

ÍNDICE

PARTE I: INTRODUCCIÓN	1
1. Presentación y objetivos	3
1.1. ¿Por qué estudiar la fotoquímica del ácido fólico y pterinas?	3
1.2. Objetivos.	5
1.3. Estructura y diseño del trabajo de tesis.	6
2. Características químicas del ácido fólico y las pterinas	9
2.1. Estructura química y nomenclatura de las pterinas y el ácido fólico	9
2.2. Relación entre estructura y propiedades de las pteridinas	11
2.3. Amino-derivados.	19
2.4. Hidroxi-derivados.	21
3. Bioquímica del ácido fólico y las pterinas	25
3.1. Introducción	25
3.2. Metabolismo y función del ácido fólico	27
3.3. Fotoliasa	30
3.4. Pterinas presentes en insectos como pigmentos	33
3.5. Tetrahidrobiopterina y molibdoenzimas.	34
3.6. Pterinas como fotoreceptores	36
4. Estudios previos sobre la fotoquímica del ácido fólico y las pterinas	39
4.1. Fotoquímica del ácido fólico.	39
4.2. Fotoquímica de otros derivados pteridínicos.	42
4.3. Propiedades fotofísicas de las pterinas	46
4.4. Oxígeno singlete.	47

PARTE II: MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	53
5. Determinación de constantes de disociación ácida.	55
5.1. Preparación de las soluciones.	55
5.2. Procedimiento de la titulación.	56
5.3. Análisis de los resultados.	57
6. Fotólisis estacionaria.	61
6.1. Esquema general de la metodología.	61
6.2. Preparación de las soluciones a irradiar.	62
6.4. Condiciones de irradiación.	64
6.4. Determinación del rendimiento cuántico de una reacción.	66
7. Análisis de las soluciones irradiadas.	70
7.1 Consideraciones generales.	70
7.2. Espectrofotometría.	71
7.3. Cromatografía en capa delgada (TLC).	81
7.4. Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).	85
7.5. Determinación de O ₂ .	89
7.6. Otros métodos analíticos empleados en las fotólisis estacionarias	90
8. Estudios complementarios.	94
8.1. Método de fotólisis de flash.	94
8.2. Estudios cinéticos	98
8.3. Determinación de producción de ¹ O ₂ .	100
8.4. Cromatografía líquida de alto rendimiento con espectrometría de masas como sistema de detección (HPLC-masas).	103
PARTE III: FOTÓLISIS DE SOLUCIONES ÁCIDAS	105
9. Equilibrios ácido-base	107
9.1. Pterina	108
9.2. 6-Formilpterina	110

9.3. 6-Carboxipterina	111
9.4. Ácido fólico	115
9.5. Ácido <i>p</i> -aminobenzoilglutámico	116
9.6. Conclusiones.	118
10. Fotólisis de ácido fólico	120
10.1 Primera etapa de la fotólisis de ácido fólico en presencia de O ₂ .	121
10.2. Segunda etapa de la fotólisis de ácido fólico en presencia de O ₂ .	129
10.3. Papel del O ₂ en la fotólisis del ácido fólico.	138
10.4. Fotólisis de ácido fólico en ausencia de O ₂ .	146
10.5. Conclusiones.	148
11. Fotólisis de 6-formilpterina	154
11.1. Fotólisis de 6-formilpterina en presencia de O ₂ .	154
11.2. Papel del O ₂ en la fotólisis de la 6-formilpterina.	159
11.3. Fotólisis de 6-formilpterina en ausencia de O ₂ .	163
11.4. Estudio de fotólisis de flash.	168
11.5. Conclusiones	171
12. Fotólisis de 6-carboxipterina	174
12.1. Fotólisis de 6-carboxipterina en presencia de O ₂ .	174
12.2. Fotólisis de 6-carboxipterina en ausencia de O ₂ .	179
12.3. Fotólisis de pterina.	183
12.4. Conclusiones.	185
PARTE IV: FOTÓLISIS DE SOLUCIONES ALCALINAS	187
13. Fotólisis de ácido fólico	189
13.1. Fotólisis de ácido fólico en presencia de O ₂ .	189
13.2. Papel del O ₂ en la fotólisis del ácido fólico.	210
13.3. Fotólisis de ácido fólico en ausencia de O ₂ .	214

13.4. Conclusiones.	217
14. Caracterización de dos productos de fotólisis	219
14.1 Aislamiento y estudio espectrofotométrico.	219
14.2. Estudios adicionales realizados sobre soluciones de las sustancias A y B.	225
14.3. Estudio empleando la técnica HPLC-masas.	228
14.4. Conclusiones.	231
15. Estudio cinéticos de la reacción térmica presente en soluciones irradiadas de ácido fólico.	233
15.1. Experimentos realizados con soluciones irradiadas de acido folico.	234
15.2. Experimentos realizados con soluciones de sustancia C extraidas de las placas de TLC.	239
16. Fotólisis de 6-formilpterina	245
16.1. Fotólisis de 6-formilpterina en presencia de O ₂ .	245
16.2. Papel del O ₂ en la fotólisis de la 6-formilpterina.	250
16.3. Fotólisis de 6-formilpterina en ausencia de O ₂ .	253
16.4. Conclusiones	257
17. Fotólisis de 6-carboxipterina y pterina	259
17.1. Fotólisis de 6-carboxipterina en presencia de O ₂ .	259
17.2. Fotólisis de 6-carboxipterina en ausencia de O ₂ .	265
17.3. Fotólisis de pterina.	266
17.4. Conclusiones.	270
CONCLUSIONES GENERALES	271
BIBLIOGRAFÍA	277