



NO FOLIAK 1
QIN 2015

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

CARRERA: Doctorado / Posgrado

CUATRIMESTRE: 15, 16 y 17 de Abril

AÑO: 2015

CODIGO DE CARRERA: 51

MATERIA: Activación de moléculas pequeñas: una perspectiva bioinorgánica

CODIGO: nuevo

PUNTAJE: 1,5 (uno y medio)

DURACIÓN: intensivo, 10 hs por día durante 3 días.

CARGA HORARIA TOTAL: 30 hs.

CONDICIONES DE INGRESO: Licenciatura en Ciencias Químicas

FORMA DE EVALUACIÓN: Examen al finalizar el curso.

PROGRAMA ANALÍTICO:

1. Óxido Nítrico (NO)

- a. Formación y reacciones de nitrosilos metálicos. La autooxidación de NO y otras reacciones fundamentales. Reacciones de nitrito con sistemas hémicos.
- b. Estructura electrónica y reactividad de metalonitrosilos en solución acuosa. Estado de oxidación formal y espectroscópico. Descripción de Enemark y Feltham " $\{M-NO\}^n$ ".
- c. Complejos hexacoordinados con $n=6$. Aspectos estructurales, espectroscopía y estructura electrónica. Reacciones de formación y disociación. Reactividad electrofílica frente a nucleófilos oxigenados, nitrogenados y azufrados.
- d. Complejos con $n=7$. Aspectos estructurales: el efecto *trans*. Reacciones de formación y disociación. Reactividad nucleofílica: la reacción con O_2 .
- e. Complejos con $n=8$. Preparación. Interconversión ácido-base entre HNO y NO^- coordinado en solución acuosa. Diagramas de Pourbaix (potencial-pH) para especies $\{M-NO\}^{6,7,8}$. Reactividad comparada de HNO y NO^- coordinado.
- f. Interacciones entre metales de transición, nitrosilos y tiolatos (incluyendo H_2S).

AMP- 1/2

Dr. FERNANDO A. MOLINA
C. 1000-1001



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

2. Estructura y reactividad de Nitroxilo (HNO)

- Producción de HNO a partir de donores y como intermediario en reacciones químicas. Detección: atrapamiento, cuantificación.
- Bioquímica: posibles rutas de formación endógena a partir de hemoproteínas, NOS, y otras. Relaciones biológicas NO/HNO. Interconversión.
- Funciones biológicas del HNO. Aplicaciones médicas (isquemias, infartos).

3. Oxígeno y especies relacionadas

- Generación de especies reactivas de oxígeno *in vivo*. Daño oxidativo. Rol de las enzimas antioxidantes: superóxido dismutasas (SOD), superóxido reductasas (SOR), catalasas (CAT). Mecanismos de acción. Características estructurales del centro metálico en CuZnSOD, FeSOD, MnSOD, NiSOD, FeCAT y MnCAT. Relaciones estructura función: SOD vs SOR; CAT vs peroxidasas. Modelos sintéticos.
- Fotosistema II, agua plastoquinona oxidoreductasa. Generación de oxígeno. Química redox fotocatalítica. Estructura proteica y cofactores redox. El complejo formador de oxígeno. Modelos sintéticos. Propuestas mecanísticas.
- Oxidasas multicobre (oxígeno óxidorreductasas). Estructura de los sitios de Cu. Relaciones estructura:función: laccasa vs ascorbato oxidasa.

4. Exploración de la reactividad de ligandos pequeños con hemoproteínas mediante técnicas computacionales.

- Unión de ligandos. Migración. Estudio de canales de migración. Métodos de implicit ligand sampling y técnicas de muestreos avanzados (Jarzinski).
- Estabilización de ligandos por efectos distales. Efecto de enlaces de hidrógeno. Efectos dinámicos. Estabilización por efectos proximales.
- Diferencias y similitudes entre ligandos. Ligandos fisiológicos y ligandos sonda: casos de O₂, CO, NO, H₂S, H₂O, NO₂- y F⁻.
- La reacción de autooxidación. Rol del agua.
- Perspectivas teóricas sobre la activación de oxígeno en hemoproteínas, dioxigenasas, catalasa, peroxidasas y NO dioxigenasas.
- Mecanismos en los citocromos p450.
- Activación de óxidos de nitrógeno en hemoproteínas.

Bibliografía:

- Activation of Small Molecules, William Tolman Ed., Wiley-VCH, 2006
- Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity. Gray, H. B., Stiefel E. I., Valentine J. S., Bertini I., University Science Books.
- Encyclopedia of Metalloproteins, Kretsinger, Robert H.; Permyakov, Eugene A.; Uversky, Vladimir N. (Eds.) Springer.
- Mechanistic Bioinorganic Chemistry. Thorp H., Pecoraro V., American Chemical Society.

AMP- 2/2



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Referencia Expte. N° 504.673/2015

Buenos Aires, 13 ABR 2015

VISTO:

la nota del Dr. Fernando Molina, Director Adjunto del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, mediante la cual eleva la información del curso de posgrado **Activación de moléculas pequeñas: una perspectiva bioinorgánica**, que será dictado del 15 al 17 de abril de 2015 por los Dres. Darío Estrín, Leonardo Slep y Fabio Doctorovich

CONSIDERANDO:

lo actuado por la Comisión de Doctorado,
lo actuado por la Comisión de Postgrado
lo actuado por la Comisión de Presupuesto y Administración,
lo actuado por este Cuerpo en Sesión Ordinaria realizada en el día de la fecha,
en uso de las atribuciones que le confiere el Artículo N° 113° del Estatuto Universitario,

**EL CONSEJO DIRECTIVO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
RESUELVE:**

Artículo 1°: Autorizar el dictado del curso de posgrado **Activación de moléculas pequeñas: una perspectiva bioinorgánica**, de 30 horas de duración.

Artículo 2°: Aprobar el programa del curso de posgrado **Activación de moléculas pequeñas: una perspectiva bioinorgánica** obrante a fs 2 y 3 del expediente de la referencia.

Artículo 3°: Aprobar un puntaje máximo de uno y medio (1,5) puntos para la Carrera del Doctorado.

Artículo 4°: Aprobar un arancel de 300 módulos, estableciendo que los montos recaudados serán utilizados conforme a lo dispuesto por Resolución CD N° 072/03.

Artículo 5°: Comuníquese a la Dirección del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, a la Dirección de Movimiento de Fondos (Tesorería), a la Dirección de Presupuesto y Contabilidad, a la Dirección de Alumnos y a la Secretaría de Postgrado.

Artículo 6°: Comuníquese a la Biblioteca de la FCEyN con fotocopia de los programas incluida, fs 2 y 3 del expediente de la referencia. Cumplido archívese.

Resolución CD N°
SP/iga 26/03/2015

0739

Dr. FERNANDO J. PAZOS
Secretario Adjunto de Posgrado
FCEyN - UBA

Dr. JUAN CARLOS REBOREDA
DECANO