

Consideraciones filogenéticas sobre la presencia de biflavonoides y triflavonoides en musgos

Evolution of mosses according to biflavonoid and triflavonoid composition:
Preliminary considerations

LÓPEZ-SÁEZ, J. A.; PÉREZ-ALONSO, M. J., y VELASCO-NEGUERUELA, A.
Departamento de Biología Vegetal I. Facultad de Biología. Universidad Complutense.
28040-Madrid. España.

RESUMEN

Se argumenta el significado filogenético de la presencia de biflavonoides y triflavonoides en musgos (*Bryopsida*) respecto de otros taxones, a partir de una profunda revisión bibliográfica. Así mismo, se apoya la propuesta de que los musgos no son embriobiontes primitivos, sino que comparten una fuerte afinidad con las plantas vasculares, habiendo ido bioquímicamente hablando muy paralelos en su evolución.

Palabras clave: Biflavonoides. Triflavonoides. *Musci*. Filogenia.

ABSTRACT

In this work we confirm that mosses are not primitive embryo-plants. They are closely related to vascular plants, according to their biflavonoid and triflavonoid composition.

Key words: Biflavonoids. Triflavonoids. *Musci*. Phylogeny.

Recibido: 9-10-1995.

Aceptado: 20-11-1995.

BIBLID [0004-2927(1996) 37:1; 83-95]

INTRODUCCIÓN

La evolución y origen de los briófitos todavía permanece oscura en cuanto al eslabón directo que los relaciona con su antepasado (1). Su problemática evolutiva supone un reto tanto para los investigadores en Sistemática Vegetal como para los paleobotánicos. Hoy en día, aún podemos preguntarnos cuál es el origen de las plantas verdes (espermatófitas), pteridófitos y briófitos, cómo se han desarrollado y diferenciado. Los botánicos han considerado estas cues-

tiones desde distintos puntos de vista: citológico, ecológico, morfológico y paleontológico.

Tradicionalmente, se han considerado dos hipótesis acerca de la evolución de los briófitos. La primera, conocida como "Teoría progresiva", supone que éstos tienen su origen en las algas verdes y que los pteridófitos proceden directamente de ellos. La segunda hipótesis o "Teoría reduccionista" considera que las algas verdes han sido el antepasado de *Rhyniophyta*, a partir de los cuales evolucionaron briófitos y pteridófitos. Ambas hipótesis han sido ampliamente discutidas y ambas tienen defensores y detractores (2). Sin embargo, las características bioquímicas apenas han sido consideradas a la hora de establecer las interrelaciones de tipo filogenético entre algas, briófitos y pteridófitos, cuando en cambio, ha quedado demostrado su alto interés quimiosistemático y filogenético (3).

Una gran variedad de compuestos químicos se han utilizado en Sistemática Vegetal. Esta incluyó primeramente moléculas y metabolitos tales como el DNA, las proteínas o los lípidos y, posteriormente, los denominados "metabolitos secundarios" como alcaloides, terpenoides y flavonoides, que muestran una distribución más restringida entre los vegetales que los metabolitos primarios. A su presencia, limitada a ciertos taxones, deben ese significado ecológico, sistemático y filogenético tan importante, que permite usarlos como trazadores quimiosistemáticos (3-6). Además, como señalaba Erdtman (7), desde un punto de vista taxonómico, las sustancias de más valor parecen ser aquellas que no intervienen directamente en las vías metabólicas principales, a las cuales denominó *metabolitos secundarios*. La mayoría de los conocidos son de origen vegetal (3,8,9) aunque muchos de ellos han sido identificados en hongos, bacterias o animales marinos sésiles (10-12).

El presente trabajo pretende contribuir a un mejor conocimiento de las relaciones filogenéticas entre *Musci* y otros táxones, teniendo en cuenta su composición flavonoídica, particularmente en lo referente a la presencia/ausencia de biflavonoides. Para ello, nos hemos basado en una profunda revisión bibliográfica sobre la presencia de este tipo de compuestos en musgos.

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Los flavonoides se han utilizado profusamente como marcadores en taxonomía vegetal (1,13-18). Existe en general una tendencia evolutiva de incrementar la complejidad estructural de los flavonoides desde la línea algal hasta las angiospermas (19,20), lo que en cierta manera apoyaría la Teoría progresiva. De hecho, se conoce la existencia de flavonoides estructuralmente sencillos en algas (21). Apoyándonos en el postulado anterior, resulta fácil establecer una línea evolutiva que relacione directamente algas con musgos.

Generalmente se ha supuesto la presencia de compuestos primitivos de baja complejidad estructural en plantas igualmente primitivas (22), o lo que es lo mismo: "cuanto más elevado es el nivel de organización de un vegetal, tanto más compleja es su capacidad biosintética" (7,18,23). No obstante, esta llamada "Doctrina de correlación" ofrece numerosos errores de interpretación derivados del uso de una generalización de conceptos. Así por ejemplo, las 3-deoxiantocianidinas fueron consideradas bajo el apelativo de "compuestos primitivos" tras ponerse de manifiesto su presencia en helechos, aunque investigaciones posteriores han demostrado su síntesis por angiospermas (24). Lo mismo puede afirmarse de la presencia de auronas en ciertas familias de angiospermas así como en briófitos, lo que podría llevar a sugerir un evolución paralela (21,25). En conclusión, hasta el momento, parece imposible discernir cuál de las dos teorías citadas con anterioridad es la más válida.

Los biflavonoides son dímeros de flavonoides, cuya presencia es constante en *Psilotales*, *Selaginellales* y gimnospermas, con excepción de *Gnetales* y pináceas (26), y cuya química y quimiotaxonomía ha sido revisada con regularidad (26-31). Mientras que en las plantas vasculares la mayoría de las biflavonas aisladas están basadas en la flavona apigenina y sus derivados metiléter, las identificadas en musgos lo están respecto de la luteolina (comúnmente dímeros de luteolina) sin metilar, sobre todo derivados hidroxilados (2,3- ó 2'',3''-dihidro-derivados) (26). Muy recientemente se han identificado en musgos algunos biflavonoides derivados de la apigenina (32-34), lo que abre aún más la gran variabilidad de los biflavonoides de musgos. En general, los monómeros flavonoídicos implicados en el biflavonoide suelen ser flavonas y flavanonas, con un patrón de oxigenación muy simple: 5,7,4' y ocasionalmente 5,7,3',4' (26,35). La unión de ambas unidades suele estar constituida por un enlace carbono-carbono, aunque ocasionalmente se dan los enlaces tipo éter (29-31). Dentro de los tipos más comunes para los enlaces C-C se incluyen: enlace 6,8'' apigenina-apigenina (grupo de la agatisflavona), enlace 8,8'' apigenina-apigenina (grupo de la cupresoflavona), enlace 3',8'' apigenina-apigenina (tipo amentoflavona), enlace 6,3''' apigenina-apigenina (tipo robustaflavona) y enlaces 3,8'' entre diversas flavonas y flavanonas. Los enlaces tipo éter incluyen básicamente los tipos hinokiflavona (enlace interflavonoídico en 6,4''') y ochnaflavona (enlace en 3',4'''). En musgos, la gran mayoría de los biflavonoides son tipo C-C, conociéndose únicamente biflavonoides con enlaces tipo éter entre ambos monómeros en *Hypnum cupressiforme* (36). La ocurrencia de biflavonoides glicosilados es muy rara y restringida en general a gimnospermas (29-31,35).

Los primeros biflavonoides aislados en musgos se identificaron en *Dicranum scoparium* (37) representando la primera cita de este tipo de compuestos fuera de las plantas vasculares. Dímeros de isoflavona-flavona fueron identificados respectivamente como bryoflavona y heterobryoflavona en *Bryum capillare* (38). Este tipo de biflavonoides nunca antes había sido puesto de manifiesto, si bien

sí se conocían dímeros isoflavona-isoflavano en leguminosas. Posteriormente, se han identificado biflavoides macrociclos y triflavonoides (39-41) y ya más recientemente triflavonoides macrocíclicos en *Bartramia stricta* (42). En su mayoría, los biflavonoides aislados en musgos, son mucho más polares que los de otras plantas (26). Esta diferente polaridad, más notable respecto a los biflavonoides de gimnospermas, podría ir relacionada con sus zonas de acumulación: en las zonas hidrofílicas de las paredes celulares, caso de los biflavonoides más polares de musgos y, en la cutina, en el caso de los biflavonoides más lipofílicos de gimnospermas.

BIFLAVONOIDES Y TRIFLAVONOIDES EN MUSGOS

Los biflavonoides de musgos poseen una amplia variedad estructural, fundamentada no sólo en la naturaleza de los monómeros sino también en los tipos de uniones interflavonoídicas. La naturaleza de ambos monómeros en los biflavonoides de musgos es variada, aunque por regla general la mayoría derivan de la luteolina, una flavona tetrahidroxilada derivada de la apigenina. Los biflavonoides más comunes en musgos son pues las biflavonas, y más concretamente biluteolinas, siendo el tipo de enlace la única variación más sobresaliente. Así, entre las biluteolinas más frecuentes nos encontramos con la filonotisflavona (enlace 2',8''), la dicranolomina (2',6''), 5',3'''-diOH-amentoflavona (5',8'') y 5',3'''-diOH-robustaflavona (5',6''). En los últimos años se han identificado algunas biflavonas formadas por un monómero de apigenina y otro de luteolina, tales como la 5'-OH-robustaflavona o la 5'-OH-amentoflavona. Incluso se sabe de la existencia de biapigeninas en *Homalothecium lutescens* (*Brachytheciaceae*). Se conocen así mismo dímeros de flavona-flavanona como la 2,3-dihidro-filonotisflavona o 2,3-dihidro-dicranolomina que son las más frecuentes, formadas por un monómero de luteolina y otro de eriodictiol. Menos frecuentes son los dímeros apigenina-naringenina (flavona-flavanona). En 6 familias (*Brachytheciaceae*, *Hypnaceae*, *Entodontaceae*, *Meteoriaceae*, *Amblystegiaceae*, *Thuidiaceae*) se conocen además dímeros de flavanona derivados de la naringenina (binaringeninas). Los dímeros isoflavona-flavona son exclusivos del género *Bryum* y son del tipo orobol-luteolina con enlaces 5',8'' y 5',6''. La identificación de biflavonoides con un monómero de auroña, concretamente de aureosidina es muy cercana en el tiempo. Se conocen dímeros auroña-flavanona en tres especies del género *Campylopus* de la familia *Dicranaceae*, formados por un monómero de aureosidina (auroña) y otro de eriodictiol (flavanona) unidos mediante un enlace del tipo 5',6''. Las biauronas son exclusivas de la familia *Aulacomniaceae* y están formadas por dos monómeros de aureosidina. Entre los biflavonoides más notables identificados, debemos destacar la bartramiaflavona y la anhidrobartramiaflavona, por ser ambos macrocíclicos y

exclusivos de la familia *Bartramiaceae*, y por suponer la ciclación molecular un notable paso evolutivo en la química flavonoídica de musgos. Todos los biflavonoides referidos poseen uniones interflavonoídicas de tipo C-C, aunque en *Hypnum cupressiforme* se conocen enlaces de tipo éter. Precisamente en dicha especie se conocen los únicos biflavonoides con monómeros de dihidroflavonol y flavonol. En la Tabla 1 quedan resumidos los tipos estructurales, monómeros y uniones interflavonoídicas de los biflavonoides de musgos. Sólo se incluyen aquellas familias en las que se ha identificado la estructura de algún biflavonoide, y no aquellas en las que sólo se conoce la presencia de biflavonoides de forma general.

Tabla 1.—Biflavonoides de musgos: tipos de monómeros y enlaces.

TAXON	Lu	Ap	Er	Na	Or	Au	Df	Kf	5'8''	5'6''	2'8''	2'6''	3'	5'	3'-O- 3'''	4'''	4'-O- -2''
Dicranaceae	+		+			+			+	+	+	+					
Dycnemonaceae	+								+	+							
Grimmiaceae	+								+	+							
Bryaceae	+				+				+	+							
Mniaceae	+	+	+						+	+							
Aulacomniaceae	+		+			+			+	+	+	+				+	
Bartramiaceae	+		+						+	+	+	+					
Hedwigiaceae	+								+								
Leucodontaceae	+								+	+							
Meteoriaceae				+													+
Thuidiaceae				+													+
Amblystegiaceae				+													+
Hypnaceae		+		+			+	+		+				+			+
Entodontaceae				+													+
Brachytheciaceae		+	+	+													+
Hylocomiaceae	+	+	+	+					+	+							+

Lu: luteolina, **Ap:** apigenina, **Er:** eriodictiol, **Na:** naringenina, **Or:** orobol, **Au:** aureosidina, **Df:** dihidroflavonol, **Kf:** kaemferol.

Los triflavonoides, identificados por primera vez en *Bartramia pomiformis* (41) pueden, de igual manera, cumplir la función de marcadores específicos de musgos frente a hepáticas. Por el momento, los identificados son todos ellos triluteolinas, por lo general con enlaces del tipo de la filonotisflavona, e incluso se conoce un triflavonoide macrocíclico (Ciclo-Triluteolina) en *Bartramia stricta* (42).

RELACIONES ENTRE LA COMPOSICIÓN FLAVONOÍDICA DE MUSCI Y OTROS TAXONES

La evolución de los flavonoides en el pasado, ha sido considerada bajo distintos puntos de vista, tanto quimiotaxonómicos como filogenéticos, basados

en la acumulación final de diversos productos del metabolismo en distintos grupos vegetales, especialmente entre las angiospermas (15-17, 43). Recientemente, similares estudios de índole quimiosistemática, bajo un prisma recopilatorio, se llevaron a cabo en briófitos y pteridófitos (44,45).

Probablemente, la función que los flavonoides pudieron llevar a cabo durante los primeros pasos de la evolución y conquista de los territorios emergidos, fue la de servir a los vegetales como "filtros" de la luz ultravioleta. Este atractivo concepto, considerado como válido por muchos autores (26), supone sin embargo la existencia de altas concentraciones de flavonoides, lo cual es una dificultad añadida a la hora de argumentar las ventajas que esta función pudiera desempeñar en los primeros estados evolutivos de las plantas terrestres. Presumiblemente, las primeras enzimas capaces de llevar a cabo la síntesis de flavonoides no fueron tan abundantes como algunas de las actuales ni tan eficaces, ya que esa alta concentración de flavonoides requerida no se había acumulado inicialmente (46). Al mismo tiempo, los mecanismos que permitieron dicha acumulación en las vacuolas celulares en una concentración efectiva como filtro de la luz ultravioleta, coevolucionaron con otros que permitieron su transporte hacia las paredes celulares. Muy posiblemente, los primeros compuestos fenólicos que sirvieron de filtros contra la luz ultravioleta fueron los fenilpropanoides (47), ya que poseen coeficientes de absorción efectivos, aunque lógicamente menores que los flavonoides por su peso molecular más bajo. El desarrollo de un sistema enzimático "primordial" supuso la síntesis de flavonoides a partir de éstos por la adición de acetatos y su posterior acumulación. Posteriormente, la aparición de especializaciones morfológicas entre diversas partes del vegetal, con la diferenciación de frutos, raíces, hojas, tallos y órganos reproductores, introdujo paralelamente una evolución de los sistemas enzimáticos relacionados con la síntesis de flavonoides. Aumentó el número de funciones que éstos podían desempeñar y su complejidad. De acuerdo a Kubitzki (47), los primeros vegetales que conquistaron los territorios emergidos que aún mantenían la humedad necesaria, procedían de la línea algal de las Carofíceas, directamente emparentadas con el grupo acuático de las algas verdes o clorofíceas. Presumiblemente, estos incipientes vegetales terrestres desarrollaron células con una gran vacuola central, para el almacenamiento de agua, tal y como ocurre en *Nitella* y en las fanerófitas. Dicha vacuola, pudo servir al mismo tiempo de lugar de almacenaje de grandes cantidades de compuestos fenólicos del tipo fenilpropanoide (C_6-C_3) y de los flavonoides (C_{15}) posteriormente sintetizados. En las formas actuales de las *Charophyceae*, tales como *Nitella* o *Chara*, se cree que la conquista del medio acuático fue una adaptación secundaria respecto de las primitivas formas terrestres (48). La presencia de flavonoides en las carófitas actuales es cuestionable (44), aunque sí parecen ser capaces de sintetizar ciertas flavonas C-glicosiladas, como *Nitella hookeri* que contiene 6,8-di-C-glicósidos de apigenina y luteolina, también identificados tentativamente en *Chara* (49,50).

Los organismos pluricelulares, presumiblemente adquirieron un control hormonal que les permitió la síntesis de fenilpropanoides, seguida de la de flavonoides muy simples tales como flavanonas, flavonas y dihidroflavonoles (46). La capacidad de acumulación en cantidades significativas de dichos compuestos fenólicos en las vacuolas centrales de sus células, les permitió utilizarlos como una "defensa química" frente a la luz UV-A y UV-B. Contra ambas, los flavonoides son mucho más efectivos que los fenilpropanoides (46). Dentro de dichos organismos pluricelulares, las primeras y pioneras plantas terrestres que conquistaron el suelo fueron la línea de los briófitos, que sintetizan principalmente flavonas y biflavonas, flavonoides ambos que requieren de pocas vías metabólicas y por tanto, de un sistema enzimático no demasiado complejo. Un avance evolutivo es evidente por el grado de elaboración de una determinada ruta metabólica (44,45). De esta manera, aquellos compuestos cuya síntesis requiera muchos pasos metabólicos y por tanto de un sistema enzimático complejo, no estarán presentes en los organismos más primitivos (20). En este sentido, los briófitos cumplen a la perfección su papel de vegetales bastante primitivos. Sin embargo, la química flavonoídica dentro de los briófitos es sensiblemente distinta en cada uno de los grupos. Los musgos (clase *Musci*) se han especializado en la síntesis de biflavonoides, de las que carecen las otras dos clases (*Hepaticae* y *Anthocerotae*). Las hepáticas (*Hepaticae*) sintetizan al igual que musgos, flavonoles, flavonas y auronas, pero no dihidroflavonoles ni biflavonoides. A diferencia de los musgos, en hepáticas se conoce la síntesis de flavanonas (agliconas) y de un tipo especial de flavonas, las tricetinas-di-C-glicosiladas, cuya síntesis no pueden llevar a cabo los musgos (6). Esta diferente composición flavonoídica de las diversas clases de *Bryophyta*, habla en pos del origen polifilético del grupo, ya que como afirma Asakawa (2) no existen afinidades químicas notables entre las tres clases de briófitos. Las hepáticas según este autor tendrían un ancestro dentro del grupo de las algas pardas posiblemente, mientras que los musgos procederían de la línea de las algas verdes. Suire & Asakawa (51) llegan incluso más lejos, ya que afirman que los datos químicos existentes dentro de la clase *Musci*, que consideran antinaturales, podrían indicar la existencia de tres grupos o subclases bien definidos que podrían separarse como clases distintas. Según ellos, dentro de briófitos existirían 5 clases: *Hepaticae*, *Anthocerotae* y las tres subclases incluidas en *Musci* (*Sphagnidae*, *Andreaeidae* y *Bryidae*).

Las plantas vasculares más primitivas (*Psilopsida*) contienen biflavonas y trazas de otros O-glicósidos (29-31), que también aparecen respectivamente en *Selaginellales* y en las más primitivas *Lycopsida*. Las biflavonas, que aparecen principalmente en los pteridófitos más primitivos (*Psilotales*, *Selaginellales*) comparten este mismo criterio en las más primitivas gimnospermas (*Cycadales*, *Ginkgoales*) y angiospermas (52). Los otros dos órdenes de *Lycopsida*, *Lycopodiales* e *Isoetales*, contienen únicamente flavonas-O-glicósidos. La clase *Sphenopsida*

relacionada mediante su registro fósil con los licopodios, muestra un único avance en la química flavonoídica, contiene flavonoles, lo que indica su habilidad para introducir un grupo hidroxilo en posición C-3 (3-OH) de la flavanona precursora, junto a proantocianidinas y procianidinas. Estas nuevas características biosintéticas, que incluyen una mayor elaboración del sistema enzimático, son propias de los miembros más avanzados del Reino Vegetal, y probablemente su síntesis ocurrió durante el Devónico (3). La existencia de flavonoles, antocianidinas y dihidroflavonoles en musgos, juega el mismo papel que en pteridófitos, y su presencia en ciertas especies (*Hynum cupressiforme* p.e.) es indicativa de un mayor grado de evolución respecto a otros musgos incapaces de llevar a cabo su síntesis.

Los helechos "verdaderos" (*Filicinae*), ofrecen nuevas estructuras flavonoídicas respecto a *Sphenopsida*. Producen también flavonoles y proantocianidinas (excepto *Ophioglossales*), así como 3-deoxiantocianinas, flavonoides C- y O-metilados, acumulan chalconas y dihidrochalconas (53). En los *Filicales*, que parecían carecer de biflavonoides, se han identificado últimamente ciertos derivados metilados de la amentoflavona en *Osmunda regalis* y las poco comunes hegoflavonas (uniones 6',6'') en *Cyathea spinulosa*. La ocurrencia de biflavonoides (serie de la amentoflavona) en los miembros más primitivos de *Filicales*, debe considerarse como un carácter plesiomórfico en los helechos, que en cambio son inherentes en otras plantas vasculares ancestrales que contienen biflavonoides (*Selaginellales* p.e.).

En gimnospermas, tanto *Cycadales* (series de la amentoflavona e hinokiflavona) como *Taxales* (derivados de la amentoflavona) tienen biflavonoides. En *Coniferales* sólo *Lepidothamnus* de la familia *Podocarpaceae* posee una estructura con esqueleto biflavonoídico de podocarpusflavona (31). El resto de especies de *Podocarpaceae* tienen derivados de la amentoflavona y en menor medida de hinokiflavona. La misma diversidad biflavonoídica se observa en la familia *Taxodiaceae*. En *Cupressaceae* se han identificado cupresoflavona en *Platycladus orientalis* pero faltan los biflavonoides en otras especies. También se conocen biflavonoides en *Araucariaceae*, *Cephalotaxaceae* y *Pinaceae* (sólo en *Abies* y *Picea*), así como un espiroflavonoide en *Larix gmelini* (31). Los datos anteriores refuerzan el punto de vista por el cual la ausencia de biflavonoides en la mayoría de las especies de *Pinaceae* es debida a su pérdida secundaria a lo largo de la evolución, dentro de las vías metabólicas que estaban presentes en las primitivas coníferas.

La identificación de biflavonoides en 32 géneros de 15 familias de angiospermas, tanto de dicotiledóneas como monocotiledóneas, unida a la gran diversidad de puntos de acumulación (raíces, hojas, frutos, semillas, polen, etc.), sugiere una amplia multitud de funciones: filtros de la luz ultravioleta durante la colonización en el Silúrico de los territorios emergidos, protección contra depredadores e invasión fúngica, antibióticos, etc.

Los biflavonoides que se han identificado en las plantas terrestres, tanto en briófitos (musgos) como en la línea de los traqueófitos (plantas vasculares), parece poco probable que tengan un origen común, siendo la hipótesis más válida la de un origen biosintético independiente (31). La identificación de series de amentoflavona debe pues ser tomada como un carácter primitivo (29) en base a su reciente descubrimiento en *Filicales*. Desde un punto de vista evolutivo, los datos existentes indican una rápida evolución de las estructuras flavonoídicas básicas (chalconas, flavanonas, flavonas) durante el periodo Devónico (400 millones de años atrás), seguida de un largo periodo de relativo estancamiento, hasta el mismo momento en que se produce el dominio territorial de las angiospermas en el Cretácico medio (130 millones de años). Los cambios originados a lo largo de la evolución en la estructura flavonoídica básica o "primordial", que dieron lugar a esa enorme diversidad de estructuras existentes tanto en musgos como en angiospermas, son debidos a la importancia funcional de proteger a los vegetales contra la luz, herbívoros primitivos y fitopatógenos. Tras el Cretácico, los cambios ocurridos presumiblemente derivarían de procesos de coevolución con diversos polinizadores (aves, insectos) y herbívoros (mamíferos, reptiles) (46). En el curso de la evolución, la diversidad flavonoídica ha dependido estrechamente de un incremento del número de rutas biosintéticas requeridas (3) para producir nuevas estructuras (p.e. isoflavonas) y, en segundo lugar, de la habilidad de los vegetales para emplear ciertas rutas y conseguir aumentar la complejidad de los más primitivos flavonoides (p.e. flavonas). Ambos pasos forman parte de un proceso evolutivo constante, que ha tenido fiel reflejo en la composición flavonoídica de musgos: tanto biflavonas como isoflavonas podrían adaptarse a tales planteamientos, sobre todo aquellas estructuras que requieren ciclación molecular y adición de un tercer monómero.

Por comparación con las angiospermas, podríamos afirmar que la estructura de los flavonoides identificados en musgos, es indicativa de la existencia de ciertos niveles de evolución biosintética, paralelos a la diversidad morfológica del grupo. Estos hechos se manifiestan sobre todo en la familia *Bryaceae*, que es capaz de sintetizar diversos flavonoles, incluso derivados glicosilados que necesitan en su síntesis de al menos tres pasos metabólicos (chalcona-flavanona-dihidroflavonol-flavonol).

Resumiendo finalmente, podemos afirmar que existe una tendencia general a lo largo de la evolución, a aumentar la complejidad estructural de los flavonoides desde la línea algal hasta las angiospermas (19,50). Sin embargo, aunque esta doctrina (Teoría progresiva) es bastante clara en la mayoría de los casos, no siempre puede explicar la existencia de los primitivos biflavonoides en musgos y monocotiledóneas, o la existencia de auronas en las angiospermas más evolucionadas así como en musgos, lo que exclusivamente bajo un punto de vista bioquímico apoyaría la Teoría reduccionista. Por todo ello, creemos que no se puede realizar ninguna afirmación generaliza en el sentido de admitir, en base

a la composición flavonoídica, que los flavonoides de musgos son más primitivos que los de angiospermas. La hipótesis más manejable sería la de una evolución paralela pero independiente, que en el caso de los musgos iría encaminada, salvo excepciones, a una especialización concreta en la síntesis de biflavonoides, así como de otras estructuras trimonoméricas (triflavonoides). La evolución de un sistema enzimático único hacia la vía metabólica que conduce a las ligninas, permitió una mayor evolución y diversificación morfológica y ecológica de las plantas vasculares. Los briófitos carecen de este sistema enzimático, y por ende, son incapaces de sintetizar lignina, lo cual les obligó a seguir dependiendo del medio y a especializarse en la síntesis de flavonoides.

CONCLUSIONES FILOGENÉTICAS SOBRE LA PRESENCIA DE BIFLAVONOIDES EN MUSGOS

Los briófitos en general, y los musgos en particular, bioquímicamente hablando, parecen estar más cercanos a las plantas vasculares, sobre todo a los pteridófitos, que a las algas verdes (51). Ciertos táxones alcanzan grados de complejidad biosintética muy cercanos a los de ciertas familias avanzadas de las angiospermas, mientras que otros en cambio son mucho menos avanzados. Esta heterogeneidad química de los musgos, en cualquier nivel de clasificación, es similar a la de su diversidad morfológica, lo que concuerda plenamente con esa inmensa variabilidad de su composición flavonoídica.

Los musgos y hepáticas, a pesar de su primitivo registro fósil y de la presunción de que son los progenitores de todas las plantas terrestres (Teoría progresiva), son tan avanzados como *Sphenopsida* en su habilidad para producir una gran diversidad de estructuras flavonoídicas (flavonoles, flavonas trihidroxiladas en el anillo B, etc.). Como afirma Swain (3), parecería que en base a ello, hasta cierto punto podríamos considerar que los briófitos procederían de la reducción morfológica de los vástagos de las plantas vasculares en el curso de la evolución (Teoría reduccionista), o bien, habrían experimentado un avance paralelo a una "primitiva" clase botánica de angiospermas hoy extinta. La presencia de biflavonoides en musgos y en los más primitivos pteridófitos, es una evidencia más de la afinidad química existente entre ambos (2,31) sustentada por una posible y ya mencionada evolución paralela, asociada con seguridad a la defensa contra predadores. Así mismo, la ausencia de biflavonoides en hepáticas, sugiere una similitud química entre éstas y las algas pardas (1).

Harborne (43) consideraba la presencia de biflavonoides en 12 familias de angiospermas como un relicto bioquímico primitivo, que obviamente no podemos admitir en briófitos, donde la complejidad estructural de los biflavonoides alcanza su grado máximo. Con seguridad, la síntesis de los biflavonoides es una de las especializaciones químicas que han experimentado los musgos, como una

respuesta frente a la radiación ultravioleta del sol en la conquista de la superficie terrestre (26). Sin embargo, debemos admitir que la síntesis de biflavonoides requiere de muy pocos pasos metabólicos, lo cual es típico de organismos primitivos (3,20).

Gornall *et al.* (24) sugieren que un determinado tipo flavonoídico (carácter) tiene tres estados definidos: primitivo, avanzado y muy avanzado. El primitivo y el muy avanzado, a menudo, fenotípicamente son el mismo (22). Esta acepción explicaría la síntesis de biflavonoides en organismos primitivos como los musgos y su existencia en ciertas monocotiledóneas (31). Ahora bien, lo antes mencionado no es más que una generalización aceptable siempre y cuando nos refiramos a biflavonas. Pero en musgos se conoce la síntesis de biauonas, dímeros con dihidroflavonol y flavonol, biapigeninas, biluteolinas, etc. Toda esta inmensa variedad de estructuras biflavonoídicas de musgos, algunas exclusivas de ellos, así como la ciclación molecular y la adición de un tercer monómero para constituir triflavonoides, no explican sino la alta especialización que los musgos poseen en la síntesis de biflavonoides y triflavonoides.

Muy diversos compuestos químicos se han utilizado como criterio de determinación evolutiva, así como del establecimiento de las relaciones taxonómicas y filogenéticas existentes entre los vegetales. Uno de ellos son los flavonoides, que han demostrado suficiente eficacia y verosimilitud en ciertos niveles taxonómicos, pero plantean ciertos problemas cuando se intenta analizar su evolución desde las algas hasta las angiospermas. Obviamente, una comparación directa entre las secuencias de nucleótidos de ácidos nucleicos homólogos entre distintos táxones, proporcionaría la información más fiable y concreta del proceso de la evolución. Sin embargo, tal información es extremadamente limitada y se precisa acudir a otros criterios, como en nuestro caso la composición biflavonoídica.

En resumen, debemos aceptar que los musgos son organismos primitivos desde un punto de vista morfológico y ontogenético, pero su evolución química parece haber ido muy paralela a la de las angiospermas, ya que en cierta manera comparten numerosas afinidades, sobre todo en su composición flavonoídica.

Hemos de tener en cuenta que la flora muscícola actual no es más que una minúscula representación de todo un registro fósil hoy extinto (Griffin III, *com. per.*), lo que por el momento nos impide precisar cuál de las dos teorías consideradas, Progresiva o Reduccionista, es la válida. A la luz de los datos bioquímicos (flavonoides) ambas pueden ser aceptadas y desechadas a la vez. La hipótesis que en este caso podríamos plantear, de acuerdo a los datos bioquímicos que actualmente disponemos, sería compatible con ambas teorías ya que, supondría la existencia de un línea taxonómica extinta de musgos que evolucionaría paralela a otra también extinta de plantas vasculares (posiblemente del grupo de los pteridófitos). Ambas, ante presiones selectivas del medio, conducirían sus rutas biosintéticas hacia un mismo tipo de compuesto flavonoídico (biflavonas); sin obviar que en un momento dado de la evolución, ambas líneas

pudieran evolucionar separadamente (lo cual parece poco probable) o derivar una hacia otra (Teoría progresiva *versus* reduccionista).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) SMITH, A. J. E.: *J. Bryol.* (1986), **14**:83-89.
- (2) ASAKAWA, Y.: *J. Bryol.* (1986), **14**:59-70.
- (3) SWAIN, T. In: *Pigments in Plants* (1980), Gustav F. Verlag, Stuttgart.
- (4) BELL, E. A., CHARLWOOD, B.V.: *Secondary Plant Products* (1980). Vol. 8, Springer Verlag, Berlin.
- (5) SEIGLER, D. S. In: *The Biochemistry of Plants. A comprehensive Treatise Secondary Plant Products* (1981). Vol 7, Academic Press, London.
- (6) ZINSMEISTER, H. D., MUES, R.: *Bryophytes, Their Chemistry and Chemical Taxonomy* (1990), Clarendon Press, Oxford.
- (7) ERDTMAN, H. In: *Perspectives in Organic Chemistry* (1956), Interscience, New York.
- (8) GIBBS, R. D.: *Chemotaxonomy of Flowering Plants* (1974), McGill-Queens Univ., Montreal.
- (9) HEGNAUER, R. In: *Chemotaxonomy der Pflanzen* (1962-1986), Birkhäuser, Basel.
- (10) DE LEY, J., KERSTERS, K. In: *Comprehensive Biochemistry* (1975), Elsevier, Amsterdam.
- (11) SCHEUER, P. J.: *The Chemistry of Marine Natural Products* (1973), Academic Press, New York.
- (12) TURNER, W. B.: *Fungal Metabolites* (1971), Academic Press, London.
- (13) BATE-SMITH, G. C. In: *Chemical Plant Taxonomy* (1973), Academic Press, London.
- (14) CODY, V., MIDDLETON Jr., E., HARBORNE, J. B.: *Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical, Pharmacological and Structure-Activity relationships* (1986), Alan R. Liss., Inc. New York.
- (15) HARBORNE, J. B. In: *The Flavonoids* (1975), Chapman & Hall, London.
- (16) HARBORNE, J. B.: *Phytochemical Methods* (1984), Chapman & Hall, London.
- (17) HARBORNE, J. B.: *The Flavonoids. Advances in Research since 1986* (1993), Chapman & Hall, London.
- (18) SEELIGMANN, P.: *Acad. Nac. Cs. Ex. Fis. Nat.* (1990), **5**:89-104.
- (19) HARBORNE, J. B.: *Comparative Biochemistry of the Flavonoids* (1967), Academic Press, London.
- (20) SWAIN, T. In: *Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical, Pharmacological and Structure-Activity relationships* (1986), Alan R. Liss, Inc. New York.
- (21) MARKHAM, K. R., PORTER, L. J.: *Phytochemistry* (1969), **8**:1777-1781.
- (22) RICHARDSON, P. M. In: *Advances in Cladistics* (1983). Vol. 2, Columbia Univ. Pres, New York.
- (23) McNAIR, J. B.: *Bull. Torr. Bot. Club* (1935), **62**:515-532.
- (24) GORNALL, R. J., BOHM, B. A., DAHLGREN, R.: *Bot. Notiser.* (1969), **132**:1-30.
- (25) MARKHAM, K. R., PORTER, L. J.: *Phytochemistry* (1978), **17**:159-160.
- (26) GEIGER, H. In: *Bryophytes, Their Chemistry and Chemical Taxonomy* (1990), Clarendon Press, London.
- (27) BAKER, W., OLLIS, W. D.: *Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds* (1961), Pergamon Press, London.
- (28) BAKER, W., FINCH, A. C. M., OLLIS, W. D., ROBINSON, K. W.: *J. Chem. Soc.* (1963), **3**:1477-1490.
- (29) GEIGER, H., QUINN, C. J. In: *The Flavonoids* (1975), Chapman & Hall, London.