

# ESTUDO QUIMIOSSISTEMÁTICO DA TRIBO LEUCADEAE SCHEEN & RYDING (SUBFAMÍLIA LAMIOIDEAE HARLEY, FAMÍLIA LAMIACEAE MARTINOV)

Carolina Chaves Ramos<sup>1\*</sup>; Adriana Lima de Sousa<sup>2</sup>; Rodrigo Rodrigues de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil;

<sup>2</sup>Instituto Federal Fluminense, IFFluminense Campus Campos Centro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil;

\*carolina.ramos@pq.uenf.br

## INTRODUÇÃO

A tribo Leucadeae Scheen & Ryding (~134 espécies) foi estabelecida após estudos filogenéticos moleculares apontarem um grupo monofilético formado por seis gêneros: *Acrotome* Benth., *Isoleucas* O. Schwartz, *Leonotis* (Pers.) R.Br., *Leucas* R.Br., *Otostegia* Benth., e *Rydingia* Scheen & V.A.Albert (Scheen et al, 2010; Roy; Lindqvist, 2015; Zhao et al, 2021). Ao longo do tempo algumas modificações foram feitas a fim de se estabelecer grupos monofiléticos dentro da tribo, como a transferência de seis espécies do gênero *Otostegia* para outros táxons, das quais quatro espécies realocadas formam o gênero *Rydingia*. As espécies transferidas para o gênero *Rydingia* apresentam diversas características morfológicas que as distinguem das demais espécies de *Otostegia* (Scheen; Albert, 2007). Após essas alterações, os gêneros *Otostegia*, *Isoleucas*, e *Rydingia* formam grupos monofiléticos na tribo Leucadeae (Scheen et al., 2010). *Leucas* R.Br. é o maior gênero da tribo (~100 espécies) e estudos apontam que o táxon é formado por um grupo monofilético formado por espécies endêmicas da Ásia (Ryding, 1998; Scheen; Albert, 2009) e um grupo de espécies africanas, que não é monofilético. Foi sugerido que os dois grupos tenham evoluído e se desenvolvido de forma independente (Singh, 2001). É sugerido que os gêneros *Leonotis* e *Acrotome* são derivados do gênero *Leucas* (Scheen; Albert, 2009). O gênero *Leonotis* apresenta distinções morfológicas bem evidentes como a floração alaranjada e brácteas espinhosas. As espécies de *Leonotis* são polinizadas por pássaros, diferentemente das espécies de *Leucas* polinizadas por insetos (Ryding, 1998). Apesar de bem estabelecido morfológicamente, *Leonotis* não forma um grupo monofilético na filogenia molecular (Scheen; Albert, 2007). A inexistência de um estudo quimiossistemático aprofundado sobre a tribo Leucadeae e seus gêneros desafia uma análise quimiossistemática destes táxons. Este trabalho teve como objetivo descrever o perfil químico e a variabilidade estrutural dos metabólitos especiais ocorrentes na tribo Leucadeae utilizando a metodologia quimiossistemática, identificar o marcador químico e avaliar os parâmetros químicos de oxidação e especialização do esqueleto micromolecular.

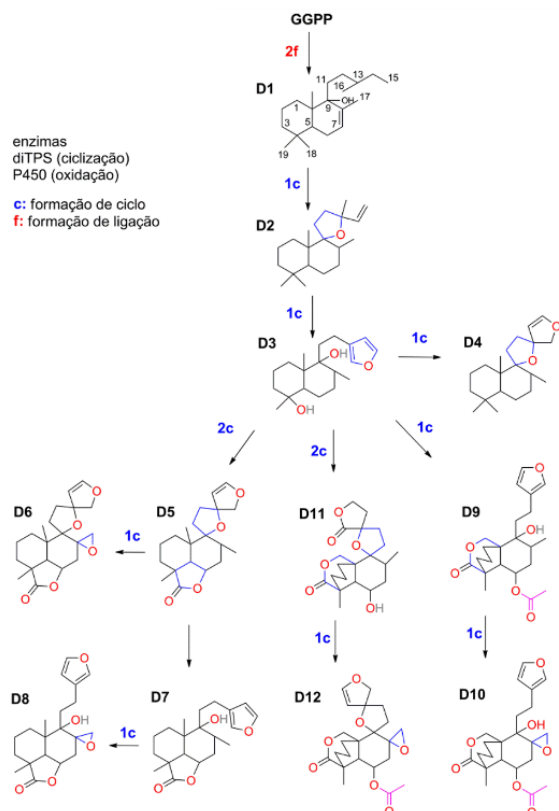
## METODOLOGIA

As informações químicas dos metabólitos especiais ocorrentes na tribo Leucadeae foram obtidas na base de dados SciFinder®. As buscas foram realizadas com o nome de cada gênero pertencente à tribo Leucadeae (*Acrotome*, *Isoleucas*, *Leonotis*, *Leucas*, *Otostegia* e *Rydingia*), de acordo com a classificação taxonômica de Zhao e colaboradores (2021). O marcador químico e os índices quimiossistemáticos foram determinados, utilizando a quimiometria para relacionar as espécies e gêneros da tribo. Os metabólitos especiais identificados nas espécies/gêneros foram contados e classificados de acordo com sua estrutura química (NO: Número de Ocorrência). Para cada diterpeno identificado na tribo foram calculados os índices de Oxidação (O) e Especialização do Esqueleto (E) (Gottlieb et al, 1996; Santos et al, 2010; Ramos et al, 2021). A análise por componentes principais (PCA) foi utilizada para correlacionar os indivíduos semelhantes, usando o programa Statistica 12.

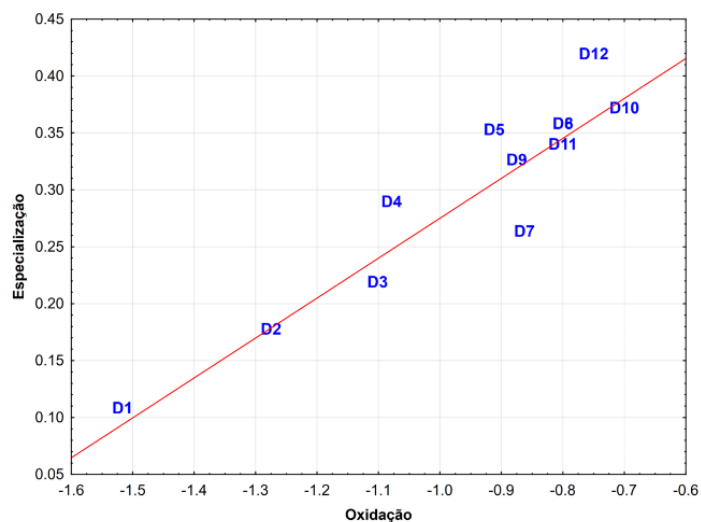
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa quimiossistemática da tribo Leucadeae abrangeu 91 artigos publicados entre 1970 e 2023. Ao todo, 352 metabólitos especiais foram relatados para a tribo, dos quais 140 são diterpenos, distribuídos nos gêneros *Leonotis* (NO: 74), *Rydingia* (NO:32), *Leucas* (NO: 28), *Otostegia* (NO: 08). Os gêneros *Acrotome* e *Isoleucas* não possuem estudo químico publicado na literatura. Seis tipos de diterpenos foram observados na tribo Leucadeae, com destaque para os diterpenos do tipo labdano (NO: 112) que ocorrem em todos os gêneros da tribo. Os outros cinco tipos são relatados em gêneros distintos: clerodanos (NO: 12) e estrobanos (NO: 03) ocorrem exclusivamente em *Rydingia* (NO: 12); halimanos (NO: 02), pimaranos (NO: 06) e abietanos (NO: 04) são característicos de *Leucas*. Devido à grande ocorrência de labdanos na tribo, este diterpeno pode ser considerado o marcador químico do táxon e foi analisado de forma mais detalhada quanto às suas características químicas. Os labdanos identificados em Leucadeae demonstram uma grande variabilidade estrutural representada pela ocorrência de doze tipos de esqueletos (D1 a D12), conforme Figura 1A.

A



B



	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
O	-1,52	-1,28	-1,06	-1,08	-0,91	-0,80	-0,86	-0,80	-0,88	-0,70	-0,80	-0,75
E	0,10	0,17	0,21	0,28	0,34	0,35	0,26	0,35	0,32	0,36	0,33	0,41

Figura 1. A) Etapas biossintéticas dos diterpenos labdanos (adaptado de Zerbe et al, 2014); B) Diagrama bidimensional entre os valores médios de oxidação e especialização dos doze esqueletos labdanos (D1 a D12) ocorrentes na tribo Leucadeae.

Os valores médios de Oxidação (O) e Especialização do Esqueleto (E) foram calculados para os esqueletos labdanos e mostram a correlação positiva entre os dois parâmetros (Figura 1A). A sequência biossintética dos doze tipos estruturais é acompanhada pelo aumento da especialização e da oxidação dos esqueletos nas etapas biossintéticas dos diterpenos labdanos. A alta diversificação estrutural desses metabólitos é expressa pela presença de modificações no esqueleto químico por meio de reações envolvendo ciclização, oxidação e esterificação, resultando em substâncias com alta oxidação e especialização esquelética (D6-D12) (Figura 1B). Considerando que diferentes tipos de categorias de diterpenos e esqueletos labdanos foram observados na tribo, foram realizadas análises por componentes principais (PCA) utilizando como variáveis o número de ocorrência (NO) de cada uma das variações estruturais observadas em cada espécie.

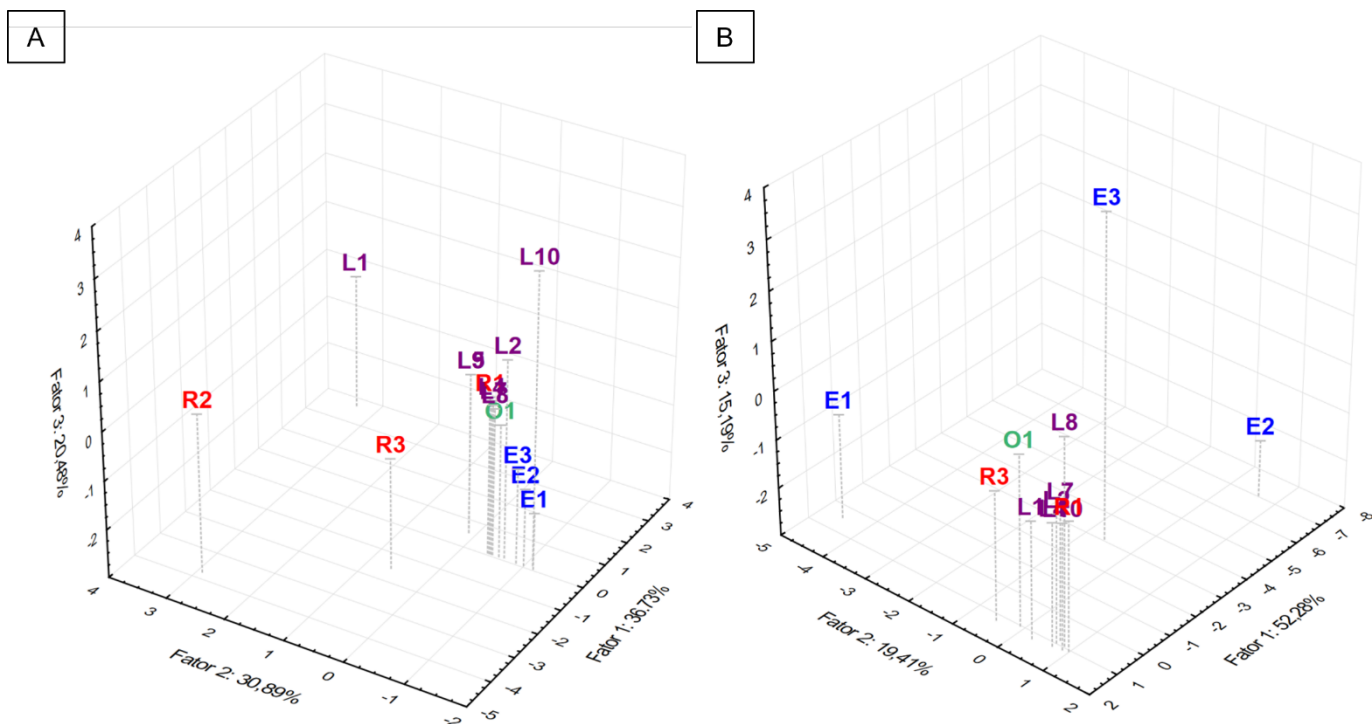


Figura 2 Diagrama tridimensional correlacionando os três fatores gerados pela PCA, utilizando os dados de: A) Número de Ocorrência das categorias de diterpenos nas espécies de Leucadeae; B) Número de Ocorrência dos tipos de esqueletos labdanos ocorrentes nas espécies de Leucadeae.

Na Figura 2A o maior agrupamento foi observado devido à vasta ocorrência dos labdanos entre as espécies da tribo, atribuído ao Fator 3. Apesar disso, a maior ocorrência de labdanos em *Leonotis* (E1, E2, E3) destaca as suas espécies das demais. O gênero *Rydingia* demonstra distinção de duas espécies (R2 e R3) pela produção exclusiva de diterpenos clerodanos e estrobanos. Quanto à *Leucas*, as espécies asiáticas L1 e L10 se afastam das outras espécies do gênero devido à ocorrência de halimanos e pimaranos (em L1), e abietanos (em L10).

No diagrama da Figura 2B, a espécie *Leonotis ocymifolia* (E3) é a única com ocorrência do esqueleto labdano D1, enquanto a espécie *Leonotis leonurus* (E1) não apresenta bioprodução de esqueletos mais especializados (esqueletos D8 a D12). A distinção de *Leonotis nepetifolia* (E2) pode ser explicada pela diversidade na bioprodução de labdanos, principalmente os esqueletos mais especializados (esqueletos D8 a D12), em que foi observada a ocorrência exclusiva dos esqueletos D6 e D10. Os esqueletos D6, D10 e D12 apresentam uma variabilidade estrutural representada pela formação de um epóxido no C-8 do esqueleto labdano, o que demonstra uma tendência biossintética pois a presença dessa característica foi observada em metade dos labdanos ocorrentes na espécie.

## CONCLUSÕES

A análise quimiosistemática confirmou os diterpenos labdanos como marcadores químicos da tribo Leucadeae. A ocorrência de doze tipos de esqueletos labdanos em *Leonotis*, sendo seis de ocorrência restrita no gênero, demonstra que as espécies do gênero se especializaram na biossíntese desses metabólitos em relação aos demais gêneros da tribo. A associação dos dados quimiosistemáticos com a quimiometria possibilitou a visualização de características químicas similares em determinadas espécies da tribo, gerando dados que poderão ser úteis para corroborar estudos filogenéticos moleculares. Como perspectiva futura, o estudo quimiosistemático de tribos vizinhas à Leucadeae pode contribuir na compreensão da história evolutiva da subfamília Lamiioideae, e consequentemente da família Lamiaceae.

## Fomento

CAPES, FAPERJ, UENF.

**Palavras-chave:** diterpenos, labdanos, *Leonotis*.

## Referências

- GOTTLIEB, O. R.; KAPLAN, M. A. C.; BORIN, M. R. M. B. Biodiversidade: um enfoque químico-biológico. [s.l.] UFRJ, 1996.
- RAMOS, C.C.; SOUSA, A.L.; ALMEIDA, C.M.S.; OLIVEIRA, R.R. Chemophenetics of *Solanum* based on steroidal alkaloids. *Biochemical Systematics and Ecology*, v. 98, oct. 2021.
- ROY, T.; LINDQVIST, C. New insights into evolutionary relationships within the subfamily Lamiioideae (Lamiaceae) based on pentatricopeptide repeat (PPR) nuclear DNA sequences. *American Journal of Botany*, v. 102, n. 10, p. 1721–1735, out. 2015.
- RYDING, O. Phylogeny of the *Leucas* Group (Lamiaceae). *Systematic Botany*, v. 23, n. 2, p. 235, abr. 1998.

SANTOS, M. I. S. dos; LIMA, H. R. P. L.; KAPLAN, M. A. C. K. Metodologia em Quimiossistemática. In: KAPLAN, M. A. C. et al. (Ed.). Abordagem Quimiossistemática e Evolução Química de Fanerógamas. Rio de Janeiro: Ed. da UFRRJ, 2010. p. 1–318.

SCHEEN, A.-C.; ALBERT, V. A. Nomenclatural and taxonomic changes within the *Leucas* clade (Lamioideae; Lamiaceae). *Systematics and Geography of Plants*, v. 77, n. 2, p. 229–238, 2007.

SCHEEN, A.-C.; ALBERT, V. A. Molecular Phylogenetics of the *Leucas* Group (Lamioideae; Lamiaceae). *Systematic Botany*, v. 34, n. 1, p. 173–181, 1 mar. 2009.

SCHEEN, A.-C. et al. Molecular Phylogenetics, Character Evolution, and Suprageneric Classification of Lamioideae (Lamiaceae). *Annals of the Missouri Botanical Garden*, v. 97, n. 2, p. 191–217, jun. 2010.

SINGH, V. Monograph on Indian *Leucas* R. Br. (Dronapushpi) Lamiaceae. [s.l.] Scientific Publishers, 2001.

ZERBE, P. et al. Diterpene synthases of the biosynthetic system of medicinally active diterpenoids in *Marrubium vulgare*. *The Plant Journal*, v. 79, n. 6, p. 914–927, set. 2014.

ZHAO, F. et al. An updated tribal classification of Lamiaceae based on plastome phylogenomics. *BMC Biology*, v. 19, n. 1, p. 2, 8 dez. 2021.