

Laboratorio di chimica organica III

Prof.ssa Patrizia Nitti

pnitti@units.it

Modalità delle lezioni

- In aula virtuale
- Inizio martedì 5 maggio con il seguente orario:
 - Martedì 16 - 18
 - Mercoledì 14.30 - 17.30
 - Venerdì 14.30 - 17.30
- Video registrati dell'esperienza svolta dal docente
 - Riduzione con lievito
 - Sintesi del dipeptide
 - Reazione di Grignard

Generalità

- Quaderno di laboratorio
 - Nome e cognome
 - Data
 - Riportare chiaramente tutti i dati
 - Tutti gli errori commessi
 - Ognuno lo organizza nel modo a lui più consono
 - Chiunque deve poter riprodurre l'esperimento consultando il quaderno
- Lettura completa della procedura
- Scelta della vetreria
- Reattivi e solventi

Riduzione con lievito da
panettiere

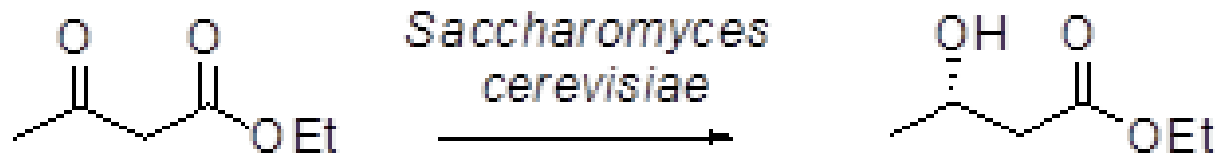
Biotrasformazioni

- Enzimi isolati
- Sistema a cellule intere
- Enzimi isolati:
 - sistemi semplici
 - facilmente maneggiabili
 - specifici per determinate reazioni
 - tolleranti ai cosolventi
 - molto costosi
 - a volte necessitano addizione di cofattori non sempre recuperabili
- Sistema a cellule intere
 - molto economico
 - non necessita la presenza di cofattori
 - difficoltà di estrazione del prodotto
 - possibilità di reazioni secondarie non desiderate
 - difficoltà di ottenere miscele omogenee con altri solventi.

Biotrasformazioni

- Un microorganismo largamente impiegato in chimica organica è *Saccharomyces cerevisiae* (lievito di birra) che catalizza reazioni di riduzione di composti contenenti gruppi carbonilici portando all'ottenimento di alcoli. Nel caso di riduzione di un chetone prochirale si ottengono alcoli secondari otticamente attivi.
- L'utilizzo di un sistema a cellule intere come il lievito di birra ha il vantaggio di utilizzare blande condizioni di reazione in termini di pH, temperatura e solvente (generalmente acqua), di dare regiospecificità (nel caso di più gruppi funzionali la reazione avviene ad un solo sito specifico), di essere stereoselettivo (l'enzima distingue tra gli enantiomeri di un substrato racemo o porta alla formazione di un solo enantiomero) e di essere ecocompatibile

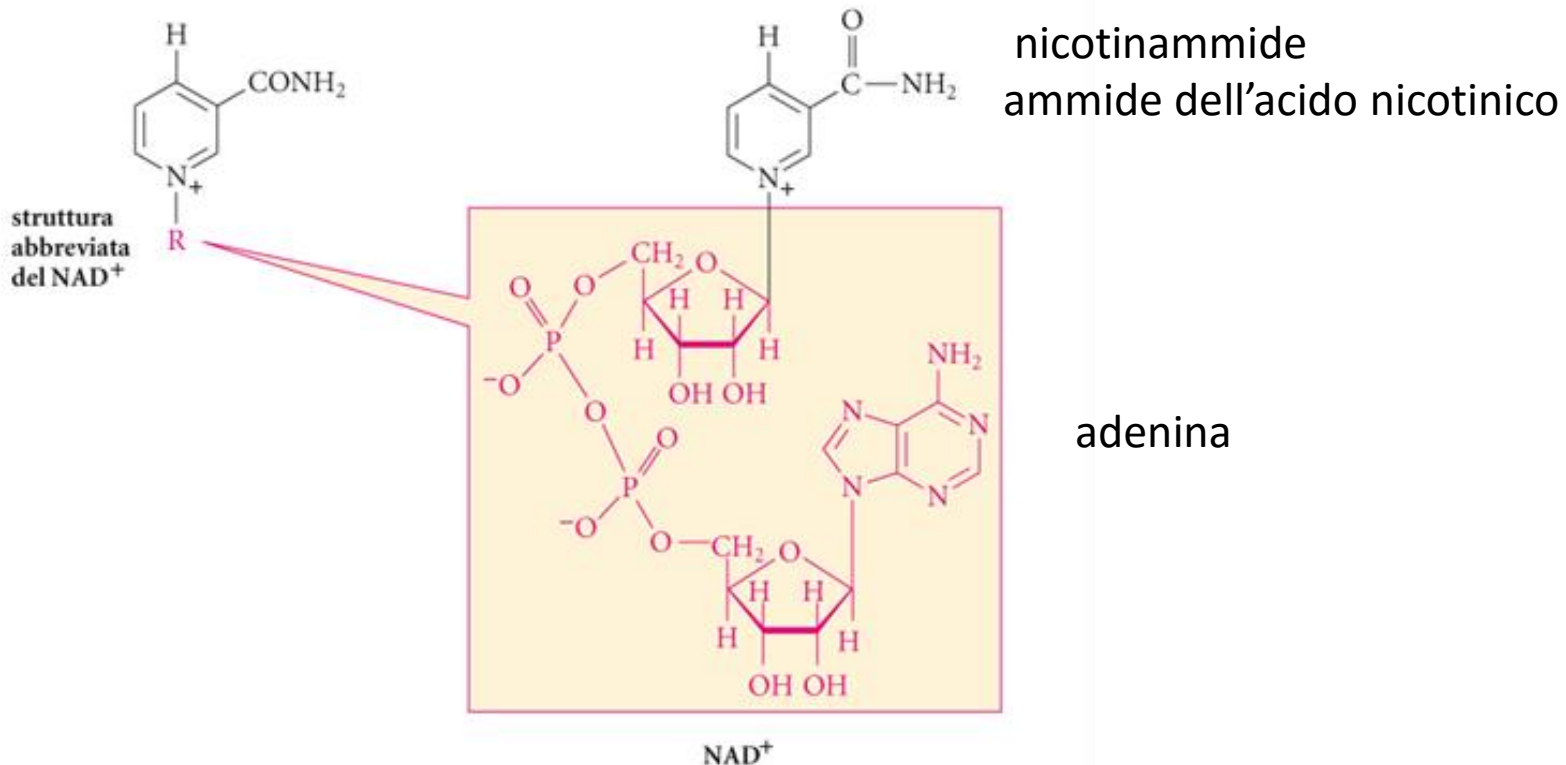
Sintesi enantioselettiva dell'etil (+)-(S)-3-idrossibutirrato



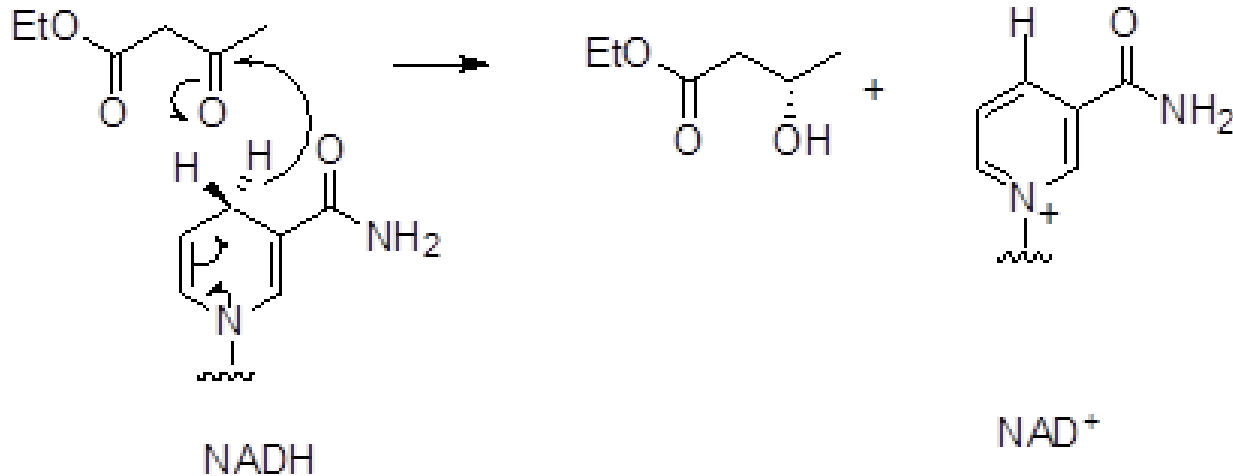
- La riduzione del gruppo carbonilico dell'etil acetoacetato viene ottenuta utilizzando cellule di lievito di birra (fungo) in condizioni fermentanti (produzione di alcol etilico e anidride carbonica).
- La reazione è catalizzata da delle deidrogenasi contenute nel lievito, una classe di zinco ossidoriduttasi.
- Lo ione idruro deriva dal coenzima NADH, il quale viene ossidato a NAD⁺ durante il processo.

Struttura del NAD⁺ (forma ossidata) Nicotinammide adenina dinucleotide

Il NAD⁺ è formato da 2 nucleotidi uniti mediante un legame fosfoanidridico tra i loro gruppi fosforici. I due nucleotidi sono composti ciascuno da un gruppo fosfato, legato in posizione 5' di uno zucchero ribosio, a sua volta legato ad una base azotata



NADH forma ridotta



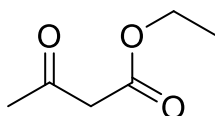
Regola di Prelog:

Chetoni prochirali sono ridotti da *Saccharomyces cerevisiae* ad alcoli secondari principalmente a configurazione *S*. Il trasferimento di idrogeno al substrato avviene dalla posizione 4 del nucleo diidropiridinico del coenzima ridotto. Questo trasferimento è stereospecifico non solo rispetto al substrato ma anche rispetto al coenzima. I due idrogeni in posizione 4 della parte diidropiridinica del coenzima ridotto non sono enzimaticamente equivalenti. L'enzima attiva solamente uno degli idrogeni del coenzima ridotto in quanto un lato del coenzima è stereospecificamente schermato dalla proteina

Procedura

1°giorno

- 50 g di lievito di birra fresco (o 20 g di lievito secco) vengono aggiunti ad una soluzione di 75 g di saccarosio in 400 mL di acqua. La sospensione viene posta sotto agitazione con agitatore magnetico e riscaldata a 30-35°C. Dopo un'ora si aggiungono 5 g di etil acetoacetato (0.038 mol). La miscela viene mantenuta sotto agitazione alla temperatura di 30-35°C per un giorno.



Chemical Formula: C₆H₁₀O₃

Molecular Weight: 130,14

Densità 1,029 g/cm³ a 20 °C

$$\frac{5g}{1,029g/mL} = 4,8 mL$$

1° video Preparazione del bagno a 30-35°C (7 minuti)

domande sul 1° video Preparazione del bagno a 30-35°C (7 minuti)

- 1) Perché è meglio usare l'acqua distillata per il bagno a 30-35°C?
- 2) È chiara la spiegazione su come montare morsetti e pinze?
- 3) Sapevi già come montare correttamente i morsetti?
- 4) Saresti in grado di ripetere autonomamente quanto mostrato nel video?

2° video saccarosio1 (2 minuti)

3° video pesata saccarosio (1 minuti)

domande sul 2° video e 3° video

- 1) quale è la prima cosa che bisogna scrivere sul quaderno di laboratorio?
- 2) quanto saccarosio è stato pesato?

4° video soluzione saccarosio (4 minuti)

5° video aggiunta lievito (6 minuti)

domande sul 4° e 5° video

- 1) quale è il volume della beuta utilizzata?
- 2) è stata utilizzata acqua di rubinetto o distillata?
- 3) secondo te l'operatrice aveva letto le istruzioni dell'agitatore prima di utilizzarlo?
- 4) quanto lievito secco è stato pesato?
- 5) quando si fa una pesata, quando bisogna togliere il recipiente dalla bilancia e quando lo si può lasciare sul piatto?
- 6) quali sono i prodotti che si formano trattando il lievito da panettiere con acqua e saccarosio?
- 7) quale reazione potrebbe subire l'acetato di etile in presenza di lievito?

6° video aggiunta acetato di etile (6 minuti)

7° video lavaggio vetreria (6 minuti)

domande sul 6° video e sul 7° video

- 1) quale è il vantaggio delle pipette graduate a sciolimento totale?
- 2) cosa significa la frase “il simile scioglie il simile”?
- 3) quali guanti bisogna indossare quando si lava la vetreria e perché?