

QUIMIOSSISTEMÁTICA DE PHAEOPHYTA: OBJETIVOS E PERSPECTIVAS

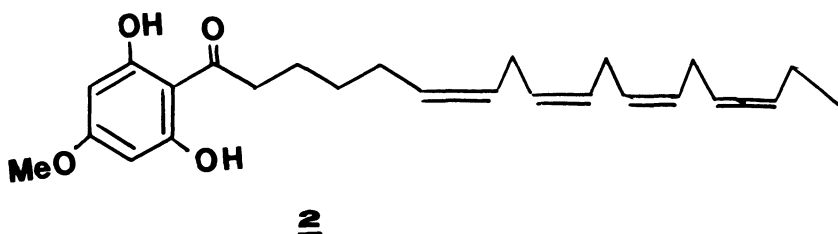
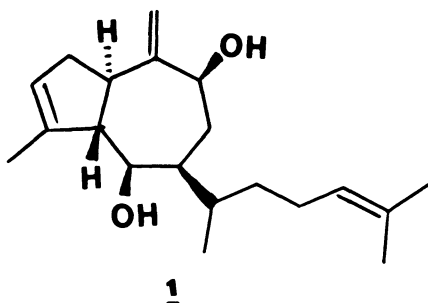
Valéria Laneuville TEIXEIRA *
Alphonse KELECOM * *
Otto Richard GOTTLIEB *

A Divisão Phaeophyta é constituída de cerca de duzentos e cinquenta gêneros, totalizando mais de mil e quinhentas espécies (BOLD & WYNNE, 1978).

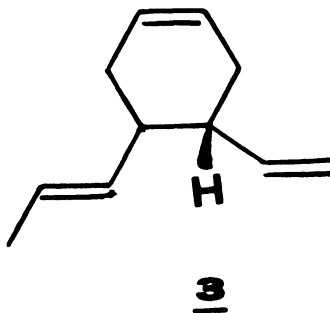
São algas pardas, quase exclusivamente marinhas, litofíticas, mais raramente epifíticas, e em grande número de espécies nas águas temperadas e frias, ROUND (1981). Segundo Wynne e Loiseaux (1976), as algas pardas da Classe única Phaeophyceae, podem ser divididas em treze ordens. Destas, destacam-se os representantes das Ordens Dictyotales e Fucales, típicos de mares tropicais e subtropicais, sendo prolíficas na produção de substâncias terpenoídicas (e. g. 1) e fenólicas (e.g. 2), (FAULKNER, 1977; GLOMBITZA, 1977).

* Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, C. P. 20.780, 01000, São Paulo, SP.

* * Laboratório de Produtos Naturais Marinhos, Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense, C. P. 183, 24000, Niterói, RJ.



Pesquisas recentes têm demonstrado que tais produtos fazem parte de uma estratégia presumivelmente defensiva frente à predação por herbívoros, (FENICAL, 1980; KELECOM & TEIXEIRA, 1986). Se a ação defensiva dos metabólitos secundários de macroalgas marinhas tem sido proposta, certamente nem todos os produtos isolados tem apresentado atividade antiherbivoria. Alguns, tais como hidrocarbonetos odoríferos conhecidos em vários gêneros de Phaeophyceae (e.g.3), estão envolvidos em outras funções vitais, atuando como feromônios sexuais, JAENICKE (1977).



Observações realizadas recentemente têm demonstrado que os representantes tropicais e subtropicais, particularmente Dictyotales e Fucales, são os principais produtores de substâncias biológica-

mente ativas. Espécies do mesmo gênero, como por exemplo, **Cystoseira** (Cystoseiraceae, Fucales), porém de distribuição restrita às regiões frias e temperadas não tem exibido tais propriedades, (FENICAL, 1980).

Portanto, os metabólitos secundários mais abundantes das algas marinhas parecem estar relacionados com o controle da atividade predatória. Esta hipótese está de acordo com as teorias desenvolvidas na correlação entre grande diversidade de predadores e produção de defesas químicas. Os mares tropicais e subtropicais, com grande diversidade de herbívoros, devem apresentar, portanto, um elevado número de espécies produtoras de substâncias com propriedade defensiva, atuando como repelentes ou toxinas, (KELECOM & TEIXEIRA, 1986; TEIXEIRA, 1985).

A possibilidade de utilização de metabólitos secundários de origem marinha nas indústrias farmacêuticas tem estimulado vários programas visando a obtenção de novas substâncias bioativas a partir de inúmeros organismos. As algas têm sido alvo de intensas pesquisas em Farmacologia Marinha, (RINEHART Jr. et al., 1981). Destas, as algas pardas têm constituído o grupo mais promissor como fonte de substâncias antimicrobianas e de atividade anti-neoplásica, (TEIXEIRA et al., 1985).

Em contraste com a abundante literatura sobre as algas do Atlântico Norte, Pacífico e do Mar Mediterrâneo, a Flora marinha do Brasil não tem merecido ainda a devida atenção dos pesquisadores da área de Produtos Naturais. O Brasil apresenta mais de quinhentas espécies de algas marinhas bentônicas, se contarmos apenas aquelas pertencentes às divisões Chlorophyta, Phaeophyta e Rhodophyta. Embora as algas pardas apresentem uma riqueza de espécies menor que as verdes e vermelhas, constituem o grupo mais representativo em termos de biomassa, (OLIVEIRA FILHO, 1977). Tal fato, constitui um dado primordial para posterior utilização de uma espécie com a finalidade de extração de substâncias naturais para a indústria.

Assim, a partir de 1984, nosso grupo iniciou o estudo fitoquímico da alga parda **Dictyota cervicornis** Kützinger (Dictyotales), espécie muito abundante na costa brasileira. Deste trabalho foram isolados e caracterizados quatorze diterpenos dos tipos dolastano e seco-dolastanos, esqueletos carbônicos exclusivamente marinhos (KELECOM & TEIXEIRA, 1987; TEIXEIRA et al., 1986a; TEIXEIRA et al., 1986b).

Além disso, como vários autores propuseram os diterpenos de **Dictyota** como potenciais marcadores taxonômicos fornecemos

dados para seu uso em Quimiosistemática (TEIXEIRA & KELECOM, 1987). Para tal, utilizamos as técnicas desenvolvidas no Brasil por GOTTLIEB (1982) e dados existentes na literatura sobre taxonomia baseada em critérios morfológicos. Os resultados possibilitaram a compreensão da posição taxonômica de várias espécies do gênero (TEIXEIRA & KELECOM, 1987).

Numa segunda fase, abordamos a aplicação da Quimiosistemática em nível hierárquico mais alto: a Divisão Phaeophyta.

A confusão que se verifica na literatura quanto a posição dos membros da Divisão Phaeophyta, deve-se à sua plasticidade morfológica e às variações no ciclo de vida dentro do grupo (BOLD & WYNNE, 1978).

Nosso projeto atual tem como principais objetivos: descrever e caracterizar o perfil químico da Divisão Phaeophyta, grupo muito importante na Flora Marinha Brasileira e de diversos problemas taxonômicos; propor possíveis marcadores taxonômicos para as diferentes ordens e famílias da divisão, cujo limite de separação encontra-se bastante confuso; tentar esclarecer as diferentes relações de afinidade entre as ordens e famílias das Phaeophyceae; procurar interpretar a Evolução dentro do grupo; comparar a origem e o desenvolvimento das algas pardas com as demais divisões de algas e vegetais; verificar possíveis padrões de distribuição geográfica dos metabólitos secundários presentes em seus representantes.

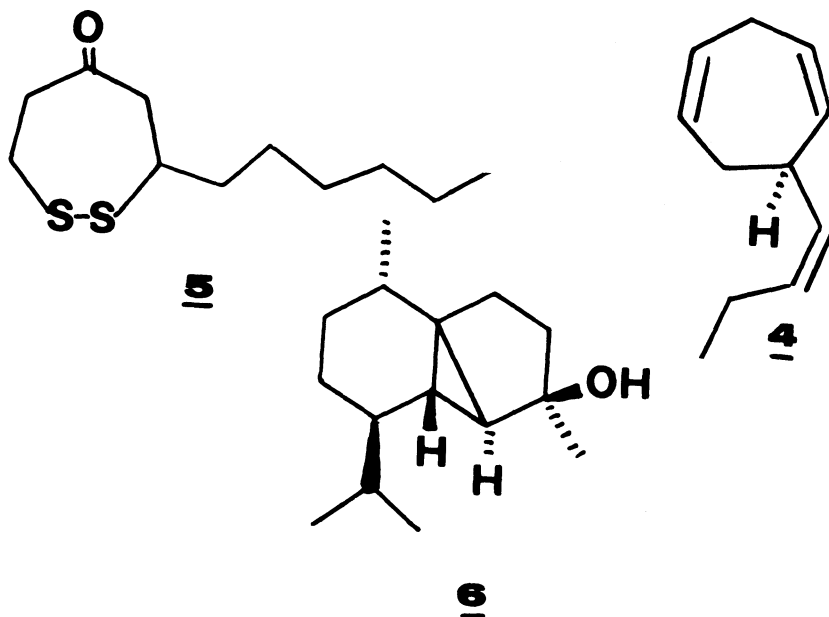
As substâncias isoladas das espécies de Phaeophyceae relatadas na literatura são divididas em grupos biogenéticos. Cada substância pertencente a cada um desses grupos é, então, examinada com respeito à sua estrutura, nível de oxidação e outras características. Dentro de cada ordem ou família, procuramos investigar aqueles produtos mais característicos, relacionando-os com a sua função na adaptação da alga ao ambiente.

A Figura 1 ilustra as diversas etapas de desenvolvimento do trabalho, partindo do levantamento bibliográfico à quantificação dos dados. Para tal, utilizamos as técnicas estatísticas desenvolvidas por GOTTLIEB (1982), que levam a caracterização de cada taxon através de sua constituição química. Finalmente, tentamos traçar relações evolutivas e geográficas entre os taxons.

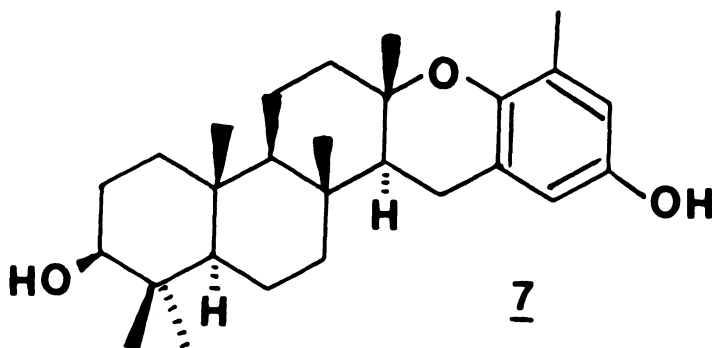
De todas as ordens, a Dictyotales é a única que temos informações completas (até dezembro de 1986). Os representantes desta ordem têm se revelado uma fonte excepcional de substâncias biologicamente ativas. Três grupos podem ser reconhecidos quimicamente nesta ordem: o grupo "Dictyopteris", o grupo "Taonia"

e o grupo "Dictyota". A grande diferença entre a composição química destes grupos sugere a possibilidade de divisão da ordem.

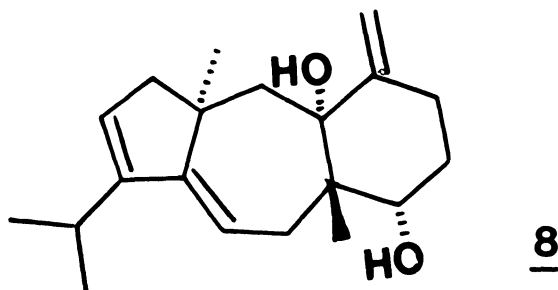
O grupo "Dictyopteris" produz hidrocarbonetos odoríferos (e.g.4), compostos contendo enxôfre (e.g.5), sesquiterpenos de origem biossintética mista ou não (e.g.6). Deste grupo fazem parte apenas as espécies do gênero **Dictyopteris**.



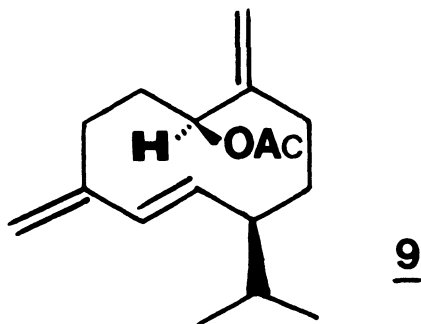
O grupo "Taonia" compreende dois gêneros produtores de diterpenos de origem biossintética mista: **Taonia** e **Stypopodium** (e.g.7). Tais terpenos assemelham-se aqueles observados em certas espécies de Fucales. Futuras investigações poderão esclarecer tal semelhança.



O grupo "Dictyota" consiste de plantas morfológicamente semelhantes pertencentes aos gêneros *Dictyota*, *Dilophus*, *Glossophora*, *Pachydictyon*, *Spatoglossum* e *Stoechospermum*, todas produtoras de diterpenos mono, bi ou policíclicos, com esqueletos exclusivos de organismos marinhos (e.g. 8).



O gênero *Dilophus*, pertencente a este grupo pela presença de inúmeros diterpenos, difere dos demais pela produção de sesquiterpenos (e.g. 9), o que lhe confere características consoantes com o grupo "Dictyopteris".



Examinando as demais famílias da Divisão Phaeophyta, iniciamos o levantamento bibliográfico sobre as substâncias isoladas, até o momento, das diversas espécies.

Foram obtidas, até agora, informações acerca de 500 substâncias pertencentes à gêneros das ordens Ectocarpales, Desmarestiales, Fucales, Cutleriales, Laminariales e Sphacelariales.

A Divisão Phaeophyta tem apresentado um quadro muito distinto. Hidrocarbonetos odoríferos, atuando como feromônios sexuais, são observados em quase todas as ordens mencionadas anteriormente, assim como substâncias fenólicas. Os terpenóides foram

investigados em Dictyotales e em Fucales. Esta situação se deve, talvez, à escassez de trabalhos fitoquímicos disponíveis sobre muitos gêneros e, até mesmo, famílias. No entanto, os dados existentes não invalidam a abordagem quimiosistemática em algas pardas.

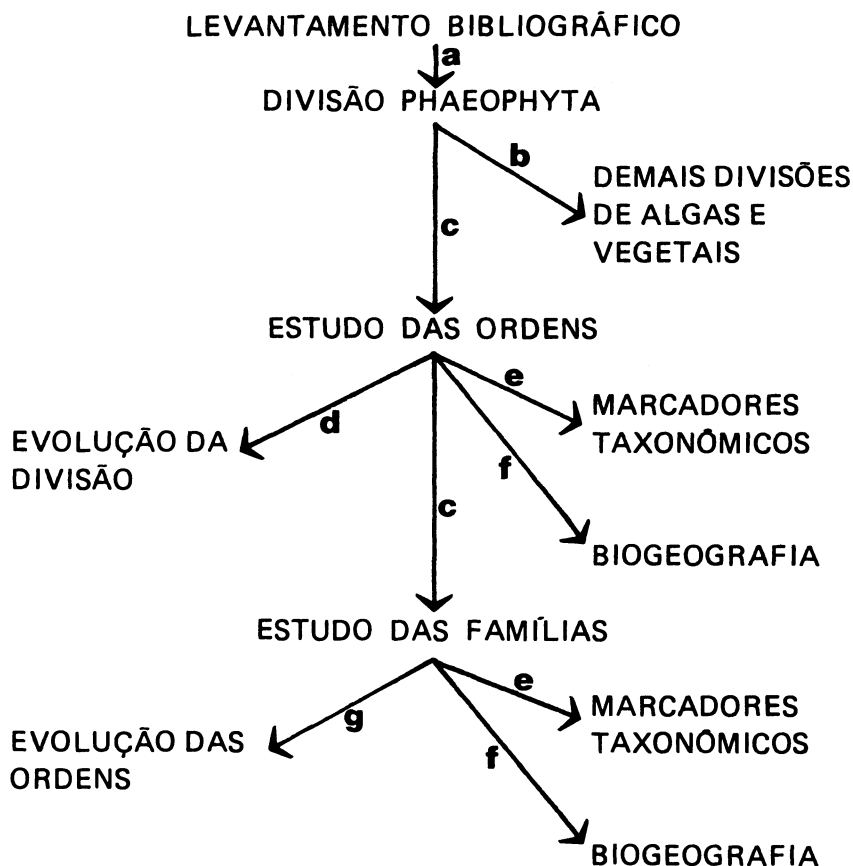


Figura 1 — Esquema das diversas etapas do estudo quimiosistemático de Phaeophyta. (a) reunião e análise das substâncias isoladas das algas da Divisão. (b) levantamento e comparação dos dados existentes na literatura. (c) separação dos dados obtidos em grupos químicos. (d) comparação das afinidades entre os compostos isolados de cada ordem e as propostas biogenéticas. (e) principais substâncias de cada ordem ou família. (f) observação dos locais de ocorrência das substâncias isoladas e das algas. (g) comparação das afinidades entre as substâncias isoladas de cada família e as propostas biogenéticas.

REFERÊNCIAS

- BOLD, H.C. & WYNNE, M.J. 1978. **Introduction to the Algae: structure and reproduction**. Englewood Cliffs, Prentice-Hall.
- FAULKNER, D.J. 1977. Interesting aspects of marine natural products chemistry. *Tetrahedron*, **33**: 1421-1443.
- FENICAL, W. 1980. Distributional and taxonomic features of toxin-producing marine algae. In **Pacific Seaweed Aquaculture** (I.A. Abbott, M.S. Foster and L.F. Ecklund, eds.) La Jolla, Sea Grant College Program, pp. 144-151.
- GLOMBITZA, K.W. 1977. Highly hydroxylated phenols of the Phaeophyceae. In **Marine Natural Products Chemistry** (D.J. Faulkner and W. Fenical, eds.). New York, The Plenum Press, pp. 191-204.
- GOTTLIEB, O.R. 1982. **Micromolecular Evolution, Systematics and Ecology, an essay into a novel botanical discipline**. Berlin, Springer-Verlag.
- JAENICKE, L. 1977. Sex hormones of brown algae. *Naturwissenschaften*, **64**: 69-75.
- KELECOM, A. & TEIXEIRA, V.L. 1986. Diterpenes of marine brown algae of the family Dictyotaceae: their possible role as defense compounds and their use in chemotaxonomy. *Sci. Tot. Environ.*, **58**(1/2): 109-115.
- KELECOM, A. & TEIXEIRA, V.L. 1987. New dolastane diterpenes from the marine brown alga *Dictyota cervicornis* Kützting (Phaeophyta, Dictyotaceae). *Phytochemistry*, in press.
- OLIVEIRA FILHO, E.C. de. 1977. **Algas marinhas bentônicas do Brasil**. Universidade de São Paulo. Tese de Livre-Docência.
- RINEHART JR., K.L.; SHAW, P.D.; SHIED, L.S.; GLOER, J.B.; HARBOUR, G.C.; KOKER, M.E.S.; SAMAIN, D.; SCHWARTZ, R.E.; TYHEAK, A.A.; WELLER, D.L.; CARTER, G.T.; MUNRO, M.H.G.; HUGHES JR., R.G.; RENIS, M.E.; SURYNEN-

- BERG, E.B.; STRING-FELLOW, D.A.; VAVRA, J.J.; COATS, J.H.; ZURENKO, G.E.; KUENTZEL, L.H.L.; BAKUS, G.J.; BRUSCA, R.C.; CRAFT, L.L.; YOUNG, D.N. & CONNOR, J.L. 1981. Marine natural products as sources of antiviral, antimicrobial and antineoplastic agents. *Pure Appl. Chem.*, **53**: 795-817.
- ROUND, F.E. 1981. *The Ecology of Algae*. Cambridge, Cambridge Univ. Press.
- TEIXEIRA, V.L. 1985. Os diterpenos da alga marinha *Dictyota cervicornis* Kützting (Phaeophyta, Dictyotales) e sua avaliação como marcadores taxonômicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tese de Livre-Docência.
- TEIXEIRA, V.L.; TOMASSINI, T. & KELECOM, A. 1985. Produtos naturais de organismos marinhos: uma revisão sobre os diterpenos da alga parda *Dictyota* spp. *Química Nova*, **8**(4): 302-313.
- TEIXEIRA, V.L., TOMASSINI, T.; FLEURY, B.G. & KELECOM, A. 1986a. Dolastane and secodolastane diterpenes from the marine brown alga *Dictyota cervicornis* Kützting (Phaeophyceae, Dictyotaceae). *J. Nat. Prod.*, **49**(4): 570-575.
- TEIXEIRA, V.L.; TOMASSINI, T. & KELECOM, A. 1986b. Cervicol, a new secodolastane diterpene from the marine brown alga *Dictyota cervicornis* Kützting (Phaeophyceae, Dictyotaceae). *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **95**(4): 263-268.
- TEIXEIRA, V.L. & KELECOM, A. 1987. On the usefulness, as chemotaxonomic markers, of diterpenes from marine brown algae of the genus *Dictyota* Lamouroux (Phaeophyta, Dictyotaceae). *Revta. brasil. Bot.*, in press.
- WYNNE, M.J. & LOISEAUX, S. 1976. Recent advances in life history studies of the Phaeophyta. *Phycologia*, **15**: 435-452.