

TENDÊNCIAS EVOLUTIVAS DE FAMÍLIAS PRODUTORAS DE CUMARINAS EM ANGIOSPERMAE

Claudia Valeria Campos Ribeiro* e Maria Auxiliadora Coelho Kaplan

Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CCS, Bloco H, Cidade Universitária, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 29/3/01; aceite em 9/11/01

EVOLUTIONARY TENDENCY OF COUMARIN-BEARING FAMILIES IN ANGIOSPERMAE. Coumarins are special metabolites well distributed in the Angiospermae, either in Monocotyledoneae or Dicotyledoneae. Simple coumarins, the most widespread type, is found in all coumarin-producing families, such as: Apiaceae, Rutaceae, Asteraceae, Fabaceae, Oleaceae, Moraceae e Thymelaeaceae. The other types, linear- and angular furanocoumarins, linear- and angular pyranocoumarins, lignocoumarins, bis- and triscoumarins, are of more restricted circumscription. Among the families with occurrence numbers (NO) > 100, the more advanced ones are specialized in the production of only one or two coumarin types, while the primitive families are very well diversified in types. Calculations of percentual numbers of occurrence (%NO) show relevant meaning of coumarin-types in the taxonomic positioning of the producing taxa.

Keywords: coumarin; chemotaxonomy; evolution.

INTRODUÇÃO

Os estudos sobre sistemática e evolução de plantas, atualmente, estão bem fundamentados na existência de gradientes químicos de afinidade entre os grupos vegetais¹. Gradientes químicos, podem ser compreendidos com base na correlação entre parâmetros químicos e morfológicos de avanço evolutivo do grupo vegetal em estudo².

As cumarinas constituem uma classe química, sendo o primeiro representante isolado por Vogel, em 1820, da espécie *Coumarona odorata*³. Esses metabólitos estão presentes em diferentes partes das plantas tanto nas raízes como nas flores e frutos e podem estar distribuídas em diferentes famílias de Angiospermae como Apiaceae, Rutaceae, Asteraceae nas quais são encontradas com ampla ocorrência. Também estão presentes em Fabaceae, Oleaceae, Moraceae e Thymelaeaceae, entre outras, onde suas ocorrências são menores. Dentre os táxons que biossintetizam cumarinas contam espécies de hábitos bastante diversificados, como árvores, arbustos e ervas.

PARTE EXPERIMENTAL

O estudo quimiotaxonômico utilizando as cumarinas de Angiospermae foi iniciado através de levantamento dos dados da literatura. As informações sobre a ocorrência de cumarinas foram obtidas no Chemical Abstracts (Subject Index) de 1907 a 2000.

Posterior consulta aos artigos originais forneceu indicações completas sobre as cumarinas estudadas.

De posse dessas informações foram determinados vários parâmetros taxonômicos: Número de Ocorrência (NO) que expressa a capacidade da planta em produzir cumarinas; Número Percentual de Ocorrências (NO%) que fornece o grau de relevância da ocorrência de cumarinas para um táxon em questão^{4,5}. Número de Tipos (NT) de estruturas moleculares para cumarinas que expressa a capacidade da planta em modificar o esqueleto básico das cumarinas. O Índice de Sporne (IS), usado como indicador de tendências evolutivas morfológicas, quantifica características evolutivas morfológicas de famílias de Angiospermae⁶.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo da distribuição de cumarinas em táxons pertencentes a Angiospermae revela perfis característicos de ocorrência. Apesar da ampla distribuição das cumarinas, na classe, pode ser observado que a sua diversificação fica restrita a algumas famílias. A tendência de acúmulo de diferentes tipos desses metabólitos é bem clara para as poucas ordens como Araliales, Rutales, Urticales, Thymeleales e Fabales. Alguns táxons como Asterales, Oleales e outras, embora sejam grandes produtores desses metabólitos especializaram-se na produção de apenas alguns tipos⁷ (Tabela 1).

Para este trabalho foram selecionados oito tipos de cumarinas: cumarinas simples (Cs), furanocoumarinas lineares (Fcl), furanocoumarinas angulares (Fca), piranocoumarinas lineares (Pcl), piranocoumarinas angulares (Pca), lignocoumarinas (Lc), biscumarinas (Bc) e triscumarinas (Tc) (Figura 1).

As trinta e seis ordens apresentadas na Tabela 1 mostram os números de ocorrências (NO) por ordem, para esses diferentes tipos de cumarinas produzidas. As ordens Asterales, Caryophyllales, Sapindales, Lamiales, Malvales, Dipsacales, Geraniales, Capparales, Orchidales, Myrtales, Magnoliales produzem um número razoável de cumarinas, porém de apenas dois tipos: sempre cumarinas simples e um outro tipo qualquer. Por outro lado, Araliales, Rutales, Fabales, Urticales, Thymeleales, Gentianales são ordens bastante diversificadas produzindo de quatro a sete tipos de cumarinas (Tabela 1).

A Tabela 2 mostra as famílias de diferentes ordens produtoras de cumarinas com número de ocorrência maior do que vinte, além do número percentual de ocorrências de cumarinas para cada família dentro da ordem e o número de tipos para a família. Dos resultados apresentados pode ser observado que existem famílias cuja ocorrência de cumarinas significa aproximadamente cem por cento da ordem. Araliales é uma ordem formada por duas famílias: Apiaceae que além de ser a maior produtora de cumarinas com NO% igual à 99,78 é a mais diversificada, contendo 5 tipos. Araliaceae apresenta 0,22% dessa produção metabólica e possui um único tipo. A segunda ordem em ocorrência de cumarinas é Rutales formada por cinco famílias produtoras desses metabólitos, na qual, Rutaceae apresenta uma grande superioridade tanto em ocorrência quanto em diversificação em tipos. Essas duas famílias, Apiaceae e Rutaceae, merecem destaque já que as

*e-mail: claudia@nppn.ufrj.br

Tabela 1. Números de ocorrências referentes às ordens de Angiospermae e aos tipos de cumarinas produzidas

Ordens	NOs								
	Total	Cs	Fcl	Fca	Pcl	Pca	Lc	Bc	Tc
Araliales	3048	1000	1449	321	73	205			
Rutales	1724	881	580	25	147	39		52	
Asterales	830	819	11						
Fabales	245	190	32	14	7	2			
Oleales	149	149							
Urticales	139	47	73	10	9				
Thymelaeales	121	64	2	3	2		3	44	3
Gentianales	91	88	1	1		1			
Solanales	85	78	6					1	
Rosales	69	65	2	2					
Saxifragales	61	61							
Euphorbiales	47	39					6	2	
Caryophyllales	46	44	2						
Sapindales	44	39					5		
Ericales	35	35							
Lamiales	24	16	8						
Malvales	22	21	1						
Ranunculales	21	21							
Ebenales	16	16							
Polygalales	16	16							
Dipsacales	15	14	1						
Balsaminales	14	14							
Laurales	14	14							
Violales	12	12							
Poales	11	11							
Geraniales	9	7	2						
Capparales	9	5					4		
Orchidales	9	8	1						
Myrtales	9	8			1				
Scrophulariales	7	7							
Magnoliales	7	6	1						
Fagales	6	4	1		1				
Liliales	6	6							
Goodeniales	5	5							
Cyperales	4	2	1	1					
Juncuales	2	2							
Pittosporales	1	1							
Campanulales	1	1							
Buxales	1	1							
Cornales	1	1							
Aristolochiales	1	1							
Annonales	1	1							
Tamaricales	1	1							
Theales	1	1							
Loasales	1	1							
Vitidales	1	1							
Zingiberales	1	1							

Legenda: Cs (cumarina simples), Fcl (furanocumarina linear), Fca (furanocumarina angular), Pcl (piranocumarina linear), Pca (pirmocumrina angular), Lc (lignocumarina), Bc (bis-cumarina), Tc (tris-cumarina).

suas cumarinas podem ser consideradas verdadeiros marcadores quimiotaxonômicos. A ocorrência de cumarinas em Asterales é bastante significativa, porém cabe a observação que as cumarinas de Asteraceae são praticamente de um único tipo, cumarinas simples. Thymeleaceae distingue-se, por ser uma família que mais diversifica em tipos cumarínicos (7 entre total de 8). Fabaceae, é outra grande

produtora de diferentes tipos estruturais (5). Em Urticales, a família responsável pela ocorrência mais expressiva desses metabólitos é a família Moraceae, onde podem ser encontrados também diferentes tipos de cumarinas (4). Oleales é uma ordem formada por apenas uma família Oleaceae e as cumarinas produzidas nesse táxon são apenas de um único tipo, cumarinas simples.

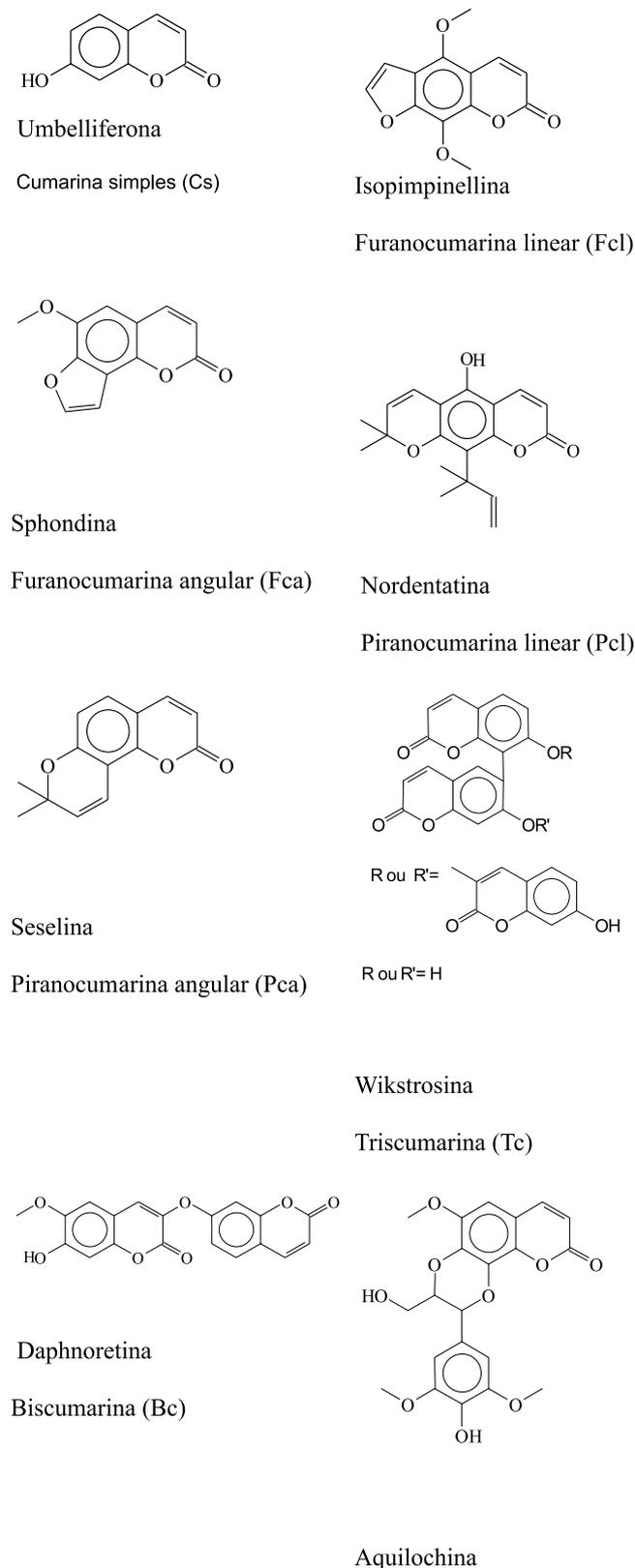


Figura 1. Tipos de cumarinas

A Figura 2 mostra a ocorrência das cumarinas produzidas por famílias de Angiospermae, sendo que as famílias com NO > 100 foram representadas separadas e as famílias com NO < 100 tiveram suas ocorrências somadas e o total foi apresentado como Outras.

Tabela 2. Número de ocorrências (NO) e número percentual de ocorrências (NO%) e número de tipos (NT) para famílias pertencentes às ordens com ocorrência ≥ 20

Ordens	Famílias	NO	NO%	NT
Araliales	Apiaceae	3041	99.78	5
	Araliaceae	7	0.22	1
Rutales	Rutaceae	1683	97.63	6
	Meliaceae	30	1.74	2
	Simaroubaceae	9	0.56	2
	Burseraceae	1	0.06	1
	Cneoraceae	1	0.06	1
	Asterales	Asteraceae	830	100.00
Oleales	Oleaceae	149	100.00	1
Fabales	Fabaceae	237	96.73	5
	Caesalpiniaceae	8	3.27	1
Urticales	Moraceae	135	97.13	4
	Urticaceae	3	2.16	1
	Ulmaceae	1	0.72	1
Thymelaeales	Thymelaeaceae	121	100.00	7
Gentianales	Rubiaceae	59	64.84	1
	Apocynaceae	21	23.08	3
	Menyanthaceae	4	4.40	2
	Gentianaceae	2	2.20	1
	Asclepiadaceae	3	3.30	1
	Loganiaceae	2	2.20	1
	Solanales	Solanaceae	59	62.90
Rosales	Convolvulaceae	21	33.87	2
	Polemoniaceae	2	3.23	2
Rosales	Rosaceae	69	100.00	3
Saxifragales	Saxifragaceae	40	65.57	1
	Crassulaceae	21	34.43	1
Euphorbiales	Euphorbiaceae	47	100.00	3
Caryophyllales	Caryophyllaceae	33	71.74	1
	Chenopodiaceae	13	28.26	2
Sapindales	Sapindaceae	18	40.91	1
	Hippocastanaceae	21	47.73	2
	Aceraceae	4	9.09	2
	Anacardiaceae	1	2.27	1
	Lamiales	Lamiaceae	23	95.83
Lamiales	Verbenaceae	1	4.17	1
	Malvales	Malvaceae	10	45.46
Malvales	Sterculiaceae	7	31.82	1
	Dipterocarpaceae	2	9.10	1
	Cistaceae	2	9.10	1
	Elaeocarpaceae	1	4.55	1
	Ericales	Ericaceae	35	100.00
Ranunculales	Ranunculaceae	21	100.00	1

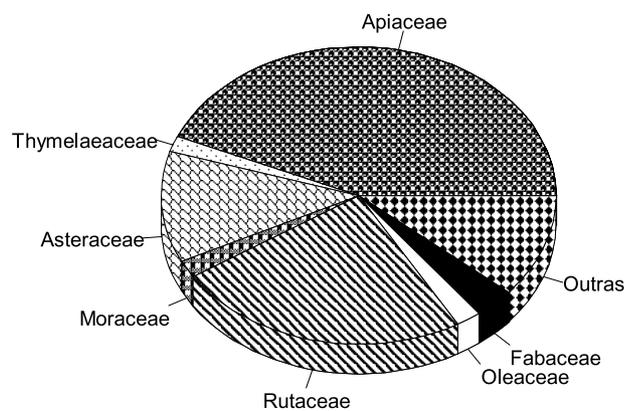


Figura 2. Ocorrência de cumarinas nas principais famílias em Angiospermae produtoras de cumarinas contendo NO > 100

A Tabela 3 mostra as sete maiores famílias produtoras de cumarinas Apiaceae, Rutaceae, Asteraceae, Fabaceae, Oleaceae, Moraceae e Thymelaeaceae arranjadas na ordem decrescente do número de ocorrências acompanhadas do número percentual de ocorrências dos diferentes tipos cumarínicos que produzem. Fica clara a importância da produção de cumarinas simples em Angiospermae. Além disso, pode-se observar detalhes de especialização na produção desses metabólitos pelas famílias consideradas.

Tabela 3. Número de ocorrência (NO) de cumarinas nas famílias e número de ocorrência percentual (NO%) dos tipos de cumarinas produzidas pelas famílias em relação às ordens

Ordem	Família	NO	NO%
Araliales	Apiaceae	3041	Cs = 32,58 Fcl = 47,54 Fca = 10,53 Pcl = 2,40 Pca = 6,73
Rutales	Rutaceae	1683	Cs = 48,78 Fcl = 33,69 Fca = 1,45 Pcl = 8,53 Pca = 2,26 Bc = 3,02
Asterales	Asteraceae	830	Cs = 98,68 Fcl = 1,33
Fabales	Fabaceae	237	Cs = 77,55 Fcl = 13,70 Fca = 5,71 Pcl = 2,86 Pca = 0,82
Oleales	Oleaceae	149	Cs = 100,00
Urticales	Moraceae	135	Cs = 14,29 Fcl = 22,19 Fca = 3,04 Pcl = 2,74
Thymelaeales	Thymelaeaceae	121	Cs = 52,89 Fcl = 1,65 Fca = 2,48 Pcl = 1,65 Lc = 2,48 Bc = 36,36 Tc = 2,48

As Figuras 3-9 mostram graficamente os dados apresentados na Tabela 3. Interessante observar que dos oitos tipos de cumarinas descritos anteriormente, alguns destacam-se tanto pela sua distribuição quanto pela proporção em que ocorrem. As cumarinas simples são as mais espalhadas por toda Angiospermae e em Oleaceae e Asteraceae sua ocorrência é de 100% e 98,68%, respectivamente (Tabela 3). Em relação às famílias nas quais as cumarinas são consideradas marcadores quimiotaxonômicos, por serem bastante diversificadas como em Apiaceae e Rutaceae, o percentual de ocorrência de cumarinas simples não é tão evidenciado, sugerindo a sua transformação para esqueletos mais complexos. Em Apiaceae e Moraceae as

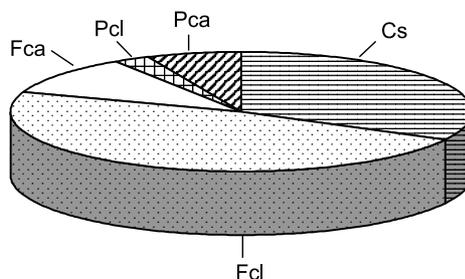


Figura 3. Número percentual de ocorrências de tipos de cumarinas na família Apiaceae em relação à ordem Araliales

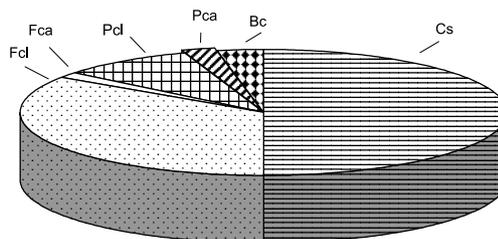


Figura 4. Número percentual de ocorrências de tipos de Cumarinas na família Rutaceae em relação à ordem Rutales

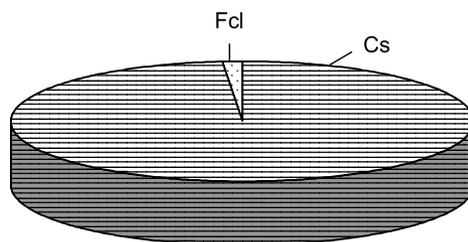


Figura 5. Número percentual de ocorrências de tipos de cumarinas na família Asteraceae em relação à ordem Asterales

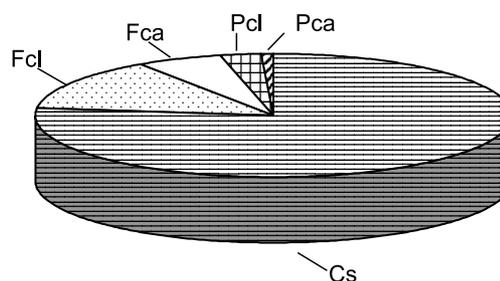


Figura 6. Número percentual de ocorrências de tipos de cumarinas na família Fabaceae em relação à ordem Fabales

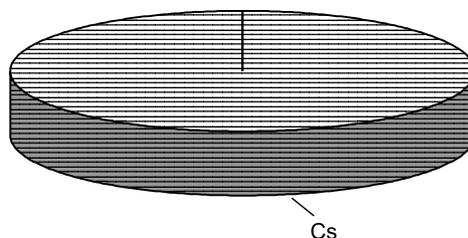


Figura 7. Número percentual de ocorrências de tipos de cumarinas na família Oleaceae em relação à ordem Oleales

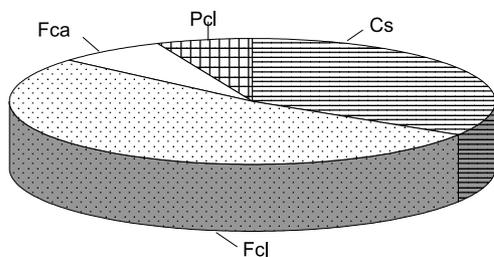


Figura 8. Número percentual de ocorrências de tipos de cumarinas na família Moraceae em relação à ordem Urticales

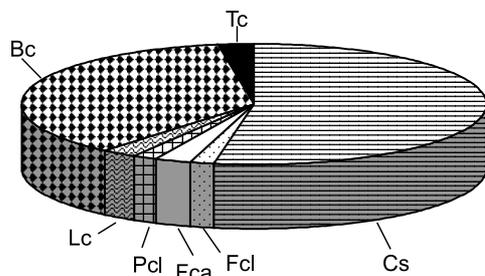


Figura 9. Número percentual de ocorrências de tipos de cumarinas na família Thymelaeaceae em relação à ordem Thymeleales

cumarinas simples aparecem em segundo lugar no que diz respeito ao número percentual de ocorrências. No entanto, em Rutaceae esse tipo cumarínico representa o maior percentual de ocorrências. Outras famílias como Fabaceae, Oleaceae e Thymelaeaceae onde a ocorrência dessa classe de substâncias é bastante significativa, as cumarinas simples são produzidas em maior percentual.

As furanocumarinas lineares são substâncias que ficam mais restritas a algumas famílias. Apresentam ocorrências bastante significativas em Apiaceae e Moraceae onde representam o maior percentual, em Rutaceae e Fabaceae são cumarinas que aparecem em segundo lugar de produção. As furanocumarinas angulares apesar da baixa ocorrência aparecem em Apiaceae, Rutaceae, Fabaceae, Moraceae e Thymelaeaceae.

Um outro tipo de cumarina que se destaca pelo percentual de ocorrência e não pela sua distribuição em famílias de Angiospermae são as bis-cumarinas, presentes significativamente em Thymelaeaceae. Nesse táxon as bis-cumarinas nada mais são do que cumarinas simples ligadas entre si. Observando a distribuição dos tipos cumarínicos nessa família, em nível de número percentual de ocorrências como mostra a Tabela 4, fica bem evidenciado que as furano- e piranocumarinas são bem menos frequentes do que as cumarinas simples, o que reforça análise das cumarinas no táxon em questão. Importante ressaltar que as bis-cumarinas em Rutaceae são formadas por diferentes combinações entre os diversos tipos cumarinas encontrados nesse táxon.

Estudo do número percentual de ocorrências de cumarinas nas famílias de Angiospermae, permitiu a consideração dessas ocorrências em duas maneiras: avaliação da produção de cumarinas simples e avaliação de furano- e piranocumarinas em conjunto. A análise separada das ocorrências das cumarinas simples, trouxe informações bastante interessantes sobre os táxons que mais biossintetizam esse tipo. Na Tabela 4 são apresentados os valores referentes ao Índice de Sporne e ao número percentual de ocorrências tanto para cumarinas simples quanto para o somatório das furano- e piranocumarinas.

A partir das correlações entre NO% x IS (Figura 10) pode ser

Tabela 4. Índices morfológico e químico referente às famílias produtoras de cumarinas com NO > 100

Família	IS	NO% Cs	$\Sigma [A + B]$
Apiaceae	51	32,58	67,19
Rutaceae	45	48,78	45,82
Asteraceae	72	98,68	1,00
Fabaceae	48	77,55	22,04
Oleaceae	62	100,00	0,00
Moraceae	48	14,29	27,97
Thymelaeaceae	55	52,89	5,80

Legenda: NO% Cs = Número percentual de ocorrências de cumarinas simples.

$\Sigma [A + B]$ = Somatório de (A) = número percentual de ocorrências (NO%) das furanocumarinas lineares e angulares, somatório de (B) = número percentual de ocorrências (NO%) das piranocumarinas lineares e angulares.

observado que em relação as cumarinas simples, as famílias com elevado Índice de Sporne como Oleaceae e Asteraceae são as que apresentam maior número percentual de ocorrências, mostrando dessa maneira uma correlação positiva que indica serem as famílias mais evoluídas, segundo Sporne, as mais especializadas na produção desse tipo de cumarina. Em relação a Asteraceae pode-se dizer que essa família basicamente produz esse tipo de cumarina (cumarinas simples 98.68% e furanocumarinas lineares 1.33%). A Figura 11 mostra os resultados da correlação do número percentual de ocorrências para

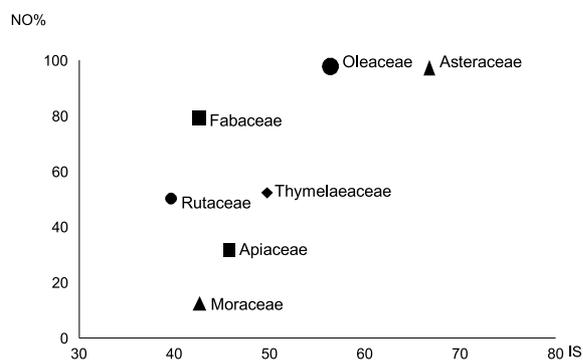


Figura 10. Correlação entre NO% x IS em relação ao número percentual de ocorrências para cumarinas simples nas famílias produtoras de cumarinas com NO > 100

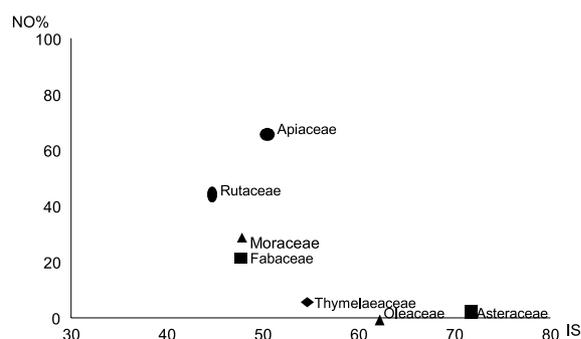


Figura 11. Correlação NO% x IS do total de furano- e piranocumarinas nas famílias produtoras de cumarinas com NO > 100

furano- e piranocumarinas em conjunto. Interessante observar que as famílias com Índice de Sporne numa faixa entre 40-60 são as que mostram maior ocorrência percentual desses tipos cumarínicos. Asteraceae e Oleaceae, as famílias com maiores Índices de Sporne, são muito pouco ou nada especializadas para a produção desses tipos de cumarinas.

Análise conjunta das Figuras 10 e 11 permite observar uma afinidade, seja na produção de cumarinas simples, seja na produção de furano- e piranocumarinas, entre os grupos: Oleaceae e Asteraceae; Apiaceae e Rutaceae; e Fabaceae e Thymelaeaceae, plenamente concordante com os seus posicionamentos taxonômicos⁸. A família Moraceae, com uma pequena produção de cumarinas simples e um pouco mais especializada em furanocumarinas lineares ocupa posicionamento diferenciado em relação as outras famílias consideradas.

CONCLUSÃO

A distribuição de cumarinas nas Angiospermae foi verificada em oitenta e sete famílias e conta com a produção preferencial de cumarinas simples. Os demais tipos cumarínicos: furanocumarinas lineares e angulares, piranocumarinas lineares e angulares, lignocumarinas, bis-cumarinas, tris-cumarinas ocorrem mais especificamente em poucas famílias e mostram uma tendência de diversificação nos táxons considerados mais primitivos. A observação de

afinidades na produção de cumarinas simples e furano/ piranocumarinas pelas famílias Ole/Ast, Api/Rut e Fab/Thym está de acordo com seus índices de avanço evolutivo morfológico (Índice de Sporne). Apiaceae, Rutaceae, Asteraceae, Fabaceae, Oleaceae, Moraceae e Thymelaeaceae são as famílias mais discutidas, visto apresentarem os maiores números de ocorrências (NO>100).

AGRADECIMENTO

Ao CNPq pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIAS

1. Gottlieb, O.R.; *Biochem. Syst. Ecol.* **1988**, *16*, 249.
2. Barreiros, E. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1990.
3. Soine, T. O.; *J. Pharm. Sci.* **1964**, *53*, 231.
4. Gottlieb, O. R.; Borin, M. R. M. B.; Kaplan, M. A. C.; *Phytochemistry* **1995**, *40*, 99.
5. Gottlieb, O. R.; Kaplan, M. A. C.; Borin, M. R. M. B.; *Biodiversidade - Um Enfoque Químico-Biológico*, 1ª ed., Ed. UFRJ: Rio de Janeiro, 1996.
6. Sporne, K. R.; *New Phytol.* **1980**, *85*, 419.
7. Ribeiro, C. V. C. ; *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
8. Cronquist, A.; *Evolution and Classification of Flowering Plants*, 2ª ed., New York Botanical Garden, 1988.