

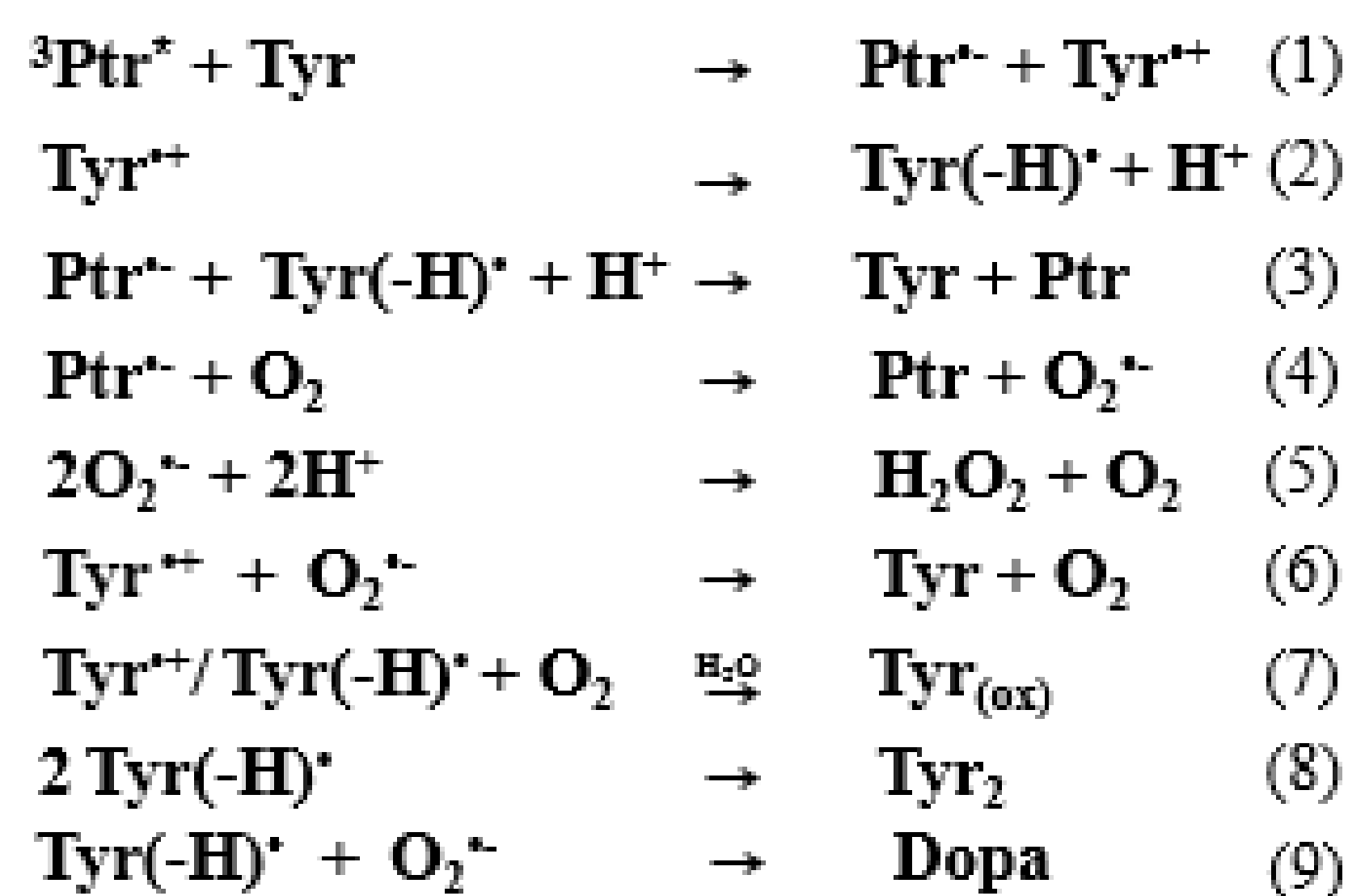
Agudelo Restrepo Mariana, Reid Lara O., Neyra Recky Jael R., Dántola M. Laura y Thomas Andrés H.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

(e-mail: mariana.agudelor@udea.edu.co)

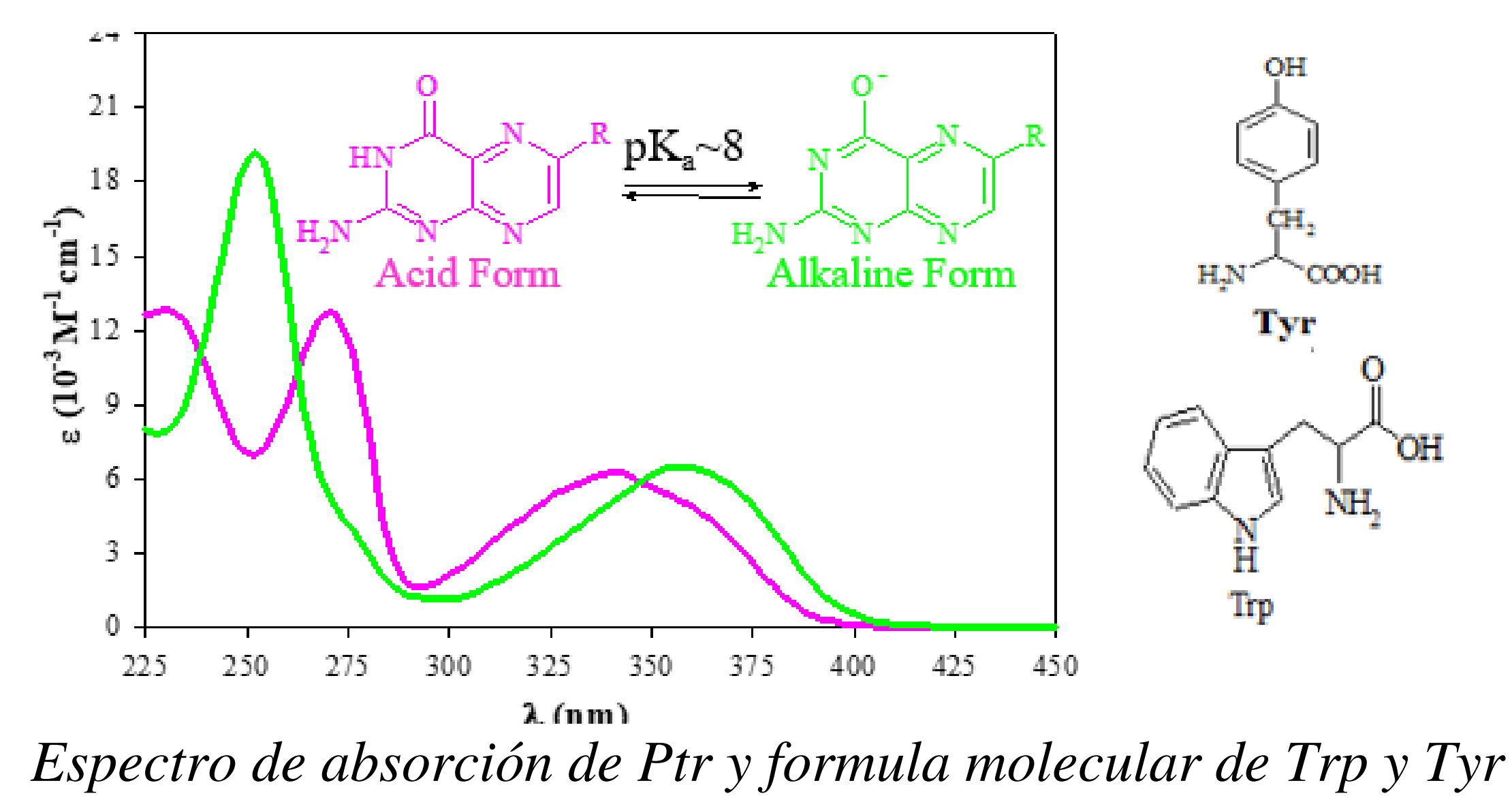
## Introducción

Las modificaciones químicas o estructurales que sufren las proteínas son utilizadas como marcadores de diferentes procesos relacionados con el envejecimiento, el estrés y patogénesis. [1] Las alteraciones que sufren estas biomoléculas tienen lugar principalmente en los residuos de cisteína, metionina, triptófano (Trp), tirosina (Tyr) e histidina.



Esquema 1: mecanismo de degradación de soluciones acuosas ácidas aireadas de Tyr fotoinducida por Ptr.

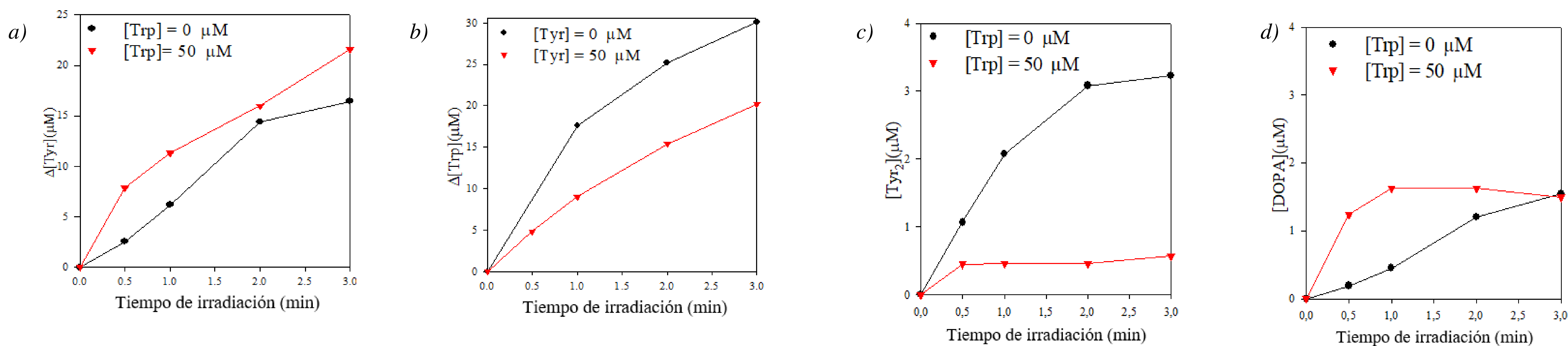
Se ha reportado que el cross-linking en las proteínas puede ser mediado por dímeros de Tyr ( $\text{Tyr}_2$ ), los cuales pueden ser generados por diferentes mecanismos, entre ellos, los procesos fotosensibilizados. La fotosensibilización es un fenómeno en el cual se produce una alteración química en una sustancia (sustrato o molécula blanco), como resultado de la absorción inicial de radiación electromagnética por otra especie química (fotosensibilizador). Las pterinas, son compuestos orgánicos heterocíclicos que cumplen diferentes funciones biológicas. Se ha encontrado que estas moléculas, bajo radiación UV-A, son capaces de oxidar los residuos de Trp de las proteínas e inducir el cross-linking de las mismas mediadas por la formación de  $\text{Tyr}_2$  (Esquema 1). [2,3].



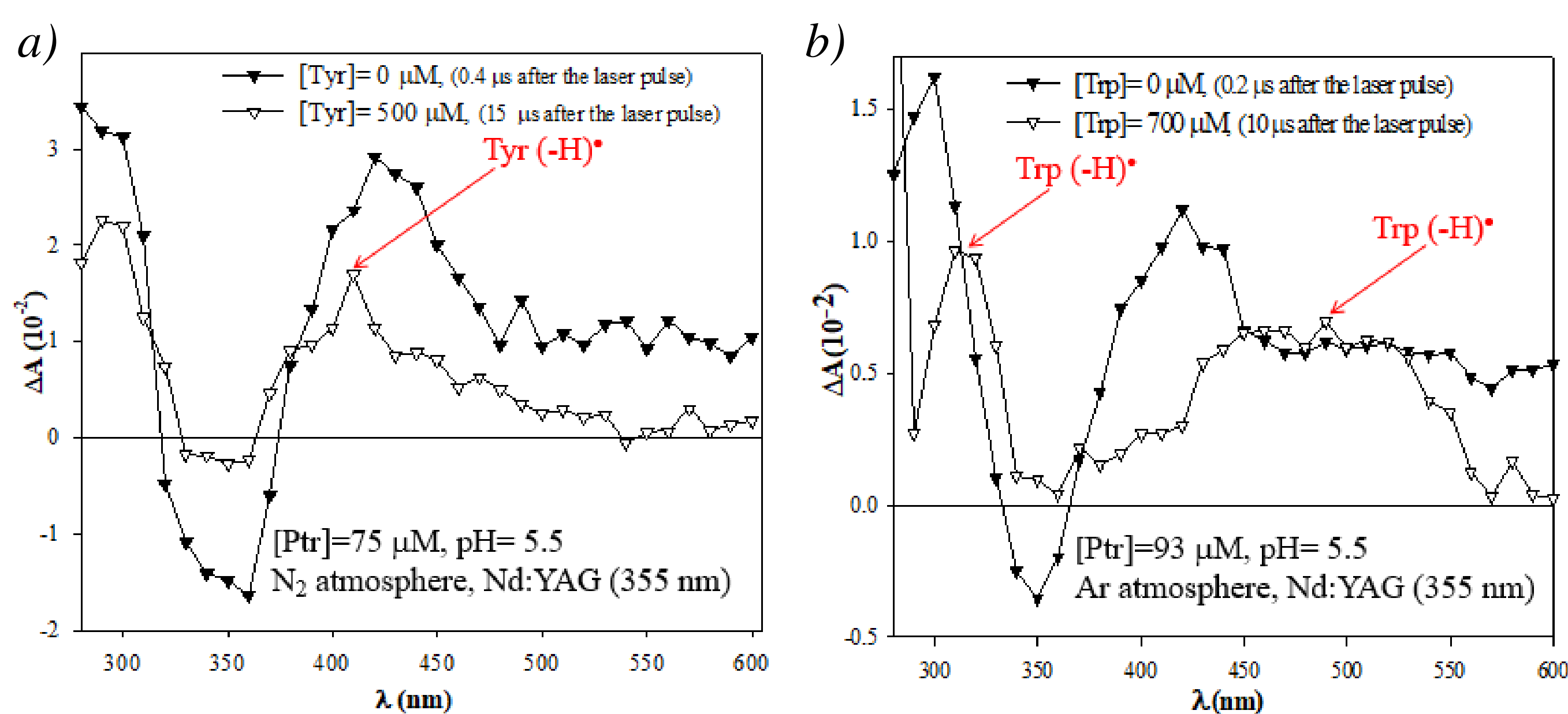
Si bien el daño fotosensibilizado a estos residuos de aminoácidos ha sido ampliamente estudiado, poco se conoce si la presencia de Trp afecta la fotooxidación de Tyr. Teniendo en cuenta esto último, el principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar el efecto de la presencia de Trp en la formación de  $\text{Tyr}_2$ .

## Resultados

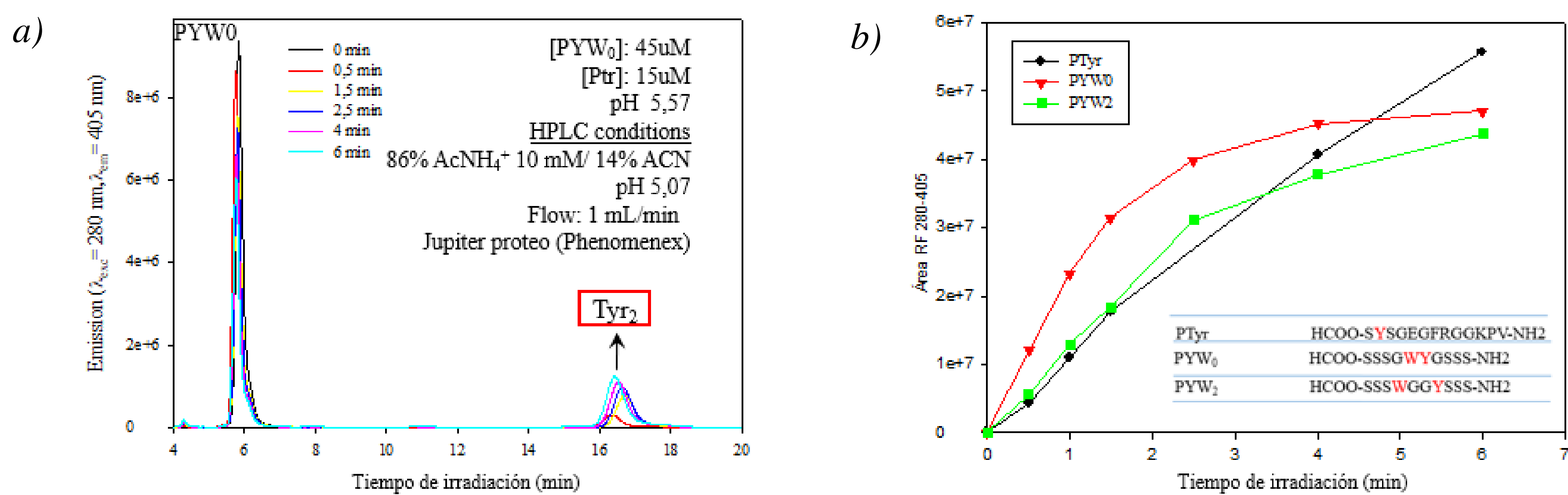
### Fotosensibilización de Tyr por Ptr en ausencia y presencia de Trp



### Formación fotoinducida de $\text{Tyr}^{\bullet\bullet}$ $\text{Trp}^{\bullet\bullet}$



### Formación de $\text{Tyr}_2$ fotoinducida por Ptr en péptidos que contienen Tyr y Trp. [4]



## Conclusiones

- La presencia de Trp aumenta el consumo de Tyr en procesos fotoinducidos tipo I.
- El efecto sobre la distribución del producto ( $\text{Tyr}_2$ ) depende de la distancia a la que se encuentra el residuo de Trp.
- En presencia de Trp la producción de  $\text{Tyr}_2$  se encuentra prácticamente inhibida cuando las cantidades de Trp y Tyr son similares.
- La producción de  $\text{Tyr}_2$  se ve aumentada por la presencia de Trp dentro de la misma cadena peptídica.

### Experimental

### Agradecimientos

### Referencias

Irradiación en estado estacionario:

- Lámpara Rayonet RPR (350±10) nm Solvente: H<sub>2</sub>O (pH=5,5) T = 25°C

Análisis de las soluciones irradiadas:

- Espectrofotometría UV-vis: Shimadzu UV-1800
- HPLC: Prominence Shimadzu LC-20, synergi RP (Phenomenex) Solvente: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=6,0) T = 25°C
- Fotólisis de destello láser: Continuum Nd:YAG Surelite II-10 laser LP980 Edinburgh)

M.A.R agradece al INIFTA por la práctica profesional. A.H.T., M.L.D. son investigadores miembros del CONICET. L.O.R. es becario doctoral, INIFTA, Universidad Nacional de la Plata. J.R.N.R. es estudiante de doctorado, INIFTA, Universidad Nacional de la Plata. L.O.R y J.R.N.R agradecen al CONICET por su beca doctoral Subsidios: CONICET-PIP 112-200901-0304, ANPCyT-PICT 2012-0508 y 2015-1988, UNLP-Subsidio X840 ANPC y T PICT 2015-1988, pict 2017-0925, PUE-2017-22920170100100CO.

- [1] K. Davies, J. Biol. Chem., 1987, 262, 9895.
- [2] L. O. Reid, et. al., Biochemistry, 2016, 55(34), 4777.
- [3] M.L. Dántola, et. al., Pteridines, 2017, 28(Issue 3-4), 105.
- [4] L.O. Reid, et. al., Dyes and Pigments 2017, 147.10.1016.