FIŞA DISCIPLINEI

Metode de caracterizare a speciilor reactive și intermediarilor de reacție în chimie și biochimie

Anul universitar 2025-2026

1. Date despre program

1.1. Instituția de învățământ superior	Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
1.2. Facultatea	Chimie și Inginerie Chimică
1.3. Departamentul	Școala Doctorală de Chimie
1.4. Domeniul de studii	Chimie
1.5. Ciclul de studii	Doctorat
1.6. Programul de studii / Calificarea	Doctorat / Doctor în Chimie
1.7. Forma de învățământ	Cu frecvență

2. Date despre disciplină

2.1. Denumirea disciplinei	***Metode de caracterizare a speciilor reactive și intermediarilor de reacție în chimie și biochimie***			Codul disciplinei	**SDC-19-12**
2.2. Titularul activităților de curs	Prof. Dr. Radu Lucian SILAGHI-DUMITRESCU				
2.3. Titularul activităților de seminar	Prof. Dr. Radu Lucian SILAGHI-DUMITRESCU				
2.4. Anul de studiu	**1**	2.5. Semestrul	**2**	2.6. Tipul de evaluare	**Examen**
2.7. Regimul disciplinei	**Opțională**	2.8. Tipul disciplinei	**Disciplină de specialitate (DS)**		

3. Timpul total estimat (ore pe semestru al activităților didactice)

3.1. Număr de ore pe săptămână	**3**	din care: 3.2. curs	**2**	3.3. seminar/ laborator/ proiect	**1**
3.4. Total ore din planul de învățământ	**36**	din care: 3.5. curs	**24**	3.6. seminar/ laborator	**12**
Distribuția fondului de timp pentru studiul individual (SI) și activități de autoinstruire (AI)					**ore**
Studiul după manual, suport de curs, bibliografie și notițe (AI)					60
Documentare suplimentară în bibliotecă, pe platformele electronice de specialitate și pe teren					60
Pregătire seminare/ laboratoare/ proiecte, teme, referate, portofolii și eseuri					50
Tutoriat (consiliere profesională)					20
Examinări					20
Alte activităţi					4
3.7. Total ore studiu individual (SI) și activități de autoinstruire (AI)					**214**

3.8. Total ore pe semestru	**250**
3.9. Numărul de credite	**10**

4. Precondiții (acolo unde este cazul)

4.1. de curriculum	Pregătire la nivel de masterat în chimie, biochimie sau o disciplină conexă, inclusiv chimie fizică și spectroscopie la nivel de licență.
4.2. de competențe	Familiarizare cu cinetica chimică de bază și cu principalele tehnici spectroscopice (UV-Vis, IR, RMN, RES); cunoștințe de limba engleză la nivel de lectură.

5. Condiții (acolo unde este cazul)

5.1. de desfășurare a cursului	Studenții participă la cursuri după ce au citit materialul indicat; telefoanele mobile închise sau pe silențios; participare activă la discuțiile mecanistice.
5.2. de desfășurare a seminarului/ laboratorului	Studenții participă la seminar pregătiți cu notițele și cu literatura primară a săptămânii; participare activă, bazată pe dovezi, la atelierele de date cinetice și mecanistice.

6.1. Competențele dobândite în urma absolvirii programului de studii (se preiau din planul de învățământ)

Competențe profesionale	
Codul competenței	**Competență**
CP1	Definirea noțiunilor, conceptelor, teoriilor și modelelor avansate în domeniul Chimiei, precum și utilizarea lor corespunzătoare în comunitatea profesională
CP4	Utilizarea cunoștințelor aprofundate de chimie pentru a explica și interpreta instrumentele și procesele specifice detectării și caracterizării speciilor tranzitorii și intermediarilor de reacție
CP5	Identificarea și aplicarea conceptelor, metodelor și teoriilor avansate pentru rezolvarea problemelor specifice caracterizării cinetice și spectroscopice a intermediarilor reactivi în chimie și biochimie
Competențe transversale	
Codul competenței	**Competență**
CT2	Executarea sarcinilor solicitate conform cerințelor specificate și în termenele impuse, cu respectarea normelor de etică profesională și a conduitei morale, urmând un plan de lucru prestabilit
CT3	Rezolvarea sarcinilor solicitate în conformitate cu obiectivele generale stabilite prin integrarea într-un grup de lucru

6.2. Rezultatele învățării specifice programului de studii (se preiau din planul de învățământ)

Rezultatele învățării vizate prin disciplină		
Codul competenței	**Cunoștințe și înțelegere**	**Abilități academice specifice**
CP1	Cunoștințe avansate și actuale de chimie și biochimie, cu accent pe mecanismele de reacție și natura speciilor tranzitorii (radicali, carbene, carbocationi/anioni, stări excitate, intermediari enzimatici); înțelegerea critică a literaturii primare privind intermediarii reactivi.	Aplică și sintetizează concepte avansate pentru a formula ipoteze mecanistice și a proiecta strategii de caracterizare; justifică alegerea abordărilor spectroscopice și cinetice.

CP4	Metodologii avansate de cercetare: stopped-flow, rapid-freeze quench, radioliza pulsată, flash-fotoliză, spectroscopie UV-Vis/IR/Raman rezolvată în timp, RES și RES pulsat, CIDNP/PHIP, izolare în matrice, spectrometrie de masă on-line, cristalografie X rezolvată în timp și crio-EM; principii de management al proiectelor de cercetare.	Proiectează, planifică și implementează un experiment de caracterizare a unei specii tranzitorii; aplică proceduri de calitate și siguranță și documentează etapele și datele cu trasabilitate deplină.
CP5	Strategii avansate pentru analiza, interpretarea și integrarea trasărilor cinetice și a spectrelor spectroscopice (analiză globală, analiză target, deconvoluție spectrală); evaluarea limitărilor metodologice, a reproductibilității și a impactului științific.	Analizează critic date complexe rezolvate în timp, estimează incertitudinea și formulează concluzii mecanistice; propune îmbunătățiri metodologice și direcții pentru cercetare/inovare.
CT2	Terminologie științifică și comunicare în limbile română și engleză; structura articolelor științifice și a prezentărilor în chimie/biochimie mecanistică; bune practici de citare.	Redactează și prezintă rezultate științifice în română/engleză coerent; oferă răspunsuri bine argumentate la comentarii și la review-ul între colegi.
CT3	Instrumente digitale pentru cercetare, citare și procesare de date (pachete de fitare cinetică, software de procesare spectroscopică, manageri de referințe, baze de date structurale); utilizare responsabilă a resurselor digitale.	Utilizează eficient instrumente digitale specifice disciplinei; gestionează citările; utilizează resursele digitale responsabil în activitățile de cercetare.

7. Rezultatele învățării specifice disciplinei

Cunoștințe și înțelegere (Knowledge and understanding)
1. Aplicarea cadrelor cinetice elementare (legi de viteză, preechilibru, stare staționară, principiul Curtin-Hammett, efecte cinetice izotopice) pentru clasificarea și analiza intermediarilor tranzitorii în reacții chimice și enzimatice
2. Înțelegerea și interpretarea datelor spectroscopice rezolvate în timp (UV-Vis, IR, Raman, RES, RMN, MS, difracție X) pentru identificarea speciilor cu timp de viață scurt
3. Analiză critică și utilizarea metodelor avansate (stopped-flow, rapid-freeze quench, flash-fotoliză, radioliză pulsată, izolare în matrice) pentru evaluarea cantitativă și calitativă a populațiilor de intermediari și a constantelor de viteză
4. Conștientizarea studiilor de caz-cheie în biochimie (Compusul I al citocromului P450, radicalul tirozil al ribonucleotid-reductazei, complexul de evoluție a oxigenului din fotosistemul II, mioglobina-O2/CO) și în chimia organometalică/organică (carbene, nitrene, perechi de radicali)
Abilități academice specifice (Specific academic skills)
1. Executarea sarcinilor solicitate conform cerințelor specificate și în termenele impuse, cu respectarea normelor de etică profesională și a conduitei morale, urmând un plan de lucru prestabilit
2. Preocupare pentru îmbunătățirea rezultatelor activității profesionale prin implicare activă în atelierele de caracterizare și prin peer-review al analizelor colegilor
3. Capacitatea de a redacta rapoarte scrise și de a le susține public

8. Conținuturi

8.1. Curs		
Conținut	**Metode de predare - învățare**	**Observații**

8.1.1. Introducere: speciile tranzitorii și intermediarii de reacție în chimie și biochimie; clasificare (radicali, carbene, nitrene, carbocationi/anioni, stări excitate, intermediari enzimatici); timpi de viață de la femtosecunde la minute; de ce și cum îi caracterizăm.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.2. Cadre cinetice pentru analiza mecanistică: legi de viteză elementare, aproximațiile de preechilibru și stare staționară, principiul Curtin-Hammett; efectele cinetice izotopice (KIE) ca sonde mecanistice; analize Hammett și Marcus.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.3. Metode de amestec rapid: stopped-flow (detecție fotometrică și fluorescență), flux continuu, quench chimic rapid, rapid-freeze quench pentru RES și Mössbauer; timpi morți, eficiența amestecului și considerații de design.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.4. Radioliza pulsată și flash-fotoliza: generarea intermediarilor reactivi fotochimic și radiolitic; detecție spectroscopică cuplată; experimentele clasice Norrish–Porter și flash-fotoliza laser modernă.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.5. Spectroscopie optică rezolvată în timp (UV-Vis): metode pump-probe de la femto- la microsecunde; analiză globală și target; deconvoluția spectrală a tranzienților suprapuși.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.6. Spectroscopie vibrațională rezolvată în timp: IR tranzitoriu, Raman tranzitoriu și Raman cu rezonanță pentru detectarea tranzienților specifici legăturilor, inclusiv intermediari cromofori din metaloenzime.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.7. Spectroscopia RES a tranzienților paramagnetici: RES continuu și pulsat; HYSCORE și ENDOR; spin-trapping cu DMPO/PBN pentru radicali cu viață scurtă; spectroscopia Mössbauer a intermediarilor cu fier.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.8. RMN tranzitoriu, CIDNP și polarizare indusă de parahidrogen (PHIP) pentru detectarea perechilor de radicali; abordări RMN cu freeze-quench; RMN de câmp scăzut pentru monitorizare in-situ.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.9. Izolarea în matrice și capturarea criogenică a intermediarilor reactivi: matrice de gaz inert și N_2; IR/UV/RES la temperatură joasă; izolarea carbenelor, nitrenelor și a speciilor de tranziție cu electroni desperecheați.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.10. Detecție prin spectrometrie de masă a speciilor tranzitorii: ESI-MS on-line și cryo-MS ale intermediarilor de reacție; spectrometria de masă cu schimb hidrogen-deuteriu (HDX-MS) pentru intermediarii conformaționali ai proteinelor.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.11. Cristalografia X rezolvată în timp (difracția Laue, cristalografia seriilor femtosecundă la XFEL) și instantanee crio-EM; XAS/EXAFS al intermediarilor metaloenzimatici; integrarea datelor structurale cu cele spectroscopice.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	
8.1.12. Studii de caz integrate cu suport computațional (DFT, QM/MM): Compusul I al citocromului P450, complexul de evoluție a oxigenului din fotosistemul II, radicalul tirozil al ribonucleotid-reductazei, intermediari carbene/nitrene în cataliza cu metale tranziționale.	Prezentare; Explicație; Conversație; Descriere; Dezbatere	

Bibliografie

1. Johnson, K. A. (2003). Kinetic Analysis of Macromolecules: A Practical Approach. Oxford University Press.

2. Fersht, A. (1999). Structure and Mechanism in Protein Science: A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding. W. H. Freeman.

3. Moss, R. A., Platz, M. S., Jones, M. (Eds.) (2004). Reactive Intermediate Chemistry. Wiley.

4. Platz, M. S., Moss, R. A., Jones, M. (Eds.) (2007). Reviews of Reactive Intermediate Chemistry. Wiley.

5. Lakowicz, J. R. (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed. Springer.

6. Weil, J. A., Bolton, J. R. (2007). Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, 2nd ed. Wiley.

7. Hore, P. J. (2015). Nuclear Magnetic Resonance, 2nd ed. Oxford University Press.

8. Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A. X. (2011). Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Springer.

9. Bollinger, J. M., Krebs, C. (2006). "Stalking intermediates in oxygen activation by iron enzymes: motivation and method." J. Inorg. Biochem. 100, 586-605.

10. Rittle, J., Green, M. T. (2010). "Cytochrome P450 Compound I: capture, characterization, and C-H bond activation kinetics." Science 330, 933-937.

11. Schlichting, I., Berendzen, J., Chu, K., et al. (2000). "The catalytic pathway of cytochrome P450cam at atomic resolution." Science 287, 1615-1622.

12. Stubbe, J., van der Donk, W. A. (1998). "Protein radicals in enzyme catalysis." Chem. Rev. 98, 705-762.

13. Bailey, S. W., Fox, D. T. (2013). Biophysical Techniques in Photosynthesis. Kluwer.

14. Chance, B. (1991). "Optical method." Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem. 20, 1-28 (classic stopped-flow review).

8.2. Seminar / laborator

Conținut	**Metode de predare - învățare**	**Observații**
8.2.1. Atelier pe lucrări de referință: cum a fost identificat și caracterizat Compusul I al citocromului P450? Lectură atentă a Rittle & Green (Science, 2010) și a studiilor precursoare.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.2. Atelier de date stopped-flow: analiză de pseudo-ordin 1 a unei trase cinetice bifazice; extragerea k_obs și identificarea căilor concertate vs. în trepte.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.3. RES cu rapid-freeze: lectură atentă a lucrării Bollinger & Stubbe despre intermediarul radical al ribonucleotid-reductazei; recunoașterea semnăturilor RES tranzitorii într-un experiment de cinetică.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.4. Flash-fotoliza în forma ei clasică: citirea Norrish & Porter (Nature, 1949/1950); reconstrucția analizei cinetice a primelor trase tranzitorii înregistrate.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.5. Atelier pump-probe ultra-rapid: distingerea artefactelor de încălzire/coerență a solventului de semnalele reale ale fotoprodușilor într-un spectru de absorbție tranzitorie.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.6. Studiu de caz prin spectroscopie vibrațională rezolvată în timp: relegarea ligandului la mioglobină (Austin & Frauenfelder, Biochemistry, 1975); cinetica relegării CO și perechile geminate.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.7. Exercițiu de spin-trapping: lectura unei lucrări despre speciile reactive de oxigen și identificarea modelelor RES caracteristice DMPO-OH/DMPO-OOH.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.8. Clasic de izolare în matrice: lectură atentă a unei lucrări despre metilenă (CH_2) sau altă carbenă într-o matrice de gaz inert; ce a dovedit de fapt IR de temperatură joasă?	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	

8.2.9. MS on-line a intermediarilor enzimatici: lectura unui studiu care folosește ESI-MS pentru monitorizarea unui ciclu catalitic; identificarea semnalelor m/z tranzitorii și cuantificarea populațiilor.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.10. Difracție rezolvată în timp: lectura unei lucrări de cristalografie serie femtosecundă a unei stări tranzitorii (de exemplu Schlichting et al. despre carbonmonoxi-mioglobina fotolizată).	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.11. Suport computațional: lectura unui studiu DFT/QM-MM care coroborează atribuirea unei specii tranzitorii; evaluarea acordului dintre teorie și spectroscopie.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	
8.2.12. Prezentări finale: studenții își susțin un eseu integrat de analiză critică asupra unei specii tranzitorii sau a unui studiu de caz, răspunzând întrebărilor și contra-argumentelor.	Conversație; Învățare prin descoperire; Rezolvare de probleme; Lectură critică	

Bibliografie

1. Norrish, R. G. W., Porter, G. (1949). "Chemical reactions produced by very high light intensities." Nature 164, 658.

2. Austin, R. H., Beeson, K. W., Eisenstein, L., Frauenfelder, H., Gunsalus, I. C. (1975). "Dynamics of ligand binding to myoglobin." Biochemistry 14, 5355-5373.

3. Groves, J. T., McClusky, G. A. (1976). "Aliphatic hydroxylation via oxygen rebound. Oxygen transfer catalyzed by iron." J. Am. Chem. Soc. 98, 859-861.

4. Bollinger, J. M., Edmondson, D. E., Huynh, B. H., Filley, J., Norton, J. R., Stubbe, J. (1991). "Mechanism of assembly of the tyrosyl radical-dinuclear iron cluster cofactor of ribonucleotide reductase." Science 253, 292-298.

5. Rittle, J., Green, M. T. (2010). "Cytochrome P450 Compound I: capture, characterization, and C-H bond activation kinetics." Science 330, 933-937.

6. Schlichting, I., Almo, S. C., Rapp, G., et al. (1994). "Time-resolved X-ray crystallographic study of the conformational change in Ha-Ras p21 protein on GTP hydrolysis." Nature 345, 309-315.

7. Janata, E., Schuler, R. H. (1982). "Rate constant for scavenging e-aq in N2O-saturated solutions." J. Phys. Chem. 86, 2078-2084 (pulse-radiolysis methodology).

8. Sension, R. J., Repinec, S. T., Szarka, A. Z., Hochstrasser, R. M. (1993). "Femtosecond laser studies of the cis-stilbene photoisomerization." J. Chem. Phys. 98, 6291.

9. Milne, C. J., Penfold, T. J., Chergui, M. (2014). "Recent experimental and theoretical developments in time-resolved X-ray spectroscopies." Coord. Chem. Rev. 277-278, 44-68.

10. Kern, J., Chatterjee, R., Young, I. D., et al. (2018). "Structures of the intermediates of Kok's photosynthetic water oxidation clock." Nature 563, 421-425 (SFX at XFEL).

9. Evaluare

Tip activitate	9.1 Criterii de evaluare	9.2 Metode de evaluare	9.3 Pondere din nota finală
9.4. Curs	Corectitudinea răspunsurilor — înțelegerea și însușirea corectă a noțiunilor și conceptelor discutate la cursuri; utilizarea corectă a conceptelor învățate în contexte noi. Rezolvarea corectă a problemelor din subiectele de examen.	Raport scris cu analiza critică a unui caz ales	**50%**
9.5. Seminar/ laborator	Corectitudinea răspunsurilor — înțelegerea și însușirea corectă a noțiunilor și conceptelor discutate la seminarii; utilizarea corectă a conceptelor învățate în contexte noi. Calitatea rapoartelor și a susținerii orale finale.	Colocviu oral final cu susținerea eseului de analiză critică	**50%**

9.6 Standard minim de promovare

Cunoașterea adecvată a cel puțin unui studiu de caz per familie majoră de tehnici (amestec rapid; flash-fotoliză / radioliză pulsată; spectroscopie optică rezolvată în timp; spectroscopie vibrațională rezolvată în timp; RES / Mössbauer; difracție rezolvată în timp / XAS; spectrometrie de masă a intermediarilor); demonstrarea capacității de a citi critic și de a susține o lucrare primară care raportează o caracterizare de specie tranzitorie.

10. Etichete ODD (Obiective de Dezvoltare Durabilă / Sustainable Development Goals)

(Selectați o singură etichetă ODD care se potrivește cel mai bine disciplinei; dacă niciuna nu se potrivește, selectați „Nu se aplică nicio etichetă". Pentru această disciplină a fost selectată eticheta Educație de calitate.)

☐ **1** Fără sărăcie	☐ **2** Foamete zero	☐ **3** Sănătate și bunăstare	☒ **4** Educație de calitate	☐ **5** Egalitate de gen	☐ **6** Apă curată și sanitație	☐ **7** Energie curată și la prețuri accesibile	☐ **8** Muncă decentă și creștere economică	☐ **9** Industrie, inovație și infrastructură
☐ **10** Inegalități reduse	☐ **11** Orașe și comunități durabile	☐ **12** Consum și producție responsabile	☐ **13** Acțiune climatică	☐ **14** Viață acvatică	☐ **15** Viață terestră	☐ **16** Pace, justiție și instituții eficiente	☐ **17** Parteneriate pentru realizarea obiectivelor	☐ — Nu se aplică nicio etichetă

Data completării: 21.04.2026	**Semnătura titularului de curs** …… *Prof. Dr. Radu Lucian SILAGHI-DUMITRESCU*	**Semnătura titularului de seminar** …… *Prof. Dr. Radu Lucian SILAGHI-DUMITRESCU*
Data avizării în CSȘD: ……	**Semnătura directorului Școlii Doctorale de Chimie** …… *Prof. dr. Niculina Daniela Hădade*	