

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de Tesis se ha estudiado la fotoquímica en solución acuosa de un grupo de derivados pterínicos y la información obtenida permite realizar algunas generalizaciones y caracterizar su comportamiento fotoquímico general. Al final de esta sección se presenta un esquema que incluye todas las reacciones analizadas, junto con parte de la información relevante obtenida para cada una de ellas.

- Todos los compuestos estudiados comparten, como estructura común, el doble anillo de pterina. Esta estructura presenta, en solución acuosa y a valores de pH comprendidos entre 3 y 14, dos formas ácido-base. El equilibrio entre estas dos formas involucra un equilibrio entre un grupo amida y un grupo fenolato, con un pKa de aproximadamente 8. Las dos formas ácido-base de cada compuesto muestran comportamientos fotoquímicos diferentes.

- Excepto la pterina, los demás derivados analizados presentan sustituyentes en la posición 6 del doble anillo. Casi todas las reacciones estudiadas son transformaciones químicas localizadas en estos sustituyentes, manteniéndose intacta la estructura del doble anillo.

- Un grupo de reacciones que modifican la estructura de los mencionados sustituyentes consiste en fotooxidaciones en las cuales el O₂ disuelto en el medio oxida el átomo de carbono unido al átomo C-6 del doble anillo. Este es el caso, por ejemplo, de las reacciones de fotólisis del ácido fólico para transformarse en 6-formilpterina y ácido *p*-aminobenzoilglutámico y la fotooxidación de ésta última para formar 6-carboxipterina. Ambas reacciones se producen tanto en medio ácido como en medio alcalino. No obstante, las dos reacciones transcurren a través de mecanismos muy distintos.

- En la primera participa el ¹O₂ como intermediario reactivo generado tanto por el ácido fólico como por la 6-formilpterina. Además, como este último compuesto presenta una mayor eficiencia en la producción del intermediario que el propio reactivo, en la fotólisis de ácido fólico se observa una aceleración de la reacción a medida que avanza el tiempo de irradiación.

- La forma alcalina del ácido fólico se descompone fotoquímicamente no sólo transformándose en 6-formilpterina, sino también a través de otra vía. Esta segunda reacción también es una fotooxidación en la cual participa el ¹O₂ como intermediario reactivo. Sin embargo, no se produce la ruptura de la molécula, siendo el producto (denominado arbitrariamente sustancia **A**) un compuesto de mayor peso molecular que el reactivo.

- La sustancia **A** es fotoestable, pero se transforma térmicamente a otra sustancia (denominada arbitrariamente **B**). La cinética de esta reacción es fuertemente dependiente del

pH. En efecto, mientras la sustancia A es estable en medio neutro o ácido, se descompone en medio alcalino, mostrando su velocidad una dependencia lineal con la concentración de iones hidroxilos.

- El ácido fólico, por su estructura, podría sufrir reacciones de degradación fotoquímica siguiendo un mecanismo Norrish tipo II. Este tipo de reacciones, estudiadas para otros compuestos relacionados, tales como la biopterina y la neopterina, ocurren en ausencia de O₂. Sin embargo, en este trabajo de tesis se ha demostrado que el ácido fólico es fotoestable, en condiciones anaeróbicas, tanto en medio ácido como en medio alcalino.

- La transformación de 6-formilpterina a 6-carboxipterina no ocurre a través de un mecanismo similar. Por el contrario, esta reacción ocurre en dos etapas. En la primera no participa el O₂ ni ningún derivado activado del mismo, siendo, en realidad, una reacción de isomerización. En la segunda etapa el isómero de la 6-formilpterina reacciona con el O₂ para dar 6-carboxipterina. Si bien este mecanismo de reacción es el mismo, en medio ácido el rendimiento cuántico de la reacción es mayor que en medio alcalino.

- La 6-carboxipterina es un caso particular en el cual el reactivo posee un sustituyente en la posición 6, que no puede ser oxidado por tratarse de un grupo carboxílico. La forma ácida de este compuesto sufre una reacción fotoquímica de decarboxilación para producir pterina, mientras que la forma alcalina no presenta este comportamiento. Esta reacción es independiente del O₂.

- Por otro lado, ambas formas ácido-base de la 6-carboxipterina sufren reacciones de fotólisis en las cuales la estructura del doble anillo de pterina se modifica drásticamente con la participación del O₂. Los rendimientos cuánticos de estos procesos son mucho menores que los de aquellos en los que el ataque del O₂ se produce sobre los sustituyentes.

- La pterina, por su parte, se degrada en presencia de O₂, tanto en medio ácido como en medio alcalino. Estas reacciones, al igual que las observadas para 6-carboxipterina, implican la modificación de la estructura del doble anillo de pterina.

- La pterina es fotoestable a la luz UV-A en ausencia de O₂. En tales condiciones anaeróbicas, la 6-carboxipterina presenta un comportamiento similar en medio alcalino, mientras que en medio ácido, sufre la reacción de decarboxilación, pero no la reacción en la cual se modifica el doble anillo de pterina. Puede concluirse que esta estructura se degrada fotoquímicamente sólo si el O₂ está presente en el medio.