

Artigo

Análise Quimiosistemática dos Alcaloides Esteroidais do Gênero *Solanum*

Ramos, C. C.;* Sousa, A. L.; de Almeida, C. M. S.; Oliveira, R. R.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (5), 1467-1479. Data de publicação na Web: 24 de outubro de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Chemosystematic Analysis of *Solanum* Steroidal Alkaloids

Abstract: Steroidal alkaloids dominate *Solanum* micromolecular biosynthesis and barely were used in the infrageneric chemosystematics. This analysis used chemical parameters of evolutionary advancement oxidation (EA_O) and skeletal specialization (EA_E), aiming to draw evolutionary trends of steroidal alkaloids and help solving *Solanum* taxonomy. The results confirm steroidal alkaloids as *Solanum* chemosystematic markers and point out the occurrence of nine structural types of this biosynthetic class, notably of spirosolane type, besides solanidane, epiminocholestane, acylaminocholestane, solanocapsine, aminospirostane, aminofurostane, habrochaitoside and acylaminopregnane. Biosynthetic modifications results on steroidal alkaloids diversification through C-3 substitutions (free hydroxyl, glycosidic units and amine group) and by specializations like cyclization and incorporation of heteroatom on steroidal side chain. In developing exclusive protection mechanisms by glycosylation, steroidal alkaloids improve its utilization and storage in plants. Besides, was observed a negative correlation between specialization and oxidation parameters of *Solanum* species, which seems to be a trend for Angiosperms steroids. However, chemical parameters of EA_O and EA_E were enough to reveal distinctive groups and suggest an evolutionary transition among *Solanum* species.

Keywords: Micromolecular evolution, Oxidation, Skeletal specialization, Steroids, Solanaceae.

Resumo

Os alcaloides esteroidais são dominantes na biossíntese micromolecular do gênero *Solanum* e pouco foram utilizados na quimiosistemática infragenérica. Esta análise utilizou os parâmetros de avanço evolutivo de oxidação (AE_O) e especialização do esqueleto (AE_E) para traçar tendências evolutivas dos alcaloides esteroidais e auxiliar na taxonomia de *Solanum*. Os resultados confirmam os alcaloides esteroidais como marcadores quimiosistemáticos de *Solanum* e demonstram a ocorrência de nove tipos estruturais desses metabólitos, em especial do tipo espirosolano, além de solanidano, epiminocolestano, acilaminocolestano, solanocapsino, aminoepirostano, aminofurostano, habrochaitosídeo e acilaminopregnano. Modificações biossintéticas culminam na diversificação dos alcaloides esteroidais através de substituições no C-3 (hidroxila livre, unidades glicosídicas e grupamento amina) e pelas especializações por ciclização e incorporação de um heteroátomo na cadeia lateral do esteroide. Ao desenvolver mecanismos de proteção exclusiva por glicosilação, os alcaloides esteroidais aperfeiçoam a utilização e armazenamento desses metabólitos no vegetal. Além disso, foi observada uma correlação negativa entre os parâmetros de especialização e oxidação das espécies de *Solanum*, o que parece ser uma tendência para os esteroides das Angiospermas. Os parâmetros químicos de AE_O e AE_E foram suficientes para evidenciar alguns grupos distintos e sugerir que há uma transição evolutiva entre as espécies de *Solanum*.

Palavras-chave: Especialização do esqueleto, Esteroides, Evolução micromolecular, Oxidação, Solanaceae.

* Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, Laboratório de Ciências Químicas, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

✉ carolina.ramos@pq.uenf.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190102](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190102)

Análise Quimiosistemática dos Alcaloides Esteroidais do Gênero *Solanum*

Carolina C. Ramos,^a Adriana L. de Sousa,^b Cibele M. S. de Almeida,^a
Rodrigo R. de Oliveira^a

^a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologia, Laboratório de Ciências Químicas, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

^b Instituto Federal Fluminense Campus Campos Guarus, CEP 28060-010, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

* carolina.ramos@pq.uenf.br

Recebido em 30 de setembro de 2019. Aceito para publicação em 30 de setembro de 2019

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Levantamento bibliográfico

2.2. Índices químicos

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise quimiosistemática

3.2. Variabilidade estrutural dos alcaloides esteroidais de *Solanum*

3.3. Biossíntese e aspectos quimiosistemáticos dos alcaloides esteroidais

4. Conclusões

1. Introdução

O gênero *Solanum* L. (Solanaceae) engloba espécies de alto valor econômico, alimentício e medicinal. São aproximadamente 1.400 espécies distribuídas por todo o mundo.^{1,2} O grande número de espécies e sua alta diversidade morfológica dificulta a compreensão taxonômica do gênero, que já foi classificado por diferentes autores com base em características anatômicas e morfológicas.³⁻⁶ A classificação mais recente consiste na subdivisão de *Solanum* em treze subgêneros (*African non-spiny*,

Archaeosolanum, *Brevantherum*, *Cyphomandra*, *Dulcamaroid*, *Geminata*, *Leptostemonum*, *Morelloid*, *Normania*, *Potato*, *Regmandra*, *Thelopodium*, *Wendlandii-allophyllum*) proposto com base em pesquisas filogenéticas moleculares.⁷

As espécies de *Solanum* são conhecidas por bioproduzirem uma grande variedade de metabólitos especiais, principalmente alcaloides e saponinas esteroidais, flavonoides e terpenoides.⁸⁻¹² Os alcaloides esteroidais são dominantes na química do gênero. Devido a essa presença marcante, por vezes são denominados “alcaloides de *Solanum*”, mesmo tendo sido relatados em

outros sete gêneros de Solanaceae, e em Asclepiadaceae e Liliaceae.^{9,10,13-15}

A estrutura química de um alcaloide esteroidal é caracterizada pela presença de um átomo de nitrogênio no esqueleto colestano C-27 e/ou pela entrada de um grupamento amino na hidroxila da posição do C-3. Podem ocorrer como glicosídeos, apresentando a ligação polissacarídica nas posições C-3 e em alguns casos, também no C-26.¹⁰⁻¹⁶

A necessidade de adaptação ambiental das espécies vegetais deu origem a uma grande variedade de metabólitos especiais.¹⁷ Essa diversificação foi alcançada pela demanda por sobrevivência, principalmente para defesa e reprodução das espécies.¹⁸ Observa-se a predominância de uma via biossintética e geralmente a ocorrência de classes específicas de metabólitos em determinados táxons. Dessa forma, é possível utilizar as informações químicas dessas substâncias para o estudo da história evolutiva das espécies e como ferramenta taxonômica.¹⁷

À vista disso, a informação química proveniente do metabolismo especial de *Solanum* pode prover um conhecimento adicional na sua taxonomia e a respeito da evolução química de suas espécies.¹⁹ Estudos descritos na literatura analisaram tendências biossintéticas e evolutivas dos esteroides presentes em *Solanum*. Carle (1981) estudou a presença de saponinas e alcaloides esteroidais em espécies do subgênero *Morelloid*, assim como Petersen (1993) fez com algumas espécies de *Potato*.^{19,20} Entretanto, inexistem relatos de estudos que englobem a análise desses metabólitos em todos os subgêneros de *Solanum*.

A elevada ocorrência dos alcaloides esteroidais em *Solanum* e a inexistência de estudos quimiosistemáticos acerca desses quimiomarcadores motivaram essa análise. Dessa forma, objetivou-se analisar os parâmetros químicos de oxidação e especialização do esqueleto dos alcaloides

esteroidais, utilizando a quimiosistemática para compreender a evolução química do gênero *Solanum*.

2. Material e Métodos

2.1. Levantamento bibliográfico

Os dados químicos foram obtidos através de pesquisa na base de dados SciFinder, abrangendo artigos publicados no período de 1902 a 2016. As buscas foram realizadas por meio do nome das espécies pertencentes a cada um dos subgêneros de *Solanum*. Cabe ressaltar quanto à divisão do gênero, que as espécies foram agrupadas conforme a classificação filogenética de Weese e Bohs (2007).⁷

Foi contabilizado o número de ocorrências (NO) que demonstra a frequência em que determinada substância ocorre em uma dada espécie, além do número de tipos (NT) de estruturas químicas encontradas para os alcaloides esteroidais. O produto do NO pelo NT resulta no Índice de Diversificação (ID), que expressa a frequência de distribuição de uma categoria biossintética em determinado táxon.

2.2. Índices químicos

A partir da estrutura química de cada alcaloide esteroidal e da determinação do precursor dessa classe metabólica, foram calculados os índices químicos particulares, conforme metodologia de Santos et al. (2010).²¹

Determinou-se o nível de oxidação (O) e a especialização do esqueleto (E) de cada substância ocorrente nas espécies do gênero *Solanum*, com base nas equações 1 e 2:

$$O = \frac{x - h}{n} \quad (1)$$

$$E = \frac{q + f + c + u}{n} \quad (2)$$

onde:

x = número de ligações C-heteroátomo;

h = número de ligações C-H;

n = número de átomos de carbono do esqueleto molecular;

q = número de ligações C-C quebradas em relação a um precursor;

f = número de ligações C-C formadas em relação ao mesmo precursor;

c = número de sistemas cíclicos formados envolvendo heteroátomos em relação ao mesmo precursor;

u = número de unidades carbônicas adicionais em relação ao precursor.

Após esse cálculo para cada metabólito em particular, foram obtidas as médias dos valores O e E das substâncias de cada espécie, que constituem os parâmetros de avanço evolutivo AE_O (avanço evolutivo de oxidação) e AE_E (avanço evolutivo de especialização):

$$AE_O = \frac{\sum O}{NO} \quad (3)$$

$$AE_E = \frac{\sum E}{NO} \quad (4)$$

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise quimiosistemática

O estudo englobou 987 artigos resultando na identificação de 4837 metabólitos no gênero. As espécies demonstraram uma preferência pela bioprodução de micromoléculas derivadas da via do ácido acético/mevalônico (NO=3419), confirmando características avançadas dentre as Angiospermas e uma abundante ocorrência de alcaloides esteroidais (NO=1035). Das 166 espécies de *Solanum* pesquisadas, 123 apresentaram alcaloides esteroidais. Nesse sentido, confirmam-se os relatos da literatura dos alcaloides esteroidais como marcadores

quimiosistemáticos de *Solanum* na evolução biossintética.^{10,15}

3.2. Variabilidade estrutural dos alcaloides esteroidais de *Solanum*

Diferentes esqueletos estruturais de alcaloides esteroidais são observados em *Solanum*. Ao todo, nove tipos de esqueletos foram encontrados nas espécies do gênero, gerando um índice de diversificação de ID=9315, consistindo na subclasse esteroidal mais diversa entre os metabólitos advindos do ácido mevalônico.

Entre os alcaloides esteroidais, destaca-se a clara predominância dos espirosolanos (NO=698), ocorrência significativa dos solanidanos (NO=261) e presença discreta das

demais subclasses, conforme mostra a tabela 1.

Os espirosolanos estão presentes em todos os subgêneros, com maior abundância em *Leptostemonum* (NO=200). Além disso, constituem a subclasse de maior ocorrência em quase todos os subgêneros, com exceção de *Potato*. Dessa forma, espirosolano pode ser considerada a subclasse de alcaloide esteroidal mais importante em *Solanum*, conforme número de ocorrência demonstrado na tabela 1 para cada subgênero.

Os solanidanos representam a segunda classe estrutural mais abundante em *Solanum*. O subgênero *Potato* é responsável por boa parte dessa ocorrência (NO=197), corroborando com a literatura.^{10,20} Observa-se a presença de solanidanos em outros seis subgêneros, porém com números de ocorrência mais discretos.

Nota-se a presença de subclasses de menor abundância, como os epiminocolestanos que apresentam distribuição em quatro subgêneros e ocorrem em maior número em *Geminata* (NO=18), bem como os solanocapsinos em *Geminata* (NO=8) e *Potato* (NO=7).

Vale destacar a ocorrência de subclasses particulares a determinados subgêneros, como a presença exclusiva de acilaminocolestanos em *Brevantherum* (NO=7), de aminoespirostanos (NO=7) e aminofurostanos (NO=4) em *Leptostemonum*. No subgênero *Potato*, duas estruturas atípicas de alcaloides esteroidais foram encontradas. Acilaminopregnano (NO=1) representado pelo metabólito Esculeoside D e recentemente identificado por Iijima e colaboradores (2013)

em duas espécies de *Potato*, o metabólito Habrocaitosídeo A com uma estrutura atípica que ainda não havia sido relatada na literatura e aqui está sendo denominado de habrocaitosídeo (NO=3).^{10,22}

À medida que se avançou no estudo dos alcaloides esteroidais foi possível notar algumas tendências, como a ligação de diferentes grupamentos à estrutura esteroidal.¹⁰

Entre os espirosolanos (NO=698), ocorrem mais substâncias com hidroxila na posição C-3 (C-3-OH, NO=643), que pode estar livre ou ligada a unidades glicosídicas, distribuídos em todos os subgêneros. Especialmente em *Potato*, ocorrem espirosolanos com hidroxilas concomitantemente nas posições C-3 e C-26 (NO=26) que também podem formar glicosídeos. Além disso, espirosolanos com grupamento amino na posição C-3 são observados em *Geminata* (NO=8) e *Leptostemonum* (NO=3). Há também a ocorrência de grupamento C-3-oxo nos espirosolanos de *Geminata* (NO=6).

A maior parte dos solanidanos (NO=247) apresentam as hidroxilas desprotegidas ou ligadas a glicosídeos. No entanto, parece ser tendência a presença dos grupamentos amino em C-3 em *Geminata* (NO=4) ou grupos oxo no C-3 em *Geminata* (NO=6). Além disso, registra-se a ocorrência de grupamentos amino em *Leptostemonum* (NO=4).

Da mesma forma, nota-se o predomínio de grupamentos C-3-OH nos epiminocolestanos (NO=18). A ocorrência quase restrita ao subgênero *Geminata* dos grupamentos C-3-oxo (NO=2), C-23,26 (NO=1) e C-3-amino (NO=5).

Tabela 1. Número de ocorrências (NO) das subclasses de alcaloides esteroidais nos subgêneros de *Solanum*.

Subg.	ESP					SLD			EPI			ACIL		SLC	AESP	AFUR	HAB	APR						
	3-OH	3-H	3-NH ₂	3=O	3,26-OH	3-OH	3-NH ₂	3=O	3-OH	3=O	23,26	3-NH ₂	3-OH	3-OH					3-NH ₂					
A	80	1	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
B	28	2	0	0	0	1	0	0	6	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0					
G	10	0	8	6	0	2	4	6	10	2	1	5	0	0	8	0	0	0	0					
C	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
D	85	2	0	0	0	14	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0					
L	191	6	3	0	0	20	4	0	0	0	0	0	0	0	0	7	4	0	0					
M	100	1	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0					
P	146	0	0	0	26	197	0	0	2	0	0	0	0	7	0	0	0	3	1					
R	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
	643	12	11	6	26	247	8	6	18	2	1	7	7	7	10	7	4	3	1					
Total			ESP				SLD				EPI				ACIL			SLC			AESP	AFUR	HAB	APR
			698				261				28				7			17			7	4	3	1

*Subgêneros: A (*Archaeosolanum*); B (*Brevantherum*); G (*Geminata*); C (*Cyphomandra*); D (*Dulcamaroid*); L (*Leptostemonum*); M (*Morelloid*); P (*Potato*); R (*Regmandra*).

**Subclasses de alcaloides esteroidais: ESP (Espirosolanos); SLD (Solanidanos); EPI (Epiminocolestanos); ACIL (Acilaminocolestanos); SLC (Solanocapsinos); AESP (Aminoestirostano); AFUR (Aminofurostano); HAB (Habrocaitosídeo); APR (Acilaminopregnano)

3.3. Biossíntese e aspectos quimiosistemáticos dos alcaloides esteroidais

A interconexão entre morfologia e os metabólitos especiais reflete na sistemática.²³ Os alcaloides esteroidais são considerados

derivados terpênicos ou esteroidais, diferentemente da maioria das outras classes alcaloídicas que são derivadas de ácidos aminados.²⁴ As etapas biossintéticas que originam os alcaloides esteroidais e seus diferentes esqueletos são demonstradas na figura 1.

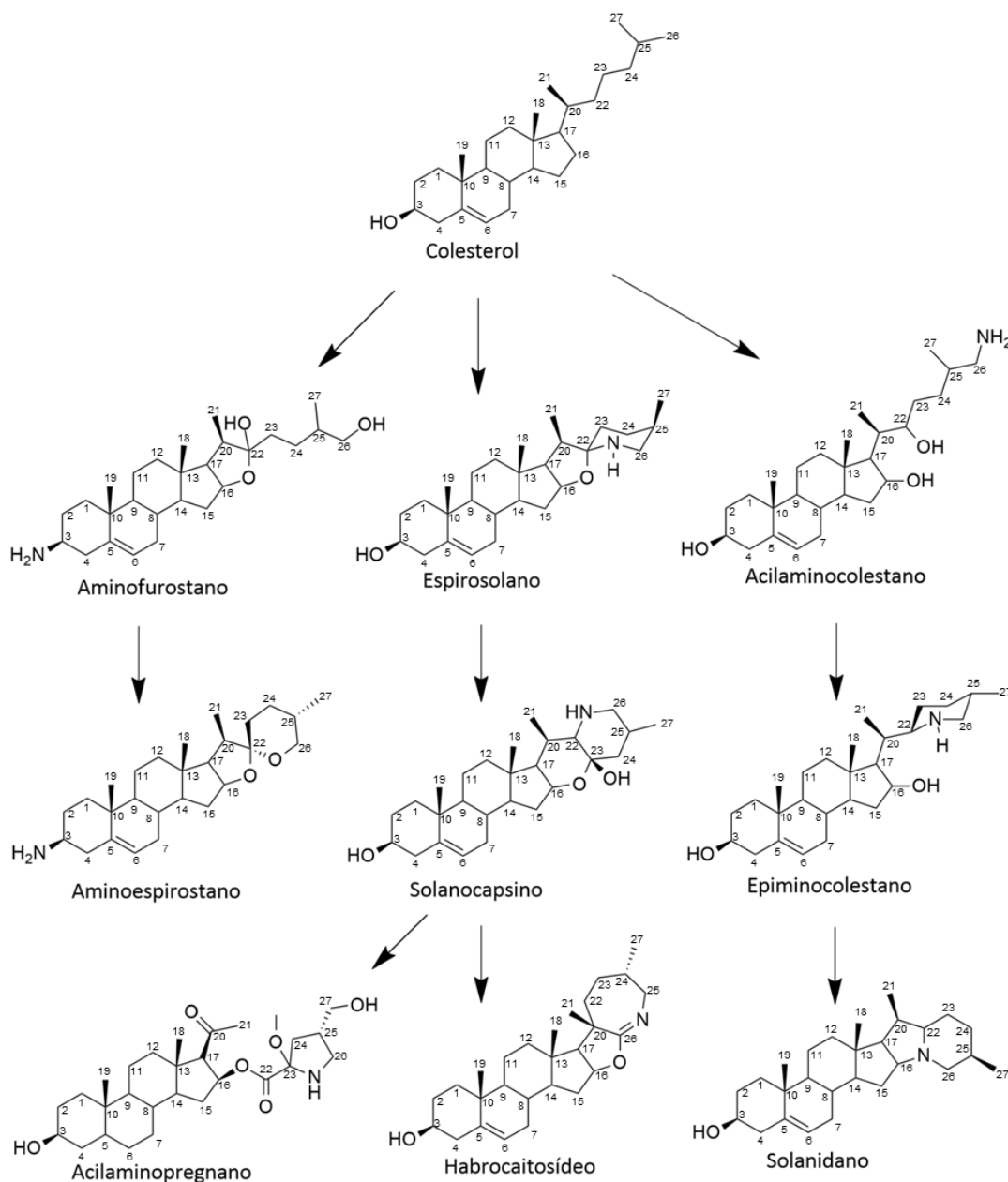


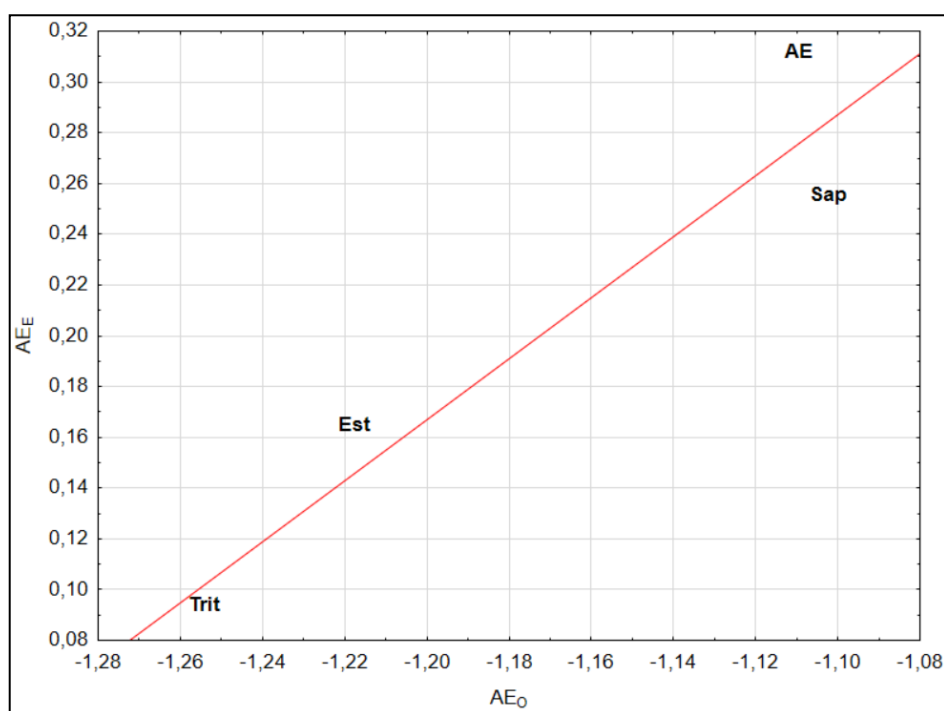
Figura 1. Esqueletos estruturais e biossíntese dos alcaloides esteroidais. As etapas biossintéticas ocorridas a partir do precursor colesterol envolvem reações de hidroxilação, oxidação, transaminação e fechamento de anel, além de posterior glicosilação em alguns casos. Acredita-se que estes processos são modulados por enzimas específicas do metabolismo dos glicoalcaloides^{25,26}.

Do ponto de vista estrutural, esses metabólitos especiais representam um grupo de produtos naturais em que o nitrogênio é diretamente ligado a uma unidade terpenoídica. A biossíntese de alcaloides esteroidais representa avanço biossintético relacionado com o avanço morfológico. Sua bioprodução está relacionada ao longo da história evolutiva com a restrição significativa, devido ao custo do nitrogênio e, sobretudo, a necessidade de desenvolver uma via metabólica para reciclar nitrogênio para outros fins.^{24,27}

Especialmente em *Solanum*, a diversificação dos alcaloides esteroidais parece ter atingido um clímax, demandado por uma atuação mais eficiente na defesa contra predadores e como sinalizador químico.²⁸ Os alcaloides esteroidais podem ser

considerados estados de caráter evoluídos ocorrentes em Angiospermas herbáceas. A análise quimiosistemática de *Solanum* corrobora com Sporne (1980) e Dalghren (1980) e evidencia o seu estado de evolução.^{29,30}

Nesse contexto, cabe destacar como aponta a figura 2, que os alcaloides esteroidais apresentam o maior índice de especialização (AE_E) comparado aos demais metabólitos originados da via do ácido acético/mevalônico, além de um maior índice de oxidação, exceto em comparação com as saponinas. Os resultados podem evidenciar uma transição evolutiva e corroboram com os apontamentos de Sporne (1980), que demonstrou que alcaloides esteroidais são característicos de Solaniflorae, Superordem na qual *Solanum* está inserido.^{28,29}



*Classes esteroidais e respectivos AE_O e AE_E : **Trit**, triterpenos (-1,25; 0,08); **Est**, esteroides (-1,21; 0,16); **Sap**, saponinas esteroidais (-1,10; 0,25); **AE**, alcaloides esteroidais (-1,10; 0,30)

Figura 2. Diagrama bidimensional de correlação entre AE_E e AE_O das espécies de *Solanum*, referente às classes esteroidais

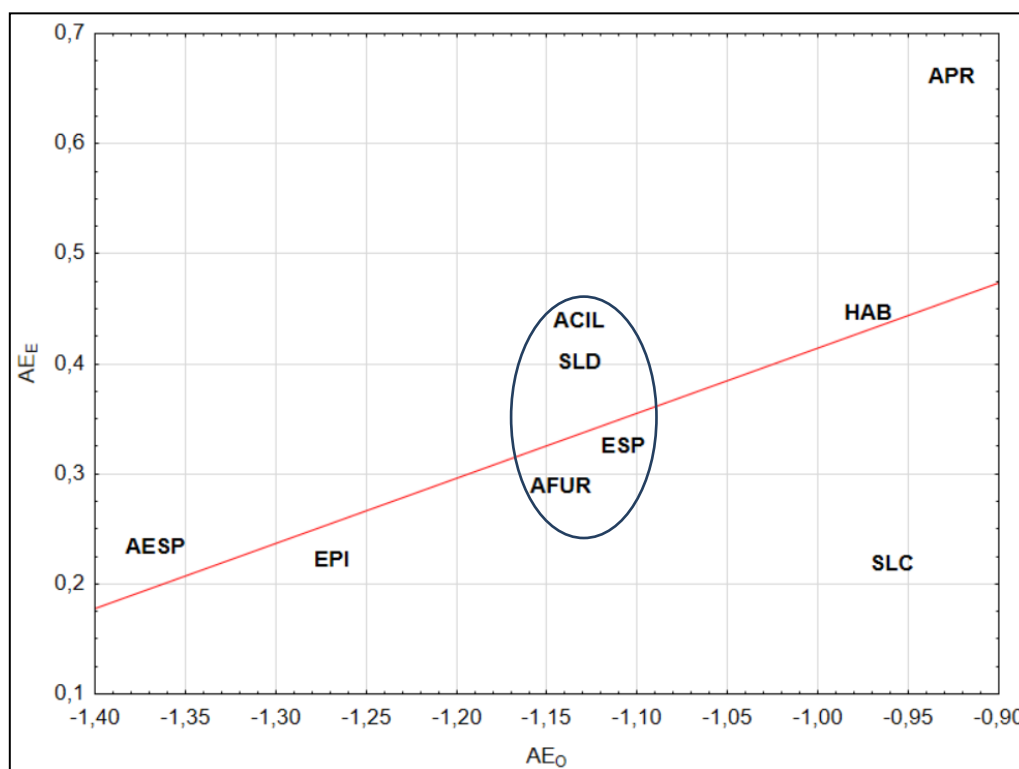
O triterpeno cicloartenol é precursor das classes esteroidais. Saponinas e alcaloides esteroidais são metabólitos estruturalmente

análogos e geralmente apresentam ocorrência concomitante nas espécies por compartilharem etapas biossintéticas. Além disso, em sua bioprodução ocorrem reações de oxidação e a maior parte desses metabólitos sofrem ciclização.²⁵

A análise quimiosistemática sugere que a ocorrência na forma glicosilada leva a um aumento da especialização. Essas características podem explicar o aumento de AE_E e AE_O em relação ao precursor e seus intermediários.

Nos diferentes esqueletos estruturais dos alcaloides esteroidais observou-se uma

correlação positiva entre o aumento de AE_O e AE_E (figura 3), indicando que os mecanismos de proteção ocorreram concomitantemente à diversificação metabólica.¹⁷ Solanidanos (SLD) e espirosolanos (ESP) apresentam características semelhantes de oxidação e especialização, apesar dos SLD serem um pouco mais especializados. Ambos apresentam a mesma quantidade de passos biossintéticos, a partir do precursor, e sofrem os mesmos números de quebras e ciclizações. A diferença no AE_E entre as subclasses ESP e SLD pode estar ligada à maior glicosilação de SLD.



*Subclasses de alcaloides esteroidais e respectivos AE_E e AE_O : AESP - aminoestirostano (0,22; -1,36); EPI - epiminocolestano (0,21; -1,26); ACIL - acilaminocolestano (0,42; -1,13); SLD - solanidano (0,38; -1,13); ESP - espirosolano (0,31; -1,10); AFUR - aminofurostano (0,27; -1,14); APR - acilaminopregnano (0,64; -0,92); HAB - habrocaitosídeo (0,43; -0,97); SLC - solanocapsino (0,20; -0,95)

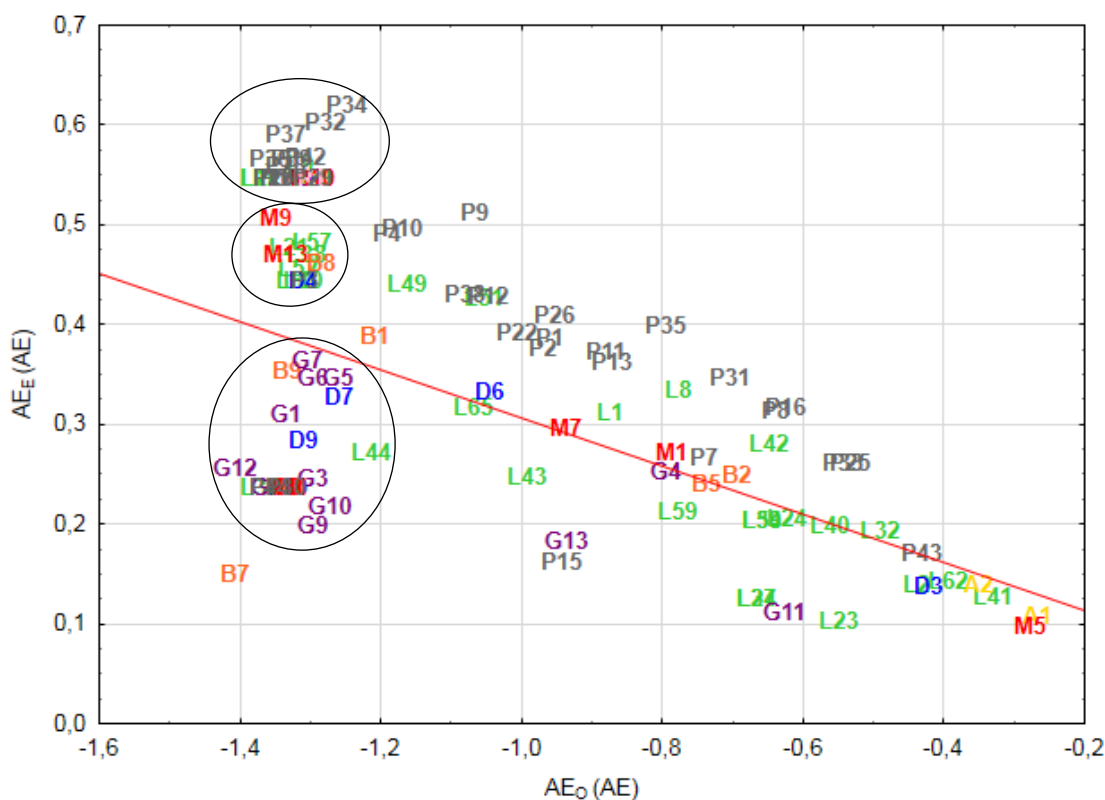
Figura 3. Diagrama bidimensional de correlação entre AE_E e AE_O das espécies de *Solanum* referente às subclasses de alcaloides esteroidais

As diferenças estruturais são determinantes nos índices de especialização e oxidação. Vejamos que a baixa especialização dos aminoestirostanos ($AE_E=0,22$; $AE_O=-1,36$)

se deve à presença do grupamento amino no C-3, impossibilitando a glicosilação. Os epiminocolestanos ($AE_E=0,21$; $AE_O=-1,26$) ocorrentes em *Solanum* também apresentam

C-3-amino. Já os aminofurostanos ($AE_E=0,27$; $AE_O=-1,14$) apesar de apresentarem C-3-amino, possuem glicosilação no C-26 e apresentam valores próximos aos acilaminocolestanos, solanidanos e espirosolanos. Os solanocapsinos ($AE_E=0,20$; $AE_O=-0,95$) são pouco especializados devido à baixa glicosilação, entretanto são substâncias mais oxidadas. Solanocapsinos, habrocaitosídeos ($AE_E=0,43$; $AE_O=-0,97$) e acilaminopregnanos ($AE_E=0,64$; $AE_O=-0,92$) são as subclasses formadas mais à frente na rota biossintética dos alcaloides esteroidais, produzidos nos estágios de amadurecimento dos frutos.^{22,27,31}

Os avanços evolutivos de oxidação (AE_O) e de especialização do esqueleto (AE_E) obtidos para as espécies de *Solanum* demonstraram pequena variabilidade: AE_O (-1,40 a -0,26) e AE_E (0,08 a 0,60), conforme diagrama bidimensional representado na figura 4. Esse resultado pode refletir nas pequenas modificações estruturais entre os diferentes tipos de esqueletos dos alcaloides esteroidais ocorrentes em *Solanum*. Os valores próximos referentes à oxidação podem ser explicados pelo grande número de carbonos da estrutura esteroidal dos alcaloides esteroidais. Desse modo, a oxidação de poucos carbonos é diluída pelos demais carbonos do esqueleto.³²



*Código dos subgêneros de *Solanum*: A – *Archaeosolanum*; B – *Brevantherum*; C – *Cyphomandra*; D – *Dulcamaroid*; G – *Geminata*; M – *Morelloid*; L – *Leptostemonum*; P – *Potato*; R – *Regmandra*. O código das espécies está detalhado no Apêndice I.

Figura 4. Diagrama bidimensional de correlação entre AE_E e AE_O das espécies de *Solanum* referente aos alcaloides esteroidais

A análise quimiosistemática de alcaloides esteroidais na figura 4 revela o agrupamento discreto de algumas espécies. Nota-se que o

primeiro grupo (círculo em azul), é formado por catorze espécies de *Potato* (P5, P17, P18, P20, P23, P27, P28, P29, P32, P34, P36, P37,

P39, P42). Como demonstrado no gráfico, essas espécies apresentam valores próximos entre si de AE_E e AE_O , em relação às demais espécies analisadas. Além disso, esse grupo compartilha a presença dos tipos espirosolano e solanidano tri e tetra-glicosilados, o que explica o valor de AE_E mais elevado. Já P15 e P43 que se encontram mais afastados das outras espécies de *Potato*, apresentam alcaloides esteroidais com baixa glicosilação.

O grupo do círculo verde apresenta sete espécies do subgênero *Leptostemonum* (L4, L10, L21, L38, L52, L57, L63) com as mesmas características do grupo de cima, também apresentando espirosolanos e solanidanos tri e tetra-glicosilados, apenas com AE_E mais baixo. Já L23, por exemplo, apresenta baixíssimo AE_E (0,08)

Quanto ao agrupamento no círculo cinza formado por nove das treze espécies do subgênero *Geminata* (G1, G3, G5, G6, G7, G9, G10, G12, G14) apresenta um AE_E mais baixo, possivelmente pela presença de alcaloides esteroidais pouco glicosilados, como epiminocolestanos e espirosolanos com grupamento amino ou oxo na posição C-3, o que inviabiliza a glicosilação e consequentemente, diminui a especialização.

O estudo evidenciou ainda a correlação negativa entre a oxidação e a especialização, processo já elucidado por Gottlieb (1988)³³ característica justificada pela delimitação da análise ao nível hierárquico infragenérico. Cabe destacar nesse contexto que a mesma tendência foi observada em esteroides por Borin e Gottlieb (1993)³⁴. Ao contrário do que é tendência em famílias e ordens, pertencentes a níveis hierárquicos superiores, a correlação negativa entre as espécies significa que a oxidação desses metabólitos no cálculo tenha sido diluída pelo grande número de carbonos na estrutura dos esteroides.³²

A aplicação de modelos que interconectam morfologia e tendências micromoleculares nas espécies vegetais em altos níveis hierárquicos mostra uma relação entre o aumento do nível de oxidação e evolução morfológica. Entretanto, em níveis hierárquicos mais baixos, como os

subgêneros, à medida que se tornam mais evoluídas, há uma diminuição da oxidação gerada pela presença de mecanismos de proteção molecular, que atuam prevenindo a degradação desses metabólitos e/ou aumentando sua meia vida.³³ Dessa forma, observa-se, no caso de *Solanum*, espécies com um maior AE_E e menor AE_O , já que o alto AE_E dos alcaloides esteroidais se deve à presença de glicosilação, podendo ocorrer substâncias com até quatro unidades glicosídicas.

4. Conclusões

Considerando o estudo de *Solanum* a partir dos alcaloides esteroidais, os resultados obtidos fornecem uma melhora significativa sobre o conhecimento acerca da quimiosistemática do táxon e complementa os estudos iniciados por Ramos et al.^{11,12} Os alcaloides esteroidais figuram importantes marcadores quimiosistemáticos em *Solanum* e são indicativos de posicionamento em grupos herbáceos evoluídos, apresentando alta diversidade estrutural e, majoritariamente, hidroxilas livres ou glicosiladas.

Do ponto de vista abordado, foi possível observar similaridades, mas também particularidades entre as subclasses micromoleculares ocorrentes nos subgêneros. Entre as subclasses de alcaloides esteroidais destaca-se os espirosolanos com ocorrência em todos os subgêneros. Pode-se dizer que solanidanos sejam marcadores químicos característicos de *Potato* e que *Geminata* apresenta alcaloides esteroidais de baixa glicosilação.

Na comparação entre as classes esteroidais e os alcaloides esteroidais, observamos um aumento da oxidação conforme especialização dos esqueletos, ou seja, a diversificação dos metabólitos ao longo das etapas biossintéticas esteroidais.

Os parâmetros químicos de AE_O e AE_E são suficientes para evidenciar grupos distintos e sugerir que há uma transição evolutiva entre as espécies de *Solanum*. Ou seja, analisando

individualmente cada subgênero é possível perceber que há níveis de oxidação distintos entre espécies pertencentes ao mesmo subgênero, por exemplo, *Potato*, *Leptostemonum*, *Morelloid*, *Brevantherum*, *Geminata* e *Dulcamaroid*. O mesmo ocorre com o índice de especialização, *Potato*, *Leptostemonum* e *Morelloid*, especialmente apresentam subdivisões internas no que diz respeito à especialização.

Além disso, a maior especialização se deve à glicosilação, frequentemente com presença de tri e tetraglicosilação, sugerindo um mecanismo de proteção desenvolvido pelas espécies de *Solanum* para aperfeiçoar a utilização e armazenamento desses metabólitos na planta. Dessa forma, sugere-se que espécies com alto AE_E sejam mais evoluídas.

Referências Bibliográficas

- ¹ Frodin, D. G. History and concepts of big plant genera. *Taxon* **2004**, 53, 3. [CrossRef]
- ² Olmstead, R. G.; Bohs, L. A summary of molecular systematic research in Solanaceae: 1982-2006. *Acta Horticulturae* **2007**, 745, 255. [CrossRef]
- ³ D'arcy, W. G. Solanaceae Studies II: Typification of Subdivisions of *Solanum*. *Annals of the Missouri Botanical Garden* **1972**, 59, 2. [CrossRef]
- ⁴ D'arcy, W. G. Em: *Solanaceae III: Taxonomy, chemistry, evolution*. Hawkes, J. G.; Lester, R. N.; Nee, M. eds., Royal Botanical Garden & Linnean Society: London, 1991.
- ⁵ Bohs, L. Em: *A Festschrift for William G. D'Arcy: the legacy of a taxonomist*. Missouri Botanical Garden: Missouri, 2005. [Link]
- ⁶ Knapp, S. A revision of the *Dulcamaroid* clade of *Solanum* L. (Solanaceae). *Phytokeys Special Issue* **2013**, 22, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Weese, T. L.; Bohs, L. A three-gene phylogeny of the genus *Solanum* (Solanaceae). *Systematic Botany* **2007**, 32, 2. [CrossRef]
- ⁸ Harborne, J. B. Plant polyphenols: the flavonol glycosides of wild and cultivated potatoes. *The Biochemical Journal* **1962**, 84. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹ Heftmann, E. Biogenesis of steroids in Solanaceae. *Phytochemistry* **1983**, 22, 9. [CrossRef]
- ¹⁰ Eich, E.; *Solanaceae and Convolvulaceae: Secondary Metabolites*. Springer: Amsterdam, 2008.
- ¹¹ Ramos, C. R.; Sousa, A. L.; Almeida, C. M. S.; Oliveira, R. R. *Solanum* chemosystematic aspects: analysis of mixed pathway (acetate/chiquimate) special metabolites. *International Journal of Plant Research* **2017**, 7, 3. [CrossRef]
- ¹² Ramos, C. R. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 2018.
- ¹³ Schreiber, K. Steroid alkaloids: the *Solanum* group. *The Alkaloids: Chemistry and Physiology*, 1968, 10, 1. [CrossRef]
- ¹⁴ Tétényi, P. A chemotaxonomic classification of the Solanaceae. *Annals of the Missouri Botanical Gardens* **1987**, 74, 600. [CrossRef]
- ¹⁵ Ripperger, H. Em: *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*, Pergamon: Oxford, 1998, [Link]
- ¹⁶ Dewick, P. M.; *Medicinal Natural Products: a biosynthetic approach*, 3rd ed Wiley: New Jersey, 2009. [CrossRef]
- ¹⁷ Gottlieb, O. R.; Kaplan, M. A. C.; Borin, M. R. M. B.; *Biodiversidade: um enfoque químico-biológico*, Editora da UFRJ: Rio de Janeiro, 1996.
- ¹⁸ Wink, M. Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective. *Phytochemistry* **2003**, 64, 3. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁹ Carle, R. Investigations on the content of steroidal alkaloids and sapogenins within *Solanum* sect. *Solanum* (=sect. *Morella*)

- (Solanaceae). *Plant Systematics and Evolution* **1981**, 138, 61. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Petersen, H. W.; Molgaard, P.; Nyman, U.; Olsen, C. E. Chemotaxonomy of the Tuber-bearing *Solanum* species, Subsection *Potatoe* (Solanaceae). *Biochemical Systematics and Ecology* **1993**, 21, 5. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Santos, M. I. S.; Lima, H. R. P.; Kaplan, M. A. C. Em: *Abordagem quimiossistêmica e evolução química de fanerógamas*, Kaplan, M. A. C.; Abreu, H. S.; Lima, H. R. P.; Soares, G. L. G., eds. Edur UFRRJ: Rio de Janeiro, 2010.
- ²² Iijima, Y.; Watanabe, B.; Sasaki, R.; Takenaka, M.; Ono, H.; Sakurai, N.; Umemoto, N.; Suzuki, H.; Shibata, D.; Aoki, K. Steroidal glycoalkaloid profiling and structures of glycoalkaloids in wild tomato fruit. *Phytochemistry* **2013**, 95, 145. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Gomes, C. M. R.; Gottlieb, O. R. The evolution of structural biopolymers and secondary metabolites is connected? *Revista Brasileira de Botânica* **1978**, 5, 47.
- ²⁴ Rahman, A.; Choudhary, M. I. Chapter 2, Chemistry and biology of steroidal alkaloids. *The Alkaloids: Chemistry and Biology* **1998**, 50, 61. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Cárdenas, P. D.; Sonawane, P. D.; Heinig, U.; Bocobza, S. E.; Burdman, S.; Aharoni, A. The bitter side of the nightshades: Genomics drives discovery in Solanaceae steroidal alkaloid metabolism. *Phytochemistry* **2015**, 113, 24. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Itkin, M.; Heinig, U.; Tzfadia, O.; Bhide, A. J.; Shinde, B.; Cardenas, P. D.; Bocobza, S. E.; Unger, T.; Malitsky, S.; Finkers, R.; Tikunov, Y.; Bovy, A.; Chikate, Y.; Singh, P.; Rogachev, I.; Beekwilder, J.; Giri, A. P.; Aharoni, A. Biosynthesis of Antinutritional Alkaloids in Solanaceous Crops Is Mediated by Clustered Genes. *Science* **2013**, 341, 175. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Harborne, J. B. Constraints on the evolution of biochemical pathways. *Biological Journal of the Linnean Society* **1990**, 39, 2. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Gottlieb, O. R.; *Micromolecular Evolution, Systematics and Ecology: An Essay into a Novel Botanical Discipline*. Springer-Verlag: Berlin, 1982. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Sporne, K. R. A re-investigation of character correlations among dicotyledons. *New Phytologist* **1980**, 85, 419. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Dahlgren, R. M. T. A revised system of classification of the angiosperms. *Botanical Journal of the Linnean Society* **1980**, 80, 91. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Schwahn, K.; Souza, L. P.; Fernie, A. R.; Tohge, T. Metabolomics-assisted refinement of the pathways of steroidal glycoalkaloid biosynthesis in the tomato clade. *Journal of Integrative Plant Biology* **2014**, 56, 9. [[CrossRef](#)]
- ³² Borin, M. R. M. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1988. [[CrossRef](#)]
- ³³ Gottlieb, O. R. The role of oxygen in phytochemical evolution towards diversity. *Phytochemistry* **1988**, 28, 10. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Borin, M. R. M. B.; Gottlieb, O. R. Steroids, taxonomic markers? *Plant Systematics and Evolution* **1993**, 184, 1. [[CrossRef](#)]