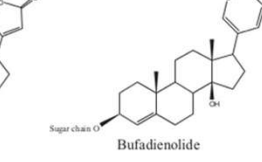
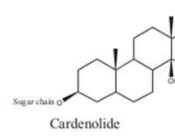
Diterpenes



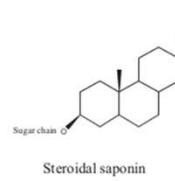
Steroids



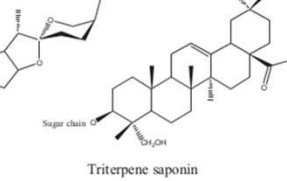
Cardiac glycosides



Steroids



Triterpenes



Tetraterpenes

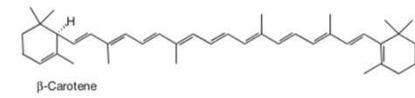


Figure 1.1 (Continued)

METABOLISME VEGETAL

En les plantes es distingeixen dos tipus de metabolisme

- Primari
- Secundari

Metabolisme Primari

- Tots els organismes posseeixen camins metabòlics similars amb els quals sintetitzen i utilitzen un cert nombre d'espècies químiques: sucres, aminoàcids, àcids grassos comuns, nucleòtids i els polímers derivats d'ells (polisacàrids, proteïnes, lípids, ARN, ADN, etc.).
- Aquest és el metabolisme primari i els seus compostos, que són essencials per a la supervivència i correcte desenvolupament dels organismes, són els metabòlits primaris.

Metabolisme Secundari (I)

- Molts organismes utilitzen altres vies metabòliques que produeixen compostos coneguts com a **metabòlits secundaris** i les vies per a la seva síntesi i utilització constitueixen el metabolisme secundari
- Aquestes rutes metabòliques són degudes al **patrimoni genètic** de l'organisme en major grau que les rutes del metabolisme primari
- A vegades només són activades durant **estats particulars** del creixement o durant períodes d'estrès (dèficit nutricional, atac microbià, etc.)
- La línia divisòria entre metabolisme primari i secundari és bastant imprecisa. La interconnexió entre tots dos metabolismes ajuda a augmentar aquesta confusió.

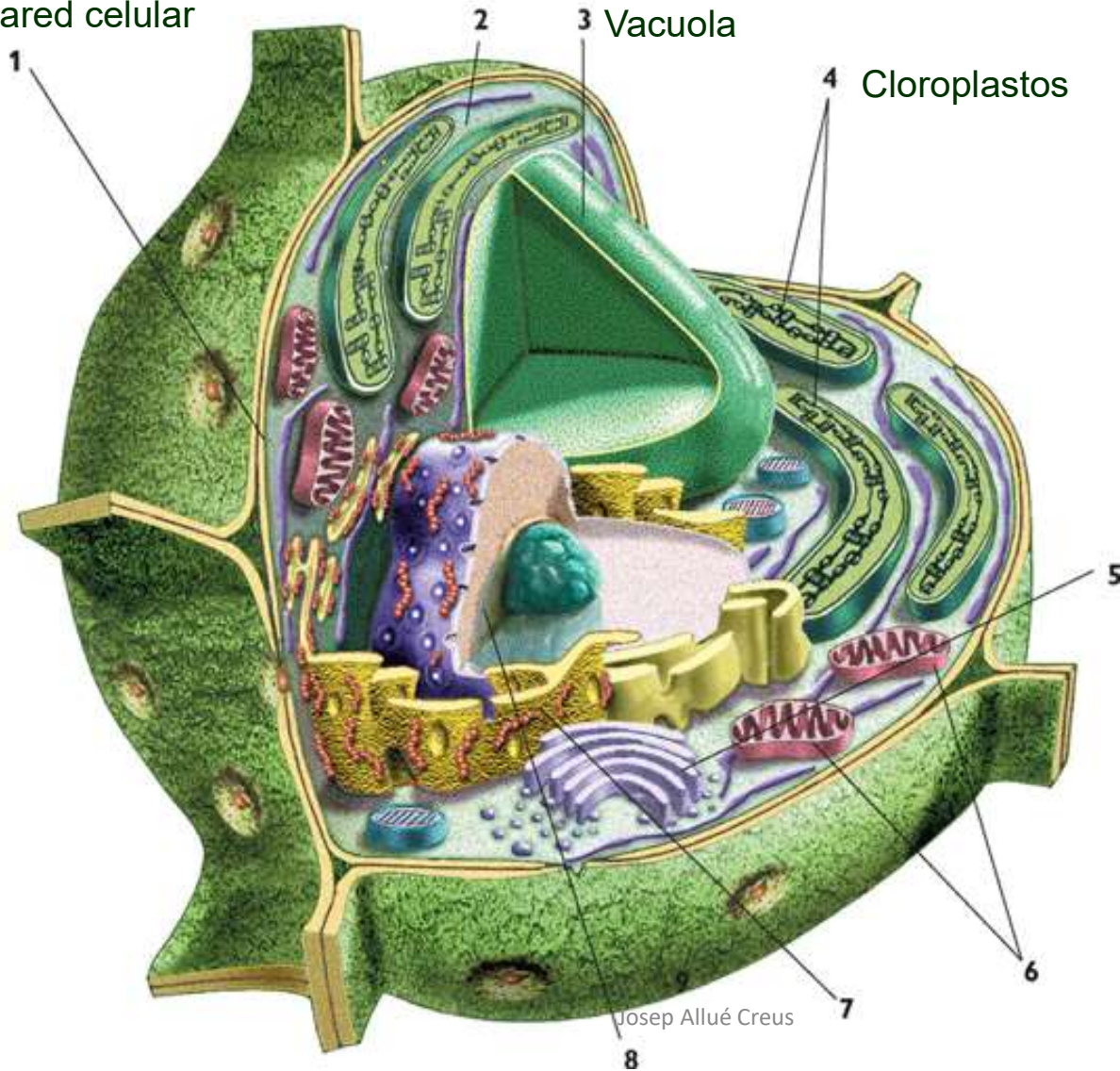
Metabolisme Secundari (II)

- A partir dels compostos del metabolisme primari el vegetal elabora una enorme varietat de compostos químics (més de **100.000**)
- Aquest metabolisme secundari és el “fabricant” dels **productes naturals**. Ens proporciona la majoria dels compostos químics que, com a integrants de les plantes medicinals, utilitzarem en Fitoteràpia
- Aquests compostos del metabolisme secundari, en ser naturals, el cos humà acostuma a **acceptar-los amb molta major facilitat** que els compostos sintetitzats químicament
- L'explicació d'aquesta millor acceptació es troba en la presència del **conjunt de compostos i de les seves proporcions**.

Metabolisme Secundari (III)

- Els metabòlits secundaris es poden produir en alguns dels òrgans de la planta o en tota ella. Així doncs, **cada part o òrgan de la planta té els seus productes naturals específics**, la qual cosa serà necessari conèixer
- Al seu torn, el metabolisme secundari està subjecte als **cicles** de la planta, tant a un cicle diari, com a un cicle lunar o altres cicles
- Segons el període en què es trobi la planta podrà variar el contingut dels metabòlits. Cal **recollir** les plantes en el seu moment òptim, el qual vindrà marcat pels ritmes de síntesis del metabolisme secundari, **variant la concentració i fins i tot la proporció i composició dels productes naturals**

Pared celular

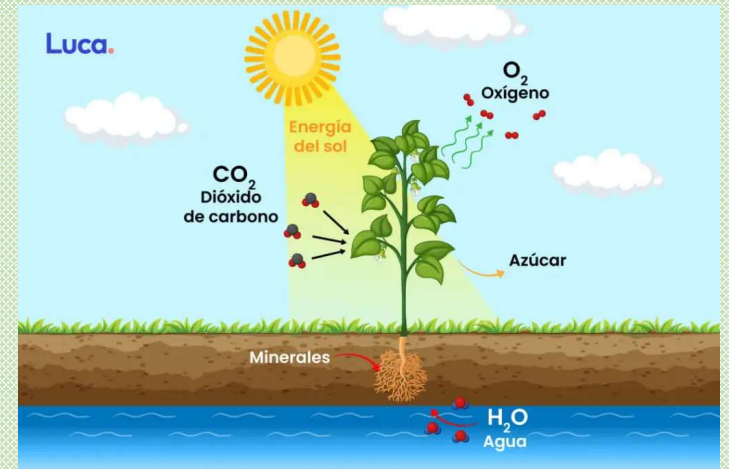
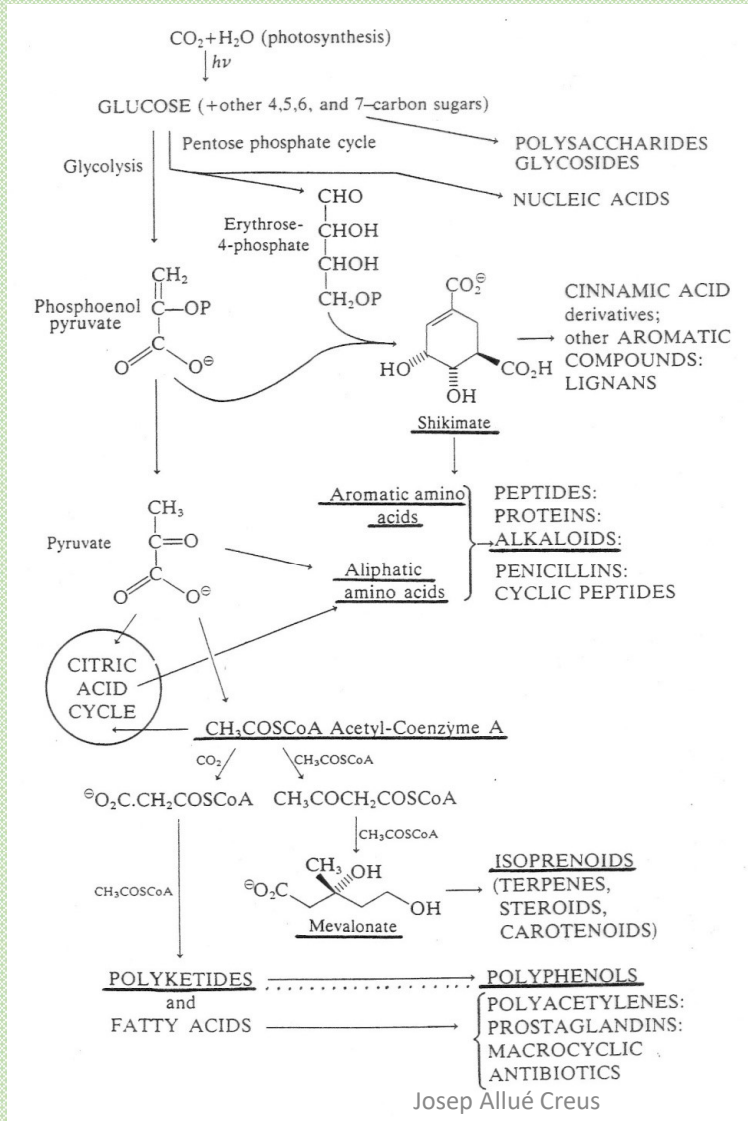


3 Vacuola

4 Cloroplastos

Josep Allué Creus

La
cè·l·lula
vegetal



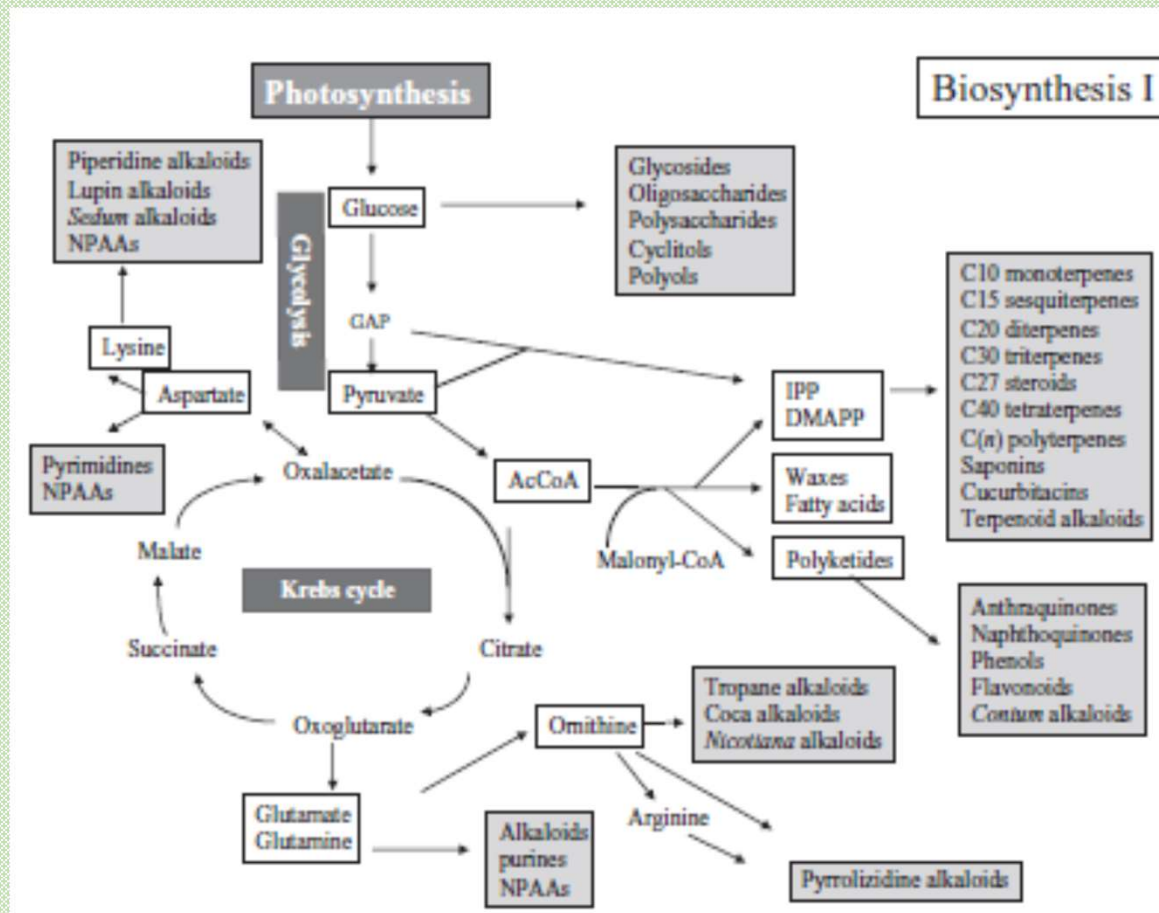


Figure 1.2 Main pathways leading to secondary metabolites. Abbreviations: IPP, isopentenyl diphosphate; DMAPP, dimethyl allyl diphosphate; GAP, glyceraldehyde-3-phosphate; NPAAAs, non-protein amino acids; AcCoA, acetyl coenzyme A. (See Plate 1 in colour plate section.)

Michael Wink. Introduction: biochemistry, physiology and ecological functions of secondary metabolites. Annual Plant Reviews (2010) 40, 1–19

Table 1.1 Number of known secondary metabolites from higher plants

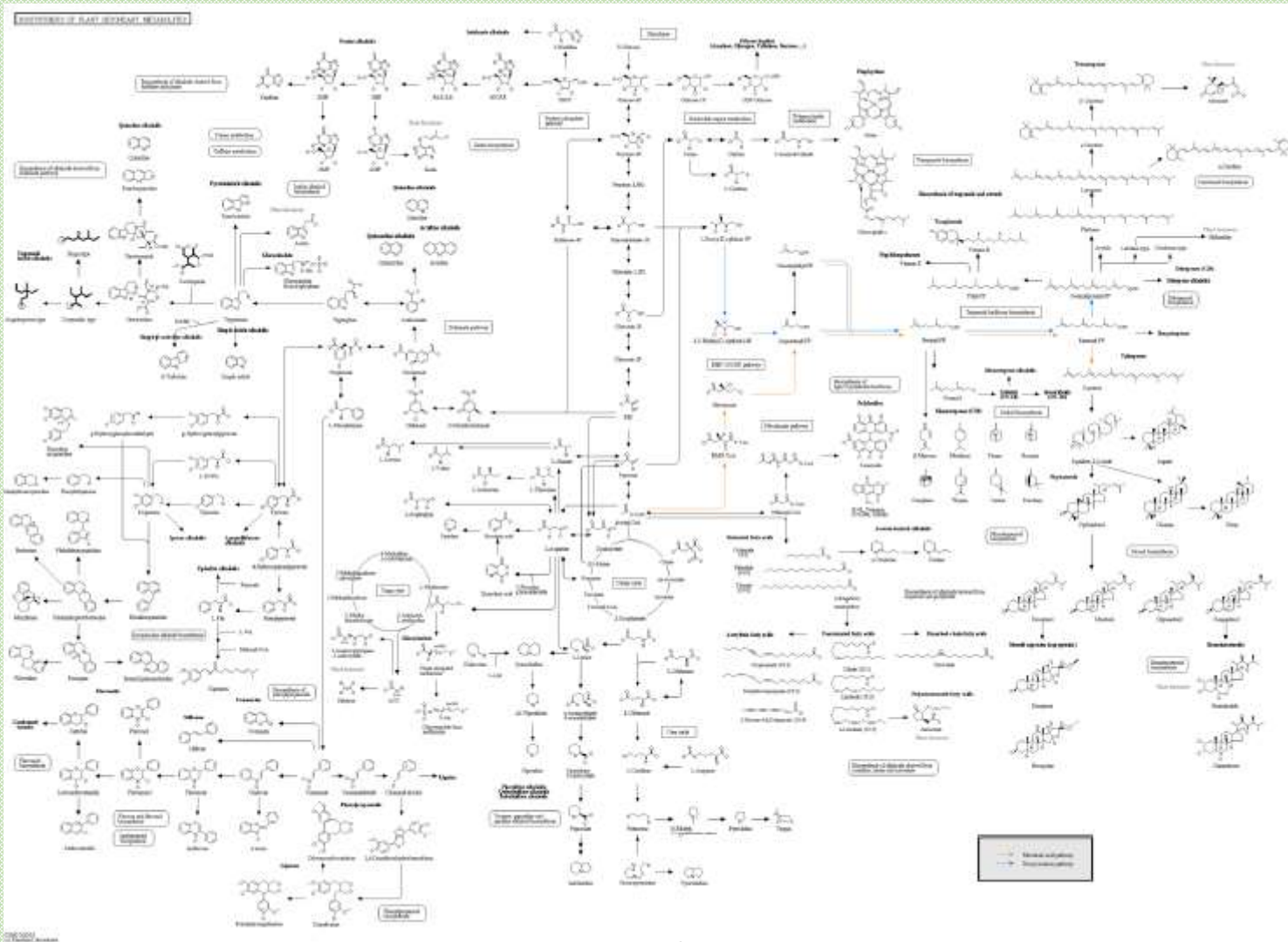
Type of secondary metabolite	Number ^a
<i>Nitrogen-containing</i>	
Alkaloids	21 000
Non-protein amino acids (NPAAs)	700
Amines	100
Cyanogenic glycosides	60
Glucosinolates	100
Alkamides	150
Lectins, peptides, polypeptides	2000
<i>Without nitrogen</i>	
Monoterpenes (C10) ^b	2500
Sesquiterpenes (C15) ^b	5000
Diterpenes (C20) ^b	2500
Triterpenes, steroids, saponins (C30, C27) ^b	5000
Tetraterpenes (C40) ^b	500
Flavonoids, tannins	5000
Phenylpropanoids, lignin, coumarins, lignans	2000
Polyacetylenes, fatty acids, waxes	1500
Polyketides	750
Carbohydrates, organic acids	200

^aApproximate number of known structures.

^bTotal of terpenoids number exceeds 22 000 at present.

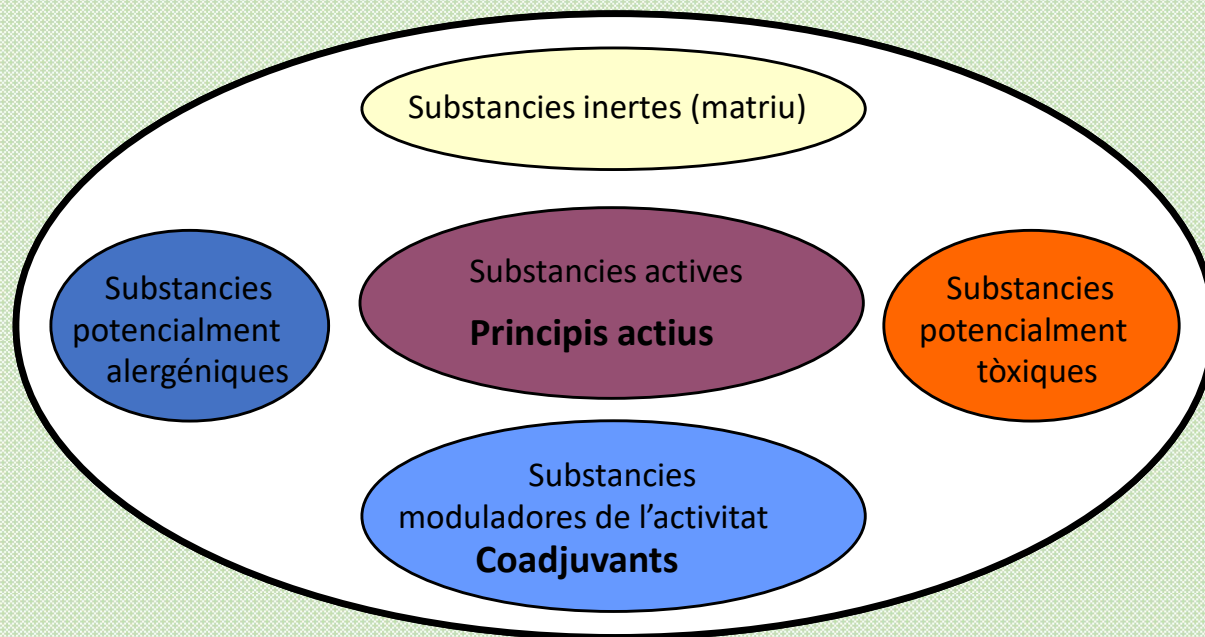
Michael Wink. Introduction: biochemistry, physiology and ecological functions of secondary metabolites. Annual Plant Reviews (2010) 40, 1–19

Josep Almirall Creus



Josep Allué Creus

Composició d'una droga vegetal



(Franz y Vlietinck, 2001)

Metabolisme Secundari classificació

- **Glúcids**
- **Lípids**
- **Aminoàcids, amines, proteïnes**
- **Compostos fenòlics**
- **Isoprenoides (terpens)**
- **Alcaloides**

GLÚCIDS

- Monosacàrids
- Oligosacàrids
 - Disacàrids:
 - **maltosa** (Glc-Glc; se acumula durant la germinació)
 - **trehalosa** (Glc-Glc; en algues i bolets)
 - Trisacàrids:
 - **rafinosa** (Fru-Glu-Gal; en llavors de cotó i embrió de blat)
 - **melezitosa** (Glc-Fru-Fru; en la exudació que provoquen les picadures d'insectes)
 - **planteosa** (Glc-Fru-Gal; reserva característica de las llavors de *Plantago*).

GLÚCIDS

- **Polisacàrids**

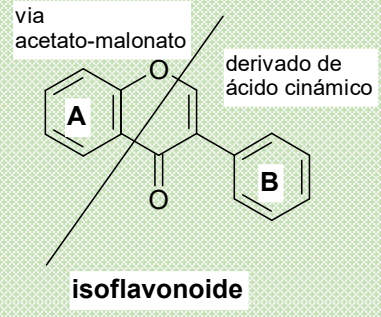
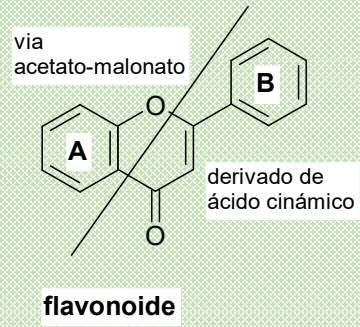
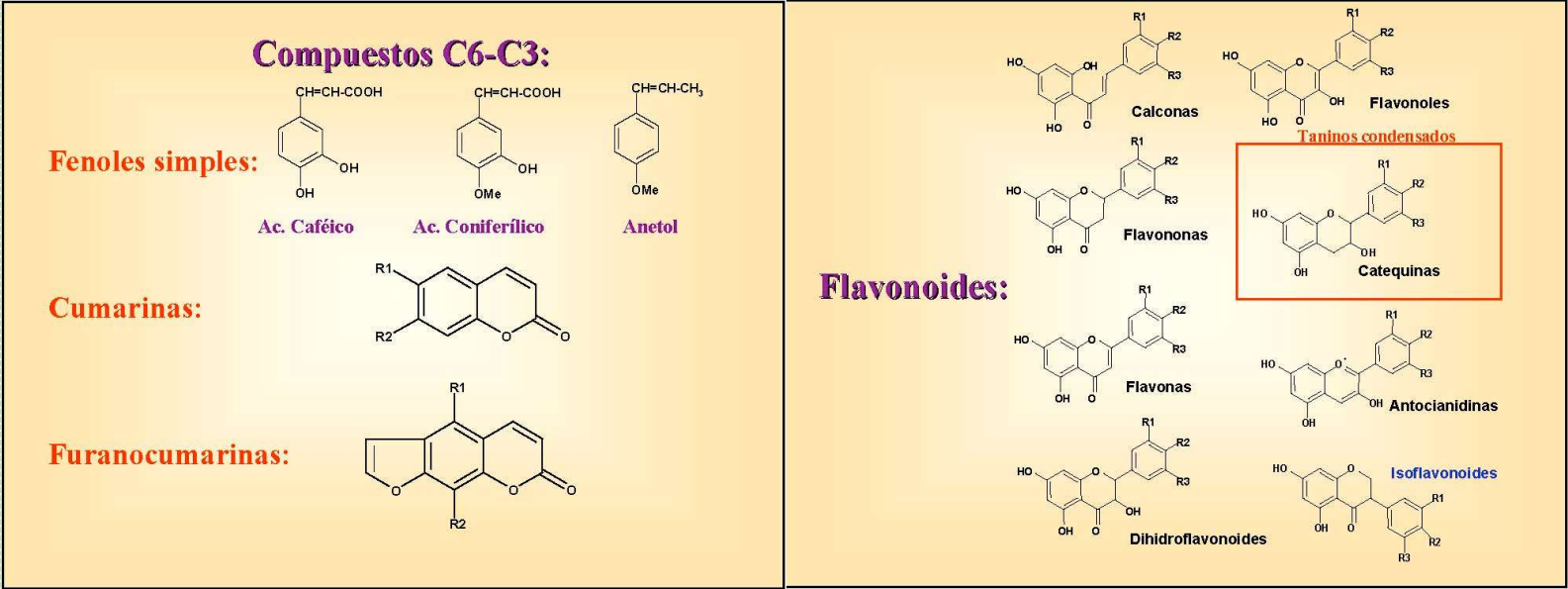
- Celulosa: polímer de β -glucosa estructura lineal no ramificada
- Hemicel·luloses: polímeres complexos mixtos con hexoses y pentoses (**carragenats, agar-agar, alginats**)
- Substàncies pèctiques: polisacàrids rics en àcid D-galacturònic, cadena lineal molt ramificada i trama tridimensional un cop hidratada consistència de gel (**mucíl·lags**)

Polisacàrids de reserva: midó, inulina

Gomes de exsudació: goma aràbiga y de tragacant

COMPOSTS FENÒLICS

- Amb aquesta denominació s'identifiquen diversos grups químics, posseïdors d'una gran diversitat, però coincidint amb la presència d'un o varis nuclis aromàtics.
- Es tracta d'ingredients tan dispares como: fenilpropanoides, lignans, flavonoides, tanins i quinones
- Es classifiquen en:
 - fenols simples: hidroquinona, arbutina
 - fenol-carboxílics: gàl·lic, p-hidroxi-benzoic
 - derivats del fenil-propà
 - cinàmics: àcids cinàmic; p-hidroxicinàmic, ferúlic, sinàpic (lignina)
 - cumarínics: cumarina, melilotina
 - derivats del flavà: flavonoides

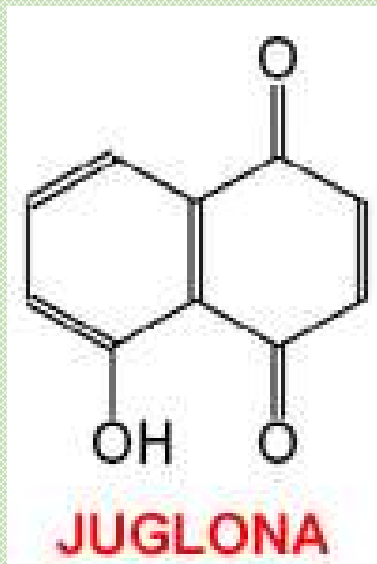


Josep Allué Creus

FENOLS: **funcions biològiques**

- antioxidants
- inhibidores del creixement de patògenes
- protectores front UV
- resposta defensiva: fitoalexines, senyals sistèmiques,...

Interacció planta-planta



- herbicida natural
- tint per a la roba
- agent colorant per aliments i cosmètics.



Juglans nigra

FENOLS: activitat **farmacològica**

- antisèptics, expectorants i carminatives (fenols simples)
- astringents, vasoconstrictores y antiinflamatoris (tanins)
- laxants i purgants (antraquinones)
- antioxidants (polifenols)
- antibacterians i antifúngics (estilbens i isoflavonoides)
- antihelmíntics (algunes chalcones)
- acció estrogènica (estilbens e isoflavones)

Fenols a plantes (I)

Fenols simples

- *Salix*: alcohol salicílic + glucosa
- *Filipendula ulmària*, *salix sp.*: salicilina
- *Populus sp.*: populina
- *Arctostaphylos uva-ursi*: arbutina

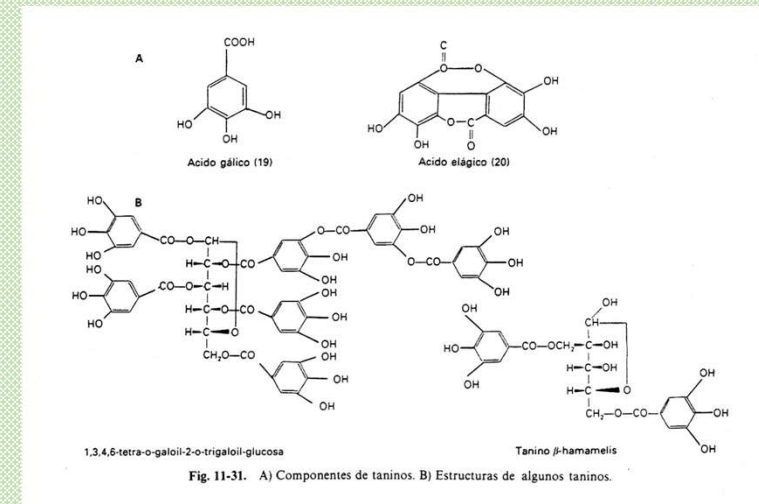


Tanins hidrolitzables

- *Mirystica fragans*
- *Arctostaphylos uva-ursi*
- *Hammamelis virginiana*
- *Eucalyptus globulus*

Tanins condensats

- *Salix alba*
- *Prunus espinosa*
- *Thea sinensis*



Fenols a plantes (II)

Cumarines: acció anticoagulant. Toxicitat!

- Umbeliferona en Umbelíferas: *Pimpinella anisum*
- Esculetina: *Aesculus hippocastanum*

Derivats de cumarinas (anticoagulants)

- *Salix sp.*: alcohol salicílic + glucosa
- *Filipendula ulmària*: salicilina
- *Populus sp.*: populina
- *Arctostaphylos uva-ursi*: arbutina

Antraquinones

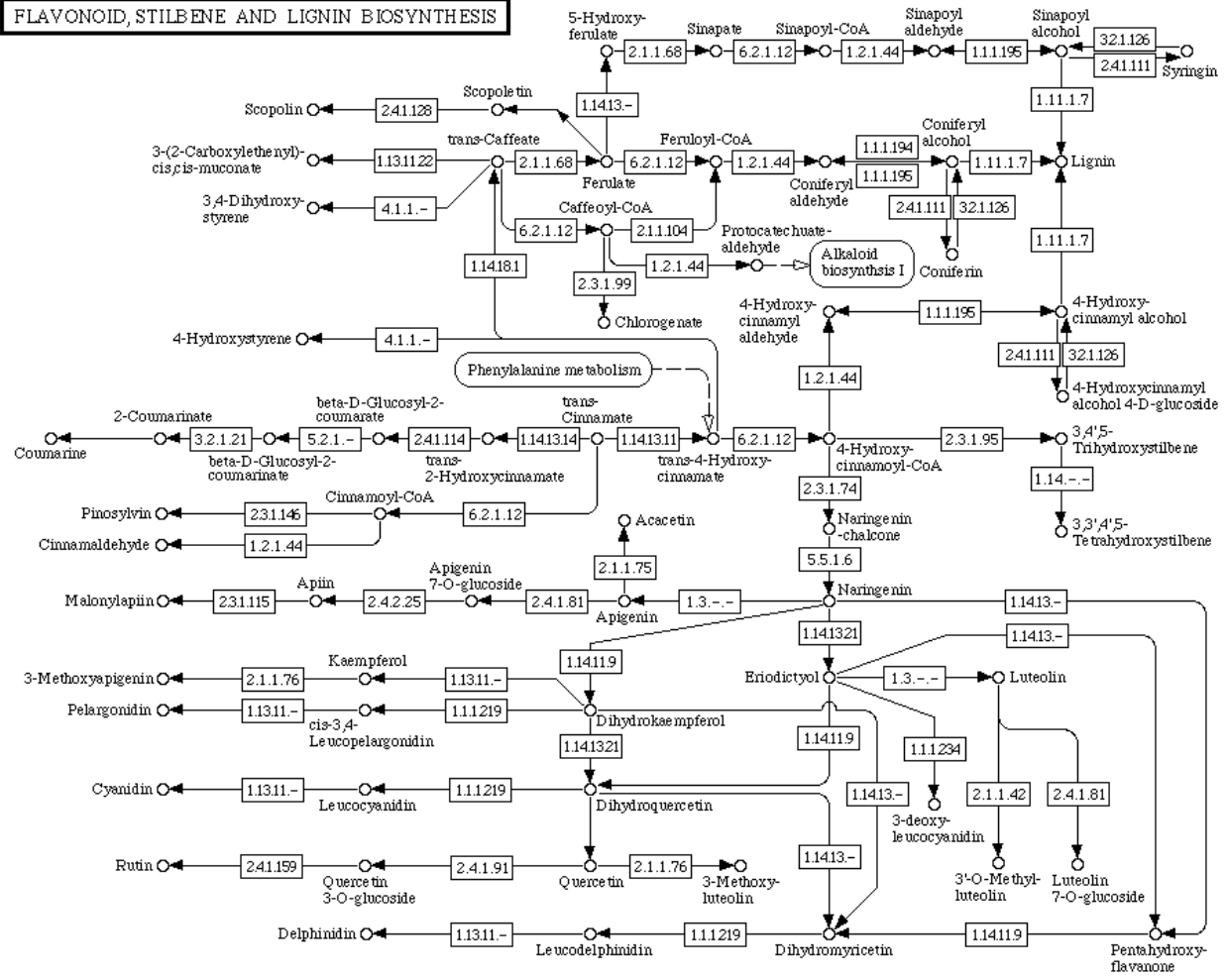
- *Cassia angustifolia*
- *Aloe vera*
- *Rhamnus frangula*
- *Rhamnus pурсiana*

Fenols a plantes (III)

Flavonoides

- apigenina: *Petroselinum sativum*
- camferol: *Quassia amara*
- liquiritigenina: *Glycyrrhiza glabra (antiulcus)*
- rutina: *Ruscus aculeatus, Aesculus hippocastanum, Vitis vinifera var. rubra*" (milloren la fragilitat capil·lar)
- varis glucòsids flavonoides: *Sambucus niger (refredats)*
- silimarina: *Silybum marianum (protector hepàtic)*
- cinarina: *Cynara cardunculus (protector hepàtic)*

FLAVONOID, STILBENE AND LIGNIN BIOSYNTHESIS



ANTOCIANS

Es coneixen més de 300 antocians, però els més importants són els següents...

Tipus	Color	Espècie
Malvidina	Porpra	<i>Malva sylvestris</i> <i>Althaea rosea</i>
Cianidina	Blau i vermell	<i>Rosa</i>
Delfinidina	Porpra - blau	<i>Althaea rosea</i>
Pelargonidina	Vermell escarlata i salmó	<i>Pelargonium</i> <i>Dahlia</i> <i>Papaver "rheas"</i>
Peonidina	Blau i vermell	<i>Vaccinium corymbosum</i>
Petunidina	Porpra - blau	<i>Vitis vinifera</i>

ANTOCIANS



Althaea rosea



Dahlia sp.



Vitis vinifera



Rubus fruticosus

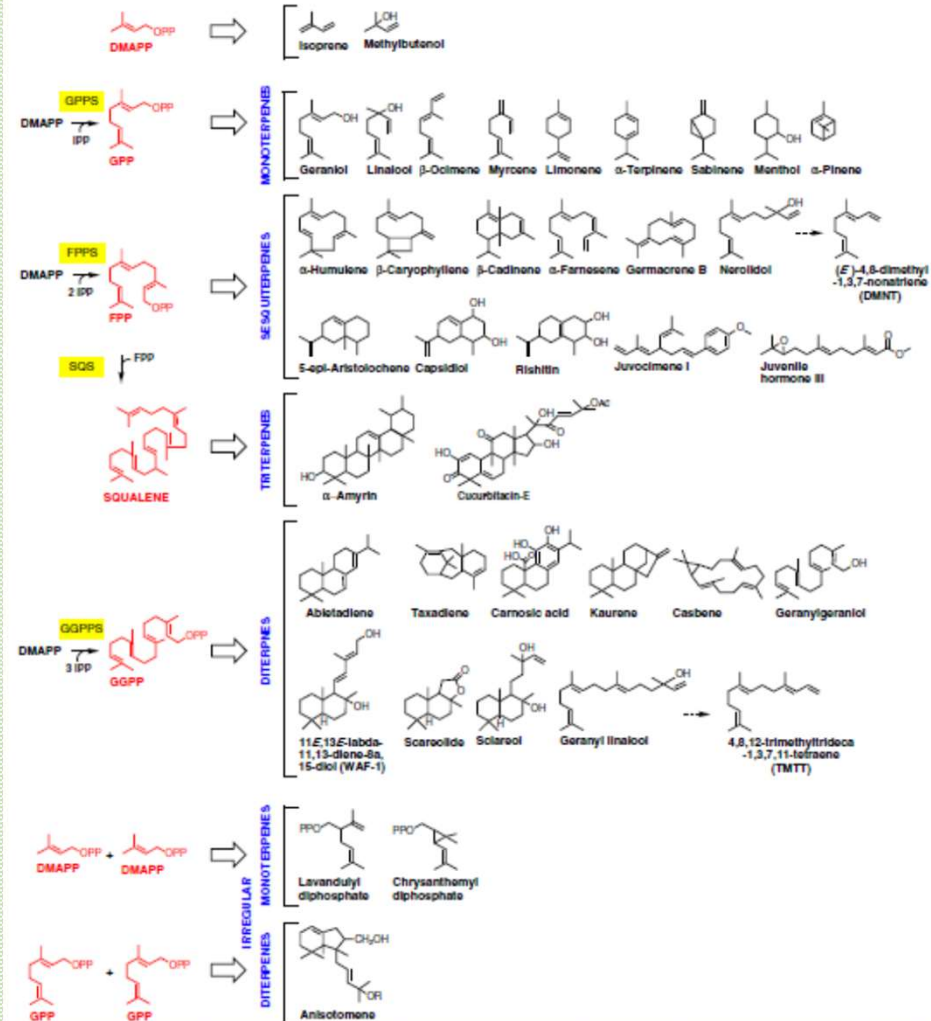
Terpens (Isoprenoides)

Els terpens (o terpenoides, o isoprenoides) són compostos formats per la polimerització d'un compost de 5 àtoms de carboni

Classificació

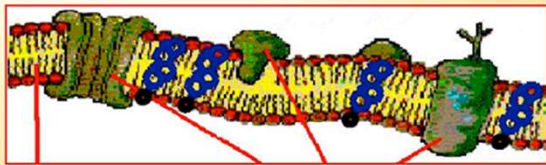
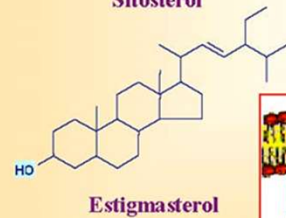
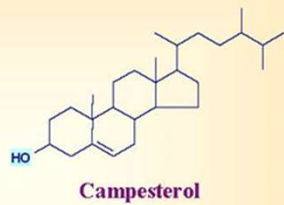
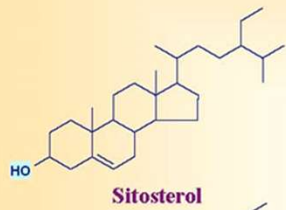
- **Hemiterpens**
- **Monoterpens:** citral, geraniol, limonè, mentol, timol, camfora, α y β -pinè
- **Sesquiterpens:** farnesol, ABA
- **Diterpens:** fitol, àcids resínics, gibberel·lines, taxol
- **Sesterterpens:** fongs, fitotoxines
- **Triterpens:** esqualè, esteroides, saponines
- **Tetraterpens:** carotenoides
- **Politerpens:** cautxú, gutaperxa, balata, xicle





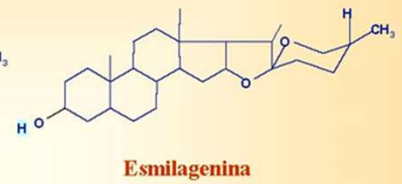
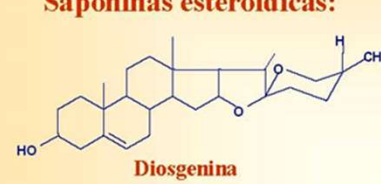
Terpens

Triterpenos: fitosteroles



Otros triterpenos

Saponinas esteroidicas:



Glucósidos cardiotónicos:

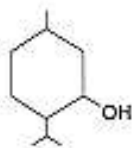




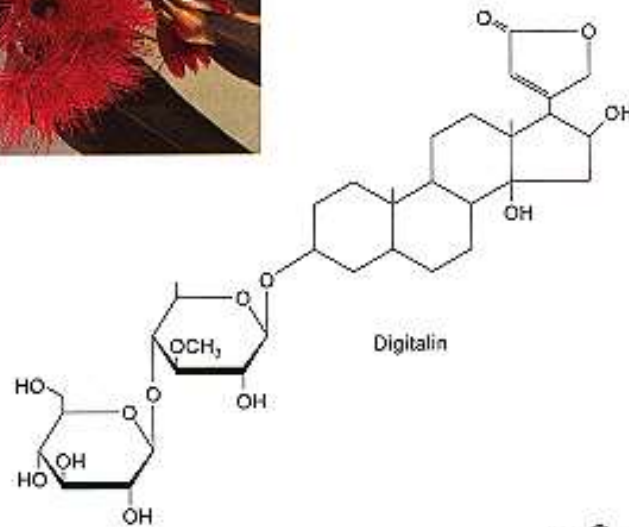
B.



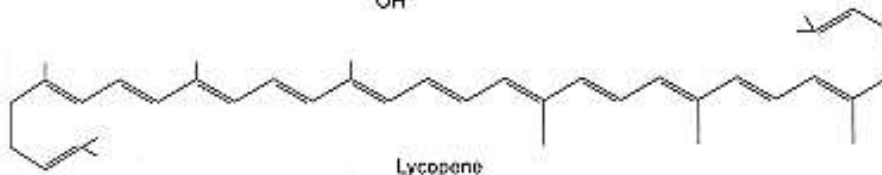
Isoprene unit



Menthol



Digitalin



Lycopene

A.



C.



D.

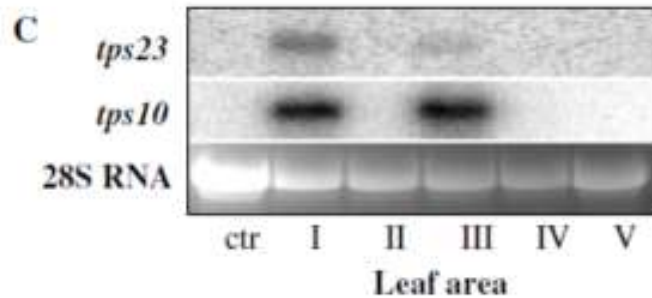
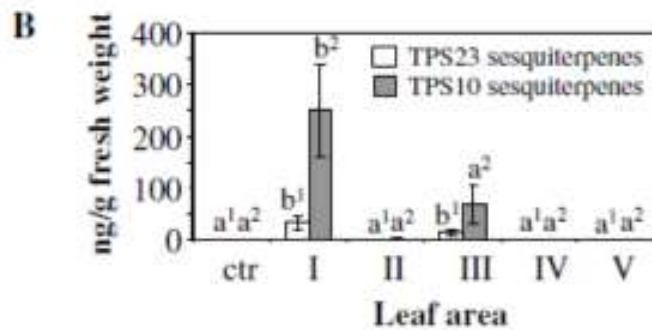
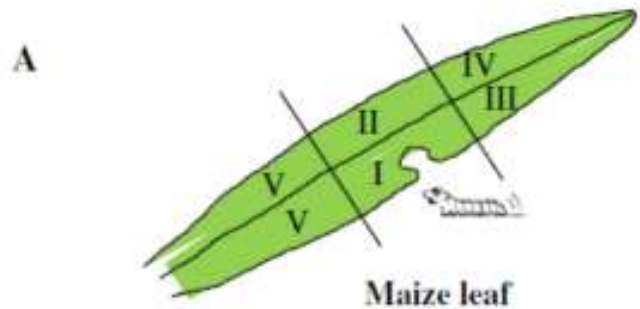
FIGURE 2.14

(a) Structures of three terpenoids. (b) *Eucalyptus* species produce menthol. (c) The purple foxglove (*Digitalis purpurea*) is a source of digitalin. (d) Lycopene is the main red pigment of tomatoes.

Terpens: significació biològica



- Existeix una relació directa amb la calor i l'estrès tèrmic. manteniment de la fluïdesa de les membranes
- Interacció de la planta amb el seu entorn:
 - funcions defensives contra herbívors i patògens (bufó-, sesqui- i diterpens)
 - atreuen insectes pol·linitzadors (monoterpens volàtils)
 - l'acumulació de pigments carotenoides en flors i fruits atreu animals que afavoreixen la dispersió de les llavors
 - intervenen en processos de modificació postraduccionals de les proteïnes
 - components essencials d'alguns dels elements que integren la cadena de transport electrònic i l'aparell fotosintètic (cadenes laterals de quinonas i clorofil·les)



Variation in volatile sesquiterpene emission and terpene synthase transcript levels between different sides of a leaf damaged by herbivory on one side

Localization of sesquiterpene formation and emission in maize leaves after herbivore damage. Köllner et al. BMC Plant Biology 2013, 13:15

ALCALOIDES



Definicions

- Compostos que contenen N, de caràcter bàsic, produïts sobretot en plantes però també en organismes inferiors i alguns animals, que tenen activitat farmacològica (Waller & Nowacki, 1978)
- Segons Luckner (1984) compostos bàsics amb nitrogen en heterocicle.

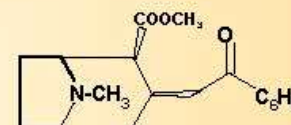
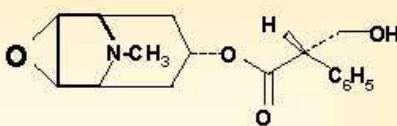
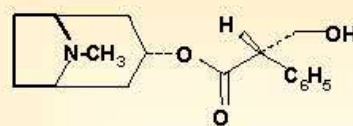
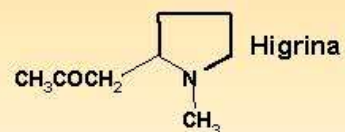
Classificació (Robinson) :

- alcaloides veraders: bàsics con N en heterocicle
- proto alcaloides : no tenen N en heterocicle
- Pseudo alcaloides: no deriven d'aminoàcids (esteroidics)

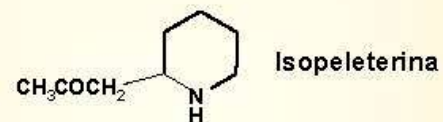


Alcaloides verdaderos:

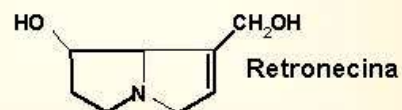
Pirrolidina



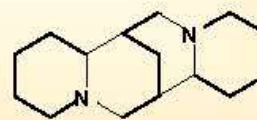
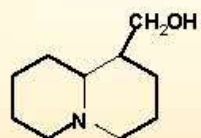
Piperidina



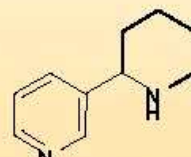
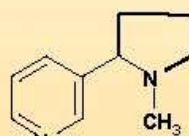
Pirrolidina



Quinolicidina



Piridina



Josep Allué Creus

ALCALOIDES: ORÍGENS

AMINOÀCIDS

- **bàsics:**
- **ornitina, arginina:** pirrolidínics (nicotina), tropànics (hiosciamina), pirrolizidínics (retronecina)
 - **lisina:** piperidínics (anabasina, sedamina, lobelina, esparteïna, lupinina), alcaloides del *Lycopodium*
- **aromàtics:**
 - **fenil-alanina:** (efedrina, taxol, lunarina)
 - **tirosina:** feniletilamines (tiramina, hordenina), isoquinolínics (peyotina, lofoforina), benzilisoquinolínics (derivados de la reticulina (morfina, berberina, papaverina, narcotina i altres), isoquinolínics derivats de la norbelladina (*Amaryllidaceae*), betalainas (*Cariofilales*)
 - **triptòfan:** bases simples (triptamina, bufotenina, psilocina, estricnina), derivats de la carbolina (harmanina), derivats de la ergolina: (ergotamina)
- **cadena ramificada:** leucina, valina, isoleucina

ÀCID NICOTÍNIC ("pool" piridin-nucleòtids)

TERPENOIDES: monoterpens, diterpens, sesquiterpens, triterpens (**Esteroides**)

ÀCID ANTRANÍLIC, BASES PÚRIQUES (cafeïna) **Y PIRIMÍDIQUES**



Atropa belladonna



Hyoscyamus niger



Papaver somniferum



Morfina, Codeina, Papaverina Opi

ALCALOIDES

- efedrina: *Ephedra ssp*
- lobelina: *Lobelia inflata*
- celidonina: *Chelidonium vulgare*
- pasiflorina: *Passiflora*
- sedanina: *Sedum acre*
- equisetina: *Equisetum arvense*



Nicotiana tabacum



Chinchona spp



Catharanthus roseus (=Vinca rosea)



Coffea arabica

SAPONINES

Heteròsids que en agitar donen escuma i són hemolítics, però no tòxics per via oral. La aglicona (sapogenina) pot ser un tri terpè o un esteroide.

Saponines triterpèniques

- *Aesculus hippocastanum* (varices y hemorroides)
- *Glycyrrhiza glabra* (reuma)
- *Primula* (catarro)
- *Polygala* (expectorante)
- *Saponaria*

Saponines esteroïdiques

- *diosgenina* a *Dioscorea villosa* i *Trigonella foenum-graecum*
- *Agave americana*, *Panax ginseng*, *Smilax aspera*, *Yucca*
- Cardenòlids: actuen sobre el múscul cardíac (*Digitalis purpurea* i *D.lanata*)



VARIS GRUPS

Heteròsids Cianogenètics: alliberen àcid cianhídric i son tòxics

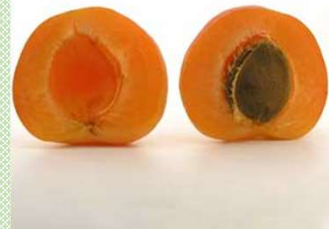
- *Manihot utilissima*
- *Prunus amygdalis* ("ametlles amargues"): amigdalina (anticancerós)

Heteròsids sulfurats: aliina → alicina

- *Allium sativum*

Iridoïdes: compostos terpènics inestables

- *Valeriana officinalis*: valeriopotriats
- *Harpagophytum procumbens*: harpagòsids
- *Menyanthes trifoliata* ("trèvol d'aigua"): estimulant gàstric i antimigranyós



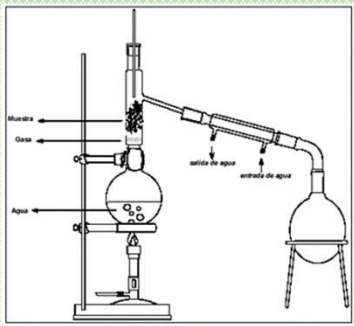
PRINCIPIIS AMARGS

- Presents en moltes plantes
- Grup heterogeni
- Confereixen gust amarg
- Estimulen l'apetit (aperitiu)
- Diferents tipus de substàncies amargues:
 - alcaloides: brucina, quinina
 - iridoides: gentiopicrina (*Gentiana lutea*)
 - sesquiterpenos:
 - resines: lupulina (*Humulus lupulus*)
 - triterpens: quassina (*Quassia amara*)
 - flavonoides: cinarina (*Cynara cardunculus*)

OLIS ESSENCIALS

- Compostos naturals, majoritàriament d'origen vegetal constituïts per un nombre variable de substàncies orgàniques de naturalesa química complexa
- Obtinguts per diferents mètodes extractius de les plantes aromàtiques, o de les parts d'aquestes, que contenen els òrgans productors: flors, fruits, plantes, herbes, fulles, arrels, llavors, tiges, escorces i resines o molses dels arbres.

OLIS ESSENCIALS: Mètodes d'extracció



- Destil·lació per arrossegament de vapor d'aigua
- Hidrodestilacion
- Hidrodifusion o percolació
- Expressió
- Enfleurage
- Extracció amb solvent
- CO_2 supercrític
- Aigua supercrític
- SFME (Solvent- free microwave)

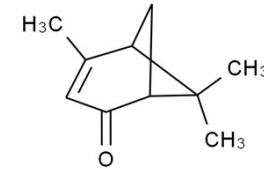


Quimiotips de *Rosmarinus officinalis*

1,8-Cineol

- *Expectorante*
- *Antiviral*

✓ *Apto a cualquier edad*



Verbenona

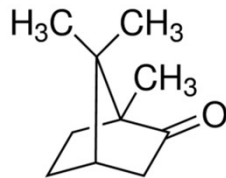
- *Mucolítico*
- *Cicatrizante*

⊖ *Menores de 3 meses*



Rosmarinus officinalis

PENÍNSULA
IBÉRICA



Alcanfor

- *Relajante muscular*

⊖ *niños pequeños*
embarazo
lactancia

OLIS ESSENCIALS: vies d'administració

- Oral: atenció! ulcerogenia i toxicitat
- Tòpica:
 - alta capacitat de penetració dèrmica
 - distribució sistèmica possible
 - irritant si no es vehicula en substrat adequat
 - activació receptors dèrmics del SNC
- Inhalatòria: molt usada
 - estimula les terminals nervioses olfactòries
 - estimula el sistema límbic i l'hipotàlem

OLIS ESSENCIALS: accions

- aparell digestiu: estimulen la mucosa gàstrica, antiespasmòdics, antiflatulents, a síndrome budell irritable,
- aparell respiratori: desinfectants, balsàmics, expectorants
- sistema neurocognitiu i estat d'ànim: ansiolítics,
- via tòpica:
 - desinfectants (mal de queixal)
 - rubefaents
 - antiinflamatoris

VITAMINES (I)

A:

- *Daucus carota*: provitamina A (10.000 U.I./100 g) y C
- *Medicago sativa*, hojas: 30.000- 45.000 U.I./ 100 g secs / y B1, B2, B6, K, y C
- *Vaccinium myrtillus* (i C 64,2 mg/100 g sec)

• B: *Saccharomyces cerevisiae*

• C:

- *Rosa canina*, fruit: 500-1500 mg/100g sec
- *Ribes nigrum*, fruit: 200-300 mg/100 g sec
- *Hibiscus sabderifa* ("Karkadé"): 40-50 mg/ 100 g sec
- *Actinidia chinensis*, fruit: 2.000-5.000 mg
- *Malpighia glabra* ("acerola"), fruit: 1,67 g/100 g



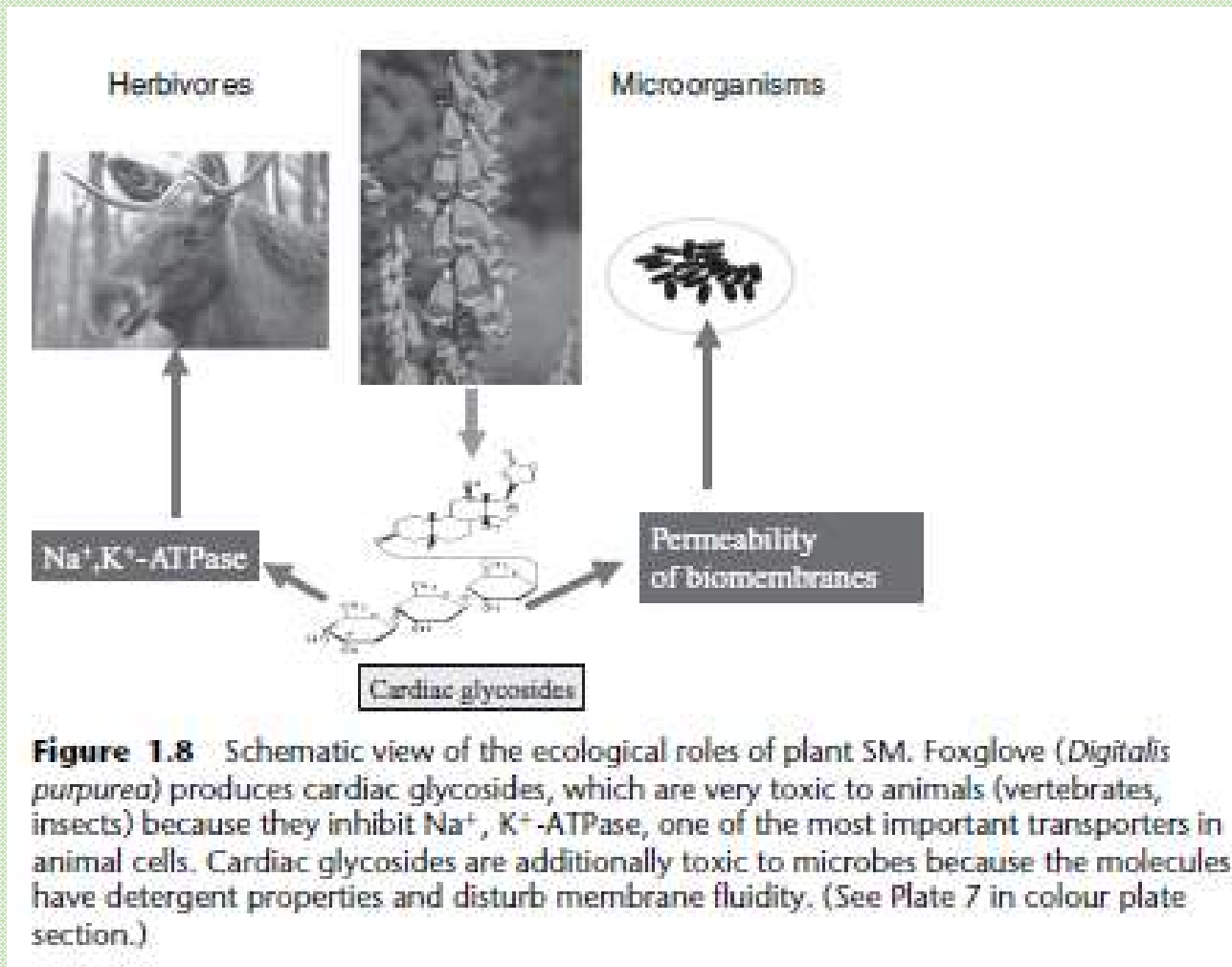
VITAMINES (II)

- E:
 - *Triticum aestivum*, llavor ("germen de trigo") (0,22 mg/100g aceite)
 - *Oenothera biennis*, llavor (10 mg/500 mg llavors)
- F:
 - *Oenothera biennis*, llavor (70 % linoléico) 340mg/500 mg llavors (10 %, linolénico) 45 mg/500 mg llavors
 - *Borago officinalis*, llavors
 - *Cynara cardunculus*, llavors (i silimarina)

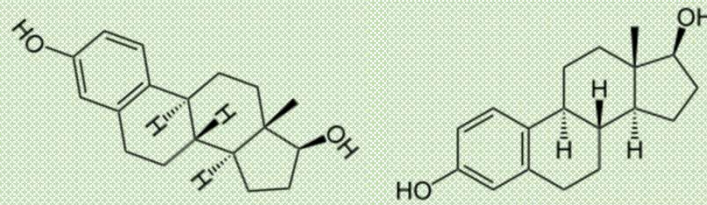
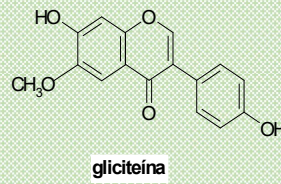
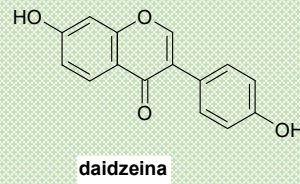
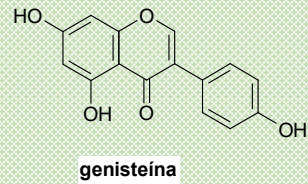
MINERALS

- Si: *Equisetum arvense*
- I: *Fucus vesiculosus* (B₁, B₆, C, E, otros minerales)
otras algas
- K: *Cynodon dactylon*, *Agropyron repens*
- Cr: *Trigonella foenum-graecum*

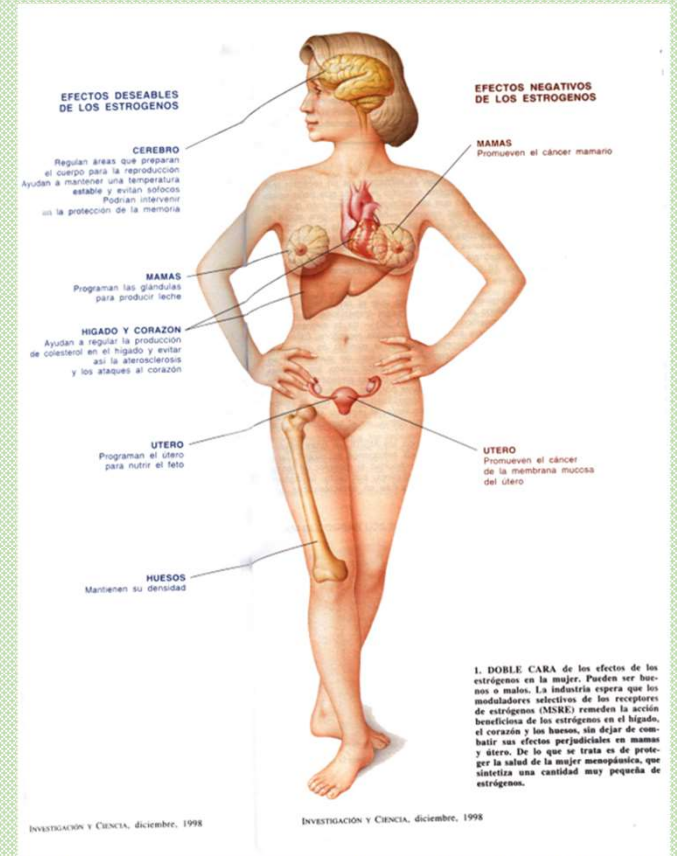




Michael Wink. Introduction: biochemistry, physiology and ecological functions of secondary metabolites. Annual Plant Reviews (2010) 40, 1–19



Josep Allué Creus



Moltes gràcies per la vostra atenció



Josep Allue Creus

