

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

REACTIVIDAD DE AMINOÁCIDOS LIBRES Y EN ENTORNO PROTEICO EN PROCESOS FOTOSENSIBILIZADOS INICIADOS POR TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

García Beltrán, Karla Paola

Thomas, Andrés H. (Dir.), Dántola, María Laura (Dir.)

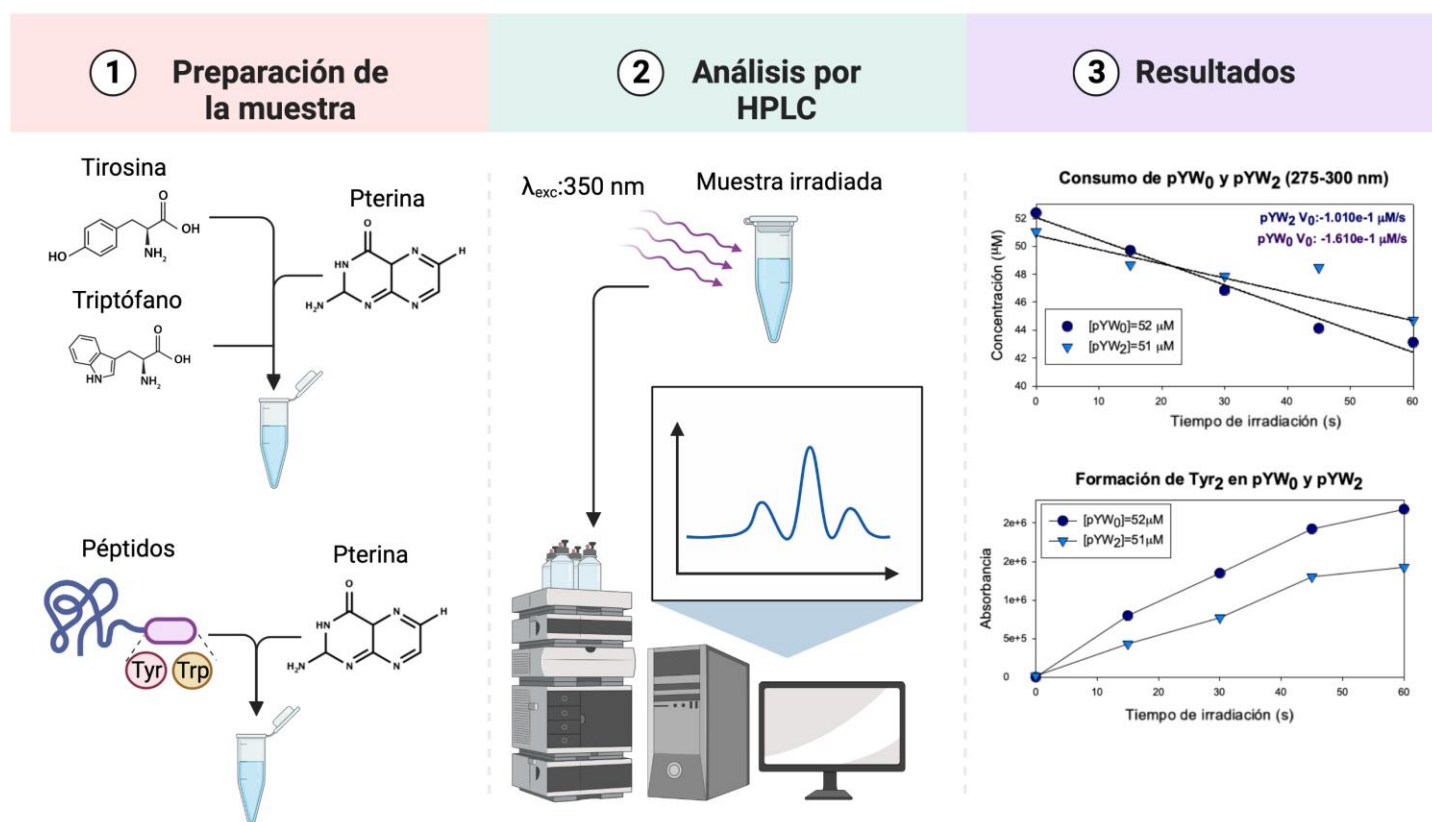
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)
beltrankarlap@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: pterina, tirosina, triptófano, dímero, fotooxidación

REACTIVITY OF FREE AMINO ACIDS AND IN PROTEIN ENVIRONMENT IN PHOTSENSITIZED PROCESSES INITIATED BY ELECTRON TRANSFER

KEYWORDS: pterin, tyrosine, tryptophan, dimer, photooxidation.

Resumen gráfico



Resumen

Las proteínas son los principales blancos celulares para la fotooxidación debido a su gran abundancia y sus rápidas velocidades de reacción con otras especies en estado excitado. La radiación UVA y visible es capaz de dañar a las proteínas a través de procesos fotosensibilizados, en los cuales, un compuesto al que denominamos fotosensibilizador (Sens), es capaz de absorber radiación y generar especies reactivas que dañan a las biomoléculas. Las oxidaciones fotosensibilizadas pueden ocurrir a partir de la transferencia de electrones entre el Sens y el sustrato (mecanismo tipo I) o mediante la oxidación del sustrato por oxígeno singlete (1O₂) generado fotoquímicamente por el Sens (mecanismo tipo II). Hoy en día se sabe que varios grupos de compuestos heterocíclicos naturales se comportan como Sens, entre los que se encuentran las pterinas, tetra-azo-naftalenos que están presentes en los sistemas biológicos cumpliendo diversas funciones¹.

Cuando en una proteína que posee residuos de Trp y Tyr se forman radicales, puede ocurrir una migración de electrones desde el residuo de Tyr hacia el residuo de Trp oxidado, recuperando así Trp y generando un nuevo radical centrado en Tyr (Tyr•+). Esta migración depende de la proximidad en la que se encuentren ambos aminoácidos². Los Tyr•+ pueden reaccionar formando, entre otros productos, dímeros de Tyr (Tyr₂), los cuales son marcadores de envejecimiento, estrés y

patogénesis¹. Desde el punto de vista fotobiológico, el estudio de la formación de los mismos es de gran interés, pues al formarse se genera un nuevo cromóforo en la proteína capaz de absorber radiación en un rango del espectro electromagnético en el cual las proteínas naturalmente no absorben.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, como parte de los objetivos planteados en mi tesis doctoral se propone estudiar el efecto de la presencia de Trp en la eficiencia de formación de Tyr₂ fotoinducida por pterinas. Para ello, soluciones acuosas ácidas aireadas con Tyr y Trp o un péptido, fueron expuestas a radiación UVA (λ_{exc} :350 nm) en presencia de pterina (Ptr). Los primeros resultados obtenidos sugieren que a altas concentraciones de Trp ([Trp] > 500 μ M), Tyr no solo se consume por su reacción con el estado excitado triplete del sensibilizador (3Ptr*), sino que su principal vía de degradación es la transferencia de un electrón al Tyr•+. Así también, encontramos que la eficiencia de formación de Tyr₂ es menor en péptidos donde los residuos de Tyr y Trp se encuentran a dos aminoácidos de distancia que cuando se encuentran contiguos.

REFERENCIAS

- 1) Dántola, L., Pteridines, 2017, 28, 105-114.
- 2) Prutz, W. A.; Land, E. J.; Sloper, R. W. J. Chem. Soc., 1981, 77, 281-292.