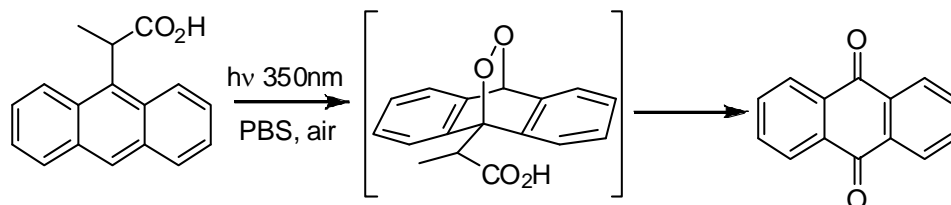


Las proteínas como microrreactores fotoquímicos

Miguel A. Miranda

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universitat Politècnica de València, Avenida. de Los Naranjos s/n, 46022-Valencia, España.

Las proteínas transportadoras, tales como las albúminas séricas (SAs) o las glicoproteínas α -1-ácidas (AAGs) conducen agentes endógenos o exógenos a través del torrente sanguíneo y desempeñan un papel crucial en procesos relevantes de los organismos vivos. Por ello, la unión de ligandos a proteínas transportadoras es un tema importante, que se ha estudiado mediante diferentes metodologías. En este contexto, los estados excitados triplete de diferentes ligandos, generados por fotólisis de destello láser, se han usado como sondas para obtener información sobre los microambientes existentes dentro de los sitios de unión a proteínas.^{1,2} El análisis de las cinéticas de desaparición proporciona datos valiosos sobre la distribución del ligando en los diferentes sitios de unión y su presencia libre en disolución. Por ejemplo, es interesante el hecho de que la velocidad de fotooxidación de antracenos en medio acuoso disminuye notablemente cuando estos sustratos están unidos a proteínas.^{3,4} Además, en el caso de compuestos quirales la fotorreactividad depende claramente de la estereoquímica.^{5,6} El mecanismo de reacción implica transferencia de energía a oxígeno molecular, seguida de cicloadición [4+2] del oxígeno singlete al anillo central del antraceno, reordenamiento del endoperóxido resultante con eliminación del sustituyente y formación de la 9,10-antraquinona como producto final. La fotorreactividad está marcadamente compartimentalizada, con constantes de velocidad mayores en disolución que en los microambientes proteicos.



Igualmente, la fototransposición de Fries de ésteres de naftilo y la fotorreacción de Norrish tipo II de 1,3-dicetonas 2-alkil sustituidas se deceleran marcadamente por complejación con proteínas.^{7,8} Por el contrario, la fotorreducción de clorocarbazoles y la fotociclación de N,N-difenilaminas se favorecen considerablemente dentro de los sitios de unión a proteínas.^{2,9}

Referencias:

1. Jimenez MC, Miranda MA, Vaya I, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10134..
2. Lhiaubet-Vallet V, Sarabia Z, Bosca F, Miranda MA, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9538.
3. Nuin E, Andreu I, Torres MJ, Jimenez MC, Miranda MA, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 1158.
4. Perez-Ruiz R, Alonso R, Nuin E, Andreu I, Jimenez MC, Miranda MA, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 4460.
5. Alonso R, Yamaji M, Jimenez MC, Miranda M.A, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11363.
6. Alonso R, Jimenez MC, Miranda M.A, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3860.
7. Marin M, Lhiaubet-Vallet V, Miranda M.A, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5443.
8. Marin M, Lhiaubet-Vallet V, Paris C, Yamaji M, Miranda M.A, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1474.
9. Marin M, Lhiaubet-Vallet V, Miranda M.A, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1788.



Miguel A. Miranda es Catedrático de Química Orgánica en la Universitat Politècnica de València desde 1990 y Director del Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC desde 2010. Estudió Ciencias Químicas en la Universidad de Valencia y obtuvo su doctorado en la Universidad Autónoma de Madrid en el año 1978, trabajando en el Instituto de Química Orgánica General del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Realizó estancias post-doctorales en la Universidades de Saarland y Würzburg (Alemania) y fue Profesor Titular de la Universidad de Valencia antes de aceptar su actual posición.

La investigación de Miguel A. Miranda está principalmente enfocada a la fotoquímica, campo en el que ha publicado más de 400 artículos en revistas internacionales y ha dirigido 34 tesis doctorales. Miguel A. Miranda ha recibido varios premios, entre ellos el Honda-Fujishima Lectureship Award de la Asociación Japonesa de Fotoquímica (2007), el Premio Janssen-Cilag de Química Orgánica de la Real Sociedad Española de Química (2008), y el Theodor Förster Memorial Lectureship Award de la Sociedad Alemana de Química y la Sociedad Bunsen de Química Física (2010).