

Laboratorio de Química 2017

Tutores: Sara Bari (sara.elizabeth.bari@gmail.com) y Ari Zeida (zeidaari@gmail.com)

Proyecto: Caracterización cinética de la reacción de sulfuro de hidrógeno y nitrosotioles

Objetivos generales: El objetivo del proyecto es el estudio del mecanismo de reacción entre el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el nitrosoglutatión (GSNO), un nitrosotiol (RSNO) de interés biológico. Este proceso se enmarca dentro de las posibles reacciones cruzadas que involucran a los dos gasotransmisores más relevantes en organismos vivos, el óxido nítrico (NO) y el H₂S.^{1,2} El tema permite acceder a la experimentación con moléculas pequeñas que contienen N y S, en el contexto de su reactividad química y relevancia biológica.

Antecedentes: Ha sido consensuada en trabajos recientes la formación de ácido tionitoso (HSNO, eq.1) como primer intermediario de la reacción entre GSNO y H₂S (transnitrosación). Sin embargo, existen controversias en relación al destino de esta inestable especie, que tiene un eje de discusión en la interpretación del espectro de absorción resultante (ver Figura).^{3,4} El destino del HSNO es relevante por cuanto las especies de él derivadas podrían ser mediadoras indirectas de la acción biológica del NO y el H₂S. Las eq. 2-4 presentan *algunas* reacciones subsiguientes del HSNO, que forman polisulfuros (HS_n⁻) y pertionitrato (S₂NO⁻).

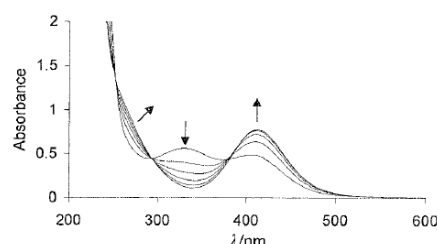
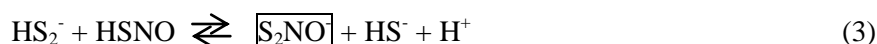
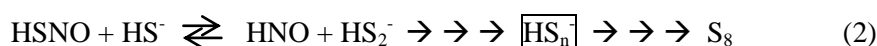
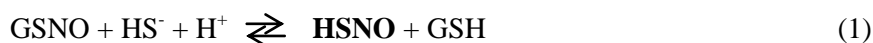


Fig. 5 Repeat scans (every 25 s) for the reaction of GSNO (1×10^{-3} mol dm⁻³) with sodium sulfide (1×10^{-3} mol dm⁻³) in water (pH ~9.8) containing EDTA (1×10^{-4} mol dm⁻³).



El uso de métodos computacionales para la predicción del espectro de absorción de HS_n⁻ y S₂NO⁻ ha sugerido que este último sería el producto principal de reacción.⁵

Objetivos específicos: La verificación experimental de la formación de S₂NO⁻ a partir de GSNO y Na₂S, usando datos de su cinética de formación determinada espectrofotométricamente, y teniendo en consideración el sistema completo de posibles reacciones simultáneas, es entonces el objetivo específico del trabajo propuesto. Para concretarlo, el trabajo en Laboratorio de Química consistirá en:

- 1) Revisión bibliográfica de antecedentes y discusión de las reacciones subsiguientes del HSNO.
- 2) Registros experimentales. 2.1) Preparación de GSNO en solución a partir de GSH y NaNO₂. 2.2) Seguimiento espectrofotométrico de la reacción de GSNO y Na₂S en concentraciones crecientes de este último y en función del pH. Obtención de parámetros cinéticos.
- 3) Análisis de resultados mediante el ajuste de los parámetros cinéticos al sistema de ecuaciones químicas propuesto para los reactivos.

Metodologías a emplear: la actividad involucrará el uso de líneas de vacío y argón para preparación de soluciones desoxigenadas, uso de espectrofotómetro UV-visible, y uso de sistema de mezclado rápido y flujo detenido (*stopped-flow*). Estudio de productos de reacción por ATR, o FTIR en solución. Uso de programas de simulación de curvas cinéticas para evaluar el conjunto de reacciones propuestas y estimar parámetros cinéticos asociados.

¹ Wang R (2014) Trends Biochem Sci 39:227-32.

² Bari SE, Olabe JA. New features of the NO/H₂S crosstalk: a chemical basis. En [Signaling and Communication in Plants](#), "Gasotransmitters in Plants. The Rise of a New Paradigm in Cell Signaling", Chapter 14, pp 289-327. Lamattina, L; García Mata, C. (eds). Springer, 2016.

³ Munro AP, Williams DHL (2000) J Chem Soc Perkin 2, 1,1794-97

⁴ a) Filipovic MR et al. (2012) J Am Chem Soc 134:12016-27; b) Cortese-Krott MM et al. (2015) Proc Natl Acad Sci USA 112:E4651-60.

⁵ Marcolongo JP, Morzan UN, Zeida A, Scherlis DA, Olabe JA (2016) Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 30047-52.