

CADENAS DE TRANSFERENCIA ELECTRONICA EN METALOENZIMAS REDOX ESTUDIADAS MEDIANTE TECNICAS BIOQUIMICAS Y DE MAGNETISMO MOLECULAR

Carlos D. Brondino

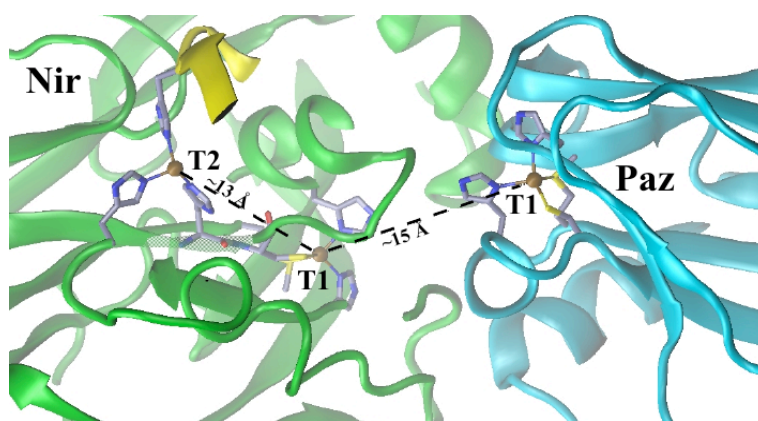
Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

UNL-CONICET, Santa Fe

Lunes 22 de octubre, 13:00 hs, aula de seminarios RFP, INQUIMAE, tercer piso

Resumen:

Las enzimas que contienen metales de transición en su estructura son componentes esenciales en los distintos tipos de ciclos biogeoquímicos que ocurren en la naturaleza. Estas metaloenzimas catalizan reacciones redox que involucran procesos de transferencia electrónica a través de distancias largas y que son mediados por distintos tipos de cofactores unidos por caminos químicos covalentes y/o no covalentes. Un ejemplo representativo de estas proteínas es la nitrito reductasa (Nir) que cataliza la reducción de NO_2^- a NO en el ciclo biogeoquímico del nitrógeno realizado por bacterias. En *Sinorhizobium meliloti* 2011 (*Sm*) esta reacción redox es catalizada por una Nir verde de cobre. *SmNir* es un homotrímero con dos átomos de cobre por monómero, uno de tipo 1 (T1, o cobre azul) y el otro de tipo 2 (T2, o cobre normal). T2, el centro catalítico, y T1, el centro de transferencia electrónica, están separados ~ 13 Å conectados por un camino Cys-His propuesto como camino de transferencia electrónica. El mecanismo de reacción postulado implica que el NO_2^- se une al T2 y es convertido a NO por la cesión de un electrón donado por el dador fisiológico externo a través del T1 (ver figura). El dador fisiológico es una proteína monomérica de cobre llamada pseudoazurina (Paz) de ~ 13 kDa que también contiene un centro T1.



Vista parcial del complejo *SmNir/SmPaz* que incluye los centros redox en ambas proteínas.

Discutiremos el mecanismo catalítico de la *SmNir* con énfasis en el proceso de transferencia electrónica $\text{T1} \rightarrow \text{T2}$ y la interacción nitrito-T2 sobre la base de resultados obtenidos mediante mutaciones sitio dirigida, cinética enzimática, voltametría cíclica, espectroscopias UV-Vis y EPR, y técnicas computacionales de primeros principios combinada con mecánica molecular (QM/MM). Discutiremos además como información obtenida mediante EPR y mediciones magnéticas en sistemas inorgánicos simples es relevante para entender un problema biológico.

CV para presentacion. Carlos D. Brondino obtuvo los títulos de Bioquímico y Doctor en Ciencias Biológicas en la Universidad Nacional del Litoral (Argentina). Fue estudiante de posdoctorado e investigador en el Departamento de Química de la Universidad Nova de Lisboa, Portugal. Actualmente es profesor titular y director de departamento, investigador principal del CONICET y director del programa de biofísica y biofísicoquímica en el Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral. Sus intereses de investigación incluyen el rol de los iones metálicos de transición en sistemas de interés biológico, el mecanismo de reacción de metaloenzimas involucradas en los ciclos biológicos del nitrógeno y el azufre y el desarrollo de metodologías basadas en EPR para caracterizar las propiedades magnéticas de sistemas de interés biológico y complejos inorgánicos.