

## Capítulo 4.

# Estudios previos sobre la fotoquímica del ácido fólico y las pterinas

---

---

### 4.1. Fotoquímica del ácido fólico.

En 1944 se observó, por primera vez, que la luz UV convertía al ácido fólico, que es un compuesto no fluorescente, en otro fluorescente (Bloom et al., 1944). Poco después, otro grupo de investigación descubrió que la luz solar provoca la liberación de una amina diazotable en soluciones de ácido fólico (Stokstad et al., 1947). En base a estos resultados propusieron el clivaje fotoquímico del ácido fólico en un componente pterínico y ácido *p*-aminobenzoilglutámico.

Teniendo en cuenta estos estudios previos y con el propósito de obtener información para desarrollar un método analítico sensible para la determinación del ácido fólico, Lowry, Bessey y Crawford llevaron a cabo un estudio dirigido a la identificación de los productos de la fotólisis (Lowry et al., 1949). Estos estudios fueron realizados irradiando ácido fólico en soluciones acuosas de ácido acético 0,01 M. A continuación se describirá sucintamente los métodos usados y los resultados obtenidos en ese estudio de carácter analítico.

A distintos tiempos de irradiación se realizaron determinaciones colorimétricas de aminas diazotables y se comparó con los resultados obtenidos en soluciones de ácido *p*-aminobenzoico. A partir del análisis de estos experimentos, los autores infirieron que en la reacción de descomposición fotoquímica del ácido fólico se produce la liberación de una amina aromática; sin embargo, no pudieron identificarla.

Por el contrario, los autores fueron capaces de identificar derivados pterínicos presentes en las soluciones irradiadas de ácido fólico. En particular, se reportó la presencia de

6-formilpterina, 6-carboxipterina y pterina. Para la identificación de estos fotoproductos se compararon los espectros de absorción (y los espectros diferencia) y los espectros de emisión de las soluciones de ácido fólico irradiadas durante tiempos crecientes con la de los correspondientes patrones.

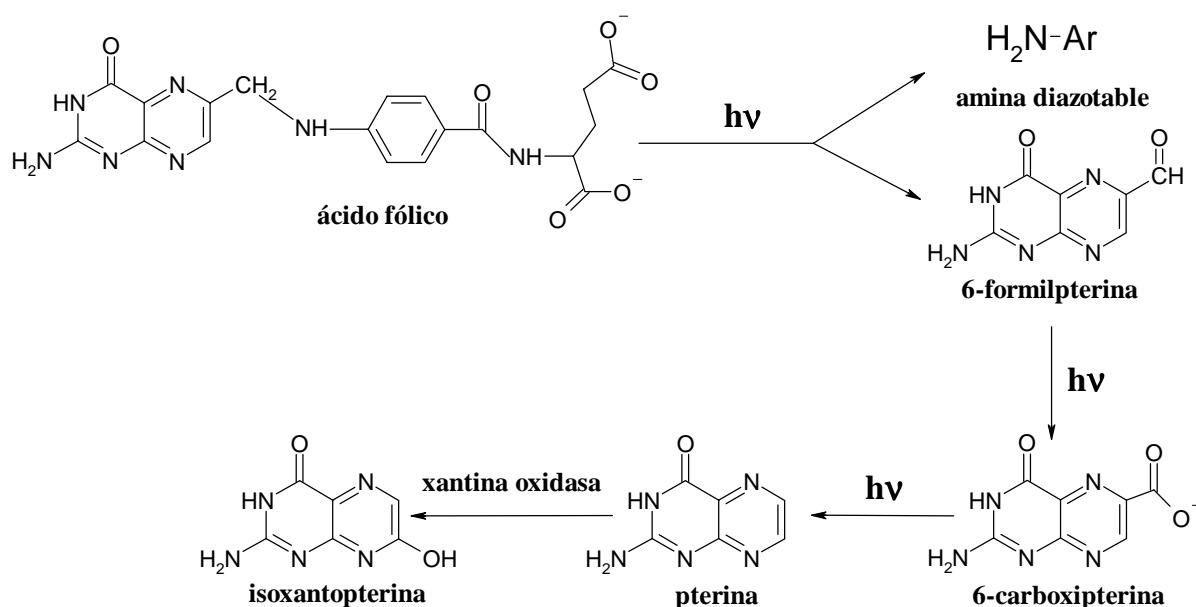
La xantina oxidasa es una enzima que juega un papel muy importante en las últimas etapas del catabolismo de las purinas en el metabolismo humano, ya que su principal función consiste en catalizar la oxidación de la hipoxantina y la xantina a ácido úrico (Bray, 1963). Lowry y colaboradores encontraron que, a tiempos de irradiación cortos, las soluciones de ácido fólico producían inhibición de la actividad de la enzima; en una etapa intermedia la enzima no se veía afectada y que el producto final de la fotólisis, no solamente no tenía acción inhibitoria sino que era oxidado por acción de esta enzima a un compuesto que, por sus características espectrales, podría ser la isoxantopterina. Este comportamiento coincide respectivamente con el hallado para las soluciones patrones de 6-formilpterina, 6-carboxipterina y pterina. A partir del análisis de estos resultados experimentales, los autores propusieron la secuencia de reacciones mostrada en la figura 4.1.

Si bien en esta publicación no se presenta un estudio de la fotólisis en función del pH, se advierte que, en medio alcalino, el aumento de la fluorescencia con el tiempo de irradiación se torna más lento. Asimismo se reporta que en ausencia de O<sub>2</sub> las reacciones son mucho más lentas.

De este estudio no surgen conclusiones sobre la dependencia con el pH, el efecto del O<sub>2</sub>, ni se postula la participación de especies activadas del mismo. Tampoco se reportan rendimientos cuánticos, ni se analiza el mecanismo de la reacción. Más aún, la secuencia de reacciones propuesta (figura 4.1) se desprende del análisis de métodos indirectos y no se realizaron experimentos de fotólisis con soluciones preparadas directamente con los patrones de los distintos fotoproductos. Sin embargo, el esquema de reacciones propuesto sirvió como base de partida para encarar un estudio más amplio empleando métodos de análisis más directos y modernos.

No fueron encontradas publicaciones posteriores que se ocupen específicamente de la fotoquímica del ácido fólico. No obstante, existen algunas contribuciones relacionadas con la inhibición de la xantina oxidasa por diversos compuestos que resultan de interés para el presente trabajo de tesis. Entre ellas aparecen algunas que dan cuenta que las soluciones acuosas de ácido fólico y de 6-formilpterina presentan esta actividad. En la década del 80'

hubo investigadores que propusieron que las soluciones de ácido fólico no inhibían a la citada enzima por una acción directa de las moléculas de este compuesto, sino por acción de pequeñas cantidades de 6-formilpterina presentes como contaminación (Spector y Ferone, 1984). Como evidencia a favor de esta hipótesis mostraron que las soluciones de ácido fólico perdían en gran proporción su actividad inhibitoria si eran preparadas con ácido fólico purificado por recristalización. Por el contrario, hubo otros investigadores que contemporáneamente afirmaron que el ácido fólico tenía acción inhibitoria propia (Lewis et al., 1984).



**Figura 4.1.** Esquema de reacciones propuesto por Lowry y colaboradores en 1949.

Con el objeto principal de decidir sobre esta cuestión, Robinson y colaboradores (1990) publicaron un estudio sobre inhibición de la xantina oxidasa por soluciones de ácido fólico, aminopterina y metotraxato. Realizaron ensayos de inhibición con soluciones preparadas con ácido fólico recristalizado, sin purificar y con soluciones irradiadas con luz UV. Mostraron que, en coincidencia con lo reportado por Spector y Ferone, las primeras presentaban menor actividad inhibitoria que las segundas y que las soluciones irradiadas eran las más inhibitorias de todas.

Además realizaron experimentos en los cuales analizaron, a distintos tiempos de irradiación, la actividad inhibitoria y la concentración de aldehídos, determinada mediante la reacción colorimétrica de la 2,4-dinitrofenilhidrazina. Los resultados obtenidos mostraron una excelente correlación en la evolución temporal de ambos parámetros, a la vez que

corroboraron la presencia de un compuesto aldehídico cuya concentración aumentaba con el tiempo de irradiación hasta alcanzar un máximo y luego descendía. Por otro lado, observaron que irradiando soluciones acuosas de 6-formilpterina, ésta se convertía en otro compuesto de naturaleza no aldehídica y sin actividad inhibitoria de la xantina oxidasa. Estos resultados están de acuerdo con los observados por Lowry y colaboradores (1949); no obstante no identificaron al mencionado fotoproducto.

Sin embargo, el resultado más importante desde el punto de vista fotoquímico, tal vez haya sido que detectaron un comportamiento cinético de tipo sigmoideal en el aumento de la concentración del fotoproducto aldehídico. Los autores no analizaron en detalle la cinética ni el mecanismo de este proceso, pero advirtieron sobre la posible existencia de otro intermediario, anterior a la 6-formilpterina, en la cadena de reacciones involucradas en la fotólisis del ácido fólico.

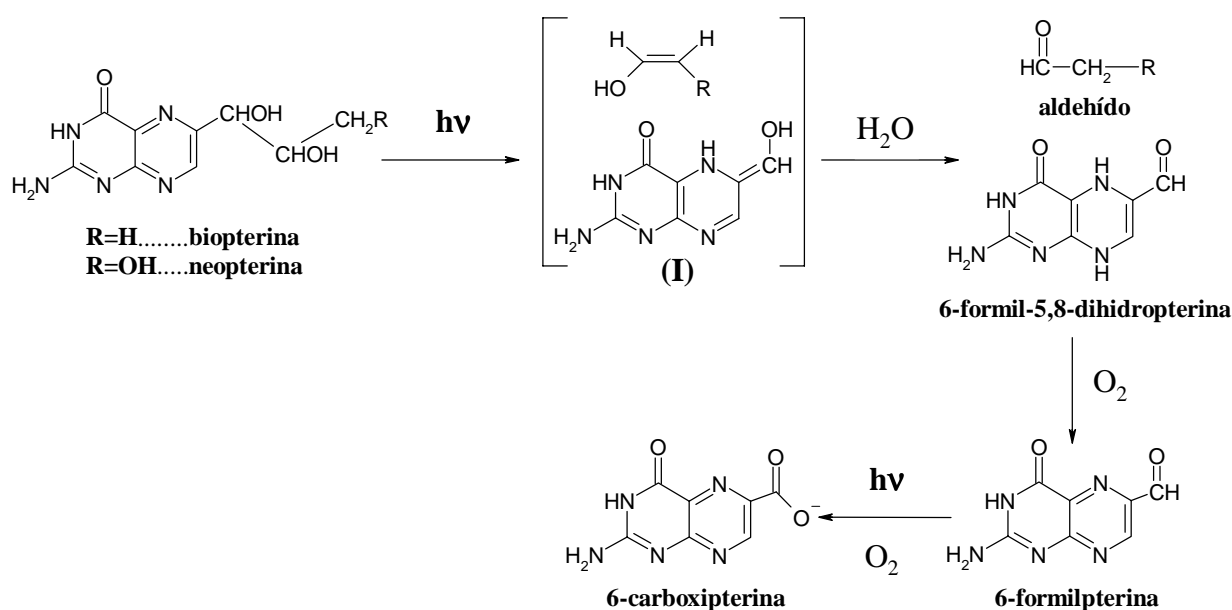
## **4.2. Fotoquímica de otros derivados pteridínicos.**

El investigador alemán Wolfgang Pfeleiderer ha publicado durante más de treinta años numerosos trabajos sobre diversos aspectos químicos de las pterinas y las lumazinas. Entre ellos se encuentra un grupo dedicado a la fotoquímica de estos compuestos. Si bien este autor y sus colaboradores no estudiaron la fotoquímica de los mismos derivados que se exponen en este trabajo de tesis, ha realizado estudios con compuestos estructuralmente muy relacionados, particularmente con polihidroxiálquilpterinas. En particular puede citarse una publicación muy interesante sobre neopterina y biopterina, dos pterinas con sustituyentes en la posición 6 (Mengel et al. 1977). En este trabajo, los autores muestran que la fotooxidación de la biopterina a 6-carboxipterina, reportada por primera vez muchos años antes (Forrest y Mitchell, 1955), ocurre en un proceso que involucra varias etapas. Esta secuencia de reacciones puede apreciarse en la figura 4.2.

En una primera etapa, observada realizando la irradiación en condiciones anaeróbicas, la biopterina se escinde en su cadena lateral rindiendo dos fotoproductos. Uno de ellos, fue identificado mediante experimentos de TLC, realizados sobre su correspondiente dinitrofenilhidrazona, como acetaldehído. El otro, de naturaleza pterínica, presenta una banda de absorción ancha y de intensidad relativamente baja, con máximo en una zona del espectro

en la cual las pterinas normalmente no presentan absorción de luz (475 nm). Diversas evidencias indirectas que se detallarán a continuación permitieron a los autores postular que este segundo fotoproducto es 6-formil-5,8-dihidropterina.

- Un compuesto pteridínico 5,8 dihidrogenado (6-acetil-1,3,7-trimetil-5,8-dihidrolumazina), preparado electroquímicamente, mostraba una banda de absorción de baja intensidad con máximo en 488 nm. Características espectroscópicas similares fueron observadas en 1,4-dihidropirazinas (Lown et al, 1974).



**Figura 4.2. Fotólisis de biopterina y neopterina según esquema de reacciones propuesto por Pfeleiderer y colaboradores en 1977.**

- Este fotoproducto pudo ser preparado a partir de la 6-formilpterina mediante un proceso de fotorreducción en presencia de ácido 1,4-ciclohexadieno-1-carboxílico (Knappe y Hemmerich, 1976; Knappe, 1977).
- Si bien los isómeros 7,8-dihidro son los isómeros más estables para las dihidropterinas, consideraciones teóricas sugieren que los isómeros 5,8-dihidro podrían ser estabilizados por la presencia del grupo formilo en la posición 6.

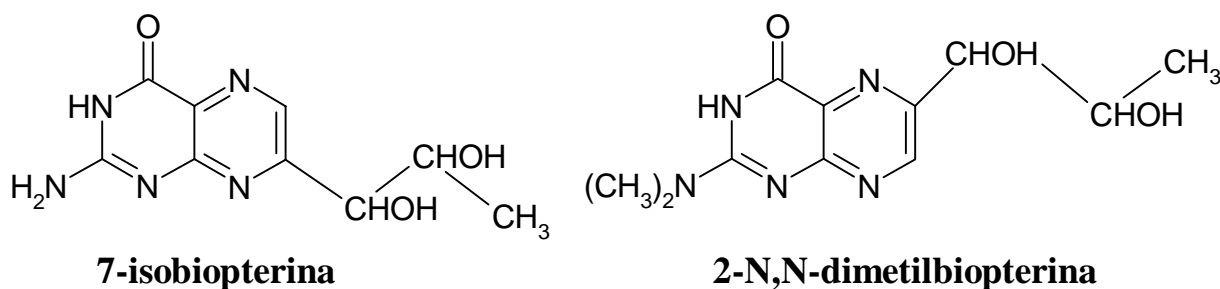
Pfleiderer y colaboradores propusieron que la reacción tiene lugar siguiendo un mecanismo de clivaje Norrish tipo II. Según esta hipótesis, inmediatamente después de la ruptura de la molécula de biopterina, se formaría un intermediario (I, en el esquema de la figura 4.2) que rápidamente se transformaría en 6-formil-5,8-dihidropterina, el primer compuesto químicamente estable.

Cuando se suministra aire a la solución, el intermediario 6-formil-5,8-dihidropterina se oxida rápidamente a 6-formilpterina. Si la irradiación prosigue en presencia de O<sub>2</sub> este compuesto se oxida, a su vez, a 6-carboxipterina. Sin embargo, los autores no estudiaron el mecanismo de esta última fotólisis, ni realizaron experimentos de la misma en ausencia de O<sub>2</sub>.

En esta publicación se reporta el rendimiento cuántico de consumo de biopterina solamente a pH 10 (0,11). En estas condiciones la molécula está presente mayoritariamente en su forma aniónica. Sin embargo, se menciona que la reacción tiene una fuerte dependencia con el pH, fotolizándose la forma neutra más lentamente. La forma catiónica, por su parte, es fotoestable.

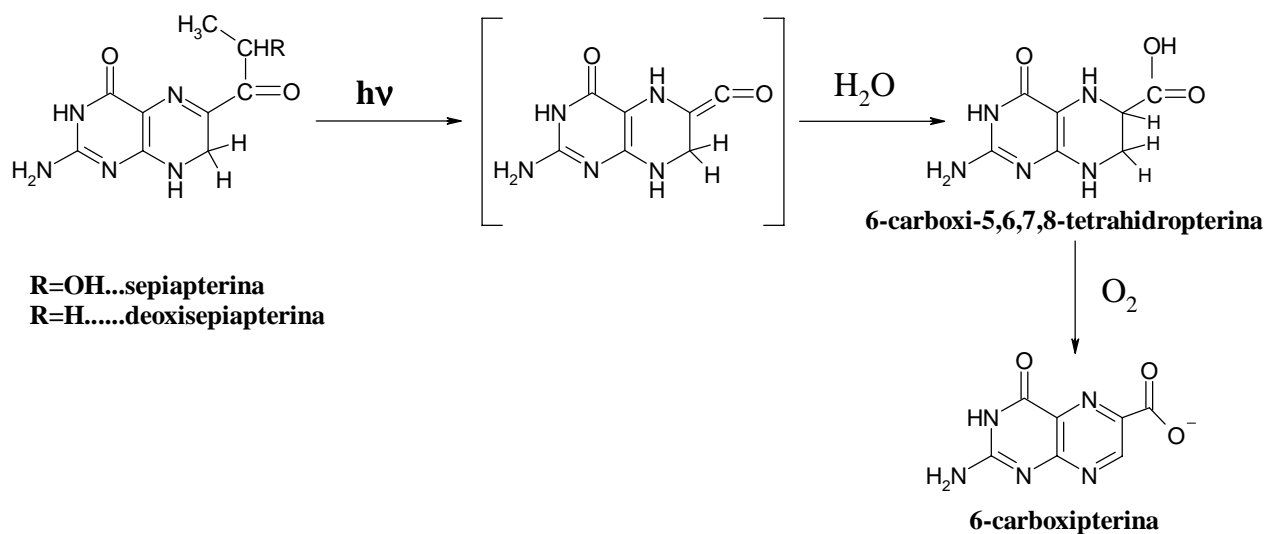
La neopterina, por su parte, es degradada fotoquímicamente en una manera similar, rindiendo 6-formil-5,8-dihidropterina y, posiblemente, glicaldehído. Sin embargo, en este caso, no se reportan rendimientos cuánticos ni el efecto del pH sobre las reacciones involucradas.

En una publicación posterior, Pfleiderer, junto a otros autores describieron la degradación fotoquímica de otras dos polihidroxiálquilpterinas: 7-isobiopterina y 2-N,N-dimetilbiopterina (Figura 4.3) (Baur et al., 1979). En ambos casos observaron procesos similares al observado en la degradación fotoquímica de biopterina. Es decir, en las fotólisis se producían fotoclivajes que obedecían un mecanismo de Norrish tipo II. Asimismo encontraron (6 ó 7)-formil-5,8-dihidropterina como producto de la irradiación anaeróbica y (6 ó 7)-formilpterina como producto luego del suministro de oxígeno.



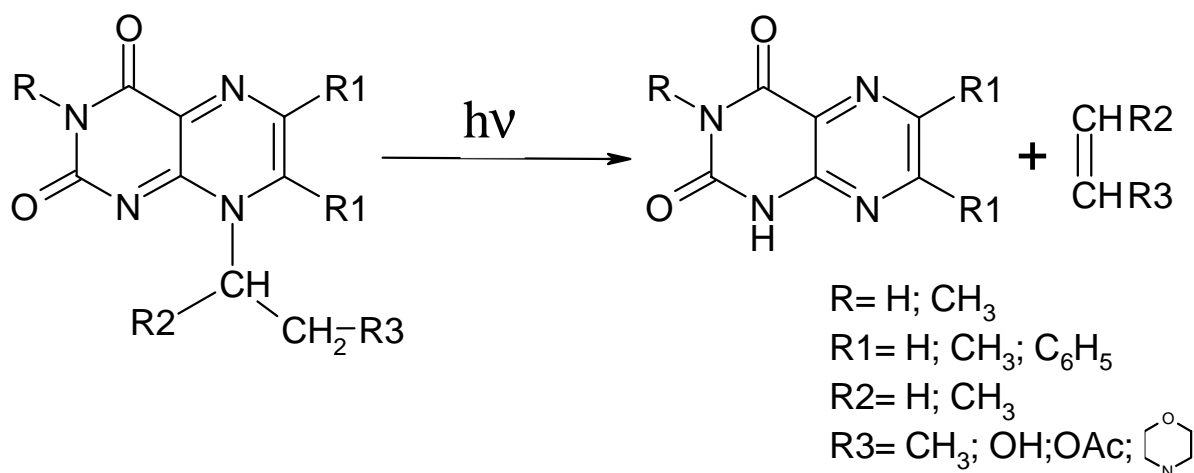
**Figura 4.3.** Estructura química de 2 polihidroxiálquilpterinas estudiadas por Pfleiderer.

Pfleiderer y colaboradores estudiaron también la fotólisis de ciertas 7,8 dihidropterinas que, a diferencia de la mayor parte de las pterinas hidrogenadas, son estables en soluciones aireadas. En la figura 4.4 se muestra el mecanismo propuesto para la fotólisis de sepiapterina y deoxisepiapterina.



**Figura 4.4. Mecanismo propuesto para la fotólisis de sepiapterina y deoxisepiapterina.**

En esta misma publicación se reporta el fotoclivaje de ciertas lumazinas sustituidas en la posición 8, siguiendo también un mecanismo de Norrish tipo II. Sin embargo, en este caso no se detectaron intermediarios dihidrogenados. Un resumen de este conjunto de reacciones se muestra en la figura 4.5.



**Figura 4.5. Fotoclivaje de lumazinas sustituidas en la posición 8.**

Finalmente, Pfeleiderer y sus colaboradores han reportado los resultados de estudios fotoquímicos realizados sobre lumazinas azufradas (mercaptolumazinas) (Pfeleiderer et al., 1984). Estos experimentos, llevados a cabo en presencia de  $\text{O}_2$ , fueron realizados con soluciones de 6-tioxo-1,3,5-trimetil-5,6-dihidrolumazina, 6-mercapto-1,3-dimetilumazina, 7-mercapto-1,3-dimetilumazina y 4-tioxo-6,7-difenillumazina.

### 4.3. Propiedades fotofísicas de las pterinas

Muy poca información sobre la fotofísica del ácido fólico y las pterinas puede encontrarse en literatura y la mayor parte de los estudios están estrechamente relacionados con aspectos analíticos antes que fisicoquímicos. El espectro de emisión fluorescente del ácido fólico ha sido reportado, sin embargo, la intensidad del mismo en soluciones acuosas y a temperatura ambiente es muy débil. El espectro de emisión fosforescente no puede ser medido a temperatura ambiente, pero fue reportado a 77 K (Aaron y Winefordner, 1972).

Las pterinas, por el contrario, presentan espectros de emisión fluorescente más intensos. Uno de los primeros y, tal vez, el más importante de los trabajos sistemáticos realizados sobre el tema data de la década del 80' (Chahidi et al., 1981). En esta publicación, que describe un estudio llevado a cabo solamente con pterina, se muestran los espectros de fluorescencia de soluciones acuosas a temperatura ambiente y de soluciones en agua y etilenglicol a 77 K. Se estudia la variación de los espectros de fluorescencia con el pH y se reporta el rendimiento cuántico de fluorescencia a pH 10.

Asimismo, en dicho trabajo se muestra el comportamiento de los espectros de fosforescencia a 77 K con el pH. La emisión fosforescente a temperatura ambiente está por debajo de los límites de detección de los métodos empleados. También se muestran los resultados de estudios de fotólisis de flash realizados con un láser de Neodimio-YAG, reportando los tiempos de vida para los decaimientos de los estados tripletes. En este trabajo, no se midieron los rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ ), no obstante, se detectó quenching de los estados tripletes por  $\text{O}_2$ , indicando la posible generación de la mencionada especie excitada.

Sin embargo, en otro trabajo de la misma época se demostró, por primera vez, que las pterinas eran capaces de generar  $^1\text{O}_2$  (Momzikoff y Santus, 1981). Se estudiaron reacciones de fotosensibilización en las cuales los sustratos eran diversos aminoácido y bases púricas, y los fotosensibilizadores eran pterina e isoxantopterina. Sin embargo, en ese trabajo no se reportaron rendimientos cuánticos de producción de  $^1\text{O}_2$ .

Más recientemente, la fotofísica de otros dos derivados, la 6,7-dimetilpterina y 6-tetrahidroxibutilpterina (figura 4.6), fue estudiada (Neverov et al. 1996). En esta última publicación se muestran los espectros de fluorescencia a temperatura ambiente y a 77 K y los espectros de fosforescencia a 77 K, junto con los correspondientes rendimientos cuánticos. En



este estudio se detectó la generación de  $^1\text{O}_2$  por parte de ambos compuestos mediante un método más directo que el empleado por Momzikoff y Santus. En este caso se midió la fosforescencia a 1270 nm del  $^1\text{O}_2$  presente en soluciones de los compuestos estudiados en agua pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) y se reportaron los correspondientes rendimientos cuánticos.

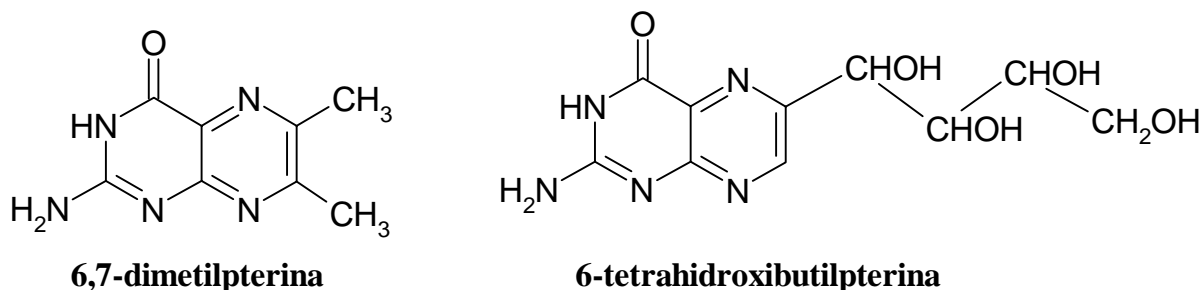


Figura 4.6. Estructura química de los compuestos estudiados por Neverov et al.

#### 4.4. Oxígeno singlete.

El oxígeno singlete es una especie electrónicamente excitada del oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) y participa en innumerables reacciones de oxidación como intermediario activado. Se encuentra involucrado en ciertas reacciones fotoquímicas estudiadas en el presente trabajo de tesis. Debido a esto, en esta sección se hará un breve resumen sobre algunas de sus propiedades más importantes. Existen en literatura numerosas revisiones sobre los diversos aspectos de la química del oxígeno singlete que pueden ser consultados (Foote y Clennan, 1995; Gorman y Rodgers, 1989; entre otros).

El estado basal del  $\text{O}_2$  es un triplete y, los dos estados electrónicamente excitados más próximos son singletes, cuyas notaciones espectroscópicas son  $^1\Sigma_g^+$  y  $^1\Delta_g$ . En la figura 4.7 puede apreciarse el diagrama de energía para el  $\text{O}_2$ . De los dos mencionados estados excitados sólo el de menor energía ( $^1\Delta_g$ ) parece jugar un papel significativo en reacciones en solución y es éste estado al cual se denomina comúnmente oxígeno singlete o simplemente  $^1\text{O}_2$ . Se encuentra a 22,5 Kcal/mol sobre el estado basal; esta energía corresponde al infrarrojo (1270 nm), longitud de onda a la cual esta especie emite luz (fosforescencia). El estado de mayor energía ( $^1\Sigma_g^+$ ), por su parte, se desactiva tan rápidamente al  $^1\Delta_g$  que no tiene chances de participar en reacciones.

El  $^1\text{O}_2$  se desactiva emitiendo luz y transfiriendo su energía al solvente. El tiempo de

vida es fuertemente dependiente de las características vibracionales del mismo. Los solventes con frecuencias vibracionales altas provocan una más eficiente relajación. El agua posee una intensa vibración O-H próxima a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , por esta razón, el  $^1\text{O}_2$  presenta un tiempo de vida mucho menor en medio acuoso que en otros solventes. El reemplazo del agua común por  $\text{D}_2\text{O}$  disminuye la velocidad de desactivación del estado singlete debido a que las frecuencias vibracionales disminuyen. Se volverá sobre este último punto en la parte experimental cuando se describa el método empleado para la detección del  $^1\text{O}_2$  (sección 8.3).

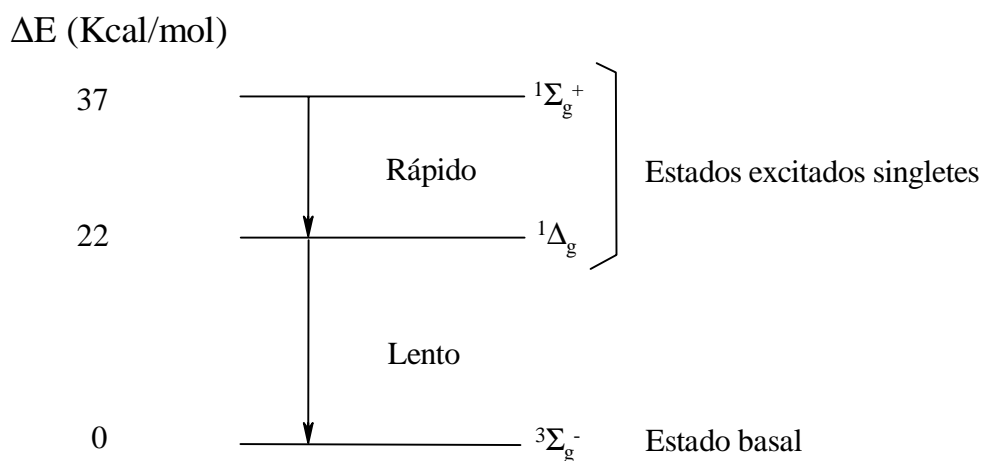
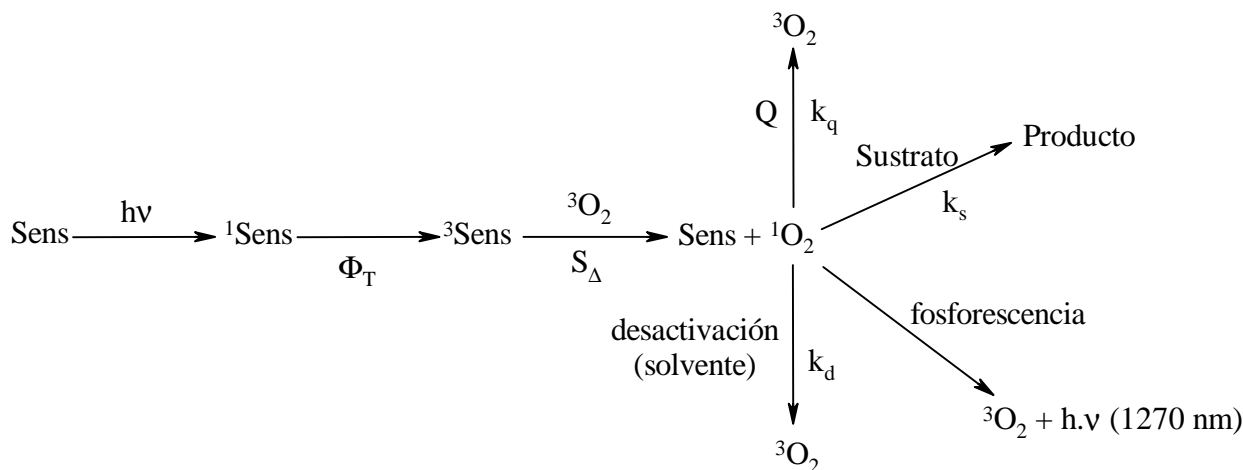


Figura 4.7. Diagrama de energía para el  $\text{O}_2$ .

Existen dos tipos principales de fuentes para generar  $^1\text{O}_2$ : fotoquímica y química. Esta última implica una reacción química en la cual uno de los productos es el  $\text{O}_2$  electrónicamente excitado, siendo uno de los ejemplos mejor conocidos la reacción del  $\text{NaClO}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La generación fotoquímica consiste en la transferencia de energía desde una molécula electrónicamente excitada debido a la absorción de un cuanto de luz, denominada comúnmente sensibilizador, al  $\text{O}_2$ . Como consecuencia de esta transferencia se regenera el sensibilizador en su estado basal y el  $\text{O}_2$  queda en su estado excitado singlete.

En general, cuando el sensibilizador es una molécula orgánica, la absorción de luz genera un estado excitado singlete, el cual, mediante el proceso conocido como entrecruzamiento de sistemas, genera cierta proporción de moléculas en estado triplete. Es este estado triplete del sensibilizador el que tiene la capacidad de transferir su energía hacia el  $\text{O}_2$  presente en el medio. El  $^1\text{O}_2$ , así formado, puede desactivarse físicamente por transferencia de energía al solvente, por choque térmico con alguna otra especie química presente en el medio (quenching) o emitiendo luz. Por el contrario, puede reaccionar con un sustrato. Cabe

aclarar que el rendimiento cuántico de fosforescencia es casi siempre despreciable respecto al rendimiento cuántico de desactivación por el solvente. Estos procesos se encuentran esquematizados en la figura 4.8.



**Figura 4.8.** Generación fotoquímica del  ${}^1\text{O}_2$  y posibles destinos del mismo.  ${}^3\text{O}_2$  es el oxígeno molecular en su estado basal. Sens,  ${}^1\text{Sens}$  y  ${}^3\text{Sens}$  representan al sensibilizador en su estado basal, en un estado singlete excitado y en un estado triplete excitado, respectivamente. Q representa a un desactivador (quencher).

Este conjunto de procesos es de particular importancia en los sistemas biológicos por varias razones. En primer lugar, en los mismos existen diversas sustancias capaces de generar  ${}^1\text{O}_2$  fotoquímicamente, entre las que se encuentran las porfirinas y las flavinas. Además estas moléculas pueden ser excitadas mediante luz visible y luz UV del tipo UV-A o UV-B; es decir, que pueden excitarse por exposición a la luz solar. Por último, se ha demostrado que esta especie reactiva del oxígeno, generado mediante este mecanismo, causa daño en distintos tipos de tejidos y muerte celular debido a que afecta diversas estructuras subcelulares (Henderson y Dougherty, 1992; Straight y Spikes, 1985). Las pterinas, por su parte, pueden estar involucradas en este tipo de procesos fotobiológicos debido a que existen algunas publicaciones, mencionadas en la sección anterior, en las cuales se reporta la generación fotoquímica de  ${}^1\text{O}_2$  por ciertos miembros de esta familia de compuestos.

El  ${}^1\text{O}_2$  es una especie electrofílica sumamente reactiva y tiene la capacidad de atacar rápidamente a los compuestos orgánicos. Existe una gran variedad de reacciones entre las cuales pueden destacarse las siguientes: cicloadiciones [4 + 2] con 1,3-dienos para formar endoperóxidos, cicloadiciones [2 + 2] con compuestos que presentan dobles enlaces aislados

para formar los correspondientes dioxiolanos y otro tipo de ataque a dobles enlaces aislados en los cuales se generan hidroperóxidos. En todas estas reacciones los productos primarios formados pueden sufrir reordenamientos para dar una amplia gama de productos oxidados estables. Dichos reordenamientos son particularmente frecuentes en reacciones en las cuales el sustrato atacado es una biomolécula.

A continuación se realizarán algunas consideraciones cinéticas; sin embargo, primero, es necesario definir ciertos parámetros que figuran en el esquema de la figura 4.8. El rendimiento cuántico de formación del estado triplete ( $\Phi_t$ ) es la fracción de moléculas excitadas que sufren entrecruzamiento de sistemas, mientras que el rendimiento cuántico de producción de  $^1O_2$  ( $\Phi_\Delta$ ) puede definirse como la fracción de moléculas de  $^1O_2$  producidas por cada cuanto de luz absorbido por el sensibilizador.  $S_\Delta$ , es la fracción de moléculas de sensibilizador en estado triplete que transfiere su energía al  $O_2$ ,  $k_d$  es la constante cinética de desactivación del  $^1O_2$  por el solvente y  $k_s$  es la constante cinética bimolecular de la reacción del  $^1O_2$  con un sustrato. De estas definiciones surge la siguiente expresión.

$$\Phi_\Delta = \Phi_t \cdot S_\Delta \quad (1)$$

La fracción de moléculas de  $^1O_2$  que reaccionan con un sustrato S para dar un producto P viene dada por la siguiente expresión.

$$f_P = \frac{k_s \cdot [S]}{k_s \cdot [S] + k_q \cdot [Q] + k_d} \quad (2)$$

donde [S] es la concentración del sustrato y  $k_q$  es la constante de desactivación (quenching) por choque con un compuesto Q (quencher) con el cual no reacciona químicamente. El término  $k_q \cdot [Q]$  no debe ser incluido cuando en el medio no hay sustancias que puedan actuar como desactivadores.

Por otro lado, el rendimiento cuántico de formación de producto ( $\Phi_P$ ) es la fracción de moléculas de producto que se forman por cuanto de luz absorbido. De esta definición y de las relaciones anteriores se deducen las siguientes expresiones (no se tuvo en cuenta la presencia de desactivadores).

$$\Phi_P = \Phi_\Delta \cdot f_P \quad (3)$$

$$\Phi_P = \Phi_\Delta \cdot \frac{k_s \cdot [S]}{k_s \cdot [S] + k_d} \quad (4)$$

Esta última ecuación permite el cálculo de  $k_s$  a partir de los valores de  $\Phi_P$  y  $\Phi_\Delta$

obtenidos en experimentos realizados bajo condiciones estacionarias. Los valores de  $k_d$ , por su parte, pueden encontrarse en literatura para una amplia gama de solventes (Gorman y Rodgers, 1989). Alternativamente, esta expresión permite la determinación de  $\Phi_\Delta$  y  $k_s$  si se obtienen los valores de  $\Phi_P$  para distintas concentraciones de sustrato. Generalmente, para este fin, se realiza la gráfica de  $(1/\Phi_P)$  en función de  $1/[S]$  (forma lineal de la ecuación (4)), de la ordenada al origen puede obtenerse  $\Phi_\Delta$  y de la pendiente  $k_d$ .

$$1/\Phi_P = 1/\Phi_\Delta + (k_d/k_s) \cdot (1/[S]) \quad (5)$$

El sensibilizador puede reaccionar con el  $^1O_2$  para dar un producto. En estos casos el sensibilizador es también el sustrato. Por consiguiente, si la única vía de descomposición fotoquímica de un compuesto es su reacción con el  $^1O_2$  que él mismo produce, el rendimiento cuántico de la fotólisis viene dado por la expresión (4) y es, a diferencia de los rendimientos cuánticos de otros tipos de fotólisis fuertemente dependiente de la concentración.