UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

POLIFENÓIS:
INDICADORES DA EVOLUÇÃO
DE PLANTAS FLORÍFERAS

Maria Renata de Mello Bonfanti Borin

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Otto Richard Gottlieb

Orientador

SÃO PAULO
1993

Polifenóis: indicadores da evolução de plantas floríferas

Maria Renata de Mello Bonfanti Borin

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Otto Richard Gottlieb
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Etelvino José Henriques Bechara
IQ - USP

Profa. Dra. Maria Auxiliadora Coelho Kaplan
NPPN - UFRJ

Profa. Dra. Sonia Machado de Campos Dietrich
Instituto de Botânica - SP

Profa. Dra. Maria Cláudia Marx Young
Instituto de Botânica - SP

SÃO PAULO - SP
27 de julho de 1993

Com carinho,

Aos meus pais, Oswaldo e Maria Luíza.

Ao meu irmão, Oswaldo Luiz.

*Ao Antonio Carlos,
companheiro em todos os momentos.*

*" ... um homem de conhecimento vive de agir, não de
pensar em agir. Um homem de conhecimento escolhe
um caminho com o coração e o segue. "*

- Carlos Castaneda

*Ao Prof. Dr. Otto Richard Gottlieb,
professor no sentido mais nobre da palavra.*

Agradecimentos

Ao José Rubens Toledo Barros pela ajuda cuidadosa e indispensável para a conclusão desta tese.

Aos amigos Sandra A. Vestri Alvarenga e Roberto S. Gallegos Olea pelo apoio e estímulo sempre presentes.

A todos os professores, funcionários e colegas do B-11 T pela convivência enriquecedora e descontraída ao longo de todos esses anos.

À Profa. Dra. Zenaide Scattone Ferreira pelas valiosas discussões.

À Helena Khouri, que me socorreu com paciência e atenção em tantos apuros ("thank you").

À Sra. Natividade de F. Borin e ao Luiz Alberto Borin pelos constantes incentivos.

À Profa. Dra. Helena M. C. Ferraz e à M. Elena Payret Arrúa pelos momentos de descontração.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

CONTEÚDO

	<i>Pág.</i>
Relação de Tabelas	iii
Relação de Figuras	v
Abreviaturas	xii
Resumo	xiv
Abstract	xvi
 1. Introdução	 1
 2. Evolução	 3
- Evolução Química	3
- Evolução Bioquímica	5
- Evolução Micromolecular	7
 3. Metodologia	 11
- Coleta dos Dados	12
- Codificação	14
- Unidades Estruturais	16
- Número de Ocorrências (NO)	21
- Índice de Herbacidade (IH)	23

	<i>Pág.</i>
- Índice de Oxidação (O)	24
- Índice de Oxidação para Galatos	26
- Avanço Evolutivo segundo a Oxidação para Galatos (AE _O)	28
- Perfil Fóssil	28
- Perfil Micromolecular	29
- Sistemas Gráficos	29
4. Resultados	30
5. Discussão	58
6. Conclusão	64
7. Apêndices	65
- Ocorrências de Galotaninos	66
- Ocorrências de Proantocianidinas	70
- Ocorrências de Cafeoiltaninos	73
- Perfis Fósseis e Polifenólicos	77
8. Referências Bibliográficas	83
Curriculum Vitae	91

RELAÇÃO DE TABELAS

	<i>Pág.</i>
Tabela 1. Comparação entre os números de ocorrências (NO) antigos (1992) e novos (1993) de galotaninos (GAL) e proantocianidinas (PRO) em subclasses de angiospermas.	13
Tabela 2. Ocorrências de galotaninos em espécies das superordens Magnoliiflorae e Caryophylliflorae. Exemplo da estrutura do arquivo de ocorrências.	15
Tabela 3. Exemplo da codificação de galotaninos.	18
Tabela 4. Exemplo da codificação de proantocianidinas.	20
Tabela 5. Comparação entre os números de ocorrências totais (NO) e padronizados (NO/sp) de galotaninos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos em monocotiledôneas (Monocots) e nas subclasses de dicotiledôneas (Dicots).	22
Tabela 6. Índices de herbacidade atribuídos para famílias caracterizadas por determinados tipos de hábito.	24

Pág.

Tabela 7. Cálculo do índice de oxidação para as unidades estruturais de galatos (figura 2, pág. 17)	26
Tabela 8. Exemplo do cálculo do índice de oxidação para galatos.	27
Tabela 9. Ocorrências de galotaninos em famílias de pteridófitas (PTER), gimnospermas (GYMN) e angiospermas (MONOCOTS e DICOTS).	66
Tabela 10. Ocorrências de proantocianidinas em famílias de pteridófitas (PTER), gimnospermas (GYMN) e angiospermas (MONOCOTS e DICOTS).	70
Tabela 11. Ocorrências de cafeoiltaninos em famílias de pteridófitas (PTER), gimnospermas (GYMN) e angiospermas (MONOCOTS e DICOTS).	73
Tabela 12. Períodos de aparecimento das principais famílias de angiospermas, segundo dados de pólenes fósseis (Muller, 1981), índice de Sporne (IS) (Sporne, 1980), índice de herbacidade (IH) e número de ocorrências (NO) de polifenóis gálicos (GAL), proantocianidínicos (PRO) e caféicos (CAF).	77

RELAÇÃO DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
Figura 1. Esquema biossintético geral da formação das classes de metabólitos especiais (Gottlieb, 1992).	9
Figura 2. Unidades estruturais de galotaninos (ver tabela 9, pág. 66).	17
Figura 3. Unidades estruturais de proantocianidinas (ver tabela 10, pág. 70).	19
Figura 4. Número de ocorrências (NO) de polifenóis gálicos, proantocianidínicos e caféicos em pteridófitas, gimnospermas, monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae <i>s. l.</i> , Rosidae <i>s. l.</i> e Asteridae).	30
Figura 5. Distribuição de polifenóis, indicada através do número de ocorrências de galotaninos, proantocianidinas e cafeoiltaninos, em subclasses de dicotiledôneas em um sistema gráfico de Cronquist (1988).	31
Figura 6. Distribuição de galotaninos em monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae <i>s. l.</i> , Rosidae <i>s. l.</i> e Asteridae). Entre parênteses estão indicados os números de ocorrências.	31
Figura 7. Distribuição de proantocianidinas em monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae <i>s. l.</i> , Rosidae <i>s. l.</i> e Asteridae). Entre parênteses estão indicados os números de ocorrências.	32

	<i>Pág.</i>
Figura 8. Distribuição de cafeoiltaninos em monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae). Entre parênteses estão indicados os números de ocorrências.	32
Figura 9. Número de ocorrências (NO) de galotaninos (GAL), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em angiospermas.	33
Figura 10. Distribuição de galatos (GAL), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em Magnoliidae s. l..	34
Figura 11. Distribuição de galatos (GAL), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em Rosidae s. l..	34
Figura 12. Distribuição de galatos (GAL), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em Asteridae.	35
Figura 13. Distribuição em um dahlgrenograma (Dahlgren, 1980) de polifenóis gálicos, proantocianidínicos e caféicos em ordens de plantas floríferas (número de ocorrências de galatos / proantocianidinas e cafeoiltaninos).	36
Figura 14. Número de ocorrências (NO) de galatos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF), e índice de herbacidade (IH) para famílias de Fabales.	37
Figura 15. Número de famílias de angiospermas que apresentam galotaninos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF), separadas segundo seu hábito (indicado através dos índices de herbacidade-IH).	38

	<i>Pág.</i>
Figura 16. Classificação das famílias de plantas floríferas que apresentam galotaninos em grupos segundo o hábito (IH). O número de famílias está entre parênteses.	39
Figura 17. Classificação de famílias de angiospermas com proantocianidinas em grupos conforme s eu índices de herbacidade (IH). Entre parênteses está indicado o número de famílias.	39
Figura 18. Distribuição de famílias de angiospermas (entre parênteses está o número de famílias) com ácido caféico em grupos, segundo o seu hábito (IH).	40
Figura 19. Número de ocorrências (NO) de galatos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF) por faixas de índices de herbacidade (IH).	41
Figura 20. Correlação entre o número de ocorrências de galotaninos (NO) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de plantas floríferas (ver tabela 9, pág. 66).	41
Figura 21. Número de ocorrências de proantocianidinas (NO) <i>versus</i> índice de herbacidade (IH) de famílias de angiospermas (ver tabela 10, pág. 70).	42
Figura 22. Correlação entre o número de ocorrências de cafeoiltaninos (NO) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de plantas floríferas (ver tabela 11, pág. 73).	42
Figura 23. Correlação entre os valores médios do número de ocorrências de galatos (NO) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de angiospermas. Entre parênteses está indicado o número de famílias correspondente para cada valor.	43
Figura 24. Valores médios de ocorrências de proantocianidinas (NO) <i>versus</i> o índice de herbacidade (IH) de famílias de angiospermas. O número de famílias está indicado entre parênteses.	44

Pág.

- Figura 25.** Correlação entre os valores médios de ocorrências de cafeoiltaninos (NO) e os índices de herbacidade (IH) para famílias de angiospermas (indicado entre parênteses o número de famílias). 44
- Figura 26.** Número de ocorrências (NO) (barras listradas) e avanço evolutivo segundo a oxidação (AE_O) (barras pretas) de galotaninos em famílias de angiospermas, agrupadas em faixas segundo o seu hábito (IH). 45
- Figura 27.** Correlação entre o avanço evolutivo baseado na oxidação de galatos (AE_O) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de monocotiledôneas (Monocots), Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae. 46
- Figura 28.** Avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) *versus* o índice de herbacidade (IH) de famílias da superordem Malviflorae. As famílias estão indicadas pelas três letras iniciais (ver tabela 9, pág. 66), e o número de ocorrências está entre parênteses. 47
- Figura 29.** Correlação entre o avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) e o hábito, indicado através do índice de herbacidade (IH), de famílias da superordem Rosiflorae (ver tabela 9, pág. 66, para o nome das famílias). Entre parênteses está o número de ocorrências. 47
- Figura 30.** Avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) *versus* índice de herbacidade (IH) de famílias da superordem Myrtiflorae. As famílias estão indicadas pelas três letras iniciais (ver tabela 9, pág. 66), e o número de ocorrências está entre parênteses.. 48
- Figura 31.** Correlação entre o avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) e o índice de herbacidade (IH) de famílias da superordem Rutiflorare (ver tabela 9, pág. 66, para o nome das famílias). Entre parênteses está o número de ocorrências. 48

Pág.

Figura 32. Avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) *versus* o hábito, indicado através do índice de herbacidade (IH), de famílias da superordem Corniflorae (ver tabela 9, pág. 66, para o nome das famílias). Entre parênteses está indicado o número de ocorrências de galatos. 49

Figuras 33 e 34. Número de ocorrências (NO) de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (POL) (Ferreira & Gottlieb, 1982; Ferreira, 1992) em subclasses de angiospermas. 50

Figura 35. Percentagem do número de ocorrências (NO%) de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (POL) (Ferreira & Gottlieb 1982; Ferreira, 1992) em subclasses de plantas floríferas. 51

Figuras 36 e 37. Distribuição de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (Ferreira & Gottlieb, 1982; Ferreira, 1992) em faixas de herbacidade (IH). 52

Figura 38. Distribuição percentual de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (Ferreira & Gottlieb, 1982; Ferreira, 1992) em faixas de herbacidade (IH). 53

	<i>Pág.</i>
Figura 39. Correlação entre o índice de herbacidade (IH) e o período de aparecimento das principais famílias de monocotiledôneas (Monocots) e de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae), segundo dados de pólenes fósseis (Muller, 1981), em milhões de anos.	54
Figura 40. Número de ocorrências (NO) de galatos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF) em faixas de idade de surgimento de famílias de angiospermas, em milhões de anos.	54
Figura 41. Número de ocorrências (NO) de polifenóis do tipo gálico (GAL), proantocianidínico (PRO) e caféico (CAF) <i>versus</i> o período de aparecimento de famílias de plantas floríferas, em milhões de anos (ver tabela 12, pág. 77).	55
Figura 42. Correlação entre a ocorrência de galotaninos (NO) e a idade das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, segundo registros fósseis de pólenes (Muller, 1981) (ver tabela 12, pág. 77).	55
Figura 43. Ocorrências de proantocianidinas (NO) <i>versus</i> a idade de aparecimento das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, segundo registros fósseis de pólenes (Muller, 1981) (ver tabela 12, pág. 77).	56
Figura 44. Correlação entre o número de ocorrências de cafeoiltaninos (NO) e a idade das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, segundo dados de pólenes fósseis (Muller, 1981) (ver tabela 12, pág. 77).	56
Figura 45. Correlação entre o número de ocorrências de polifenóis gálicos e proantocianidínicos (GAL+PRO), o índice de herbacidade (IH) e a idade de pólenes fósseis, em milhões de anos (Muller, 1981), para as principais famílias de angiospermas (ver tabela 12, pág. 77).	57

Pág.

- Figura 46.** Número de ocorrências de cafeoiltaninos (CAF) *versus* o índice de herbacidade (IH) e o período de surgimento, em milhões de anos, das principais famílias de plantas floríferas (ver tabela 12, pág. 77). 57
- Figura 47.** Relação entre o avanço evolutivo segundo a oxidação de alcalóides benzilisoquinolínicos (AE_O) (Barreiros, 1982) e o índice de herbacidade (IH) para famílias de Magnoliidae, indicadas através das três primeiras letras (ver Abreviaturas, pág. xii). Os números entre parênteses representam o número de ocorrências de galotaninos e/ou proantocianidinas. 59
- Figura 48.** Esquema biossintético da formação de ácidos cinâmicos, álcoois cinâmicos, propenilfenóis e alilfenóis, flavonóides e proantocianidinas a partir do ácido p-cumárico (Gottlieb, 1992). 60
- Figura 49.** Número de ocorrências (NO) dos ácidos caféico e ferúlico em monocotiledôneas (Monocots) e nas diferentes subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae). 61
- Figura 50.** Esquema da ação ativadora do ácido gálico e inibidora dos ácidos cinâmicos e benzóicos sobre a enzima fenilalanina amônialiase (PAL I e PAL II) de *Quercus pedunculata* (Boudet, Ranjeva & Gadal, 1971). 62

ABREVIATURAS

Ác. 3 DHS	Ácido 3-desidrochiquímico (figura 50, pág. 62)
AE _O	Avanço Evolutivo segundo a Oxidação
ALC	Alcalóides (figura 1, pág. 9)
Ann	Annonaceae (figura 47, pág. 59)
Ber	Berberidaceae (figura 47, pág. 59)
BIQ	Alcalóides benzilisoquinolínicos
CAF	Cafeoiltaninos (= ácido caféico e derivados)
Dicots	Dicotyledoneae
EST	Esteróides
Fum	Fumariaceae (figura 47, pág. 59)
GAL	Taninos gálicos (= galotaninos, galatos)
Gymn	Gymnospermae
Her	Hernandiaceae (figura 47, pág. 59)
IH	Índice de Herbacidade
IRI	Iridóides
Lau	Lauraceae (figura 47, pág. 59)
LGN	Lignanas
Mag	Magnoliaceae (figura 47, pág. 59)

Magnoliidae <i>s. l.</i>	Magnoliidae + Caryophyllidae
Men	Menispermaceae (figura 47, pág. 59)
Mon	Monimiaceae (figura 47, pág. 59)
Monocots	Monocotyledoneae
NLG	Neolignanas
NO	Número de Ocorrências
O	Índice de Oxidação
PAL	Fenilalanina amônialiase
Pap	Papaveraceae (figura 47, pág. 59)
PIR	Alcalóides pirrolizidínicos
POL	Poliacetilenos
PRO	Proantocianidinas
Pter	Pteridophyta
Ran	Ranunculaceae (figura 47, pág. 59)
Rosidae <i>s. l.</i>	Rosidae + Dilleniidae + Hamamelidae
<i>s. l.</i>	<i>sensu lato</i>
UV	Ultravioleta

RESUMO

O tema central deste trabalho envolve o estudo de um possível entrosamento morfologia-química nas plantas. Um resumo dos tópicos básicos sobre a evolução da vida, passando da evolução química à evolução bioquímica até a evolução micromolecular, tenta situar o metabolismo especial (secundário) em um contexto geral de mudanças e tendências. Para conectar as informações sobre evolução angiospérmica a esses conceitos fundamentais, utiliza-se uma metodologia que permite a coleta e codificação dos dados, contagem do número de ocorrências, cálculo de índices de oxidação para substâncias e de herbacidade em nível de família, além da construção de perfis micromoleculares, de diferentes classes de metabólitos especiais. Verificado serem os polifenóis do tipo gálico, proantocianidínico e caféico os metabólitos que caracterizam com maior generalidade as angiospermas, são descritos seus diferentes tipos estruturais, e os sistemas gráficos utilizados para inseri-los em alguns contextos evolutivos. Diversas correlações foram necessárias para tentar encontrar um elo entre os dois tipos de características, morfologia e química. Quanto à morfologia, três padrões foram utilizados: o tipo do hábito, representado pelo índice de herbacidade; a circunscrição de grupos angiospérmicos, indicado pelas subclasses *Magnoliidae sensu lato*, *Rosidae sensu lato* e *Asteridae* e a idade de surgimento de famílias de plantas floríferas, através de dados de datação de pólenes fósseis. Quanto à química, a escolha conduziu aos polifenóis do tipo gálico, proantocianidínico e caféico. Significativas correlações positivas ocorreram entre todas as três tendências evolutivas morfológicas (indicadas pelo aumento da herbacidade, pela transição *Magnoliidae sensu lato*, *Rosidae sensu lato* e *Asteridae* e pela diminuição da idade das famílias) e a inibição do acúmulo de galatos e de proantocianidinas em diferentes níveis hierárquicos. De maneira inversa ocorreu a evolução de

cafeoilhaninos, mais abundantes nos grupos mais evoluídos. Comparações entre esses polifenóis e outras classes micromoleculares, sugerem que o poder antioxidante de galotaninos e proantocianidinas reduz a variabilidade das outras classes de metabólitos. Conclui-se assim, que o entrosamento morfologia-química em angiospermas é devido à tendência de deslignificação. Essa tendência não apenas tem consequências evidentes com respeito ao hábito das plantas, mas também influencia vários passos do caminho biossintético do ácido chiquímico na produção de metabólitos especiais. Dois são os pontos críticos dessa via: um se refere a atividade da fenilalanina amônialiase (PAL), ativada pelo ácido gálico e inibida pelo ácido caféico, e outro se refere a atividade dos sistemas enzimáticos envolvidos na lignificação, cuja desativação resulta no acúmulo do ácido caféico.

ABSTRACT

*T*he central topic of this work involves the study of possible morphological and chemical correlations in plants. A summary of the basic subjects about the evolution of life, from chemical through biochemical up to micromolecular aspects, tries to situate special (secondary) metabolism in a general context of changes and trends. In order to make a connection between the information concerning angiosperm evolution and those fundamental concepts, an appropriate methodology was used. This methodology made it possible to collect and to codify the data, to count the number of occurrences, and to calculate the oxidation indices for the substances, as well as to deduce, for angiosperm families, the herbacity indices and the micromolecular profiles of different classes of special metabolites. After having verified that polyphenols of the gallic, proanthocyanidinic, and caffeic types are the metabolites which characterize the angiosperms in a more general way, their different structural types were considered, and graphic systems were used to insert them in some evolutionary contexts. Several correlations were tested in order to find a link between morphological and chemical characteristics. As far as morphology is concerned, three patterns were used: the type of habit, represented by the herbacity index; the circumscription of angiospermic groups, represented by the subclasses Magnoliidae *sensu lato*, Rosidae *sensu lato* and Asteridae, and the time that families of flowering plants appeared, indicated by the age of fossil pollens. As to chemistry, the polyphenols of the gallic, proanthocyanidinic and caffeic types were chosen. Significant positive correlations were observed to occur among the three morphological evolutionary trends (indicated by a decrease of lignosity, by the transition from Magnoliidae *sensu lato* through Rosidae *sensu lato* towards Asteridae, and by reduction of the ages of families), and the inhibition gallate and of proanthocyanidin

accumulation on different hierarchic ranks. The evolution of caffeoyltannins occurred in the opposite way; they are accumulated preferentially in more highly evolved groups. Comparisons between these polyphenols and other micromolecular classes suggest that the antioxidant potency of gallotannins and proanthocyanidins decreases the variability of other classes of metabolites. Hence it is concluded that the morphological and chemical correlation in plant is due to their trend towards delignification. This trend does not result in the evident consequences with respect to plant habit, but also exerts an influence on several steps of the shikimic acid pathway for the biosynthesis of special metabolites. Two crucial steps of this route involve the activity of phenylalanine ammonia-lyase (PAL) enhanced by gallic acid and inhibited by caffeic acid, and the activity of the enzyme systems associated with lignification, the inhibition of which results in accumulation of caffeic acid.

1

INTRODUÇÃO

*I*nvestigações realizadas por Sporne, que se estenderam por uns 40 anos, mostraram que muitas características morfológicas de dicotiledôneas são estatisticamente correlacionáveis entre si e que fornecem indicações úteis com respeito a relativa primitividade ou relativo avanço de suas famílias (Sporne, 1977, 1980, 1982). Qualquer classificação filogenética necessita ser única, independente das características usadas. Para integrar sistemática baseada em dados morfológicos com sistemática baseada em dados químicos em um único sistema, torna-se necessário encontrar para o mesmo grupo vegetal também características químicas gerais estatisticamente correlacionáveis. O esforço dos últimos 20 anos no campo da Quimiosistemática no Brasil visou alcançar esse objetivo, principalmente mediante o desenvolvimento de novas metodologias estatísticas adequadas. Diversos trabalhos nessa área chegaram a aplicá-las a muitos casos, porém geralmente com abrangência limitada a determinadas classes de marcadores ou grupos vegetais.

A presente tese visa encontrar algumas dessas características químicas gerais que permitam ampliar essa abrangência a angiospermas como um todo, com base nas metodologias anteriormente desenvolvidas (Gottlieb, 1982). A manutenção dos métodos comuns do grupo permitiria, se de fato a tese revelasse algum detalhe do esquema evolutivo de angiospermas, a adaptação perfeita de todos os trabalhos anteriores no esquema gerado.

Com o objetivo de tentar situar o metabolismo especial (secundário) em um contexto de mudanças e tendências, apresentamos um resumo sobre a evolução da vida, desde a evolução química e bioquímica até a evolução micromolecular (2. Evolução, pág. 3). No capítulo 3 (Metodologia, pág. 11) descrevemos a metodologia utilizada neste trabalho, a qual permitiu conectar as informações químicas com as morfológicas, sob a luz dos conceitos fundamentais da evolução angiospérmica, descritos no capítulo anterior. As diversas correlações necessárias para tentar encontrar um elo entre os dois tipos de características, morfológica e química, estão descritas no capítulo 4 (Resultados, pág. 30) e discutidas no capítulo 5 (Discussão, pág. 58). Em seguida são apresentadas as conclusões finais (6. Conclusão, pág. 64). As tabelas com a distribuição de polifenóis gálicos, proantocianidínicos e caféicos em famílias vegetais, assim como o perfil fóssil e polifenólico das principais famílias de angiospermas, foram incluídas como Apêndices (tabelas 9-12, págs. 66 - 77).

2

EVOLUÇÃO

Evolução Química

Quando a Terra se formou, há provavelmente 4.500 ou 4.600 milhões de anos, a maior parte dos gases voláteis da nuvem de poeira, como hidrogênio e hélio, escapou da atmosfera. Durante os primeiros milhões de anos da Idade Hadeana (4.600-3.900 milhões de anos atrás) não havia terra firme, nem oceanos e lagos (Margulis & Sagan, 1986). O nosso planeta nessa época, era uma bola de lava fundida com grande atividade vulcânica, mantida pela energia liberada através da decomposição de elementos radioativos, como urânio, tório e potássio, presentes em grande quantidade no interior da Terra. Desse modo, substâncias não voláteis eram destruídas pelo calor intenso, enquanto que as voláteis eram impelidas para a superfície do planeta na forma de gases simples, dando origem a uma atmosfera contendo pouco H_2 , vapor de água, CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 , N_2 e H_2S (Orgel, 1973). Supõe-se que foi a partir dessa atmosfera redutora que nasceu a vida.

Dentro dos primeiros 1.500 milhões de anos (até 3.500 milhões de anos atrás), conhecido como o período pré-biótico, essas moléculas "primitivas" (pré-bióticas) deram origem aos biomônômeros (ácidos aminados, açúcares, bases de ácidos nucleicos e outros ácidos carboxílicos, como ácido acético e cítrico) sob a influência de fontes de energia, que poderiam ser a luz UV do sol,

a radiação ionizante ou até mesmo choques de meteoritos (energia mecânica) (Calvin, 1975)* . O próximo estágio da evolução química foi a formação de polímeros como proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos (esses últimos auto-replicáveis), os quais possibilitaram o início da evolução biológica, isto é, do mundo biótico. Na realidade, não se sabe exatamente como esses polímeros poderiam ter se formado em condições pré-bióticas, pois nas células vivas essas reações ocorrem sob o controle de um complexo sistema enzimático. Uma das soluções foi dada por Cairns-Smith que propôs que a vida teria se originado pela substituição gradual de sistemas auto-replicativos inorgânicos (silicatos) por sistemas auto-replicativos orgânicos (Cairns-Smith, 1985).

A etapa seguinte, a replicação do DNA e a síntese protéica, que são processos caracteristicamente biológicos, marcaram a transição crítica de um sistema puramente químico para um biológico. Por definição, um sistema vivo deve ser capaz de se auto-replicar e, ao longo do tempo, evoluir. Essa harmoniosa combinação de "permanência" e "mudança" é possivelmente a mais notável propriedade dos sistemas vivos (Ferreira, 1985). Apesar da enorme diversidade de espécies vivas encontrada na Terra, as semelhanças químicas apontam para um antepassado comum a todos os organismos vivos, já que todos eles possuem a mesma bioquímica dos processos básicos, o mesmo código genético e a mesma quiralidade molecular. Tudo isso sugere fortemente uma origem única, ou, pelo menos, o predomínio em eras remotas de uma das formas de vida originais. Simulações teóricas indicam que mesmo se a vida tivesse se originado 10 vezes, apenas uma de suas formas teria persistido (Raup, 1991).

* Em 1953 Miller conseguiu sintetizar em laboratório estas moléculas orgânicas a partir de uma mistura de gases contendo H_2 , CH_4 , NH_3 e vapor de água, usando como fonte de energia descargas elétricas semelhantes as dos relâmpagos, em condições que simulavam a atmosfera da Terra primitiva (atmosfera redutora) (Miller & Urey, 1959).

Evolução Bioquímica

Os primeiros vestígios de vida datam do início da Idade Arqueana (3.900-2.500 milhões de anos atrás), entre 3.800-3.500 milhões de anos atrás (Cloud, 1983; Brasier, 1979), sendo que nessa época a atmosfera ainda era redutora e desprovida de oxigênio. Nos primeiros 2.000 milhões de anos da existência de vida na Terra (até aproximadamente 1.500 milhões de anos atrás), existiam apenas bactérias as quais transformaram continuamente a superfície e a atmosfera terrestres através da introdução de todos os sistemas químicos essenciais à vida (fermentação, fotossíntese, respiração e eliminação de nitrogênio do ar) (Margulis & Sagan, 1986).

A evolução da fotossíntese foi sem dúvida, a mais importante inovação metabólica da história da vida no nosso planeta. Registros fósseis de possíveis precursores das cianobactérias datam de aproximadamente 2.800 milhões de anos atrás, o que leva à conclusão de que a fotossíntese possa ter se iniciado nessa época (Cloud, 1983). Os primeiros organismos fotossintéticos utilizavam o hidrogênio, gás que predominava na Idade Arqueana, ou o H_2S , que era produzido em abundância nessa época pelos vulcões e também por microorganismos fermentadores que metabolizavam sulfeto, como doadores de hidrogênio na redução do CO_2 (Andrew, 1979; Margulis & Sagan, 1986). Há cerca de 2.000 milhões de anos, registra-se o surgimento das cianobactérias (algas azul-esverdeadas), as quais passaram a utilizar a H_2O como fonte de hidrogênio, o que conduziu à produção de um gás residual, o O_2 . Esse gás, essencial para a sobrevivência da vida atual, é tóxico porque reage com a matéria orgânica, capta elétrons e dá origem a radicais livres altamente reativos que causam efeitos deletérios (ou benéficos) em biomoléculas (Halliwell & Gutteridge, 1989). Acredita-se que nesse período o oxigênio, que até então praticamente não existia na atmosfera terrestre, atingiu cerca de 1% dos níveis atuais (Cloud, 1983). O ambiente oxidante exigiu que os organismos desenvolvessem um sistema protetor, e por essa razão, alguns autores denominaram esse fenômeno de "o holocausto do oxigênio" (Margulis & Sagan, 1986). Esse aumento de oxigênio na atmosfera possibilitou o aparecimento de organismos aeróbicos.

Em meados da Idade Proterozóica, há 1.500 milhões de anos, concluiu-se a maior parte da evolução bioquímica, e surgiram as células eucarióticas. Os mais antigos fósseis de eucariotes datam de 1.700-1.900 milhões de anos atrás, sendo que uma maior diversidade pôde ser observada entre 1.200-1.000 milhões de anos (Knoll, 1992). Registros anteriores a 580 milhões de anos (talvez 670 ou 700 milhões de anos) indicam a existência de animais aquáticos de corpo mole, a chamada Fauna Ediacariana (Knoll, 1992). Toda essa fase de evolução biológica ficou conhecida como o período Pré-Cambriano (até aproximadamente 600 milhões de anos atrás).

O início do período seguinte, denominado de Cambriano (600-500 milhões de anos atrás), foi caracterizado por um súbito e simultâneo aparecimento de diversas formas animais, sendo que nenhum outro período da história da vida animal igualou-se a essa fantástica criatividade evolutiva. Por essa razão, é comum referir-se a ele como o período da "explosão cambriana", ou até mesmo como o "Big Bang" da evolução animal (Levinton, 1992)*.

A colonização do ambiente terrestre através da invasão de linhagens de organismos originalmente aquáticos, ocorreu por volta de 500 milhões de anos atrás, durante o período Siluriano. Registros de animais em terra firme indicam o seu aparecimento há aproximadamente 425 milhões de anos, enquanto registros de esporos de plantas sugerem o seu aparecimento há cerca de 460 milhões de anos (Margulis & Sagan, 1986). Supõe-se que algumas algas que habitavam locais úmidos que ocasionalmente secavam, conseguiram conservar-se úmidas no interior e secas no exterior, o que se tornou uma vantagem evolutiva. Essas algas que sobreviveram teriam se multiplicado e, através de outras "mudanças" (mutações) deram origem às plantas terrestres primitivas, possíveis parentes dos modernos musgos e hepáticas destituídas de caules e folhas.

* A coleção mais espetacular e discutida de fósseis cambrianos é a de Burgess Shale (British Columbia), descoberta em 1809 por Walcott e reanalisada por outros paleontólogos (Gould, 1990).

Evolução Micromolecular

A forma dos organismos (morfologia) é resultado da organização espacial das macromoléculas, como polissacarídeos e proteínas, os quais são formados por caminhos metabólicos denominados de metabolismo primário. O excesso desses precursores ("overflow") que não é utilizado na construção dessas macromoléculas é usado no metabolismo especial, para a produção de micromoléculas, tais como alcalóides, terpenóides e policetídeos. A distribuição esporádica e heterogênea desses metabólitos especiais em plantas, aliada a sua toxidez para herbívoros, foi responsável pela atribuição de uma função de defesa como única justificativa para a produção desses compostos que não pertencem ao metabolismo primário (Futuyma & Slatkin, 1983; Harborne, 1988, 1989; Spencer, 1988; Haslam, 1989).

O avanço evolutivo de linhagens procarióticas primitivas foi acompanhado pelo desenvolvimento dos caminhos do metabolismo especial (secundário) baseados no acetato (ácidos graxos saturados), mevalonato (esqualeno, hopanóides* e carotenóides) e chiquimato (até fenilalanina e tirosina**). Mecanicamente todas essas reações podem ser explicadas apenas por reduções e desidratações (condensações), raramente envolvendo oxidações. A expansão oxidativa desses caminhos biossintéticos ocorreu por volta de 2.000 milhões de anos atrás, devido ao aumento da concentração do oxigênio atmosférico, antigo produto de excreção das atividades fotossintéticas das cianobactérias (ver acima em Evolução Bioquímica, pág. 5). Dessa maneira, ácidos graxos insaturados, esteróides e outros terpenóides, puderam ser formados. Algas são constituídas predominantemente por derivados das vias do acetato e do mevalonato, como policetídeos e terpenóides, estando o caminho do ácido chiquímico restrito até fenilalanina e tirosina.

A expansão da via do chiquimato pós-fenilalanina, levou ao desenvolvimento de uma

* Hopanóides são formados aerobicamente através da ciclização ácida do esqualeno, sem a formação do epóxido de esqualeno.

** Estes dois ácidos aminados (fenilalanina e tirosina) possivelmente já existiam na mais antiga bactéria (Gottlieb, 1992).

maquinaria vegetal adaptada às condições do ambiente terrestre. Essa "inovação" metabólica, foi a mais importante novidade evolutiva que permitiu o aparecimento e a manutenção das plantas nesse novo ambiente (Gottlieb, 1989a). Desse modo, a desaminação e a oxidação da fenilalanina produziram ácidos cinâmicos que são os precursores de flavonóides e ligninas, substâncias responsáveis pela proteção contra os raios UV* e pela dureza dos tecidos vegetais, respectivamente. Essa rigidez permitiu o aparecimento de um sistema vascular, responsável pela condução da água e nutrientes captados pelas raízes e também das substâncias fabricadas nas extremidades achatadas dos ramos (folhas primitivas) por todo o vegetal. Secundariamente, a toxidez dessas micromoléculas, devido a presença de hidroxilas fenólicas, conferiram uma proteção química às plantas contra outros organismos, como fungos e animais herbívoros.

As briófitas (musgos) foram as primeiras plantas que dominaram o ambiente terrestre (há aproximadamente 460 milhões de anos), e apresentavam o ácido p-cumárico e derivados do ácido caféico, incluindo flavonas. A ausência de ligninas, bem como a pequena ocorrência de flavonóis, é um indicativo de que a reação de 3-O-metilação do ácido caféico e a 3-oxigenação das flavanonas ainda estavam inativas nessas plantas. Desse modo, a condensação do ácido p-cumárico com três unidades de malonato, responsável pela formação de flavonóides, precedeu evolutivamente a sequência de hidroxilação e O-metilação desse ácido para produção do ácido ferúlico, precursor dos lignóides (Gottlieb, 1992).

O prosseguimento dessa via metabólica, ocorreu através da redução de ácidos a álcoois cinâmicos, precursores de lignanas e ligninas. Registros fósseis de espécies de florestas que existiram durante o final do período Devoniano e início do Carbonífero, sugerem a presença dessas substâncias em lycopódios arbóreos. Verifica-se a existência de uma tendência de substituição de unidades de guaiacila por siringila, na passagem de gimnospermas para angiospermas.

Nas samambaias (pteridófitas) que surgiram há cerca de 350 milhões de anos (Futuyma, 1982), surgem as proantocianidinas e os flavonóis passaram a predominar sobre as flavonas

* A radiação UV é responsável pela quebra de ligações químicas.

na maioria das famílias (Gottlieb, 1992). Durante o período de 230 até 135 milhões de anos atrás, as gimnospermas dominaram a terra (Futuyma, 1982). O aparecimento desse grupo de plantas, trouxe como inovação evolutiva a continuação redutiva da rota do chiquimato, levando à formação de propenilfenóis e alilfenóis, precursores de neolignanas (Gottlieb, 1992) (figura 1). Essas micromoléculas continuaram a serem fabricadas por angiospermas primitivas, sucessoras das gimnospermas no domínio do ambiente terrestre (ver Discussão, pág. 58).

Figura 1. Esquema biossintético geral da formação das classes de metabólitos especiais (Gottlieb, 1992).

Em contrapartida a essa sucessão de passos evolutivos redutivos da rota do ácido chiquímico, que caracteriza o surgimento dos diferentes grupos vegetais, todas as diversificações evolutivas de flavonóides, entre as quais predominam as oxidativas, ocorreram em paralelo dentro de todos esses filós: a presença de diidroflavonas e diidroflavonóis; o acréscimo ao padrão de oxigenação

5,7,4'- de flavonas e flavonóis, dos padrões 3',4'- e 3',4',5'- no anel B e 5,6,7-, 5,7,8- e 5,6,7,8- no anel A; a introdução de oxigenação em 2' ou até mesmo a perda de todos os oxigrupos do anel B, e a desoxigenação da posição 5 e raramente da posição 7 no anel A, exclusiva de angiospermas. A variação flavonoídica atingiu portanto, seu climax nas angiospermas primitivas, quando começou a diminuir a produção de flavonóis, diidroflavonóis e proantocianidinas e aumentar a de flavonas nas superordens mais evoluídas (Gottlieb, 1992).

Como foi mencionado acima, derivados dos caminhos do acetato e do mevalonato apareceram e diversificaram quando os organismos que deram origem aos vegetais ainda estavam restritos ao ambiente aquático. Apesar da produção desses derivados ser universal nos vegetais, sua diversificação ocorre independentemente dentro das diferentes linhagens vegetais (Figueiredo, 1992).

A formação de propenilfenóis e alilfenóis foi o extremo da produção de metabólitos na via do ácido chiquímico. O desenvolvimento das angiospermas, foi acompanhado pelo abandono gradual dessa rota redutiva, e portanto de alto custo energético. A formação de alcalóides benzilisoquinolínicos a partir de tirosina, no bloco magnolialeano [*sensu* Gottlieb e Kubitzki (1984)], é considerado como a primeira consequência desse fenômeno. Um segundo passo foi o uso de ácido corísmico como precursor dos antranilatos em Rutiflorae e de alcalóides derivados do triptofano em Gentianiflorae. Mais outra etapa de retração desse caminho levaria a utilização do ácido chiquímico para a biossíntese do ácido gálico e derivados pelo bloco rosifloreano (Gottlieb, 1992).

As últimas consequências do fenômeno de retração da via do chiquimato ocorre na subclasse Asteridae [*sensu* Cronquist (1988)], com a forte predominância dos derivados do caminho do acetato (policetídeos), do mevalonato (terpenóides), bem como de derivados do ciclo de Krebs (alcalóides), em relação aos do chiquimato.

O tema central da presente tese consiste na pormenorização do estudo da evolução do metabolismo especial em angiospermas.

3

METODOLOGIA

O emprego de técnicas computacionais foi parte importante deste trabalho, sendo todas as fases, exceto o levantamento bibliográfico, executadas em um microcomputador do tipo IBM-PC (XT e AT). Os parâmetros evolutivos, como o número de ocorrências (NO), o índice de oxidação (O) e o avanço evolutivo segundo a oxidação (AE_O) (Gottlieb, 1982), foram calculados através do computador. Para a realização desses cálculos e das análises efetuadas (contagens, buscas e correlações em um ou em vários bancos de dados), foram criados vários arquivos e programas utilizando os "softwares" dBase III Plus[®] (Ashton-Tate, Inc.)* e Clipper 5.01[®] (Nantucket Corporation). Essas técnicas além de facilitarem e reduzirem o tempo gasto para a realização dos cálculos e análises necessárias, fornecem maior flexibilidade para o tratamento dos dados, permitindo o uso de várias metodologias e a comparação entre diferentes classes de micromoléculas.

* Este programa permite a criação de até 128 campos (colunas) com até 4.000 caracteres por registro (linhas), podendo manipular até 1 bilhão de registros por arquivo. Além disso, qualquer alteração, consulta ou correlação entre dois ou mais arquivos pode ser feita de modo simples e rápido (Jones, 1987).

Coleta dos dados

A primeira fase deste trabalho foi a obtenção das informações publicadas sobre a distribuição de polifenóis do tipo gálico, proantocianídico e caféico em plantas. Esse estágio foi realizado em três etapas, tendo sido utilizado o Chemical Abstracts como obra de referência básica. Em uma primeira etapa, foi realizado uma busca através do Subject Index das seguintes palavras-chaves: ácido elágico (ellagic acid), proantocianidinas (proanthocyanidins), leucoantocianidinas (leucoanthocyanidins), leucoantocianinas (leucoanthocyanins), ácido caféico (caffeic acid) e ésteres do ácido caféico (caffeoyl esters) no período de janeiro de 1907 até dezembro de 1991 (Volumes 1-115); ácido hexaidroxidifênico (hexahydroxydiphenic acid), ésteres hexaidroxidifênicos (hexahydroxydiphenoyl esters) no período de janeiro de 1947 até dezembro de 1991 (Volumes 41-115); polifenóis (polyphenol), galotaninos (gallotannins), ácido gálico (gallic acid), ésteres gálicos (galloyl esters) no período de janeiro de 1957 até dezembro de 1991 (Volumes 51-115), e taninos (tannins), elagitaninos (ellagitannins), taninos condensados (condensed tannins), catequinas (catechins), galocatequinas (gallocatechins) e materiais tânicos (tanning materials) no período de janeiro de 1962 até dezembro de 1991 (Volumes 56-115). Em seguida, foram verificados os resumos (abstracts) obtidos na etapa anterior, sendo selecionados os trabalhos sobre a ocorrência desses tipos de polifenóis em plantas. A terceira etapa dessa fase inicial, incluiu a procura das referências originais quando os resumos não forneciam as informações necessárias, como o nome das plantas ou as estruturas dos polifenóis. Desse modo, muitos trabalhos foram vistos no original, e apenas quando as revistas se mostraram de difícil acesso, a busca teve que ficar restrita a segunda etapa (cerca de 15%). Também foram utilizados alguns trabalhos de revisão (Bate-Smith & Metcalfe, 1957; Bate-Smith, 1962; Alziati, 1983; Haslam, 1989; Okuda, Yoshida & Hatano, 1990). O registro inicial desses dados foi feito através de fichas, de modo que cada substância com as espécies vegetais nas quais ela foi encontrada, ficou arquivada em uma ficha.

A necessidade de concluir a pesquisa bibliográfica em tempo hábil para que os dados

pudessem ser analisados em conjunto, causou a omissão de alguns trabalhos que avaliamos não ter passado de 20% do total. No entanto, consideramos que a introdução desses dados que faltaram, e mesmo dos adicionais que venham a aparecer na literatura nos próximos anos, não deverá alterar de maneira relevante as tendências que são claramente perceptíveis neste trabalho, ou em qualquer outro trabalho de quimiossistemática que utiliza essa mesma metodologia. Trabalhos anteriores têm repetidamente demonstrado esse fato (Emerenciano, Borin & Gottlieb, 1988; Silva, Gottlieb & Ehrendorfer, 1988; Polato *et al.*, 1993), e mesmo durante a realização desse trabalho pudemos comprovar que nenhuma tendência era alterada com a adição de novos dados aos arquivos. Comparando os dados referentes a polifenóis que tínhamos arquivado há cerca de um ano (1992) com os atuais (1993), observamos um aumento no número de ocorrências de galotaninos e proantocianidinas de aproximadamente 100% e 153%, respectivamente. Entretanto, esse crescimento não alterou a distribuição proporcional dessas substâncias nas subclasses de angiospermas (tabela 1).

Tabela 1. Comparação entre os números de ocorrências (NO) antigos (1992) e novos (1993) de galotaninos (GAL) e proantocianidinas (PRO) em subclasses de angiospermas.

Subclasses	NO (GAL)				NO (PRO)			
	1992	%	1993	%	1992	%	1993	%
Magnoliidae s. l.*	14	1	115	6	69	14	208	17
Rosidae s. l.**	945	99	1770	92	407	84	982	80
Asteridae	-	-	37	2	9	2	38	3
TOTAL	959	100	1922	100	485	100	1228	100

* Considera-se Magnoliidae s. l. formada pelas subclasses Magnoliidae e Caryophyllidae.

** Considera-se Rosidae s. l. formada pelas subclasses Rosidae, Dilleniidae e Hamamelidae.

Podemos citar como outro exemplo, a nossa dissertação de mestrado que utilizava esteróides com fins taxonômicos para angiospermas (Borin, 1988), e que foi posteriormente atualizada para publicação (Borin & Gottlieb, 1993). Essa atualização causou um aumento de cerca de 50% no número de registros de espécies vegetais com esteróides e de aproximadamente 60% no total de substâncias. Do mesmo modo que em outros trabalhos, as interpretações dos resultados baseadas nas tendências de distribuição permaneceram válidas, não sendo sequer necessário introduzir alterações no texto.

Codificação

Após a fase anterior, os dados obtidos foram codificados e registrados em computador na forma de bancos de dados, através de um programa aplicativo gerenciador de bancos de dados relacionais, o dBase III Plus. Foram criados dois tipos de arquivos de dados para cada tipo polifenólico: um com as especificações das ocorrências botânicas, e outro com as informações das substâncias. Cada substância recebeu um número e foi codificada considerando-se a presença das diferentes unidades estruturais (ver Unidades Estruturais, pág. 16). Esse número fornecido para cada substância, foi colocado tanto no arquivo de ocorrências quanto no de estruturas, possibilitando assim a correlação entre esses dois tipos de bancos.

As espécies vegetais com galatos, proantocianidinas e cafeoiltaninos foram agrupadas em gêneros, e esses por sua vez em famílias segundo Willis (1973). As famílias de angiospermas foram classificadas em ordens e superordens, segundo Dahlgren (1980), e as superordens foram arranjadas na sequência em que aparecem na publicação original de Dahlgren (1980). Dentro de cada superordem, primeiro as ordens e depois as famílias foram relacionadas em uma sequência crescente de acordo com um índice morfológico evolutivo (Sporne, 1980). Essas informações, juntamente com o número da substância isolada para cada espécie, o índice de herbacidade calculado para cada família (ver Índice de Herbacidade, pág. 23), e os números das referências bibliográficas fazem parte dos

arquivos de ocorrências (tabela 2).

Tabela 2. Ocorrências de galotaninos em espécies das superordens Magnoliiflorae e Caryophylliflorae. Exemplo da estrutura do arquivo de ocorrências.

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	Espécie		Subst.	AE _O	Ref.
Magnoli	Magnoli	Magnoli	25	25,0	<i>Liriodendron</i>	<i>tulipifera</i>	19	0,71	1130
	Annon	Myristic	34	12,5	<i>Virola</i>	<i>clongata</i>	753	0,57	179
	Rafflesi	Rafflesi	55	50,0	<i>Cytinus</i>	<i>hypocistis</i>	202	0,64	1084
Caryophyll	Caryophyll	Amaranth	63	50,0	<i>Amaranthus</i>	<i>retroflexus</i>	21	0,57	1133
		Chenopodi	70	87,5	<i>Beta</i>	<i>vulgaris</i>	21	0,57	1406

A tabela 9 (pág. 66) indica as famílias de angiospermas nas quais foram registrados galotaninos, com suas unidades estruturais (ver Unidades Estruturais, pág. 16), número de ocorrências (ver Número de Ocorrências, pág. 21), avanço evolutivo segundo a oxidação para galatos (ver Avanço Evolutivo segundo a oxidação para Galatos - AE_O, pág. 28), índice de herbacidade (ver Índice de Herbacidade - IH, pág. 23), superordens e ordens. As mesmas informações, exceto o AE_O, para as famílias com proantocianidinas encontram-se na tabela 10 (pág. 70) e com ácido caféico e derivados na tabela 11 (pág. 73).

Os dados que não constam desta tese poderão ser fornecidos aos interessados na forma de listas ou em disquetes. Esses arquivos quando listados ocupam quase 200 páginas, o que tornaria complicado e inútil a sua inclusão nesta tese, pois sem o auxílio de um computador a sua consulta seria extremamente árdua.

Unidades Estruturais

Os polifenóis foram separados em 3 tipos (galotaninos, proantocianidinas e cafeoiltaninos), e os 2 primeiros tipos foram codificados através da classificação em unidades estruturais.

Para os galotaninos, foram consideradas 10 unidades estruturais básicas: derivados simples de ácido gálico (G), dímeros (GG), trímeros (GGG), tetrâmeros (GGGG), éteres (GOG), ésteres (GesG), anidridos (GanG), pentacíclicos (P), seco derivados (S) e desidroexaidroxidifenílicos (H) (figura 2, pág. 17).

Desse modo, a codificação das substâncias gálicas foi feita considerando-se o número dessas unidades presentes em cada substância (tabela 3, pág. 18).

Figura 2. Unidades estruturais de galotaninos (ver tabela 9, pág. 66).

Tabela 3. Exemplo da codificação de galotaninos.

Galotanino	Unidades Estruturais										Código
	G	G	G	G	G	G	G	P	S	H	
		G	G	G	O	e	a				
			G	G	G	s	n				
				G		G	G				
ácido elágico (1)	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	GG(1)
geraniina (2)	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1	G(1) GG(1) H(1)
ácido agrimônico A (3)	-	2	-	-	1	-	-	-	-	-	GG(2) GOG(1)

As proantocianidinas foram codificadas considerando-se 8 unidades estruturais básicas: afzelequinas (AFZ), epiafzelequinas (EPAFZ), catequinas (CAT), epicatequinas (EPCAT, EPCAT2), galocatequinas (GCAT), epigalocatequinas (EPGCAT) e theaflavinas (THEAFL) (figura 3). Também foi considerado a presença de substituintes como metoxilas (OMe) e ácido gálico (G).

Figura 3. Unidades estruturais de proantocianidinas (ver tabela 10, pág. 70).

Do mesmo modo que para os galotaninos, para cada proantocianidina considerou-se a presença e o número dessas unidades (tabela 4, pág. 20).

Tabela 4. Exemplo da codificação de proantocianidinas.

Proantocianidinas	Unidades Estruturais								Código
	A	E	C	E	E	G	E	T	
	F	P	A	P	P	C	P	H	
	Z	A	T	C	C	A	G	E	
		F		A	A	T	C	A	
		Z		T	T		A	F	
					2		T	L	
Afzelequina - (4α → 8) - catequina (4)	1	-	1	-	-	-	-	-	AFZ(1) CAT(1)
Catequina - (4α → 8) - epicatequina- (4β → 8) - epicatequina (5)	-	-	1	2	-	-	-	-	CAT(1) EPCAT(2)
Galocatequina- (4α → 6) - catequina (6)	-	-	1	-	-	1	-	-	CAT(1) GCAT(1)

O ácido caféico (7) é principalmente encontrado como dímero [ácido rosmarínico (8)], ou esterificado com açúcares e com os ácidos quínicos [por exemplo, o ácido clorogênico (9)] e chiquímico [por exemplo, o ácido dactylifrico (10)]. No caso desses polifenóis, as substâncias não foram classificadas em unidades estruturais. Desse modo, o arquivo de estruturas contém apenas o número da substância e seu nome vulgar.

Número de Ocorrências (NO)

O número de ocorrências foi calculado para cada tipo polifenólico considerado nesse trabalho, e é equivalente ao número de substâncias registradas em nível de espécie. Nesse caso, por exemplo se uma espécie apresenta 5 substâncias diferentes do tipo gálico e 10 do tipo proantocianidínico, considera-se para essa espécie um número de ocorrências igual a 5 para galotaninos e 10 para proantocianidinas. Em níveis hierárquicos superiores a espécie, o número de ocorrências é calculado através do somatório dos valores de todas as espécies do grupo taxonômico em questão. Por exemplo, o número de ocorrências de cafeoiltaninos para uma determinada família é o número total de ocorrências desse tipo polifenólico em todas as espécies dessa família. Desse modo,

tem-se uma idéia da distribuição e da importância real de cada tipo polifenólico em todos os níveis hierárquicos, pois se a mesma substância for encontrada em **n** espécies diferentes ela é contada **n** vezes.

Os valores de número de ocorrências (NO) encontrados nas análises desse trabalho não estão padronizados. Assim, não foi considerado o tamanho (número de espécies) dos grupos taxonômicos estudados. No entanto, a normalização desses dados, isto é, a divisão do número de ocorrências pelo número de espécies do táxon em questão (NO/sp), não modificou as tendências originalmente observadas (tabela 5).

Tabela 5. Comparação entre os números de ocorrências totais (NO) e padronizados (NO/sp) de galotaninos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos em monocotiledôneas (Monocots) e nas subclasses de dicotiledôneas (Dicots).

Subclasses	Nº. de espécies*	(GAL)				(PRO)				(CAF)			
		NO	%	NO\sp (x 10 ⁻³)	%	NO	%	NO/sp (x 10 ⁻³)	%	NO	%	NO/sp (x 10 ⁻³)	%
Monocots	50.000	19	1	0,4	2	56	4	1,1	5	77	6	1,5	7
Dicots													
Magnoliidae s. l.	23.000	115	6	5,0	19	208	16	9,0	41	75	6	3,3	15
Rosidae s. l.	86.400	1770	91	20,5	77	982	77	11,4	52	499	37	5,8	26
Asteridae	60.000	37	2	0,6	2	38	3	0,6	3	681	51	11,4	52

* Número de espécies *sensu* Cronquist (1988).

Índice de Herbacidade (IH)

Existe apenas um índice geral morfológico para angiospermas, e este se refere exclusivamente a famílias (Sporne, 1980). Seu cálculo implica no uso de diversas características morfológicas, as quais inclusive são diferentes para as mono- e as dicotiledôneas, o que dificulta a obtenção desses índices em outros níveis hierárquicos. Considerando-se essas dificuldades inerentes a sua aplicação, preferiu-se nesse trabalho substituí-lo por um outro índice indicador de tendências evolutivas morfológicas, que é o Índice de Herbacidade. Esse índice evolutivo indica a tendência do hábito de um táxon, e a facilidade com que pode ser calculado em qualquer nível hierárquico, transformou-o em uma ferramenta poderosa e promissora para trabalhos quimiosistemáticos.

Nesse trabalho, o Índice de Herbacidade (IH) foi calculado para cada família de planta florífera através da atribuição de valores de 1 a 100 segundo o tipo de hábito predominante (tabela 6, pág. 24). Desse modo, famílias constituídas apenas por ervas recebem um índice de herbacidade 100, famílias representadas por ervas predominando sobre arbustos um índice de 87,5 e assim por diante. Portanto, esse índice revela nesse caso, a tendência do hábito de cada família angiospérmica, e não a herbacidade de cada espécie. O hábito de cada família de angiospermas foi obtido através de duas obras botânicas clássicas (Willis, 1973; Cronquist, 1981).

Um índice semelhante, embora ponderado para gêneros e espécies, foi calculado para famílias da subclasse Magnoliidae *sensu* Cronquist (1988), que apresentam alcalóides benzilisoquinolínicos (Gottlieb, 1982).

Tabela 6. Índices de herbacidade atribuídos para famílias caracterizadas por determinados tipos de hábito.

Tipo de hábito	Índice de Herbacidade (IH)
Árvores	1,0
Árvores predominando sobre arbustos	12,5
Árvores e arbustos	25,0
Arbustos predominando sobre árvores	37,5
Arbustos	50,0
Arbustos predominando sobre ervas	62,5
Arbustos e ervas	75,0
Ervas predominando sobre arbustos	87,5
Ervas	100,0

Índice de Oxidação (O)

Esse índice faz parte da metodologia clássica desenvolvida pelo grupo de Quimiossistemática (Gottlieb, 1982), e é um indicador do nível de oxidação de cada substância. O seu cálculo implica em primeiro lugar, na determinação do grau da oxidação de cada carbono da substância (Hendrickson, Cram & Hammond, 1970), somando 1 ponto para cada ligação com um heteroátomo (C-X), e diminuindo 1 ponto para cada ligação com hidrogênio (C-H). Em seguida, soma-se os valores de oxidação de todos os carbonos da molécula e divide-se pelo número de carbonos, ou seja, calcula-se o valor médio das oxidações dos carbonos da substância.

Portanto, para calcular esse índice podemos utilizar a seguinte fórmula:

$$O = \frac{x - h}{n}$$

onde,

x = número de ligações C-X,

h = número de ligações C-H,

n = número de carbonos.

No entanto, se a substância em foco indicar a ocorrência de uma quebra de ligação, em comparação com o seu precursor biossintético, considera-se para efeito de cálculo do índice de oxidação dessa substância, a estrutura do seu precursor, evidentemente mais oxidada. Por exemplo, provavelmente a perda de uma metila implicou mecanisticamente na existência de uma carboxila, e portanto o índice de oxidação desse carbono deverá ser idêntico ao dessa suposta carboxila intermediária.

Índice de Oxidação para Galatos

Obteve-se para cada substância do tipo gálico (ver Unidades Estruturais, pág. 16) um índice de oxidação, o qual foi calculado da maneira citada acima (ver Índice de Oxidação, pág. 24). Para efeito de cálculo, apenas os carbonos das unidades gálicas foram utilizados, não sendo considerados os das unidades de açúcares (tabela 7).

Tabela 7. Cálculo do índice de oxidação para as unidades estruturais de galatos (figura 2, pág. 17)

Unidade Estrutural	C-X (x)	C-H (h)	Nº. de carbonos (n)	O $\frac{x-h}{n}$
G	6	2	7	0,57
GG	12	2	14	0,71
GGG	18	2	21	0,76
GGGG	24	2	28	0,78
GOG	13	3	14	0,71
GesG	12	4	14	0,57
GanG	12	4	14	0,57
P	12 + 3	4	13	0,85
S	16	6	14	0,71
H	15	3	14	0,86

Desse modo, o índice de oxidação de cada galotanino foi obtido através dos valores médios das oxidações das diferentes unidades estruturais existentes em cada substância (tabela 8, pág. 27).

Tabela 8. Exemplo do cálculo do índice de oxidação para galatos.

Galotanino	Código	$\Sigma O_{\text{unidades}}$ (O_u)	Nº. de unidades (nu)	O $\frac{\Sigma O_u}{\text{nu}}$
ácido gálico (11)	G(1)	0,57	1	0,57
agrimoniina (12)	GG(4) GOG(1)	$(4 \times 0,71) + (0,71)$	5	0,71
davidiina (13)	G(3) GG(1)	$(3 \times 0,57) + (0,71)$	4	0,60

Não foram verificadas diferenças significativas quanto ao nível de oxidação dos carbonos dos polifenóis do tipo proantocianidínico e caféico, e portanto não se justificando o cálculo dos índices de oxidação para esses tipos de substâncias.

Avanço Evolutivo segundo a Oxidação para Galatos (AE_O)

O Avanço Evolutivo segundo a Oxidação, também foi criado pelo grupo de Quimiossistemática (Gottlieb, 1982), e pode ser calculado para qualquer nível hierárquico. Esse parâmetro evolutivo, é determinado através da média dos valores de oxidação das substâncias encontradas no grupo taxonômico em questão. Desse modo temos:

$$AE_O = \frac{\sum \text{índices de oxidação das substâncias}}{\text{número de substâncias}}$$

Perfil Fóssil

Os dados de datação de fósseis de pólen angiospérmicos, publicados por Muller (1981), foram utilizados nesse trabalho como um padrão morfológico. Portanto, o registro mais antigo de aparecimento de uma espécie de planta florífera, considerada semelhante a uma família contemporânea, foi generalizada para essa família. A tabela 12 (pág. 77) indica esses perfis de períodos de surgimento das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, juntamente com os seus perfis polifenólicos (ver Perfil Micromolecular, pág. 29).

Perfil Micromolecular

Com o objetivo de estudar tendências micromoleculares gerais que acompanham a diferenciação química das plantas floríferas, criamos perfis micromoleculares universais para cada família de angiospermas. Essa metodologia consiste em inferir a composição micromolecular (por exemplo, esteroidal, alcaloídica ou polifenólica) em uma família, através dos dados registrados na literatura para todas as suas espécies quimicamente conhecidas. Desse modo, podemos obter um perfil micromolecular universal de qualquer classe de micromoléculas, para cada família de planta florífera. A construção desses perfis permite prever e comparar tendências de diferenciação química entre diversas famílias, mesmo que existam grupos de espécies dentro de cada família ostentando químicas diferentes. Esse tipo de metodologia, mostrou resultados interessantes quando utilizado para a comparação da variabilidade esteroidal da flora angiospérmica de quatro diferentes tipos de regiões, mesmo sem que as espécies particulares de cada região tenham sido estudadas fitoquimicamente (Borin & Gottlieb, 1992).

Sistemas Gráficos

Nesse trabalho optamos pela apresentação, sempre que possível, dos resultados na forma de gráficos, pois julgamos ser essa a melhor maneira para a visualização e discussão dos dados. Foram utilizados basicamente 5 tipos de representação gráfica: esquemas gráficos de classificação de angiospermas *sensu* Cronquist (1988) (figura 5) e *sensu* Dahlgren (1980) (figura 13), gráficos de barras (figuras 4, 9, 14, 15, 19, 26, 33, 35, 36, 38, 40, 49), de tortas (figuras 6-8, 10-12, 16-18), cartesianos (figuras 20-25, 27-32, 34, 37, 39, 41-44, 47) e tridimensionais (figuras 45 e 46).

Magnoliopsida

Figura 5. Distribuição de polifenóis, indicada através do número de ocorrências de galotaninos, proantocianidinas e cafeoiltaninos, em subclasses de dicotiledôneas em um sistema gráfico de Cronquist (1988).

Figura 6. Distribuição de galotaninos em monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae). Entre parênteses estão indicados os números de ocorrências.

Figura 7. Distribuição de proantocianidinas em monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae). Entre parênteses estão indicados os números de ocorrências.

Figura 8. Distribuição de cateoiltaninos em monocotiledôneas (Monocots) e em subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae). Entre parênteses estão indicados os números de ocorrências.

Figura 9. Número de ocorrências (NO) de galotaninos (GAL), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em angiospermas.

Na divisão das angiospermas, o grupo geralmente considerado como o mais antigo, Magnoliidae, se distingue por uma forte variabilidade do tipo neolignânico seguido pelo lignânico e benzilisoquinolínico (figura 9 e figura 10, pág. 34), em perfeita correspondência com o princípio da contração da via do ácido chiquímico, exposto no capítulo 2 (ver Evolução Micromolecular, pág. 7) (figura 1, pág. 9). A relativa diminuição da variabilidade neolignânica observada em Rosidae s. l. (figura 9 e figura 11, pág. 34) corresponde à expressão cada vez mais pronunciada do ácido gálico e de seus derivados, biossinteticamente mais próximo do ácido chiquímico. Caso esse princípio evolutivo fosse o único fenômeno envolvido, esperar-se-ia uma maior variabilidade de alcalóides benzilisoquinolínicos do que a que realmente ocorre. Isso não acontecendo demonstra a operação de uma força adicional. Desde já cabe supor, devido a enorme importância relativa dos ácidos gálicos, o envolvimento desses no fenômeno.

Figura 10. Distribuição de galatos (GAL), alcalóides benzilisoquinólicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em Magnoliidae s. l..

Figura 11. Distribuição de galatos (GAL), alcalóides benzilisoquinólicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em Rosidae s. l..

Figura 12. Distribuição de galatos (GAL), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), proantocianidinas (PRO), cafeoiltaninos (CAF), lignanas (LGN) e neolignanas (NLG) (Romoff, 1991) em Asteridae.

A situação em Asteridae fortalece o argumento da contração da via do ácido chiquímico através da variabilidade muito reduzida do ácido gálico. O fato mais notável aqui se refere à distribuição relativamente grande do ácido caféico (figura 9, pág. 33 e figura 12). Isto, apesar de parecer estar em desacordo com a teoria vigente, a apoia integralmente, como será demonstrado na Discussão (pág. 58).

As tendências gerais reveladas em nível hierárquico de grupos de subclasses de angiospermas, adquirem mais detalhes ao serem registradas em nível de ordens (figura 13, pág. 36). A impressão que se ganha é que nesse nível mais baixo se reproduzem as mesmas tendências gerais observadas no nível mais alto. Novamente ocorre a substituição evolutiva gradual, tanto de galatos quanto de proantocianidinas, por ácido caféico. Isto pode ser notado em Magnoliidae *s. l.*, mas ocorre também nas ordens Violiflorae, Araliflorae e em todas as ordens de Asteridae (aqui representadas por Gentianiflorae, Lamiflorae, Solaniflorae e Asteriflorae) (figura 13, pág. 36).

Figura 13. Distribuição em um dahlgrenograma (Dahlgren, 1980) de polifenóis gálicos, proantocianidínicos e caféicos em ordens de plantas floríferas (número de ocorrências de galatos / proantocianidinas e cafeoiltaninos).

Figura 14. Número de ocorrências (NO) de galatos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF) e índice de herbacidade (IH) para famílias de Fabales.

O fenômeno se repete mais uma vez ao descer agora para o nível de famílias em ordens, como se observa para o caso registrado da sequência Mimosaceae, Caesalpiniaceae e Fabaceae (figura 14).

A contração da via do ácido chiquímico, para a síntese de metabólitos especiais, faz prever a diminuição evolutiva da importância dos lignóides (figura 9, pág. 33). De fato, existe um paralelismo entre a distribuição decrescente tanto de galotaninos como de proantocianidinas com o hábito lenhoso das famílias de plantas floríferas (figuras 15-17, págs. 38 - 39).

Figura 15. Número de famílias de angiospermas que apresentam galotaninos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoilataninos (CAF), separadas segundo seu hábito (indicado através dos índices de herbacidade-IH).

Das 99 famílias de angiospermas que contém ácido gálico, 51 são bastante lenhosas (52%), sendo que 5 dessas famílias são constituídas por árvores (IH=1,0), 9 por árvores predominando sobre arbustos (IH=12,5) e 37 por árvores e arbustos (IH=25,0). Um menor número de famílias que apresentam galatos (34) são formadas por espécies mais herbáceas (figura 15 e figura 16, pág. 39). Das 69 famílias de angiospermas nas quais ocorrem proantocianidinas, 35 são bastante lenhosas (51%), sendo que 2 são famílias com espécies arbóreas, 3 são famílias nas quais árvores predominam sobre arbustos e 30 são famílias com indivíduos arbóreos e arbustivos (figura 15 e figura 17, pág. 39). Em novo contraste para a situação vigente para galotaninos e proantocianidinas, das 99 famílias de angiospermas com ácido caféico, 43 são essencialmente herbáceas (43%) e apenas 33 (33%) são mais lenhosas (figura 15 e figura 18, pág. 40).

Figura 16. Classificação das famílias de plantas floríferas que apresentam galotaninos em grupos segundo o hábito (IH). O número de famílias está entre parênteses.

Figura 17. Classificação de famílias de angiospermas com proantocianidinas em grupos conforme seu índices de herbacidade (IH). Entre parênteses está indicado o número de famílias.

Figura 18. Distribuição de famílias de angiospermas (entre parênteses está o número de famílias) com ácido caféico em grupos, segundo o seu hábito (IH).

Não é apenas com respeito à distribuição em famílias que se nota a correlação negativa entre ácido gálico e proantocianidinas versus ácido caféico em relação à herbacidade, mas também quanto a variabilidade desses polifenóis (figura 19, pág. 41)*. O desdobramento desses dados para cada família está de pleno acordo com as previsões. Famílias lenhosas podem ou não apresentar grande número de ocorrências de ácido gálico, no entanto, famílias herbáceas nunca apresentam grandes valores (figura 20, pág. 41). A mesma situação ocorre para proantocianidinas (figura 21, pág. 42). Novamente o fenômeno inverso acontece com relação ao ácido caféico (figura 22, pág. 42).

* Os valores do número de ocorrências para as espécies de baixa lenhosidade não apresentam significância estatística, devido ao pequeno número de famílias de angiospermas totalmente arbóreas (46 famílias - 12%).

Figura 19. Número de ocorrências (NO) de galatos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF) por faixas de índices de herbacidade (IH).

Figura 20. Correlação entre o número de ocorrências de galotaninos (NO) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de plantas floríferas (ver tabela 9, pág. 66).

Figura 21. Número de ocorrências de proantocianidinas (NO) *versus* índice de herbacidade (IH) de famílias de angiospermas (ver tabela 10, pág. 70).

Figura 22. Correlação entre o número de ocorrências de cafeoiltaninos (NO) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de plantas floríferas (ver tabela 11, pág. 73).

Tais tendências gerais são comprovadas pela análise dos valores médios referentes a esses dados, principalmente se valores com uma amostragem não significativa forem abandonados (figura 23 e figuras 24 e 25, pág. 44).

Figura 23. Correlação entre os valores médios do número de ocorrências de galatos (NO) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de angiospermas. Entre parênteses está indicado o número de famílias correspondente para cada valor.

Figura 24. Valores médios de ocorrências de proantocianidinas (NO) *versus* o índice de herbacidade (IH) de famílias de angiospermas. O número de famílias está indicado entre parênteses.

Figura 25. Correlação entre os valores médios de ocorrências de cafeoiltaninos (NO) e os índices de herbacidade (IH) para famílias de angiospermas (indicado entre parênteses o número de famílias).

O que causaria diversidade estrutural de galotaninos? De acordo com outro princípio evolutivo básico da quimiosistemática, a resposta a essa pergunta é clara: oxidação gradual do precursor, no caso o próprio ácido gálico (ver Unidades Estruturais, pág. 16). De fato, existe uma correspondência direta entre o aumento do número de ocorrências e o aumento do avanço evolutivo baseado na oxidação de galatos (AE_O) e o aumento da lenhosidade para as famílias de angiospermas (figura 26). Embora existam poucas famílias totalmente arbóreas, o que explicaria o pequeno número de ocorrências de galotaninos, essas substâncias apresentam a forte oxidação esperada para esse grupo de herbacidade (figura 26).

Figura 26. Número de ocorrências (NO) (barras listradas) e avanço evolutivo segundo a oxidação (AE_O) (barras pretas) de galotaninos em famílias de angiospermas, agrupadas em faixas segundo o seu hábito (IH).

Ao desdobrar esses dados em nível de família, a diminuição evolutiva do AE_O baseado em galotaninos correspondente ao aumento da herbacidade (figura 27), só é nítida ao se considerar a circunscrição das famílias gálicas mais importantes em suas superordens, aqui representadas por Malviflorae (figura 28, pág. 47), Rosiflorae (figura 29, pág. 47), Myrtiflorae (figura 30, pág. 48), Rutiflorae (figura 31, pág. 48) e Corniflorae (figura 32, pág. 49).

Figura 27. Correlação entre o avanço evolutivo baseado na oxidação de galatos (AE_O) e o índice de herbacidade (IH) de famílias de monocotiledôneas (Monocots), Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae.

Figura 28. Avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) versus o índice de herbacidade (IH) de famílias da superordem Malviflorae. As famílias estão indicadas pelas três letras iniciais (ver tabela 9, pág. 66), e o número de ocorrências está entre parênteses.

Figura 29. Correlação entre o avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) e o hábito, indicado através do índice de herbacidade (IH), de famílias da superordem Rosiflorae (ver tabela 9, pág. 66, para o nome das famílias). Entre parênteses está o número de ocorrências.

Figura 30. Avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) versus índice de herbacidade (IH) de famílias da superordem Myrtiliflorae. As famílias estão indicadas pelas três letras iniciais (ver tabela 9, pág. 66), e o número de ocorrências está entre parênteses.

Figura 31. Correlação entre o avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) e o índice de herbacidade (IH) de famílias da superordem Rutiflorae (ver tabela 9, pág. 66, para o nome das famílias). Entre parênteses está o número de ocorrências.

Figura 32. Avanço evolutivo segundo a oxidação de galatos (AE_O) *versus* o hábito, indicado através do índice de herbacidade (IH), de famílias da superordem Corniflorae (ver tabela 9, pág. 66, para o nome das famílias). Entre parênteses está indicado o número de ocorrências de galatos.

Verificada a distribuição e a variação dos polifenóis em angiospermas, cabe perguntar se, como aliás já se suspeitou no caso da pequena ocorrência de alcalóides benzilisoquinolínicos em Rosidae s. l. (figuras 9, pág. 33 e figura 11, pág. 34), se esses polifenóis exercem alguma ação reguladora na biossíntese de outros metabólitos especiais. Para essa investigação, escolheu-se aleatoriamente duas classes de metabólitos derivados do ácido chiquímico, os lignóides (representados por lignanas + neolignanas) e os alcalóides benzilisoquinolínicos, e quatro classes derivadas do acetato, os poliacetilenos, os iridóides, os esteróides e os alcalóides pirrolizidínicos. Sem surpresa nota-se o decréscimo do número de ocorrências dos derivados do ácido chiquímico, contrário ao acréscimo dos derivados do ácido acético, na sequência Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae (figuras 33-35, págs. 50-51). Essa substituição evolutiva já foi anteriormente comentada (pág. 33).

Figura 33.

Figuras 33 e 34. Número de ocorrências (NO) de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoilataninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (POL) (Ferreira & Gottlieb, 1982; Ferreira, 1992) em subclasses de angiospermas.

Figura 34.

Figura 35. Percentagem do número de ocorrências (NO%) de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (POL) (Ferreira & Gottlieb 1982; Ferreira, 1992) em subclasses de plantas floríferas.

Observa-se com interesse que metabólitos do primeiro grupo se comportam evolutivamente como os taninos gálicos e as proantocianidinas, enquanto os do segundo grupo se comportam como os cafeoiltaninos (figuras 33 e 34, pág. 50 e figura 35). As mesmas tendências são reveladas por correlação com o índice de herbacidade crescente (figuras 36-38, págs. 52-53). O fato sugere a correspondência da sequência evolutiva de angiospermas baseada originalmente por morfologia (figuras 33 e 34, pág. 50 e figura 35), com a sequência evolutiva determinada essencialmente por química, a deslignificação (figura 36-38, págs. 52-53).

Figura 36.

Figuras 36 e 37. Distribuição de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (Ferreira & Gottlieb, 1982; Ferreira, 1992) em faixas de herbacidade (IH).

Figura 37.

Figura 38. Distribuição percentual de lignanas+neolignanas (LGN+NLG) (Romoff, 1991), alcalóides benzilisoquinolínicos (BIQ) (Young, 1979), galatos+proantocianidinas (GAL+PRO), cafeoiltaninos (CAF), iridóides (IRI) (Kaplan & Gottlieb, 1982), alcalóides pirrolizidínicos (PIR) (Ferreira, Borin & Gottlieb, 1992), esteróides (EST) (Borin & Gottlieb, 1993) e poliacetilenos (Ferreira & Gottlieb, 1982; Ferreira, 1992) em faixas de herbacidade (IH).

Essas duas tendências evolutivas, a morfológica e a química, deveriam estar de acordo com dados paleontológicos. No caso presente, essa verificação baseou-se na idade de pólenes fósseis de famílias de angiospermas, determinadas por Muller (1981). As correlações confirmam a relativa antiguidade de famílias ricas em taninos gálicos e proantocianidínicos e, a progressiva substituição por cafeoiltaninos (figuras 39-40, pág. 54). O mesmo fenômeno ocorre em nível de família (tabela 12, pág. 77 e figuras 41-46, págs. 55-57). É interessante verificar que a família mais antiga que apresenta galatos e proantocianidinas, Ulmaceae, é justamente a família com menor índice de herbacidade (IH=1,0) dentro do período de cerca de 90 milhões de anos (tabela 12, pág. 77 e figura 45, pág. 57).

Figura 39. Correlação entre o índice de herbacidade (IH) e o período de aparecimento das principais famílias de monocotiledôneas (Monocots) e de dicotiledôneas (Magnoliidae *s. l.*, Rosidae *s. l.* e Asteridae), segundo dados de pólenes fósseis (Muller, 1981), em milhões de anos.

Figura 40. Número de ocorrências (NO) de galatos (GAL), proantocianidinas (PRO) e cafeoiltaninos (CAF) em faixas de idade de surgimento de famílias de angiospermas, em milhões de anos.

Figura 41. Número de ocorrências (NO) de polifenóis do tipo gálico (GAL), proantocianidínico (PRO) e caféico (CAF) *versus* o período de aparecimento de famílias de plantas floríferas, em milhões de anos (ver tabela 12, pág. 77).

Figura 42. Correlação entre a ocorrência de galotaninos (NO) e a idade das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, segundo registros fósseis de pólen (Muller, 1981) (ver tabela 12, pág. 77).

Figura 43. Ocorrências de proantocianidinas (NO) *versus* a idade de aparecimento das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, segundo registros fósseis de pólen (Muller, 1981) (ver tabela 12, pág. 77).

Figura 44. Correlação entre o número de ocorrências de cafeoiltaninos (NO) e a idade das principais famílias de angiospermas, em milhões de anos, segundo dados de pólen fósseis (Muller, 1981) (ver tabela 12, pág. 77).

Figura 45. Correlação entre o número de ocorrências de polifenóis gálicos e proantocianidínicos (GAL+PRO), o índice de herbacidade (IH) e a idade de pólenes fósseis, em milhões de anos (Muller, 1981), para as principais famílias de angiospermas (ver tabela 12, pág. 77).

Figura 46. Número de ocorrências de cafeoiltaninos (CAF) *versus* o índice de herbacidade (IH) e o período de surgimento, em milhões de anos, das principais famílias de plantas floríferas (ver tabela 12, pág. 77).

5

DISCUSSÃO

O fato observado com maior frequência nos resultados precedentes, se refere à correlação negativa de polifenóis dos tipos gálicos e proantocianidínicos com a variabilidade de outras classes micromoleculares (figuras 9-12, págs. 33-35 e figuras 33-38, págs. 50-53). São mais oxidados os galatos de angiospermas primitivas (figuras 26-32, págs. 45-49) e as micromoléculas de angiospermas evoluídas (Gottlieb, 1989b). Isso sugere a existência de um sistema binário de antioxidantes* em que na passagem de plantas primitivas para evoluídas, essa função passa gradualmente de polifenóis para outras micromoléculas. A função antioxidante inerente a tais sistemas binários, polifenóis-micromoléculas, é confirmada considerando que a gradual eliminação de polifenóis de famílias de Magnoliidae *s. l.* permite nelas um gradual aumento do nível de oxidação dos alcalóides benzilisoquinolínicos (Barreiros, 1982) (figura 47, pág. 59). Fica claro que o conhecimento desse fenômeno pode ser extremamente útil na determinação do status evolutivo de espécies vegetais.

Quanto maior o grau de oxidação de uma substância orgânica, tanto maior a possibilidade de sua transformação em derivados por reações como rearranjos e degradações. A existência de substâncias muito oxidadas justifica por isso a diversidade micromolecular das famílias de angiospermas mais evoluídas. Por exemplo, uma maior diversidade de esteróides é encontrada nas famílias mais evoluídas de plantas floríferas (Borin & Gottlieb, 1993).

* A atividade antioxidante de diversas classes de metabólitos especiais tem sido demonstrada experimentalmente (Larson, 1988; Fujita *et al.* 1988; Su *et al.*, 1988; Hatano *et al.*, 1989; Ariga & Hamano, 1990).

Figura 47. Relação entre o avanço evolutivo segundo a oxidação de alcalóides benzilisoquinolínicos (AE_O) (Barreiros, 1982) e o índice de herbacidade (IH) para famílias de Magnoliidae, indicadas através das três primeiras letras (ver Abreviaturas, pág. xii). Os números entre parênteses representam o número de ocorrências de galotaninos e/ou proantocianidinas.

Cabe agora abordar a questão, a priori surpreendente, da correlação negativa de polifenóis dos tipos gálico e proantocianidínico com os do tipo caféico. O acúmulo crescente do ácido caféico, representa nada mais do que uma manifestação adicional da mais conspícua tendência evolutiva em angiospermas: o abandono da via do ácido chiquímico e, portanto, da produção de ácido gálico e da lignificação. Para a biossíntese de ligninas existe a necessidade de formação de álcoois cinâmicos. Por razões quimicamente conhecidas, ácidos cinâmicos diidroxilados não sofrem redução, a não ser que sejam previamente 3-O-metilados. O bloqueio dessa reação impediria a formação de álcoois cinâmicos, e conseqüentemente de ligninas, e conduziria ao acúmulo do ácido caféico (figura 48, pág. 60). Esse fato é comprovado pela distribuição decrescente de ácido ferúlico concomitante com o aumento de ácido caféico na transição Rosidae s. l. → Asteridae (figura 49, pág. 61).

Figura 48. Esquema biossintético da formação de ácidos cinâmicos, álcoois cinâmicos, propenilfenóis e alilfenóis, flavonóides e proantocianidinas a partir do ácido p-cumárico (Gottlieb, 1992).

Figura 49. Número de ocorrências (NO) dos ácidos caféico e ferúlico em monocotiledôneas (Monocots) e nas diferentes subclasses de dicotiledôneas (Magnoliidae s. l., Rosidae s. l. e Asteridae).

Esse fenômeno evolutivo se acentuaria ainda mais se o ácido caféico tivesse uma ação desativadora sobre qualquer um dos sistemas enzimáticos do caminho da via do ácido chiquímico $\rightarrow$ ácido cinâmico. De fato, a ação inibidora desse ácido sobre a fenilalanina amônialiase (PAL), já foi comprovada experimentalmente para alguns casos (Boudet, Ranjeva & Gadal, 1971; Alibert, Ranjeva & Boudet, 1972; Luckner, 1990). De tudo que foi verificado até agora, não seria surpreendente se o ácido gálico funcionasse no sentido oposto, ativando essa enzima, o que tornaria compreensível a sua co-ocorrência em plantas fortemente lignificadas. O fenômeno da ativação da PAL pelo ácido gálico já foi descrito no caso de uma espécie particular, o carvalho (*Quercus pedunculata*) (figura 50, pág. 62) (Boudet, Ranjeva & Gadal, 1971; Alibert, Ranjeva & Boudet, 1972). O presente trabalho torna muito provável que ele constitua uma tendência geral na divisão angiospérmica.

Figura 50. Esquema da ação ativadora do ácido gálico e inibidora dos ácidos cinâmicos e benzóicos sobre a enzima fenilalanina amônialiase (PAL I e PAL II) de *Quercus pedunculata* (Boudet, Ranjeva & Gadal, 1971).

Darwin considerou o aparecimento de plantas floríferas como "*abominable mystery*" e ainda em 1973 Krassilov era da mesma opinião: "*If the origin of the angiosperms is still a mystery, the explanation should be found not in the gaps of the record but in the deficiencies of current evolutionary concepts.*" (Cronquist, 1988). Esses conceitos que Darwin desconheceu, mas Krassilov e seus contemporâneos poderiam ter conhecido, se fundamentam em argumentos envolvendo micromoléculas. Os fenômenos descritos na presente tese sugerem, pelo menos do ponto de vista químico, um cenário primitivo para o desenvolvimento diferenciado de angiospermas.

O primeiro passo diferenciador da flora lenhosa existente há cerca de 120 milhões de anos, consistiria na tendência de deslignificação com concomitante fortalecimento da produção polifenólica do tipo proantocianidínico herdado. Essas primeiras angiospermas, possivelmente herbáceas/arbustivas (Taylor & Hickey, 1992), talvez para conquistar nichos ecológicos, evoluíram para formas arbóreas, hoje representadas por Magnoliidae. Essa flora arbórea provavelmente, manteve a antiga forma de ativação da PAL via radiação UV, ativação que já foi diversas vezes comprovada experimentalmente (Jones, 1984; Stafford, 1990). Em prosseguimento a essa sequência evolutiva, há aproximadamente 90 milhões de anos, essas pequenas angiospermas sombreadas no meio de grandes florestas de pteridófitas e gimnospermas (ver *Evolução Micromolecular*, pág. 7), desenvolveram uma alternativa para a ativação dessa enzima: o ácido gálico (Boudet, Ranjeva & Gadal, 1971; Alibert, Ranjeva & Boudet, 1972). Essa inovação evolutiva se mostrou tão importante, a ponto de permitir o desenvolvimento da maior linhagem angiospérmica contemporânea, Rosidae e Asteridae. Quem sabe, a razão da concentração de plantas contendo galatos em regiões temperadas do globo terrestre, constitua uma consequência desse fato (Doat, 1978). E, finalmente, quem sabe a forte diminuição da intensidade luminosa no UV, ocorrida provavelmente pelo impacto de um (ou vários) asteróide por volta de 65 milhões de anos atrás (durante o Cretáceo), tenha fornecido sensível vantagem seletiva às plantas contendo taninos gálicos, razão da sua rápida ascensão como grupo dominante da flora terrestre. Trabalhos objetivando a clarificação dessas hipóteses já se encontram em andamento.

6

CONCLUSÃO

Uma busca de características químicas gerais, que possam racionalizar a evolução de angiospermas, conduziu aos polifenóis. Entre esses figuram os taninos gálicos e as proantocianidinas como marcadores de grupos arbóreos primitivos, enquanto cafeoiltaninos figuram como marcadores de grupos herbáceos evoluídos. Esse acompanhamento da passagem evolutiva de formas lenhosas para herbáceas foi quantificado, utilizando três referências: um quarto tipo polifenólico, as ligninas, expressas por um índice de herbacidade em nível de família; a sequência morfológica Magnoliidae *s. l.*, Rosidae *s. l.* e Asteridae, e o tempo geológico do aparecimento de grupos angiospérmicos, expresso em milhões de anos.

A função dos taninos gálicos e proantocianidínicos é a de antioxidantes, pois apenas sua ausência permite que os demais metabólitos especiais adquiram alto nível de oxidação, e portanto aumente a sua variabilidade estrutural. O acúmulo do ácido caféico, intermediário, que é na formação de ligninas, indica um bloqueio evolutivo da lignificação.

Todos esses fatos demonstram a importância da via do ácido chiquímico na racionalização dos processos evolutivos em angiospermas. A tendência da contração dessa via para a produção de metabólitos especiais, anteriormente descrita, não é a única força molecular direcionadora da evolução angiospérmica, outro fator que intervém nesse fenômeno consiste em ativação e desativação enzimática por ácido gálico e ácido caféico, respectivamente.

7

APÊNDICES

- *Ocorrências de Galotaninos*
- *Ocorrências de Proantocianidinas*
- *Ocorrências de Cafeoiltaninos*
- *Perfis Fósseis e Polifenólicos*

Ocorrências de Galotaninos

Tabela 9. Ocorrências de galotaninos em famílias de pteridófitas (**PTER**), gimnospermas (**GYMN**) e angiospermas (**MONOCOTS** e **DICOTS**).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código	AE _O
** PTER						
	Equiset	Equiset	100,0	1	G	0,57
	Aspidi	Aspleni	100,0	1	G	0,57
	Osmund	Osmund		1	G	0,57
** GYMN						
	-	Cupress	25,0	1	GG	0,71
	-	Pin	12,5	8	G	0,57
	-	Taxodi	1,0	1	G	0,57
** MONOCOTS						
Alismat	Hydrocharit	Hydrocharit	100,0	1	G	0,57
	Zoster	Zoster	100,0	1	G	0,57
Lili	Lili	Lili	87,5	4	G	0,57
		Irid	100,0	2	G	0,57
Zingiber	Zingiber	Mus	100,0	1	G	0,57
Commelin	Commelin	Commelin	100,0	1	G	0,57
	Po	Po	100,0	7	G	0,57
	Cyper	Cyper	100,0	1	G	0,57
Arec	Arec	Arec	25,0	1	G	0,57

Tabela 9. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código	AE _O
** DICOTS						
Magnoli	Magnoli	Magnoli	25,0	1	GG	0,71
	Annon	Myristic	12,5	1	G	0,57
	Rafflesi	Rafflesi	50,0	1	G,H	0,64
Nymphae	Nymphae	Nymphae	100,0	16	G,GG,GOG	0,62
Caryophyll	Caryophyll	Amaranth	50,0	1	G	0,57
		Chenopodi	87,5	1	G	0,57
Polygon	Polygon	Polygon	50,0	76	G,GG	0,58
Malv	Paeoni	Paeoni	87,5	20	G,GesG,GesGesG	0,57
	Dilleni	Dilleni	50,0	5	G	0,57
	Euphorbi	Euphorbi	25,0	250	G,GG,GOG,GGOG,GOGG, GOG(OG)G,GesG,P,S,H	0,65
	Malv	Elaeocarp	25,0	9	G,GG	0,66
		Sarcolaen	25,0	1	G	0,57
		Dipterocarp	12,5	21	G,GG	0,68
		Bombac	1,0	2	G	0,57
		Cist	75,0	4	G,GG	0,67
		Malv	75,0	4	G	0,57
	Elaeagn	Elaeagn	37,5	14	G,GG	0,64
	Urtic	Ulm	1,0	7	G,GG,GGOG	0,62
Viol	Viol	Flacourti	25,0	1	G	0,57
	Tamaric	Tamaric	25,0	6	G,GG,GOG	0,64
	Cappar	Brassic	75,0	1	G	0,57
The	The	Stachyur	25,0	16	G,GG,GGOG, GGOGesGG	0,67
		The	12,5	21	G,GG,GGOG	0,65
		Clusi	50,0	5	G	0,60
		Caryocar	12,5	3	G,GG	0,66
		Barringtoni	12,5	1	GG	0,71
		Lecythid	12,5	2	GG	0,71
Primul	Eben	Eben	25,0	6	G,GG	0,62
	Primul	Myrsin	25,0	1	G	0,57
		Primul	87,5	2	G	0,57

Tabela 9. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código	AE _O
Ros	Trochodendr	Cercidiphyll	1,0	10	G,GG,H	0,63
	Hamamelid	Hamamelid	25,0	22	G,GG,GGOG	0,62
	Fag	Betul	25,0	25	G,GG,GGGG,GGOGGOGG, GOGesG,H	0,73
		Fag	25,0	308	G,GG,GGG,GGOG,GOGG, GesG,GesGesG,GesGOG, GanGOGanG,GP,P,GS	0,64
		Coryl	25,0	9	G,GG,GGOG	0,63
	Jugland	Jugland	12,5	12	G,GG	0,65
	Ros	Ros	50,0	181	G,GG,GOG,GGOG,GOGG,GG OGesGG, GesG,H	0,65
	Casuarin	Casuarin	25,0	13	G,GG	0,66
	Myric	Myric	25,0	4	G,GG,GGG	0,61
	Saxifrag	Saxifragr	75,0	27	G,GG	0,59
		Crassul	75,0	24	G	0,57
	Fab	Mimos	25,0	23	G,GG	0,59
		Caesalpini	25,0	23	G,GG	0,59
		Fab	87,5	30	G,GG	0,59
Myrt	Myrt	Myrt	25,0	113	G,GG,GGG,GesG,H	0,66
		Combret	25,0	75	G,GG,GGG,GGGG,GOGG,S,H	0,69
		Sonnerati	1,0	1	GG	0,71
		Punic	25,0	21	G,GG,GGGG,H	0,68
		Trap	100,0	24	G,GG,GGOG, GOGesG,GesG,H	0,62
		Onagr	87,5	65	G,GG,GGOG,GOGG,GOGGOG	0,63
		Lythr	87,5	34	G,GG,GGG,GGOG, GOGGOG	0,66
		Melastomat	75,0	34	G,GG,GGOG, GGOGesGG	0,65
		Crypteroni	1,0	3	GG	0,66
		Halorag	87,5	5	G,GG	0,61
Rut	Rut	Simaroub	25,0	3	G,GG	0,62
		Rhabdodendr	50,0	2	GG	0,71
		Rut	25,0	8	G,GG	0,66
		Meli	25,0	2	G,GG	0,64
		Burser	12,5	2	GG	0,71
		Sapind	25,0	1	GG	0,71
		Sapind	25,0	3	G	0,57
	Sapind	Anacardi	25,0	59	G,GG,H	0,61
		Pistaci	25,0	3	G	0,57
		Acer	12,5	60	G,GG,P,H	0,67
		Coriari	50,0	19	G,GG,GOG,GGOG,H	0,63

Tabela 9. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código	AE _O
Santal	Gerani	Oxalid	87,5	1	G	0,57
		Gerani	87,5	49	G,GG,P,S,H	0,67
	Polygal	Polygal	50,0	2	G	0,64
		Malpighi	25,0	1	G	0,57
		Vochysi	25,0	1	G	0,57
	Vitid	Lee	75,0	1	G	0,57
		Vitid	50,0	8	G,GG	0,66
	Celastr	Celastr	25,0	1	G	0,57
	Santal	Loranth	25,0	3	G,GG	0,65
	Arali	Arali	25,0	1	G	0,57
Aster	Aster	Api	87,5	1	G	0,57
		Aster	87,5	7	G,GG	0,61
Solan	Boragin	Boragin	87,5	1	GG	0,71
	Solan	Solan	50,0	2	G	0,57
Corn	Eric	Clethr	25,0	2	GG	0,71
		Eric	50,0	12	G,GG	0,64
		Actinidi	25,0	1	GG	0,71
		Pyrol	75,0	2	G	0,57
		Nyss	12,5	11	G,GG,GGOG	0,62
	Corn	Davidi	1,0	4	G,GG	0,68
		Symploc	25,0	1	GG	0,71
		Corn	25,0	36	G,GG,GGOG,H	0,61
		Sambuc		1	GG	0,71
		Apocyn	50,0	3	G	0,57
Gentian	Gentian	Gentian	87,5	6	GG	0,71
		Ole	25,0	4	G	0,57
Lami	Scrophulari	Scrophulari	87,5	1	G	0,57
		Acanth	87,5	1	G	0,57
		Bignoni	25,0	3	GG	0,71
	Lami	Lami	75,0	8	G,GG	0,60

Ocorrências de Proantocianidinas

Tabela 10. Ocorrências de proantocianidinas em famílias de pteridófitas (**PTER**), gimnospermas (**GYMN**) e angiospermas (**MONOCOTS** e **DICOTS**).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código
** PTER					
	Aspidi	Aspleni	100,0	1	CAT
	Davalli	Davalli	100,0	16	EPAFZ,CAT,EPCAT
	Gleicheni	Gleicheni	100,0	15	EPAFZ,EPCAT,EPGCAT
	Polypodi	Polypodi	100,0	1	CAT
	Pterid	Pterid	100,0	3	TRIOHFL
** GYMN					
	Gnet	Ephedr	50,0	14	CAT,EPCAT,EPGCAT,G
	-	Cupress	25,0	42	AFZ,EPAFZ,CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT
	-	Pin	12,5	67	EPAFZ,CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT,G
	-	Podocarp	25,0	1	EPCAT
	-	Taxodi	1,0	4	CAT,EPCAT
** MONOCOTS					
Ar	Ar	Ar	87,5	2	CAT,EPCAT
Lili	Dioscore	Dioscore	75,0	12	CAT,EPCAT
	Typh	Typh	100,0	3	AFZ,CAT,EPCAT
Zingiber	Zingiber	Mus	100,0	1	CAT
Commelin	Po	Po	100,0	22	CAT,EPCAT,GCAT
Are	Arec	Arec	25,0	16	EPAFZ,CAT,EPCAT,G

Tabela 10. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código
** DICOTS					
Magnoli	Illici	Illici	25,0	11	CAT,EPCAT
		Annon	12,5	3	CAT,EPCAT
		Annon	25,0	9	CAT,EPCAT
Caryophyll	Laur	Laur	50,0	68	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
		Caryophyll	87,5	6	CAT,EPCAT,PENTAOHFL
		Amaranth	50,0	4	CAT
		Chenopodi	87,5	2	CAT
Polygon	Polygon	Polygon	50,0	102	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
Malv	Paeoni	Paeoni	87,5	1	CAT
	Euphorbi	Euphorbi	25,0	15	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
	Malv	Tili	25,0	2	CAT,EPCAT
		Sterculi	25,0	29	CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT
		Malv	75,0	14	CAT,EPCAT,EPGCAT,G
	Rhamn	Rhamn	25,0	2	CAT,EPCAT
	Elaeagn	Elaeagn	37,5	9	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
Malv	Urtic	Ulm	1,0	7	CAT
		Cannabin	100,0	6	CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT,G
	Thymelae	Thymelae	50,0	4	CAT
	Plumbagin	Plumbagin	75,0	3	CAT,GCAT,G
Viol	Viol	Begoni	75,0	1	CAT
	Salic	Salic	25,0	33	CAT,EPCAT,GCAT
The	The	The	12,5	126	EPAFZ,CAT,EPCAT,EPCAT,EPGCAT, THEAFL,G
		Clusi	50,0	15	CAT,EPCAT
		Ochn	25,0	3	EPGCAT,GCAT,EPGCAT,TRIOHFL, PENTAOHFL
Primul	Eben	Eben	25,0	2	CAT
	Primul	Primul	87,5	3	EPCAT,EPGCAT
Ros	Fag	Betul	25,0	2	CAT,GCAT
		Fag	25,0	73	AFZ,CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
	Cunoni	Davidsoni	1,0	1	EPCAT,G
	Ros	Ros	50,0	211	AFZ,CAT,EPCAT,EPCAT2,GCAT, EPGCAT,G
	Casuarin	Casuarin	25,0	8	AFZ,CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
	Myric	Myric	25,0	12	EPCAT,GCAT,EPGCAT,G
	Saxifrag	Saxifrag	75,0	24	CAT,EPCAT,EPGCAT,G
		Crassul	75,0	8	CAT,EPCAT,EPGCAT,G

Tabela 10. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO	Código
Fab	Fab	Mimos	25,0	61	AFZ,CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT, TETRAOHFL,PENTAOHFL, HEXAOHFL,G
		Caesalpini	25,0	90	EPAFZ,CAT,EPCAT,DIOHFL
		Fab	87,5	25	CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT, TRIOHFL,TETRAOHFL, PENTAOHFL,HEXAOHFL,G
Myrt	Rhizophor Myrt	Rhizophor	25,0	25	AFZ,CAT,EPCAT,EPCAT2,GCAT
		Myrt	25,0	8	CAT,EPCAT,EPGCAT,G
		Combret	25,0	4	CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT
Rut	Rut Sapind	Meli	25,0	5	CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT
		Sapind	25,0	5	CAT,EPCAT,EPGCAT
		Anacardi	25,0	21	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,PENTAOHFL,G
Santal	Gerani Polygal Vitid Celastr Santal	Hippocastan	25,0	25	CAT,EPCAT
		Acer	12,5	3	CAT,EPCAT
		Gerani	87,5	12	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
		Krameri	75,0	4	EPAFZ,CAT,EPCAT, PENTAOHFL
		Vitid	50,0	16	CAT,EPCAT,GCAT, EPGCAT,G
		Celastr	25,0	8	EPCAT,EPGCAT,GCAT,EPGCAT, TRIOHFL, PENTAOHFL
		Santal	50,0	2	CAT,EPCAT
Arali	Arali	Loranth	25,0	10	CAT
		Arali	25,0	1	CAT
		Aster	87,5	3	CAT,EPCAT
Aster	Aster	Aster	87,5	3	CAT,EPCAT
Solan	Solan	Solan	50,0	1	CAT
Corn	Eric	Eric	50,0	31	CAT,EPCAT,GCAT,EPGCAT
		Actinidi	25,0	5	EPAFZ,CAT,EPCAT
		Empetr	50,0	3	CAT,EPCAT
		Pyro	50,0	6	CAT,EPCAT,G
		Symploc	25,0	1	EPCAT
		Caprifoli	50,0	7	CAT,EPCAT
		Rubi	25,0	24	CAT,EPCAT,EPCAT2,EPGCAT
Gentian	Gentian	Rubi	25,0	24	CAT,EPCAT,EPCAT2,EPGCAT
Lami	Scrophulari Lami	Bignoni	25,0	1	CAT
		Verben	50,0	1	CAT
		Lami	75,0	1	CAT

Ocorrências de Cafeoiltaninos

Tabela 11. Ocorrências de cafeoiltaninos em famílias de pteridófitas (**PTER**), gimnospermas (**GYMN**) e angiospermas (**MONOCOTS** e **DICOTS**).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO
** PTER				
	Equiset	Equiset	100,0	2
	Aspidi	Aspleni	100,0	2
	Blechn	Blechn	100,0	2
	Davalli	Davalli	100,0	1
	Dicksoni	Dennstaedti	100,0	2
	Polypodi	Polypodi	100,0	2
	Schizae	Schizae	100,0	3
	Salvini	Azoll		8
	Osmund	Osmund		1
** GYMN				
	Gnet	Ephedr	50,0	2
	-	Pin	12,5	16
** MONOCOTS				
Alismat	Hydrocharit	Hydrocharit	100,0	8
	Zoster	Zoster	100,0	1
		Cymodoce	100,0	4
Ar	Ar	Ar	87,5	4
		Lemn		2
Lili	Asparag	Alli	100,0	2
	Dioscore	Dioscore	75,0	1
	Lili	Lili	87,5	8
	Typh	Typh	100,0	1
Zingiber	Zingiber	Mus	100,0	2

Tabela 11. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO
Commelin	Commelin	Commelin	100,0	1
	Po	Po	100,0	36
	Cyper	Cyper	100,0	2
Arec	Arec	Arec	25,0	5
** DICOTS				
Mag	Lau	Laur	50,0	5
Mag	Ari	Aristolochi	75,0	2
Ranuncul	Ranuncul	Berberid	50,0	5
		Ranuncul	75,0	10
	Papaver	Papaver	75,0	2
		Fumari	100,0	8
Caryophyll	Caryophyll	Caryophyll	87,5	7
		Amaranth	50,0	1
		Chenopodi	87,5	3
Polygon	Polygon	Polygon	50,0	32
Malv	Euphorbi	Euphorbi	25,0	11
	Malv	Elaeocarp	25,0	1
		Sarcocaulen	25,0	1
		Dipterocarp	12,5	2
		Bombac	1,0	1
		Tili	25,0	6
		Sterculi	25,0	4
		Malv	75,0	8
Malv	Rhamn	Rhamn	25,0	1
	Elaeagn	Elaeagn	37,5	17
	Urtic	Mor	25,0	1
		Ulm	1,0	10
		Urtic	50,0	1
		Cannabin	100,0	1
	Thymelae	Thymelae	50,0	1
Viol	Viol	Flacourti	25,0	13
		Viol	50,0	2
		Caric	25,0	1
		Cucurbit	50,0	3
	Salic	Salic	25,0	11
	Cappar	Brassic	75,0	12
The	The	The	12,5	4

Tabela 11. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO
The	The	Clusi	50,0	9
Primul	Eben	Sapot	25,0	2
	Primul	Primul	87,5	3
Ros	Fag	Fag	25,0	8
		Coryl	25,0	2
	Jugland	Jugland	12,5	5
	Ros	Ros	50,0	105
	Saxifrag	Saxifrag	75,0	6
		Crassul	75,0	10
Fab	Fab	Mimos	25,0	1
		Fab	87,5	62
Myrt	Rhizophor	Rhizophor	25,0	1
	Myrt	Myrt	25,0	8
		Combret	25,0	1
		Onagr	87,5	47
		Lythr	87,5	2
		Melastomat	75,0	1
Rut	Rut	Rut	25,0	10
	Sapind	Sapind	25,0	3
		Anacardi	25,0	4
		Acer	12,5	1
	Gerani	Lin	87,5	2
		Gerani	87,5	6
Santal	Vitid	Vitid	50,0	5
	Celastr	Celastr	25,0	12
	Santal	Santal	50,0	1
		Visc	50,0	9
Balanophor	Balanophor	Balanophor	50,0	3
Arali	Arali	Arali	25,0	4
		Api	87,5	25
Aster	Campanul	Campanul	50,0	5
	Aster	Aster	87,5	239
Solan	Boragin	Boragin	87,5	8
		Ehreti	25,0	2
	Solan	Convolvul	50,0	13
		Solan	50,0	27
		Cuscut	100,0	2

Tabela 11. (Cont.).

Super- ordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IH	NO
Corn	Eric	Eric	50,0	18
		Corn	25,0	10
		Corn	25,0	1
		Sambuc		4
	Dipsac	Caprifoli	50,0	11
		Valerian	87,5	14
		Dipsac	87,5	17
Gentian	Gentian	Rubi	25,0	23
		Apocyn	50,0	2
		Potali	25,0	1
		Asclepiad	50,0	11
		Gentian	87,5	8
		Menyanth	100,0	3
		Ole	25,0	10
Lami	Scrophulari	Scrophulari	87,5	43
		Globulari	75,0	2
		Plantagin	87,5	4
		Pedali	87,5	2
		Acanth	87,5	3
		Bignoni	25,0	5
		Verben	50,0	3
	Lami	Lami	75,0	219

Perfis Fósseis e Polifenólicos

Tabela 12. Períodos de aparecimento das principais famílias de angiospermas, segundo dados de pólenes fósseis (Muller, 1981), índice de Sporne (IS) (Sporne, 1980), índice de herbacidade (IH) e número de ocorrências (NO) de polifenóis gálicos (GAL), proantocianidínicos (PRO) e caféicos (CAF).

Superordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	NO		
					GAL	PRO	CAF
** 110 milhões de anos							
Magnoli	Magnoli	Chloranth	54	50,0	-	-	-
** 91 milhões de anos							
Malv	Urtic	Ulm	52	1,0	7	7	10
Ros	Gunner	Gunner	54	100,0	-	-	-
Corn	Corn	Aquifoli	57	25,0	-	-	10
** 85 milhões de anos							
Rut	Sapind	Sapind	45	25,0	3	5	3
** 80 milhões de anos							
Ros	Fag	Betul	38	25,0	25	2	-
		Fag	43	25,0	308	73	8
		Myric	50	25,0	4	12	-
Myrt	Myrt	Myrt	45	25,0	113	8	8
** 73 milhões de anos							
Ros	Trochodendr	Cercidiphyll	26	1,0	10	-	-
	Bux	Bux	36	100,0	-	-	-
	Jugland	Jugland	50	12,5	12	-	5

Tabela 12. (Cont.).

Superordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	NO			
					GAL	PRO	CAF	
** 67 milhões de anos								
Magnoli	Illici	Schisandr	28	50,0	-	-	-	
		Illici	38	25,0	-	11	-	
	Magnoli	Winter	35	25,0	-	-	-	
	Annon	Annon	40	25,0	-	9	-	
Nymphae	Nymphae	Nymphae	48	100,0	16	-	-	
Caryophyll	Caryophyll	Amaranth	63	50,0	1	4	1	
		Chenopodi	70	87,5	1	2	3	
Malv	Malv	Bombac	42	1,0	2	-	1	
Primul	Eben	Sapot	50	25,0	-	-	2	
Fab	Fab	Caesalpini	48	25,0	23	90	-	
Prote	Prote	Prote	57	50,0	-	-	-	
Myrt	Myrt	Onagr	55	87,5	65	-	47	
Rut	Gerani	Ctenolophon	51	1,0	-	-	-	
Santal	Santal	Olac	46	25,0	-	-	-	
Corn	Eric	Clethr	42	25,0	2	-	-	
		Eric	45	50,0	12	31	18	
		Cyrill	50	25,0	-	-	-	
		Empetr	50	50,0	-	3	-	
		Symploc	48	25,0	1	1	-	
		Commelin	Po	45	100,0	-	-	-
		Arec	Arec	51	25,0	1	16	5
	Pandan	Pandan	63	25,0	-	-	-	
** 60 milhões de anos								
Magnoli	Laur	Laur	52	50,0	-	68	5	
Polygon	Polygon	Polygon	52	50,0	76	102	32	
Malv	Euphorbi	Euphorbi	37	25,0	250	15	11	
		Didymel	43	1,0	-	-	-	
	Malv	Tili	42	25,0	-	2	6	
		Sterculi	45	25,0	-	29	4	
Ros	Hamamelid	Hamamelid	37	25,0	22	-	-	
	Casuarin	Casuarin	50	25,0	13	8	-	
Myrt	Halorag	Halorag	52	87,5	5	-	-	
Rut	Sapind	Anacardi	52	25,0	59	21	4	
	Polygal	Polygal	55	50,0	2	-	-	
Arali	Arali	Arali	55	25,0	1	1	4	

Tabela 12. (Cont.).

Superordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	NO		
					GAL	PRO	CAF
Corn	Eucommi	Eucommi	40	1,0	-	-	-
		Nyss	41	12,5	11	-	-
		Icacin	55	25,0	-	-	-
Gentian	Gentian	Apocyn	57	50,0	3	-	2
Lili	Typh	Typh	88	100,0	-	3	1
Commelin	Po	Po	81	100,0	7	22	36

**** 54 milhões de anos**

Caryophyll	Caryophyll	Nyctagin	64	50,0	-	-	-
Malv	Thymelae	Thymelae	55	50,0	-	4	1
The	The	The	40	12,5	21	126	4
		Clusi	42	50,0	5	15	9
		Lecythid	48	12,5	2	-	-
		Droser	46	87,5	-	-	-
Primul	Eben	Eben	45	25,0	6	2	-
Santal	Santal	Santal	64	50,0	-	2	1
		Loranth	65	25,0	3	10	-
Arali	Arali	Api	51	87,5	1	-	25
Solan	Solan	Convolvul	60	50,0	-	-	13
Corn	Corn	Alangi	52	12,5	-	-	-

**** 49 milhões de anos**

Magnoli	Magnoli	Magnoli	25	25,0	1	-	-
Malv	Urtic	Mor	48	25,0	-	-	1
The	The	Pellicier	40	1,0	-	-	-
		Caryocar	44	12,5	3	-	-
Fab	Fab	Mimos	48	25,0	23	61	1
Rut	Polygon	Malpighi	57	25,0	1	-	-
Corn	Dipsac	Caprifoli	60	50,0	-	7	11
Lami	Scrophulari	Bignoni	80	25,0	3	1	5
Commelin	Cyper	Cyper	83	100,0	1	-	2

Tabela 12. (Cont.).

Superordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	NO		
					GAL	PRO	CAF
** 42 milhões de anos							
Magnoli	Annon	Myristic	34	12,5	1	3	-
Malv	Malv	Malv	48	75,0	4	14	8
Ros	Trochodendr	Euptele	35	25,0	-	-	-
	Hamamelid	Platan	41	1,0	-	-	-
	Saxifrag	Ite	54	25,0	-	-	-
Myrt	Rhizophor	Rhizophor	36	25,0	-	25	1
	Myrt	Combret	47	25,0	75	4	1
		Lythr	57	87,5	34	-	2
Corn	Corn	Escalloni	52	1,0	-	-	-
Gentian	Gentian	Rubi	48	25,0	-	24	23
Lili	Asparag	Agav	13	25,0	-	-	-
	Lili	Lili	28	87,5	4	-	8
** 30 milhões de anos							
		Brex		25,0	-	-	-
Magnoli	Laur	Monimi	47	25,0	-	-	-
	Nelumbon	Nelumbon	43	100,0	-	-	-
Caryophyll	Caryophyll	Caryophyll	55	87,5	-	6	7
Malv	Malv	Elaeocarp	30	25,0	9	-	1
		Dipterocarp	38	12,5	21	-	2
	Rhamn	Rhamn	45	25,0	-	2	1
	Elaeagn	Elaeagn	50	37,5	14	9	17
Viol	Viol	Flacourti	35	25,0	1	-	13
		Cucurbit	54	50,0	-	-	3
	Salic	Salic	44	25,0	-	33	11
Primul	Primul	Myrsin	53	25,0	1	-	-
Ros	Cunoni	Cunoni	40	25,0	-	-	-
	Ros	Ros	43	50,0	181	211	105
Rut	Rut	Meli	47	25,0	2	5	-
	Sapind	Acer	52	12,5	60	3	1
Santal	Vitid	Vitid	41	50,0	8	16	5
	Celastr	Celastr	47	25,0	1	8	12
Aster	Aster	Aster	72	87,5	7	3	239
Solan	Boragin	Boragin	60	87,5	1	-	8
Gentian	Gentian	Asclepiad	62	50,0	-	-	11
	Ole	Ole	62	25,0	4	-	10
	Goodeni	Goodeni	63	100,0	-	-	-

Tabela 12. (Cont.).

Superordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	NO		
					GAL	PRO	CAF
** 18 milhões de anos							
Ranuncul	Ranuncul	Ranuncul	53	75,0	-	-	10
Malv	Malv	Cist	45	75,0	4	-	-
Myrt	Myrt	Sonnerati	48	1,0	1	-	-
		Trap	48	100,0	24	-	-
Balanophor	Balanophor	Balanophor	64	50,0	-	-	3
Lami	Scrophulari	Acanth	72	87,5	1	-	3
	Lami	Verben	67	50,0	-	1	3
** 11 milhões de anos							
Malv	Dilleni	Dilleni	37	50,0	5	-	-
	Plumbagin	Plumbagin	60	75,0	-	3	-
Corn	Dipsac	Dipsac	87	87,5	-	-	17
** 7 milhões de anos							
Caryophyll	Caryophyll	Portulac	50	87,5	-	-	-
Malv	Euphorbi	Dichapetal	44	25,0	-	-	-
Viol	Cappar	Cappar	52	25,0	-	-	-
		Brassic	60	75,0	1	-	12
The	The	Nepenth	43	50,0	-	-	-
Primul	Primul	Primul	59	87,5	2	3	3
Myrt	Myrt	Crypteroni	64	1,0	3	-	-
Rut	Sapind	Hippocastan	52	25,0	-	25	-
		Coriari	57	50,0	19	-	-
	Gerani	Lin	50	87,5	-	-	2
		Gerani	53	87,5	49	12	6
Solan	Solan	Polemoni	65	87,5	-	-	-
Lami	Scrophulari	Plantagin	69	87,5	-	-	4
		Lentibulari	75	100,0	-	-	-
	Lami	Lami	72	75,0	8	1	219
Ali	Zoster	Potamogeton	50	100,0	-	-	-
Ar	Ar	Ar	55	87,5	-	2	4
Lili	Asparag	Smilac	13	50,0	-	-	-
Commelin	Po	Flagellari	25	50,0	-	-	-

Tabela 12. (Cont.).

Superordem (iflorae)	Ordem (ales)	Família (aceae)	IS	IH	NO		
					GAL	PRO	CAF
** 5 milhões de anos							
Viol	Cappar	Resed	44	87,5	-	-	-
Fab	Fab	Fab	48	87,5	30	25	62
Rut	Rut	Rut	45	25,0	8	-	10
	Sapind	Staphyle	33	25,0	-	-	-
	Gerani	Humiri	51	25,0	-	-	-
	Arali	Pittospor	Pittospor	63	25,0	-	-
Lami	Scrophulari	Orobanch	67	100,0	-	-	-

8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alibert, G., Ranjeva, R. & Boudet, A., 1972: Recherches sur les enzymes catalysant la formation des acides phénoliques chez *Quercus pedunculata* (Ehrh.). II. Localisation intracellulaire de la phenylalanine ammoniacque-lyase, de la cinnamate 4-hydroxylase, et de la "benzoate synthase". - *Biochimica et Biophysica Acta* **279**: 282-289.
- Ariga, T. & Hamano, M., 1990: Radical scavenging action and its mode in procyanidins B-1 and B-3 from azuki beans to peroxy radicals. - *Agricultural and Biological Chemistry* **54**: 2499-2504.
- Alziati, C. L., 1983: *Alcalóides e taninos, marcadores na evolução de angiospermas*. - São Paulo: Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- Andrew, S. P. S., 1979: Designing the first organism. - *Chemistry in Britain* **15**: 580-586.
- Barreiros, E. L., 1982: *Evolução de alcalóides benzilisoquinolínicos em angiospermas*. - Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- Bate-Smith, E. C., 1962: The phenolic constituents of plants and their taxonomic significance. - *The Journal of the Linnean Society of London Botany* **58**: 95-173.

- Bate-Smith, E. C. & Metcalfe, C. R., 1957: Leuco-anthocyanins. 3. The nature and systematic distribution of tannins in dicotyledonous plants. - *The Journal of the Linnean Society of London Botany* **55**: 669-705.
- Borin, M. R. de M. B., 1988: *O valor dos esteróides como marcadores em quimiosistemática*. - São Paulo: Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- Borin, M. R. de M. B. & Gottlieb, O. R., 1992: Chemical differentiation of plants from forest and cerrado. - *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **64**: 325-338.
- Borin, M. R. de M. B. & Gottlieb, O. R., 1993: Steroids, taxonomic markers? - *Plant Systematics and Evolution* **184**: 41-76.
- Boudet, A., Ranjeva, R. & Gadal, P., 1971: Propriétés allostériques spécifiques des deux isoenzymes de la phénylalanine-ammoniaque lyase chez *Quercus pedunculata*. - *Phytochemistry* **10**: 997-1005.
- Brasier, M.D., 1979: The early fossil record. - *Chemistry in Britain* **15**: 588-592.
- Cairns-Smith, A. G., 1985: The first organisms. - *Scientific American* **252**: 74-82.
- Calvin, M., 1975: Chemical evolution. - *American Scientist* **63**: 169-177.
- Cloud, P., 1983: The biosphere. - *Scientific American* **249**: 132-144.
- Cronquist, A., 1981: *An integrated system of classification of flowering plants*. - New York: Columbia University Press.

-
- Cronquist, A., 1988: *The evolution and classification of flowering plants*. - 2nd ed., New York: The New York Botanical Garden.
- Dahlgren, R. M. T., 1980: A revised system of classification of the angiosperms. - *Botanical Journal of the Linnean Society of London* **80**: 91-124.
- Doat, J., 1978: Les tanins dans les bois tropicaux. - *Revue Bois et Forêts des Tropiques* **182**: 37-54.
- Emerenciano, V. de P., Borin, M. R. de M. B. & Gottlieb, O. R., 1988: *Comprovações de hipóteses quimiosistemáticas através de estatística não-paramétrica*. - João Pessoa, PB: X Reunião Anual sobre Evolução, Sistemática e Ecologia Micromoleculares.
- Ferreira, R., 1985: Evolução molecular e a origem da vida. - *Ciência e Cultura* **37**: 1745-1771.
- Ferreira, Z. S., 1992: comunicação pessoal.
- Ferreira, Z. S., Borin, M. R. de M. B. & Gottlieb, O. R., 1992: *Alcalóides pirrolizidínicos em famílias de Angiospermae*. - Rio de Janeiro: XIV Reunião Anual sobre Evolução, Sistemática e Ecologia Micromoleculares.
- Ferreira, Z. S. & Gottlieb, O. R., 1982: Polyacetylenes as systematic markers in dicotyledons. - *Biochemical Systematics and Ecology* **10**: 155-160.
- Figueiredo, M. R., 1992: *Significado quimiosistemático de diterpenos*. - São Paulo: Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

-
- Fujita, Y., Uehara, I., Morimoto, Y., Nakashima, M., Hatano, T. & Okuda, T., 1988: Studies on inhibition mechanism of autoxidation by tannins and flavonoids. II. Inhibition mechanism of caffeetannins isolated from leaves of *Artemisia* species on lipoxygenase dependent lipid peroxidation. - *Yakugaku Zasshi* **108**: 129-135.
- Futuyma, D. J., 1982: *Science on trial. The case for evolution.* - New York: Pantheon Books.
- Futuyma, D. J. & Slatkin, M., (eds.), 1983: *Coevolution.* - Sunderland, Massachusetts: Sinauer Associates.
- Gottlieb, O. R., 1982: *Micromolecular evolution, systematics and ecology. - An essay into a novel botanical discipline.* - Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Gottlieb, O. R., 1989a: Evolution of natural products. - In Rowe, J. W., (ed.): *Natural products of woody plants. - Chemicals extraneous to the lignocellulosic cell wall*, 1, chapter 3, pp. 125-153. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Gottlieb, O. R., 1989b: The role of oxygen in phytochemical evolution towards diversity. - *Phytochemistry* **28**: 2545-2558.
- Gottlieb, O. R., 1992: Plant phenolics as expression of biological diversity. - In Hemingway, R. W., (ed.): *Plant polyphenols - Synthesis, chemical properties, significance*, pp. 523-538. - New York, London: Plenum Press.
- Gottlieb, O. R. & Kubitzki, K., 1984: Micromolecular patterns and the evolution and major classification of angiosperms. - *Taxon* **33**: 375-391.

-
- Gould, S. J., 1990: *Vida maravilhosa: o acaso na evolução e a natureza da história*. - São Paulo: Companhia das Letras.
- Halliwell, B. & Gutteridge, J. M. C., 1989: *Free radicals in biology and medicine*. - 2nd ed., Oxford: Clarendon Press.
- Harborne, J. B., 1988: *Introduction to ecological biochemistry*. - 3rd ed., London: Academic Press.
- Harborne, J. B., 1989: Recent advances in chemical ecology. - *Natural Product Reports* 6: 85-109.
- Haslam, E., 1989: *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*. - Cambridge: Cambridge University Press.
- Hatano, T., Edamatsu, R., Hiramatsu, M., Mori, A., Fujita, Y., Yasuhara, T., Yoshida, T. & Okuda, T., 1989: Effects of the interaction of tannins with co-existing substances. VI. Effects of tannins and related polyphenols on superoxide anion radical, and on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. - *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 37: 2016-2021.
- Hendrickson, J. B., Cram, D. J. & Hammond, G. S., 1970: *Organic chemistry*. - 3rd ed., New York: McGraw-Hill.
- Jones, D. H., 1984: Phenylalanine ammonia-lyase: regulation of its induction, and its role in plant development. - *Phytochemistry* 23: 1349-1359.
- Jones, E., 1987: *dBase III Plus - Guia do usuário*. - São Paulo: McGraw-Hill.

-
- Kaplan, M. A. C. & Gottlieb, O. R., 1982: Iridoids as systematic markers in dicotyledons. - *Biochemical Systematics and Ecology* **10**: 329-347.
- Knoll, A. H., 1992: The early evolution of eukaryotes: a geological perspective. - *Science* **256**: 622-627.
- Larson, R. A., 1988: The antioxidants of higher plants. - *Phytochemistry* **27**: 969-978.
- Levinton, J. S., 1992: The Big Bang of animal evolution. - *Scientific American* **267**: 52-59.
- Luckner, M., 1990: *Secondary metabolism in microorganisms, plants and animals*. - 3rd ed., VEB Gustav Fischer Verlag Jena.
- Margulis, L. & Sagan, D., 1986: *Microcosmos*. - *Quatro bilhões de anos de evolução microbiana*. - Lisboa: Edições 70.
- Miller, S. L. & Urey, H. C., 1959: Organic compound synthesis on the primitive earth. - *Science* **130**: 245-251.
- Muller, J., 1981: Fossil pollen records of extant angiosperms. - *The Botanical Review* **47**: 1-142.
- Okuda, T., Yoshida, T. & Hatano, T., 1990: Oligomeric hydrolysable tannins, a new class of plant polyphenols. - *Heterocycles* **30**: 1195-1218.
- Orgel, L. E., 1973: *As origens da vida: Moléculas e seleção natural*. - Brasília: Editora Universidade de Brasília.

-
- Polato, E. A., Silva, M. F. das G. F. da, Gottlieb, O. R. & Ehrendorfer, F., 1993: *Quimiosistemática de Rutaceae*. - Vitória, ES: XV Reunião Anual sobre Evolução, Sistemática e Ecologia Micromoleculares.
- Raup, D. M., 1991: *Extinction: bad genes or bad luck?* - New York, London: W. W. Norton & Company.
- Romoff, P., 1991: *Lignóides como marcadores quimiosistemáticos*. - São Paulo: Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- Silva, M. F. das G. F. da, Gottlieb, O. R. & Ehrendorfer, F., 1988: Chemosystematics of the Rutaceae: suggestions for a more natural taxonomy and evolutionary interpretation of the family. - *Plant Systematics and Evolution* **161**: 97-134.
- Spencer, K. C. (ed.), 1988: *Chemical mediation of coevolution*. - London: Academic Press.
- Sporne, K. R., 1977: Some problems associated with character correlations. - *Plant Systematics and Evolution*, Suppl. 1: 33-51.
- Sporne, K. R., 1980: A re-investigation of character correlations among dicotyledons. - *The New Phytologist* **85**: 419-449.
- Sporne, K. R., 1982: The advancement index vindicated. - *The New Phytologist* **91**: 137-145.
- Stafford, H. A., 1990: *Flavonoid metabolism*. - Florida: CRC Press, Inc..
- Su, J.-D., Osawa, T., Kawakishi, S. & Namiki, M., 1988: Tannin antioxidants from *Osbeckia chinensis*. - *Phytochemistry* **27**: 1315-1319.

Taylor, D. W. & Hickey, L. J., 1992: Phylogenetic evidence for the herbaceous origin of angiosperms. - *Plant Systematics and Evolution* **180**: 137-156.

Willis, J. C., 1973: *A dictionary of the flowering plants and ferns*. - 8th ed., London: Cambridge University Press.

Young, M. C. M., 1979: *Métodos quimiotaxonômicos e sua aplicação em sistemática vegetal*. - São Paulo: Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.