

## FEROMÔNIOS SEXUAIS DE ALGAS PARDAS - UMA VISÃO QUIMIOSSISTEMÁTICA

## SEXUAL PHEROMONES FROM BROWN ALGAE - A CHEMOTAXONOMIC APPROACH

LIANE F. PITOMBO\*

VALERIA L. TEIXEIRA\*\*

ALPHONSE KELECOM\*\*\*

## RESUMO

As algas pardas produzem uma série de hidrocarbonetos que atuam como feromônios sexuais. Estes são responsáveis pela localização dos gametas e, em certas ordens, pelo rompimento do anterídio. Os feromônios sexuais parecem ser melhores marcadores filogenéticos do que taxonômicos.

**PALAVRAS CHAVE:** feromônios sexuais, hidrocarbonetos, quimiotaxia, quimiotaxonomia, filogenia.

## ABSTRACT

Brown algae yield a series of hydrocarbons that act as sexual pheromones. These are responsible for localization of the gametes, and in some orders for their release. Sexual pheromones seem to be better phylletic than taxonomic markers.

\* Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense, C.P. 100.183, 2400 Niterói RJ, Brasil.  
Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí RJ, Brasil.  
Mestranda do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

\*\* Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense, C.P. 100.183, 2400 Niterói RJ, Brasil.  
Professora visitante.

\*\*\* Departamento de Biologia Geral, Universidade Federal Fluminense, C.P. 100.183, 2400 Niterói RJ, Brasil.  
Professor Adjunto e Vice-Diretor do Instituto de Biologia da Universidade Federal Fluminense.

Entidade Financiadora: CAPES e CNPq.

**KEY WORDS:** sexual pheromones, hydrocarbons, chemotaxis, chemotaxonomy, phyllogeny.

## INTRODUÇÃO

Todos os organismos vivos interagem entre si e com o meio ambiente garantindo, desta forma, o equilíbrio do seu ecossistema. As formas de interação variam de acordo com o grau evolutivo dos organismos, ou mesmo com o papel que eles desempenham em seus habitats. Entre os vários tipos de interações, os estímulos químicos são de grande importância e são particularmente frequentes no ambiente marinho. Mediadores químicos atuam na captura de presas, na proteção contra predação ou epifitismo, na conquista do substrato e na reprodução sexuada, entre outros. Ao longo dos anos, muito tem sido especulado a respeito da utilização dos feromônios sexuais como marcadores taxonômicos.

Em trabalhos anteriores, descrevemos os terpenos como marcadores quimiosistemáticos e filogenéticos de algas pardas da ordem Dictyotales, divisão Phaeophyta (TEIXEIRA e KELECOM 1988, 1989; TEIXEIRA et al. 1989; FLEURY et al. 1989). Neste trabalho apresentamos uma revisão sobre os aspectos biológicos e químicos relacionados com os feromônios sexuais, bem como avaliamos seu valor taxonômico e filogenético potencial em algas pardas.

## ASPECTOS BIOLÓGICOS

Estudos realizados por THURET (1854) sobre o comportamento de anterozóides na presença de oosfera, em *Fucus*, o levaram a concluir que "algum impulso particular dirige os anterozóides até os corpos que eles devem fecundar". Mais tarde, COOK et al. (1951) demonstraram que os anterozóides são atraídos por uma substância volátil secretada pelas oosferas maduras, em várias espécies de *Fucus*. Esta atração entre gametas de algas pardas marinhas é um fenômeno geral, conhecido como quimiotaxia, o qual é desencadeado pela liberação, em concentrações mínimas (MAIER et al. 1987), de mediadores químicos. A este grupo de substâncias foi dado o nome de feromônios sexuais (JAENICKE 1977).

Nas Desmarestiales (MUELLER et al. 1982a), Laminariales (MUELLER et al. 1982a) e Sporochnales (MAIER e MUELLER 1986), os feromônios são responsáveis não só pela localização dos gametas, mas também pelo rompimento do anterídio, favorecendo desta forma a emissão sincronizada das células reprodutivas.

Em geral, os gametas femininos secretam simultaneamente diferentes produtos. Entretanto, um só componente age como feromônio sexual específico, sendo seu raio de ação aproximadamente 1 mm em torno da fonte emissora (JAENICKE 1984), i.e. o gameta feminino. Estudos em laboratório mostraram que os gametas masculinos reagem ao estímulo químico através da modificação do padrão de batimento de seus flagelos (JAENICKE 1984, MUELLER et al. 1985). Vários padrões de respostas quimiocinética foram observados, dependendo do grau evolutivo da alga considerada (MAIER e MUELLER 1986). Assim, o desenvolvimento morfológico e reprodutivo (isogamia — anisogamia — oogamia) parecem estar intimamente ligado ao sistema de reconhecimento do feromônio (JAENICKE 1984, MAIER e MUELLER 1986). A especialização evolutiva da resposta quimiotática dos gametas masculinos parece caminhar paralelamente ao estabelecimento da anisogamia, ou seja, as diferenças no sistema de reconhecimento dos feromônios sexuais evoluíram aparentemente de acordo com a diversificação filogenética (JAENICKE e BOLAND 1982). No entanto, nenhum aprimoramento adicional significativo do sistema de reação do gameta masculino acompanha o passo evolutivo da anisogamia para a oogamia, exceto por um discreto aumento de sensibilidade deste último. Isto foi evidenciado através do estudo de Ectocarpales (isogamia), Cutleriales (anisogamia) e Fucales (oogamia) (JAENICKE 1984, MUELLER 1979, MAIER e MUELLER 1986).

*Ectocarpus*, que apresenta isogamia morfológica acompanhada pela diferenciação fisiológica entre os gametas, representa o mais primitivo sistema de diferenciação sexual conhecida entre as Phaeophyta (MUELLER e GASSMANN 1980). Neste caso, um sistema de comunicação química de eficiência moderada atua na atração e reconhecimento dos gametas (JAENICKE 1984). Por outro lado, a forte anisogamia encontrada em *Cutleria* é considerada como um avanço filogenético, devido ao aumento de tamanho de um dos gametas e à presença de maior quantidade de material de reserva como fonte adicional de energia para o zigoto. No entanto, este fato implica num decréscimo do número de gametas (-) produzidos. As chances destas poucas células serem fertilizadas podem ser ampliadas de duas maneiras:

- a) pelo aumento do número de gametas (+) (de pequeno tamanho) e ou
- b) pelo aprimoramento da capacidade de atração entre os gametas.

Este aprimoramento parece ter ocorrido no sítio receptor do feromônio (MAIER e MUELLER 1986). Enfim, na ordem Fucales observa-se uma oogamia muito pronunciada, com a produção de oosferas de grande tamanho e anterozóides diminutos; a relação de massa entre os gametas de *Fucus serratus* sendo 20.000: 1 (JAENICKE 1984). Ao contrário do

que ocorre em *Ectocarpus* e *Cutleria*, em *Fucus* a partenogênese não a<sub>o</sub>contece. Ao que parece, a necessidade vital de uma fertilização bem sucedida em Fucales pode ser acompanhada por um sistema de atração de gametas mais eficientes (MUELLER e GASSMANN 1985).

Apesar disto, diversos grupos filogeneticamente isolados emitem e utilizam uma mesma substância como feromônio sexual (Tabela 1 e Figura 1), o que poderia favorecer a interação entre espécies diferentes e a conseqüente formação de híbridos na natureza (JAENICKE 1977, MUELLER 1979). Isto se deve ao número limitado de modificações estruturais possíveis, devido a restrições na biossíntese (BOLAND e MERTES 1985) e principalmente ao caráter necessariamente conservativo dos sistemas de reconhecimento dos feromônios. Assim, uma completa especificidade não pode ser esperada (MUELLER e GASSMANN 1980). Experimentos realizados em laboratório vieram comprovar a possibilidade de cruzamentos interespecíficos (MUELLER e GASSMANN 1980). No entanto, a formação de híbridos no ambiente natural é aparentemente rara (MUELLER e GASSMANN 1980). Feromônios comuns ou relacionados estruturalmente, proximidade espacial e época de reprodução coincidente são pré-requisitos absolutos para tais intercruzamentos (MAIER e MUELLER 1986). Além destes, outros fatores tais como temperatura da água (JAENICKE 1984), fotoperíodo, qualidade e intensidade da luz (MAIER e MUELLER 1986) e mesmo ritmos circadianos e ciclo lunar (MUELLER et al. 1981b) parecem interferir no processo reprodutivo destas algas. Portanto, mecanismos ligados a fatores ambientais e ao isolamento pós-zigótico estão envolvidos direta ou indiretamente no processo reprodutivo das algas pardas. Além disto, as evidências parecem confirmar que a fertilização cruzada é prevenida por componentes específicos, envolvidos no reconhecimento dos gametas a nível das membranas citoplásmicas (JAENICKE 1984, MAIER e MUELLER 1986).

Análise de modelos moleculares dos diversos feromônios isolados até esta data (Figura 1) e comparação das respostas obtidas com moléculas homólogas (JAENICKE 1984, MUELLER et al. 1985) levou a conjecturas a respeito do receptor dos feromônios. Presumivelmente as moléculas de feromônio ligam-se a sítios receptores específicos, os quais devem estar localizados na membrana citoplásmica do gameta receptor (MUELLER e GASSMANN 1980, MUELLER et al. 1985b). Este deve possuir grupos eletrofílicos posicionados de maneira completar as ligações duplas da molécula sinal induzindo polarização oposta da mesma. Este sistema requer o máximo de interações, e isto só é possível se houver um intenso contato, sem distorções, pelos substi-

tuintes adicionais (BOLAND e MERTES 1984, JAENICKE 1984). Assim, po de-se concluir que o sistema de ligação entre a área do receptor e a molécula mensagem requer interações dipolo/dipolo mútuas (MUELLER et al. 1985), produzindo trocas conformacionais na superfície do sí tio de ligação, permitindo, deste modo, a transmissão e processamen to do estímulo químico. Este processo é dotado de extrema eficiên cia pois foi determinado que a resposta do gameta receptor resulta da percepção de algumas centenas o mesmo de uma sô molécula de fero mônio, dependendo da espécie (KAJIWARA et al. 1984, BOLAND et al. 1985b, 1987c, JAENICKE 1984).

A observação recente da presença, durante quinze dias por ano, de ectocarpeno (2), dictyopterenos A (10) e c' (1) nas águas de um lago alemão leva a especulações sobre uma distribuição maior do que se imaginava destes metabólitos, que poderiam apresentar um papel biológico em organismos de águas doce (JUTTNER e WURSTER 1984).

## ASPECTOS QUÍMICOS

Os feromônios sexuais são hidrocarbonetos mais ou menos insatura dos com 8 a 11 átomos de carbono, voláteis, de natureza lipofílica e biogeneticamente relacionados (Figura 1). Eles podem ser classifi cados em quatro grupos, com relação a sua estrutura molecular: cicloheptadienos (1-4), ciclopentenos (6-8), ciclopropanos (10, 11) e olefinas acíclicas (12-14). Uma sô substância, aucteneno (9), pos sue um anel de seis membros, mas este hidrocarboneto, embora bioge neticamente relacionado com os demais feromônios, não possui ativi dade quimiotática. Além disto, uma série de hidrocarbonetos (15-41) relacionados aos feromônios sexuais foram identificados (Figura 2); salvo os trienos 15-17 (KAJIWARA et al. 1980c, 1984), nenhuma bioati vidade foi relatada para estes compostos (e.g. KAJIWARA et al. 1981, BOLAND et al. 1987a, 1987b, MOORE 1977, YAMADA et al. 1980a).

Para seu estudo, os feromônios sexuais são concentrados e anali sados em cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (JAENICKE e BOLAND 1982). Como as estruturas são bastante simples, esta metodologia é geralmente suficiente para a identificação de uma substância conhecida e mesmo para determinar estruturas planas de hidrocarbonetos novos, através do uso de padrões. A geometria das ligações duplas é determinada por síntese total e comparação das ati vidades biológicas dos isômeros sintéticos (BOLAND et al. 1987b). As sínteses permitem enfim confirmar as estruturas novas propostas, bem como estabelecer a configuração absoluta dos feromônios. Foram sintetizadas misturas racêmicas e/ou ambos enantiômeros de 1 (AKIN

TOBI et al. 1979, COLOBERT e GENET 1985, SCHOTTEN et al. 1986), 2 (AKINTOBI et al. 1979, SCHNEIDER e GOLDBACH 1980), 3 (BOLAND et al. 1982), 4 (MARNER et al. 1984), 5 (MUELLER et al. 1988), 6 (BOLAND e MERTES 1984), 7 (CROUSE e PAQUETTE 1981, PAQUETTE et al. 1984, BURKS e CRANDALL 1984), 8 (BOLAND et al. 1982, BOLAND et al. 1985b), 9 (BOLAND et al. 1985b), 10 (AKINTOBI et al. 1979, YAMADA et al. 1980b, SCHOTTEN et al. 1985, COLOBERT e GENET 1985), 11 (AKINTOBI et al. 1979, SCHNEIDER e GOLDBACH 1980, SCHOTTEN et al. 1985, DORSCH et al. 1985), 14 (SCHNEIDER e GOLDBACH 1980, KAJIWARA et al. 1981), 27 (BOLAND et al. 1987b), 39 (YAMADA et al. 1979) e 41 (YAMADA et al. 1986).

As algas pardas produzem, em geral, uma mistura destes hidrocarbonetos conhecida como "bouquet". Os componentes do bouquet possuem estruturas químicas e propriedades físicas semelhantes, tais como solubilidade e momento dipolar. No entanto, não se observa efeito modulador destes componentes secundários do bouquet sobre a eficiência da emissão ou da atração dos gametas (MUELLER et al. 1982a). A figura 1 representa os hidrocarbonetos identificados até agora como feromônios; as respectivas fontes algais estão relacionadas na Tabela 1 (o asterísco indica, para cada espécie, a substância ativa).

Os feromônios cíclicos são substâncias quirais e para algumas de las ambos enantiômeros foram observados. Estes possuem propriedades organolépticas diferentes. Assim, (-) - hormosireno tem o característico "cheiro do mar", ao passo que (+) - hormosireno tem cheiro de gordura (DORSCH et al. 1985). Similarmente, os pares de enantiômeros não são, em geral, igualmente ativos: (+) - multifideno (7) é 100 vezes mais ativo em *Cutleria multífida* que o enantiômero *levo* rotatório (*ent*-7) (BOLAND et al. 1983, SCHOTTEN et al. 1985). De mesmo, *Syngoderma phinneyi* é 10 vezes mais sensível a (+) - viridieno (8) que ao (-) - viridieno (*ent*-8) (BOLAND et al. 1983, 1985b). Os dois enantiômeros de hormosireno (11) são encontrados em algas. Em *Xyphophora chondrophylla*, (-) - hormosireno (11) domina (< 80%) , ao passo que em *Haplosporae globosa* é (+) - hormosireno (*ent*-11) que está presente (83%) e que em *Durvillaea potatorum* observa-se uma mistura quase racêmica, fato raríssimo (BOLAND et al. 1987c). Em *X. chondrophylla*, (-) - hormosireno é 30 vezes mais eficiente que (+) - hormosireno, mas ambos são igualmente ativos em *D. potatorum* (DORSCH et al. 1985, BOLAND et al. 1987c). É possível que isto seja mais um dos mecanismos desenvolvidos para evitar inter cruzamentos.

A co-ocorrência de hidrocarbonetos nos bouquets, bem como a similaridade do padrão de insaturação (como entre desmaresteno (3) e viridieno (8) ou entre ectocarpeno (2), multifideno (7) e hormosireno

(11) fornecem indicações sobre as possíveis rotas biossintéticas. Devido à ampla ocorrência de ectocarpeno (2) como atrativo sexual ou como intermediário inativo em vários grupos, alguns autores (MUELLER et al. 1986) sugerem que este possa ser o ancestral dos feromônios sexuais das Phaeophyta, a partir do qual outros sistemas foram derivados durante a diversificação filogenética (MUELLER et al. 1982a).

Um estudo modelo da biossíntese dos feromônios de algas pardas foi realizado com a composita *Senecio isatideus* (BOLAND e MERTES 1985). Foi demonstrado que todos os feromônios podem ser obtidos a partir de um "pool" de ácidos graxos polinsaturados, talvez os ácidos linoléico e linolênico que via beta-oxidações podem levar aos ácidos dodeca-3, 6-di-, 3,6,9-tri- ou 3,6,9,12-tetraenóicos, dos quais derivam os hidrocarbonetos em C-11, ou ao ácido nona-3,6-dienóico (via um C17) do qual deriva o fucoserratenol (14).

#### ASPECTOS QUIMIOTAXONÔMICOS E FILOGENÉTICOS

Feromônios sexuais idênticos ou biogeneticamente próximos tem sido encontrados em grupos taxonômicos distantes (Tabela 1). Isto levou à hipótese de que este tipo de comunicações deve datar de, pelo menos, 600 milhões de anos (pré-Cambriano) (MAIER et al. 1987). Tendo em vista este imenso espaço-tempo geológico, as modificações observadas nas estruturas, e consequentemente nos seus receptores, são extraordinariamente pequenas. Este caráter eminentemente conservativo reflete o fundamental significado da reprodução sexuada em geral e das interações com feromônios em particular, no ciclo de vida e na filogenia das algas pardas (MAIER e MUELLER 1986). Por outro lado, a ocorrência do mesmo feromônio em diversas espécies taxonomicamente distantes impede qualquer correlação a nível específico.

Trabalhando a nível hierárquico superior este panorama se modifica. Numa primeira abordagem, as estruturas dos feromônios foram introduzidas no esquema evolutivo do grupo Phaeophyta proposto por CHAPMANN e CHAPMANN (1981). A Figura 3 mostra que as ordens mais próximas à origem produzem, em sua quase totalidade, hidrocarbonetos com ciclos de 7, 6 e 5 átomos de carbono, enquanto que as Fucales e Durvillaeales, ambas mais evoluídas, utilizam vias biossintéticas que levam à formação de olefinas acíclicas ou com ciclo de três membros.

Apenas em *Fucus* e em *Sargassum* foi observado um feromônio com oito átomos de carbono (14), o qual pode derivar de uma rota biossintética diferente. Será isto um índice de maior evolução, uma vez

que as Fucales pertencem a uma das ordens mais evoluídas biologicamente? E conseqüentemente, seriam os feromônios sexuais melhores marcadores filogenéticos do que taxonômicos? Tudo leva a crer que sim. Pois, de maneira geral, metabólitos intimamente ligados a funções vitais (como neste caso à reprodução), determinam modificações profundas ocorridas nos organismos e acompanham de maneira mais significativa os avanços filogenéticos. Trabalhos em andamento com carotenos de algas (TEIXEIRA 1989) corroboram esta afirmação. Em trabalho futuro, apresentaremos nossos resultados detalhados sobre o tratamento taxonômico e filogenético aplicado a feromônios sexuais de algas pardas.

#### AGRADECIMENTOS

Liane F. Pitombo agradece à CAPES pela bolsa de estudo. Este trabalho recebeu o apoio financeiro do CNPq.

#### BIBLIOGRAFIA

- AKINTOBI, T.; JAENICKE, L.; MARNER, F.J. e WAFFENSCHMIDT, S. 1979. Stereoselektive Synthese von 2-substituierzen 2-Vinylcyclopropan carbonsauren und -carbaldehyden: Darstellung von Homologen des Braualgen-Loockstoffs Ectocarpin. *Just. Lieb. Ann. Chem.*, Weinheim: 986.
- BOLAND, W. e MERTES, K. 1984. Synthetic routes to trace constituents of algal pheromone bouquets and other information-imitating substances. *Helv. Chim. Acta*, Basel, 67: 616-624.
- \_\_\_\_\_, e MERTES, K. 1985. Biosynthesis of algal pheromones. A model study with the composite *Senecio isatideus*. *Eur. J. Biochem.*, Amsterdam, 147: 83-91.
- \_\_\_\_\_, e MUELLER, D.G. 1987. On the odor of the Mediterranean sea weed *Dictyopteris membranacea*; new C-11 hydrocarbons from marine brown algae-III. *Tetr. Letters*, Oxford, 28: 307-310.
- \_\_\_\_\_; JAKOBY, K. e JAENICKE, L. 1982. Synthesis of (+/-)-desmarestene and (+/-)-viridiene, the two sperm releasing and attracting pheromones from the brown algae *Desmarestia aculeata* and *Desmarestia viridis*. *Helv. Chim. Acta*, Basel, 65: 2355-2362.
- \_\_\_\_\_; MERTES, K.; JAENICKE, L.; MUELLER, D.G. e FOELSTER, D.G. 1983. Absolute configuration of multifidene and viridiene, the sperm releasing and attracting pheromones of brown algae. *Helv.*



*Chim. Acta*, Basel, 66: 1905-1913.

- \_\_\_\_\_; JAENICKE, L. e MUELLER, D.G. 1985a. Viridiené the male gamete attractant of the brown alga *Syringoderma phinneyi* has 3R, 4S-configuration. *Naturwissenschaften*, Berlin, 72: 147-147.
- \_\_\_\_\_; NIEDERMEYER, U.; JAENICKE, J. e GOERISH, H. 1985b. Enantioselective syntheses and absolute configurations of viridiené and auctantene, two constituents of algae pheromones bouquets. *Helv. Chim. Acta*, Basel, 68: 2062-2073.
- \_\_\_\_\_; JAENICKE, L.; MUELLER, D.G. e GASSMANN, G. 1987a. Giffordene, 2Z, 4Z, 6E, 8Z-undecatetraene, is the odoriferous principle of the marine brown alga *Giffordia mitchellae*. *Experientia*, Basel, 43:466-467.
- \_\_\_\_\_; SCHROER, N.; SIELER, C. e FEIGEL, M. 1987b. Stereospecific syntheses and spectroscopic properties of isomeric 2, 4, 6, 8-undecatetraenes. New hydrocarbons from the marine brown alga *Giffordia mitchellae*. *Helv. Chim. Acta*, Basel, 70: 1025-1040.
- \_\_\_\_\_; FLEGEL, U.; JORDT, G. e MUELLER, D.G. 1987c. Absolute configuration and enantiomer composition of hormosirene. *Naturwissenschaften*, Berlin, 74: 448-449.
- BURKS, J.E. Jr. e CRANDALL, J.K. 1984. Synthesis of cis vicinally disubstituted cyclopentanes by fragmentation of (3.2.0) heptan-6-ols. Total synthesis of (+/-)-multifidene. *J. Org. Chem.*, Baltimore, 49: 4663-4670.
- CHAPMANN, V.J. e CHAPMANN, D.J. 1981. *The Algae*, 2<sup>a</sup> ed., London, Ms Millan Press, p.453-464.
- COLOBERT, F. e GENET, J.P. 1985. Synthesis of (+)-dictyopterene, a constituent of marine brown algae and (+)-dictyopterene C' by chirality transfer of optically active allylic benzoate with palladium (0) catalyst. *Tetr. Letters*, Oxford, 26: 2779-2782.
- COOK, A.H.; ELVIDGE, J.A. e BENTLEY, R. 1951. Chemical attraction of antherozoids in *Fucus*. *Proc. R. Soc. London*, 138B: 97-103.
- CROUSE, G.D. e PAQUETTE, L.A. 1981. Total synthesis of (+/-)-multifidene, the gamete attractant of the Phaeophyte *Cutleria multifida*. *J. Org. Chem.*, Baltimore, 46: 4272-4274.
- DORSCH, D.; KUNZ, E. e HELMCHEN, G. 1985. Synthese of dictyopterene B (hormosirene) and its enantiomer via asymmetric ScN' reactions. *Tetr. Letters*, Oxford, 26: 3319-3322.

- FLEURY, B.G.; TEIXEIRA, V.L. e KELECOM, A. 1989. Chemotaxonomy of Dictyotales (Phaeophyta). 3. The "Dictyopteris" and "Taonia" groups. *Insula*, Florianópolis, trabalho anterior.
- JAENICKE, L. 1977. Sex hormones of brown algae. *Naturwissenschaften*, Berlim, 64: 69-75.
- \_\_\_\_\_. 1984. Evolution of Terpendoid hormones. Comparative Aspects of hydrocarbon gamones. *Nova Acta Leopoldina*, 56: 231-250.
- \_\_\_\_\_ e BOLAND, W. 1982. Signal substances and their reception in the sexual cycle of marine brown algae. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, Weinheim, 21: 643-653.
- JUTTNER, F. e WURSTER, K. 1984. Evidence of ectocarpene and dictyopterenes A and C' in the water of a freshwater lake. *Limnol. Oceanogr.*, Washington, 29: 1322-1324.
- KAJIWARA, T.; KODAMA, K. e HATANAKA, A. 1980a. Attractants of male-gamete from a marine brown alga *Sargassum horneri*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, Sapporo, 46: 555-557.
- \_\_\_\_\_ ; KODAMA, K. e HATANAKA, A. 1980b. Maleattracting substance in marine brown algae of the genus *Dictyopteris*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, Sapporo, 46: 771-775.
- \_\_\_\_\_ ; KODAMA, K. e HATANAKA, A. 1980c. Maleattracting substance in a marine brown alga *Sargassum horneri*. *Naturwissenschaften*, Berlim, 67: 612-613.
- \_\_\_\_\_ ; KODAMA, K. e HATANAKA, A. 1981. Spermatozoid-attracting substance in hermaphrodite brown algae, *Pelvetia wrightii* and *Fucus evanescens*. *Experientia*, Basel, 37: 1247-1248.
- \_\_\_\_\_ ; KODAMA, K. e HATANAKA, A. 1982. Isolation of (S)-1, cis-5-undecadien-3-ol, a possible precursor of male-gamete attractants from *Dictyopteris undulata*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, Sapporo, 48: 211-214.
- \_\_\_\_\_ ; KATAYAMA, S.; ANE, M. e HATANAKA, A. 1984. Male gamete -attracting activities of hermaphrodite brown algae *Pelvetia wrightii* and *Fucus evanescens*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, Sapporo, 50: 1953.
- MAIER, I. e MUELLER, D.G. 1986. Sexual hormones in algae. *Biol. Bull.*, New York, 170: 145-175.
- \_\_\_\_\_ ; MUELLER, D.G.; GASSMANN, G.; BOLAND, W. e JAENICKE, L. 1987. Sexual pheromones and related egg secretions in Laminariales (Phaeophyta). 2. *Naturforschung*, Tuebingen, 42C: 948-954.

- MARNER, F.J.; MUELLER, B. e JAENICKE, L. 1984. Lamoxirene, structural proof of the spermatozoid releasing and attracting pheromone of Laminariales. *Z. Naturforschung*, Tuebingen, 39C: 689-691.
- MOORE, R.E. 1977. Volatile compounds from marine algae. *Acc. Chem. Res.*, Washington, 10: 40-47.
- MUELLER, D.G. 1979. Olefinic hydrocarbons in sea water: signal molecules for sexual reproduction in brown algae. *Pure Appl. Chem.*, Oxford, 51: 1885-1891.
- \_\_\_\_\_, e GASSMANN, G. 1978. Identification of the sex attractant in the marine brown alga *Fucus vesiculosus*. *Naturwissenschaften*, Berlin, 65: 389-390.
- \_\_\_\_\_, e GASSMANN, G. 1980. Sexual hormone specificity in *Ectocarpus* and *Laminaria* (Phaeophyceae). *Naturwissenschaften*, Berlin, 67: 462-463.
- \_\_\_\_\_, e GASSMANN, G. 1985. Sexual reproduction and the role of sperm attractant in monoecious species of the brown algae order Fucales (*Fucus*, *Hesperophycus*, *Pelvetia*, and *Pelvetiopsis*). *J. Plant Physiol.*, Amsterdam, 118: 401-408.
- \_\_\_\_\_, MARNER, F.J.; BOLAND, W.; JAENICKE, L. e GASSMANN, G. 1981a. Identification of a volatile gamete secretion in *Spermatochnus paradoxus*. *Naturwissenschaften*, Berlin, 68: 478-480.
- \_\_\_\_\_, GASSMANN, G.; BOLAND, W.; MARNER, F. e JAENICKE, L. 1981b. *Dictyota dichotoma* (Phaeophyceae): identification of the sperm attractant. *Science*, Washington, 212: 1040-1041.
- \_\_\_\_\_, PETERS, A.; GASSMANN, G.; BOLAND, W.; MARNER, F.J. e JAENICKE, L. 1982a. Identification of sexual hormone and related substances in the marine brown alga *Desmarestia*. *Naturwissenschaften*, Berlin, 69: 290-291.
- \_\_\_\_\_, GASSMANN, G.; MARNER, F.J.; BOLAND, W. e JAENICKE, L. 1982b. The sperm attractant of the marine brown alga *Ascophyllum nodosum* (Phaeophyceae). *Science*, Washington, 218: 1119-1120.
- \_\_\_\_\_, CLAYTON, M.N.; GASSMANN, G.; BOLAND, W.; MARNER, F.J. e JAENICKE, L. 1984. The sperm attractant of *Hormosira Banksii* (Phaeophyceae, Fucales), a seaweed common to Australia and New Zealand. *Experientia*, Basel, 40: 211-212.
- \_\_\_\_\_, BOLAND, W.; JAENICKE, L. e GASSMANN, G. 1985a. Diversification of chemoreceptors in *Ectocarpus*, *Sphacelaria* and *Adenocystis* (Phaeophyceae). *Z. Naturforschung*, Tuebingen, 40C:

457-459.

- \_\_\_\_\_; CLAYTON, M.N.; GASSMANN, G.; BOLAND, W.; MARNER, F.J.; SCHOTTEN, T. e JAENICKE, L. 1985b. Cystophorene and hormosirene, sperm attractants in Australian brown algae. *Naturwissenschaften*, Berlin, 72:97-99.
- \_\_\_\_\_: MAIER, I. e GASSMANN, G. 1985c. Survey on sexual pheromone specificity in Laminariales (Phaeophyceae). *Phycologia*, Amsterdam, 24: 475-477.
- \_\_\_\_\_; CLAYTON, M.N.; MEINDERTS, M.; BOLAND, W. e JAENICKE, L. 1986. Sexual pheromone in *Cladostephus* (Sphaecelariales, Phaeophyceae). *Naturwissenschaften*, Berlin, 73: 99-100.
- \_\_\_\_\_; BOLAND, W.; BECKER, U. e WAHL, T. 1988. Caudoxirene, the spermatozoid releasing and attractant factor in the marine brown alga *Perithalia caudata* (Phaeophyceae, Sporochnales). *Hoppe-Seyler Biol. Chem.*, Hamburg, 369: 655-659.
- PAQUETTE, L.A.; COGHLAN, M.J. e HAYES, P.C. 1984. Absolute configuration of multiffidene as deduced by total synthesis of the unnatural levorotatory enantiomer. *J. Org. Chem.*, Baltimore, 49: 4516-4518.
- SCHNEIDER, M.P. e GOLDBACH, M. 1980. Facile synthesis of focoseratene and the (+/-)-dictyopterene B, D, and D' (=ectocarpene): constituents of marine brown algae. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, 102: 6114-6116.
- SCHOTTEN, T.; BOLAND, W. e JAENICKE, L. 1985. Synthesis of enantiomerically pure pheromones of South-Pacific brown algae: hormosirene and dictyoptere A. *Helv. Chem. Acta*, Basel, 68: 1186-1192.
- \_\_\_\_\_; BOLAND, W. e JAENICKE, L. 1986. Enantioselective synthesis of dictyoptere C' 6R-(-)-butyl-2,5-cycloheptadiene the pheromone of several Dictyotales (Phaeophyceae). *Tetr. Letters*, Oxford, 27: 2349-2352.
- TEIXEIRA, V.L. 1989. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, em conclusão.
- \_\_\_\_\_ e KELECOM, A. 1988. A chemotaxonomic study of diterpenes from marine brown algae of the genus *Dictyota*. *Sci. Tot. Environ.*, 75: (2/3): 271-283.
- \_\_\_\_\_ e KELECOM, A. 1989. Chemotaxonomy of Dictyotales. 2. The "Dictyota" group. *Insula*, Florianópolis, previous paper.

- \_\_\_\_\_; ALMEIDA, S.A.S. e KELECOM, A. 1989. Chemotaxonomy of Dictyotales (Phaeopyta). 4. Chemosystematic and biogeographic studies of the diterpenes from the marine brown alga *Dictyota dichotoma* (Hudson) Lamouroux. *Biochem. Syst. Ecol.*, Amsterdam, submitted.
- THURET, M.G. 1854. Recherches sur la fécondation des fucacées suivie d'observation sur les anthéridies des algues. *Ann. Sci. Nat. Bot.*, Paris, 4: 197-214.
- YAMADA, K.; TAN, H. e TATEMATSU, H. 1979. Isolation and structure of dictyoprolene, a possible precursor of various undecanes in brown algae from *Dictyopteris prolifera*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, London : 572-573.
- \_\_\_\_\_; OJIKI, M. e TAN, H. 1980a. Isolation and structure of neodictyoprolene, a new C-11 compound of biogenetic significance from a brown alga *Dictyopteris prolifera*. *Chem. Letters*, Tokio : 1633-1634.
- \_\_\_\_\_; TAN, H. e HIROTA, K. 1980b. Biogenetic-type synthesis of (+/-)-dictyopterene A, an odoriferous substance obtained from brown seaweeds, *Dictyopteris*. *Tetr. Letters*, Oxford, 21: 4873-4874.
- \_\_\_\_\_; TAN, H.; TATEMATSU, H. e OJIKI, M. 1986. Dictyoprolene and neodictyoprolene, two new odoriferous compounds from the brown alga *Dictyopteris prolifera* : structures and synthesis. *Tetrahedron*, Oxford, 42: 3775-3778.

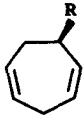
Tabela 1 - Distribuição dos feromônios sexuais e hidrocarbonetos relacionados nas algas pardas (\* indica o(s) produto(s) ativo(s) do bouquet.

Ordens	Famílias	Espécies (referências)	Produtos	Referências
<b>ISOGENERATAE</b>				
Ectocarpales	Ectocarpaceae	<i>Ectocarpus draparnaldioides</i>	2*	35
		<i>Ectocarpus fasciculatus</i>	2*	35, 38
		<i>Ectocarpus siliculosus</i>	2*	21, 38, 42
		<i>Giffordia mitchellae</i>	19-27	9, 10
Cutleriales	Cutleriaceae	<i>Cutleria multifida</i>	2, 6, 7*, 9	5, 6, 8, 16, 38, 42, 45
Dictyotales	Dictyotaceae	<i>Dictyota dichotoma</i>	1*	11, 21, 37, 38, 50
		<i>Dictyopteris australis</i>	1, 2, 10*, 11*, 13	4, 49
		<i>Dictyopteris membranacea</i>	1, 2, 6, 10, 11*, 13	4, 11, 17
		<i>Dictyopteris plagiogramma</i>	1, 2, 10*, 11*, 13	4, 37, 40
		<i>Dictyopteris prolifera</i>	1, 2, 10, 11	4, 11, 38, 50, 55
		<i>Dictyopteris undulata</i>	1, 2, 10, 11	4, 27
		<i>Dictyopteris</i> sp.	1*, 2	24, 50
		<i>Dictyopteris thalli</i>	2	24, 30
Tilopteridales	Tilopteridaceae	<i>Haplospora globosa</i>	(+)-11*	11, 29
Sphacelariales	Sphacelariaceae	<i>Sphacelaria furgicera</i>	2	21, 42
		<i>Sphacelaria rigidula</i>	2*, 7, trans-7	42
Syringodermatales	Syringodermataceae	<i>Syringoderma phinneyi</i>	7, 8*	7, 8, 11, 42
		<i>Syringoderma</i> sp.	6, 7, 8*	5, 6
<b>HETEROGENERATAE</b>				
Haplostichineae				
Chordariales	Spermatocnaceae	<i>Spermatocchnus paradoxus</i>	10, 13*	21, 37
Desmarestiales	Desmarestiaceae	<i>Desmarestia aculeata</i>	3*, 8	8, 21, 39, 42
		<i>Desmarestia viridis</i>	2, 3*, 8	8, 21, 37, 39
Sporochales	Sporocnaceae	<i>Perithalia caudata</i>	5*, 5(z), 7, 8	46
Polystichineae				
Dictyosiphonales	Punctariaceae	<i>Adenacystis utricularis</i>	2*	42
	Dictyosiphonaceae	<i>Dictyosiphon forniculaceus</i>	2, 12, 13	29
Scytosiphonales???	Scytosiphonaceae	<i>Scytosiphon lomentaria</i>	11*	11, 43, 49
		<i>Colpomenia peregrina</i>	10, 11*	11, 43, 49
Laminariales	Chordaceae	<i>Chorda zomentosa</i>	1, 2, 6*, 7*, (+)-11, nC-15	2, 6, 30, 44
		<i>Chorda filum</i>	não identificado	30, 44

Ordens	Família	Espécies (referências)	Produtos	Referências
	Phyllariaceae	<i>Saccorhiza dermatodea</i>	1, 2, 11, nC-15	30, 44
		<i>Saccorhiza polyschides</i>	1, (+) e (-)-2, 11	30
	Laminariaceae	<i>Agarum cribosum</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Cymatere triplicata</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Hedophyllum sessile</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Kjellmaniella gyrata</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Laminaria augustata</i>	4*	44
		<i>Laminaria digitata</i>	1-3, 4*, 6-8, 33-35, nC-15	30, 37, 42, 44
		<i>Laminaria groenlandica</i>	1, 2, 4*, nC-15	44
		<i>Laminaria hyperborea</i>	2, 3, 4*, n-C15	44
		<i>Laminaria japonica</i>	1-3, 4*, 7, 8, 36, 38, nC-15	30, 44
		<i>Laminaria saccharina</i>	4*	44
		<i>Laminaria sinclairii</i>	4	44
		<i>Pleurophycus gardneri</i>	2, 4*	30, 31, 44
	Alariaceae	<i>Alaria crassifolia</i>	4	44
		<i>Alaria esculenta</i>	1-3, 4*, 8, 38, nC-15	44
		<i>Alaria marginata</i>	4*	44
		<i>Ecklonia radiata</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Eisenia arborea</i>	1-3, 4*, 7, 8, 38	30, 31, 44
		<i>Pterygophora californica</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Undaria pinnatifida</i>	1-3, 4*, 6-8, 38, nC-15	30, 31, 44
	Lessoniaceae	<i>Dictyonereopsis reticulata</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Lessonia variegata</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Lessoniopsis littoralis</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Macrocystis integrifolia</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Macrocystis pyrifera</i>	1-3, 4*, 6-8, 11, 37, 38, diH-8, nC-15	30, 31, 44
		<i>Nereocystis luetkeana</i>	4*	30, 31, 44
		<i>Pelagophycus porra</i>	2, 4*	30, 31, 44
<b>CYCLOSPORAE</b>				
Fucales	Fucaceae	<i>Ascophyllum nodosum</i>	13*	40
		<i>Fucus distichus</i>	conhecido mas não descrito	29
		<i>Fucus evanescens</i>	14*	26, 28, 38
		<i>Fucus serratus</i>	14*	20, 21, 26, 38

Ordens	Família	Espécies (referências)	Produtos	Referências
		<i>Fucus spiralis</i>	14*	29
		<i>Fucus vesiculosus</i>	14*	20, 21, 34
		<i>Hesperophycus harveyanus</i>	conhecido mas não descrito	29
		<i>Pelvetia fastigiata</i>	conhecido mas não descrito	29
		<i>Pelvetia wrightii</i>	14*, 15*	26, 28
		<i>Pelvetia limitata</i>	conhecido mas não descrito	29
		<i>Xilophora chrondrophylla</i>	10, 11*	11, 43, 49
		<i>Xilophora gladiata</i>	10, 11*	11, 43
	Hormosiraceae	<i>Hormosira banksii</i>	10, 11*	11, 41, 43, 49
	Cystoseiraceae	<i>Cystophora siliquosa</i>	12*	43
	Sargassaceae	<i>Sargassum horneri</i>	14*, 15*, 16*, 17*	20, 23, 25
Durvillaeales	Durvillaeaceae	<i>Durvillaea antarctica</i>	10, 11*	11, 43
		<i>Durvillaea potatorum</i>	10, 11*	11, 43
		<i>Durvillaea willana</i>	10, 11*	11, 43
		<i>Cladostephus spongiosus</i>	3	





dictyopterenos C'



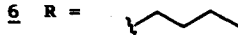
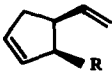
ectocarpeno ou  
dictyopterenos D'



desmaresteno



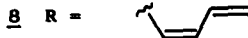
lamoxireno



-



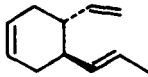
multifideno



(+)-viridieno



caudoxireno



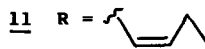
9 aucanteno



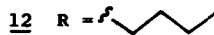
14 fucoserrateno



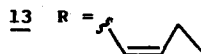
dictyopterenos A



dictyopterenos B ou  
hormosireno



cystophoreno



finnavareno

**Figura 1** : feromônios sexuais de algas pardas

**Figura 2 : hidrocarbonetos de algas pardas**

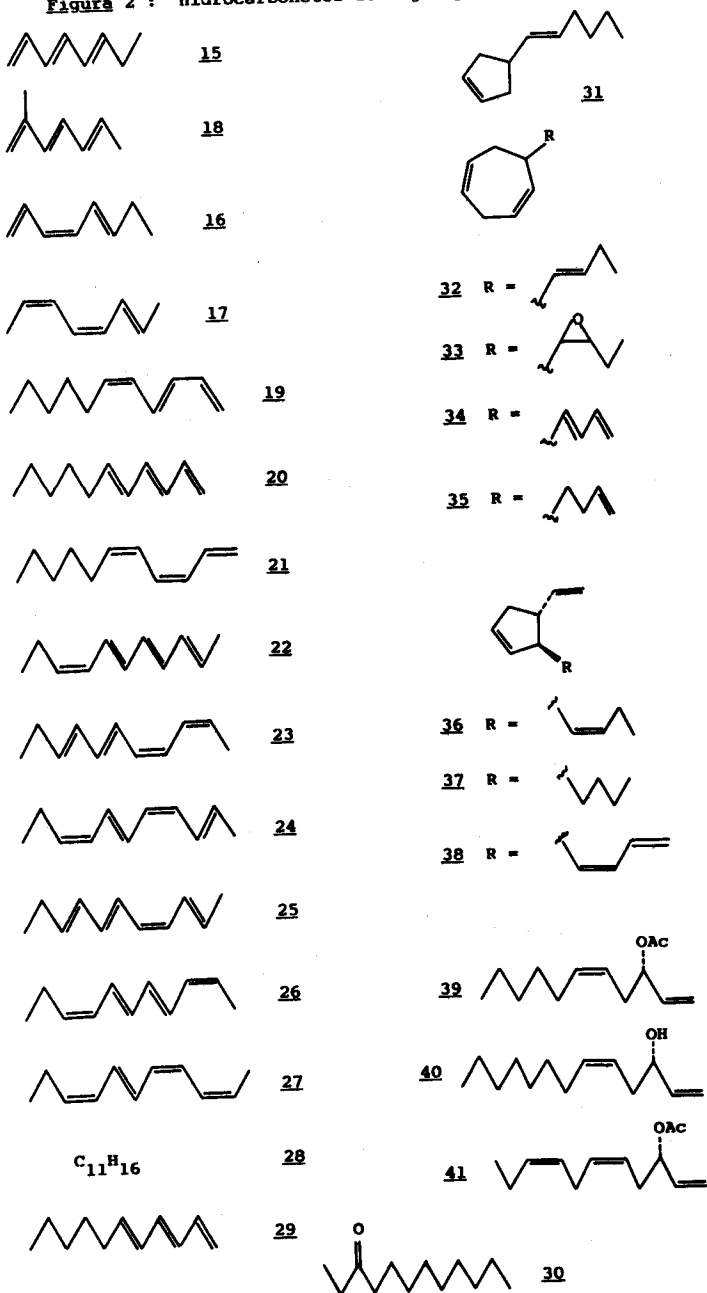


FIGURA 3 - Representação do Esquema Evolutivo da Divisão Phaeophyta (segundo Chapman & Chapman, 1981) e os Feromônios Sexuais correspondentes.

