

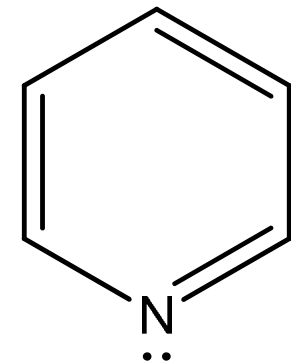
# Piridinas en alimentos

**Dr. Miquel Gimeno Seco**  
**Lunes 6 octubre de 2014**

# Piridinas en alimentos

## ÍNDICE DE LA CLASE DE HOY

1. Origen de “piridina” y conceptos Químicos.
2. La síntesis convencional de piridina.
3. Transformaciones de los azúcares y aminoácidos en alimentos. Precursores de piridinas.
4. Rutas posibles de formación de piridinas en alimentos.
5. Consideraciones finales.



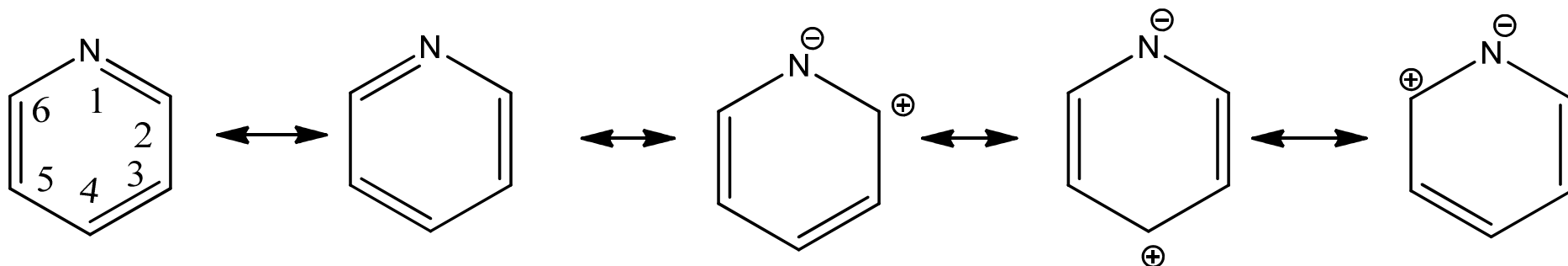
Disponible en el AMyD: Buscar Miquel Gimeno QO3-CLASE PIRIDINAS

# Punto 1. Piridina

- **Piridina:** del griego (*pyros*) que significa *fuego*.
- Fue descubierta por Thomas Anderson (1849).
- Aceite incoloro de olor desagradable al calentar huesos de animales.
- Alta inflamabilidad.
- Extendida en la naturaleza en forma derivado (NAD; vitaminas B3 y B6 etc...).

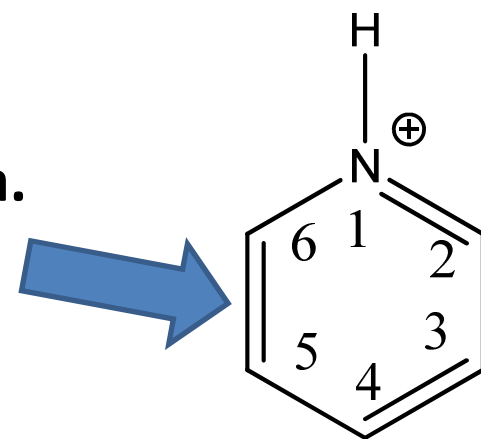
La forma pura es nociva: carcinógeno y reduce la fertilidad (Belladona, nicotina, te negro, y en procesado de alimentos Ej.: Pollo frito)

# PIRIDINA

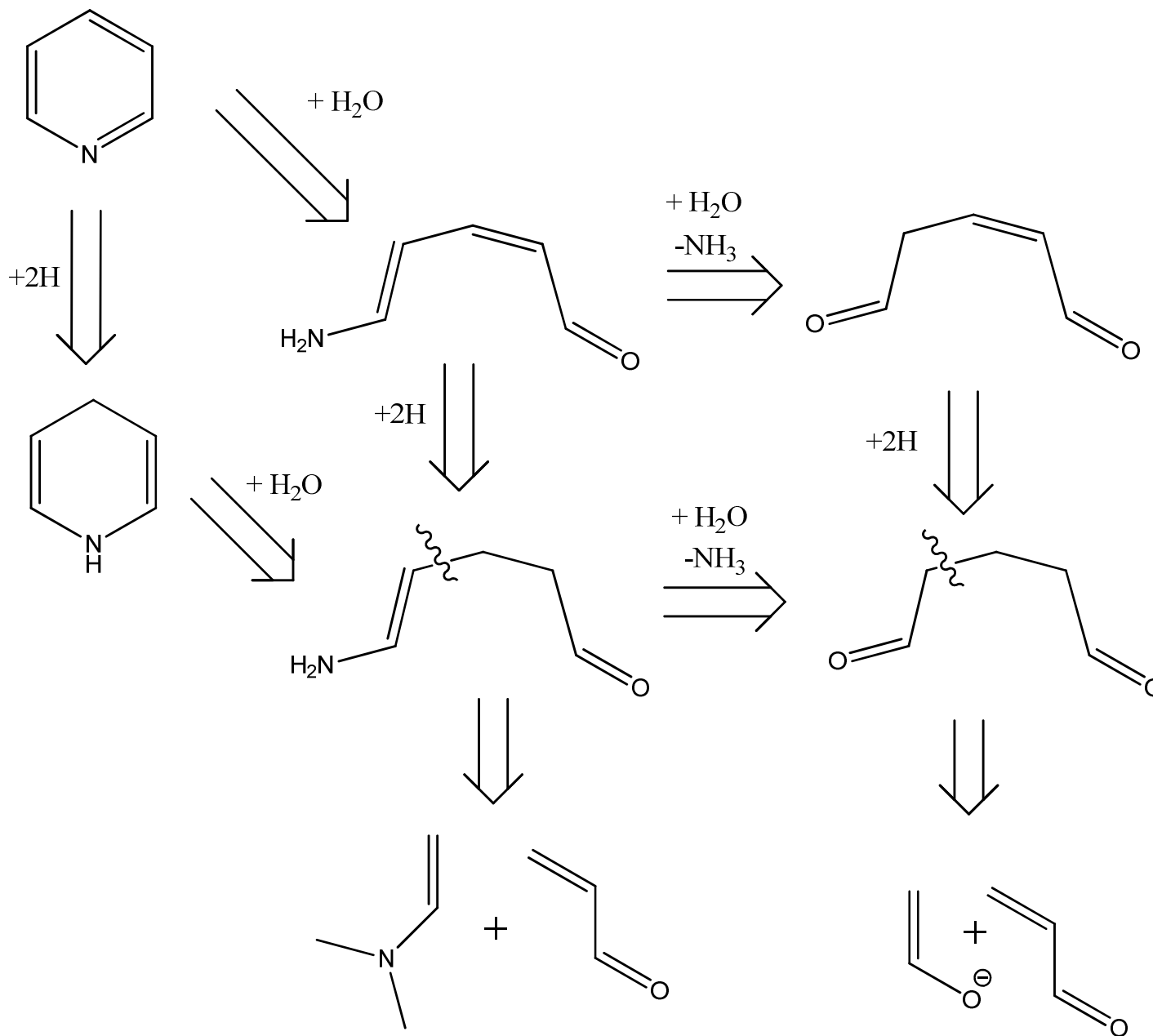


- Es una molécula plana. Estructura cercana al benceno.
- Es soluble en agua y en ácidos.
- Es  $\pi$ -deficiente.  $S_EAr$  poco favorecida.
- Es más favorable a la  $S_NAr$  que el benceno.
- Adición  $E^+$  sobre el átomo de nitrógeno favorecida.
- pKa es 5.20. Protonación es posible. Ión piridinio.

Punto 1 ✓

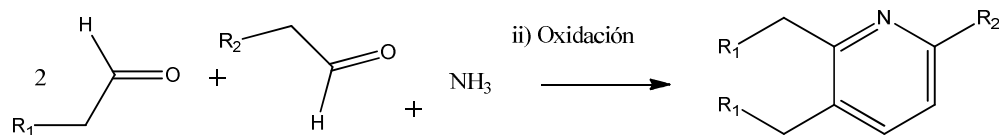


## PUNTO 2. Algunas rutas de retro-síntesis de piridinas

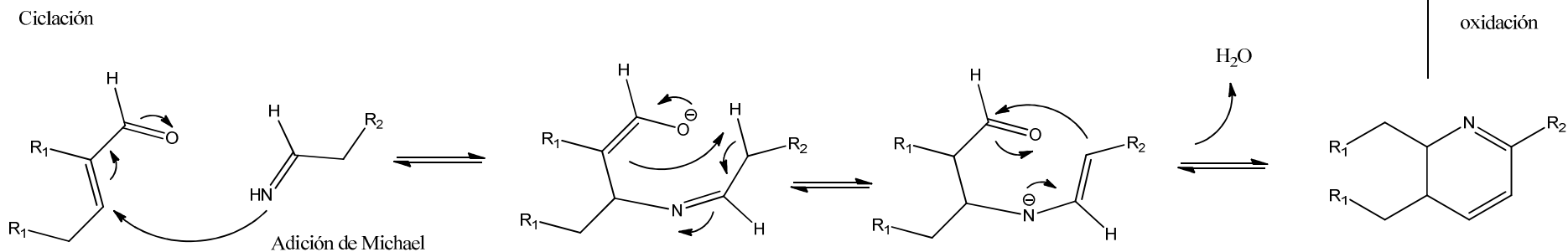
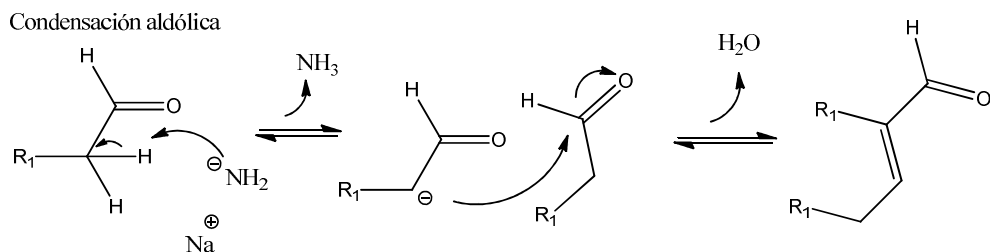
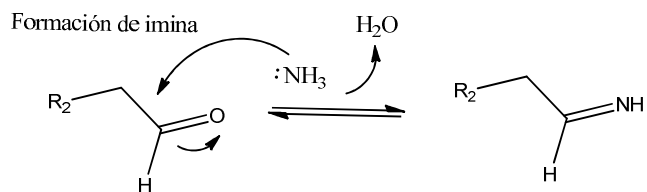


# Síntesis de piridina de Chichibabin

## Reacción aldólica + adición de Michael desde imina

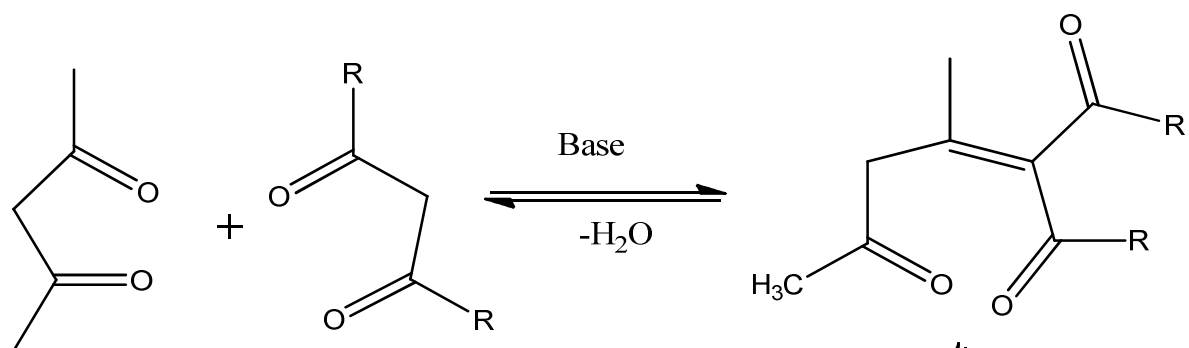
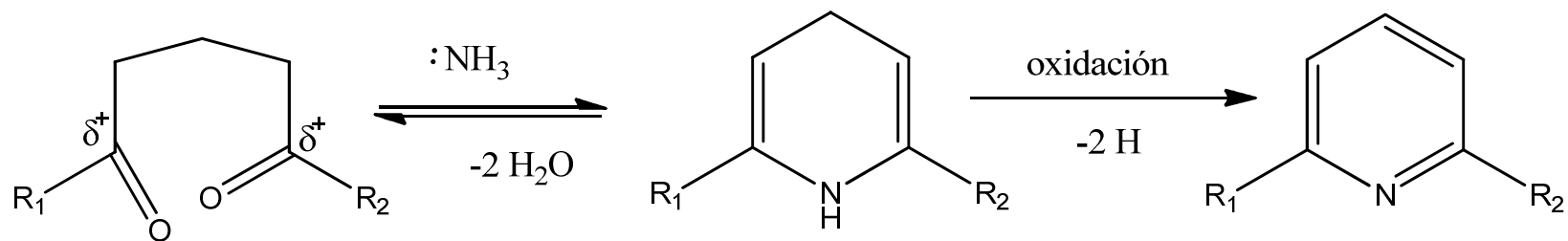


### Mecanismo



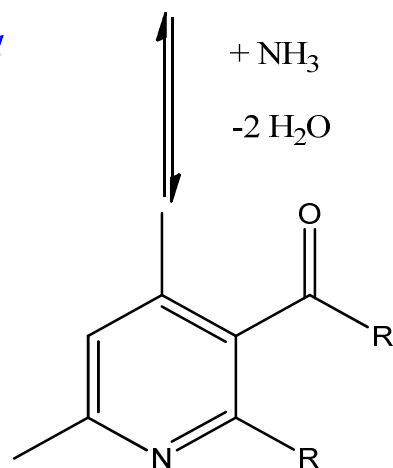
*Primera síntesis industrial de piridina y derivados (rendimientos bajos en general)*

# Síntesis de piridinas a partir de compuestos 1,5-dicarbonílicos



*Condensación de Knoevenagel*

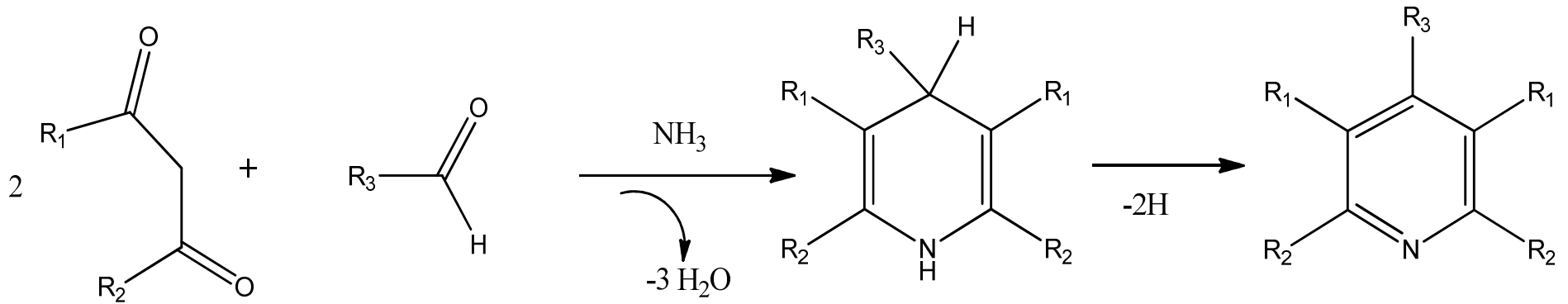
**Usado en la síntesis  
de acetil piridinas (en meta)**



$\text{R} = \text{CH}_3$  75%

**Agentes oxidantes:**  
 $\text{FeCl}_3$   
 $\text{NaNO}_2$  /ác. acético  
 $\text{HNO}_3$

# Síntesis de Hantzsch



R1 = alquil, ester

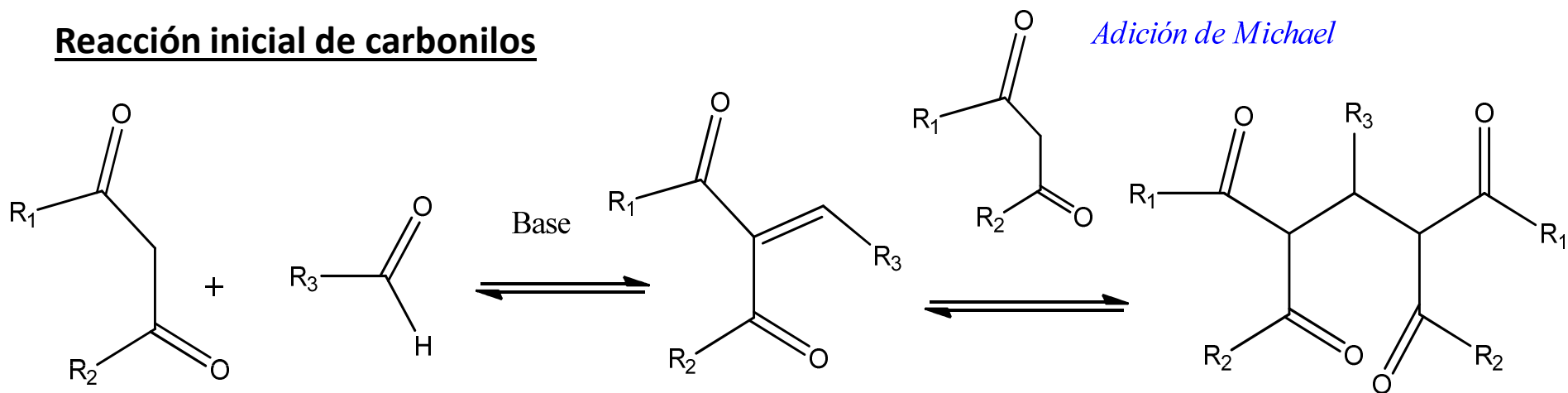
R2, R3 = alquil, aril, H

**Un aldehído reacciona con dos equivalentes de 1,3-dicarbonílico en presencia de amoníaco**



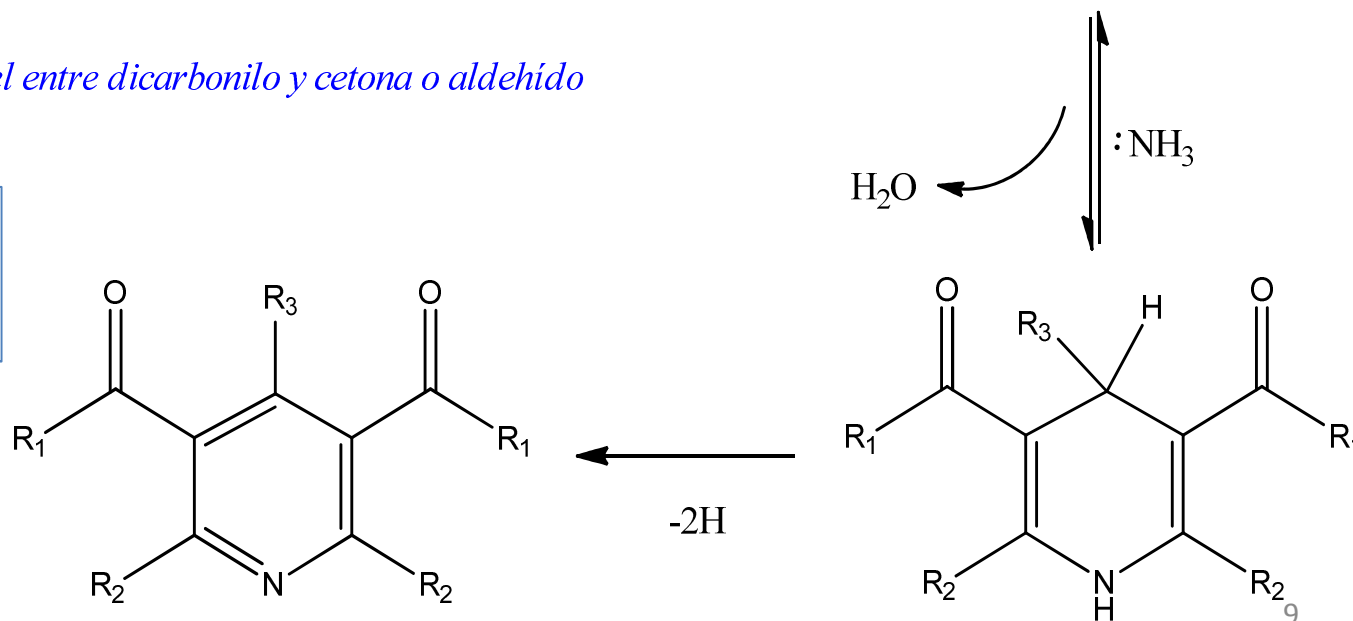
# Mecanismo de Hantzsch

## Reacción inicial de carbonilos



*condensación de Knoevenagel entre dicarbonilo y cetona o aldehído*

John A. Joule, Keith Mills  
Heterocyclic Chemistry  
Wiley-Blackwell



Punto 2 ✓

# **Punto 3. La formación de Piridinas EN ALIMENTOS**

# Azúcares reductores y aminoácidos o proteínas

*Ruta de Maillard*

N-glicosilaminas o N-fructosilaminas

2-amino-2-deoxi-1-aldosa (**Intermedio de Amadori**) o  
1-amino-1-deoxi-2-ketosa (**Intermedio de Heyns**)

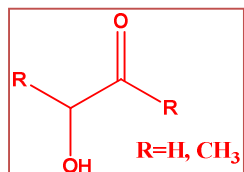
Reductonas o dehidrorreductonas

(1,2-dicarbonilos)

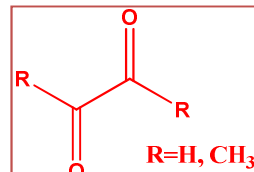
*Condensación retroaldólica*

$\alpha$ -Hidroxicarbonilos

1,2-dicarbonilos (GLIOXOLES)



(+ Acetaldehído)



(+Gliceroaldehído)

## Factores:

- Calentamiento
- Actividad de agua
- Tiempo
- Naturaleza de los compuestos presentes

*Ruta sin nitrógeno*  
(caramelización)

NH<sub>3</sub>  
H<sub>2</sub>S

**Furanos**  
**Tiofenos**  
**Pirroles**

*Degradación de lípidos*

aminoácidos

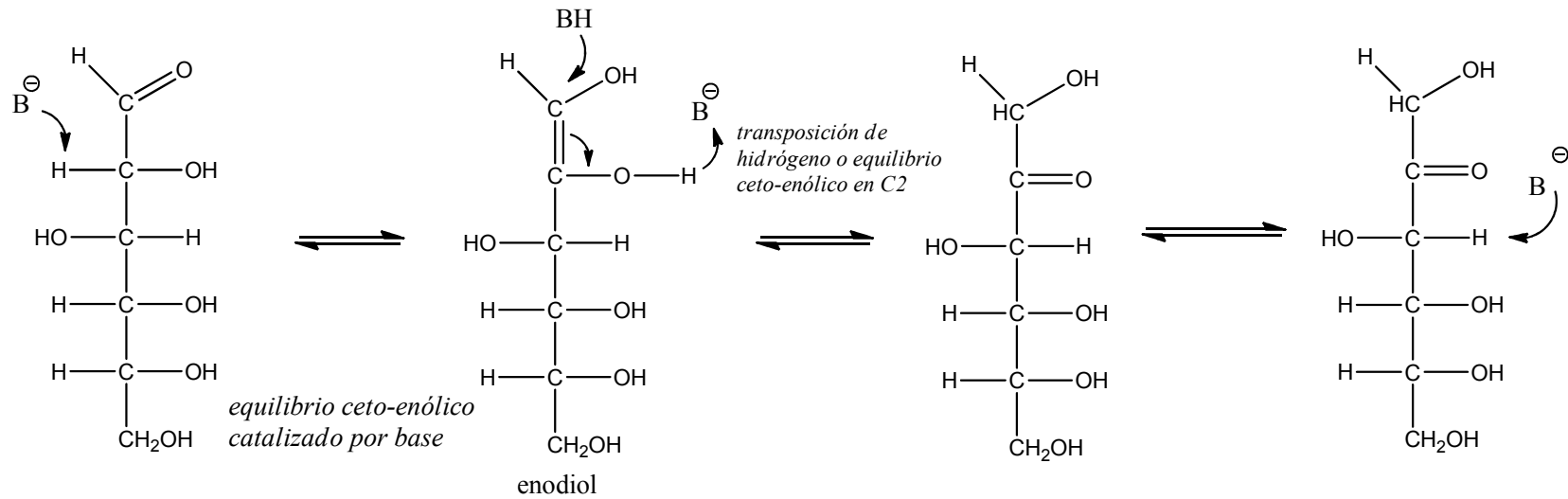
*Degradación de Strecker*

**Aldehídos**  
 **$\alpha$ -aminocetonas**  
**CH<sub>3</sub>SH, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S**

**Pirroles, Oxoazoles, Tiazoles, Imidazoles, Piridinas, Pirazinas**

# Transformaciones de los azúcares a $\alpha$ -dicarbonilos (reductonas)

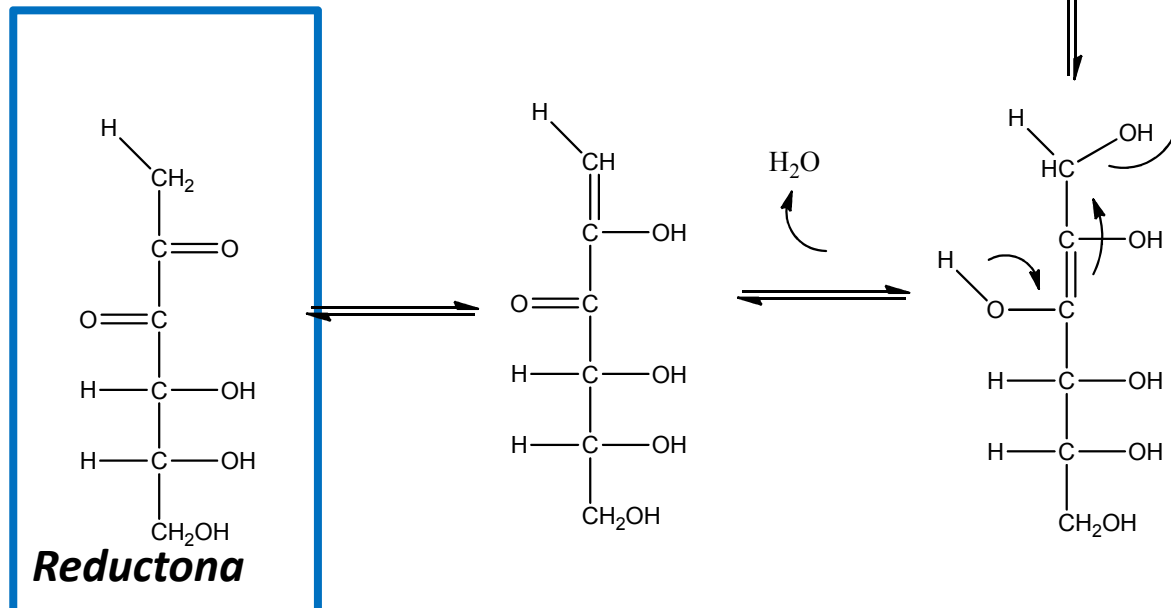
## Ejemplo desde aldohexosa en medio ácido



aldohexosa

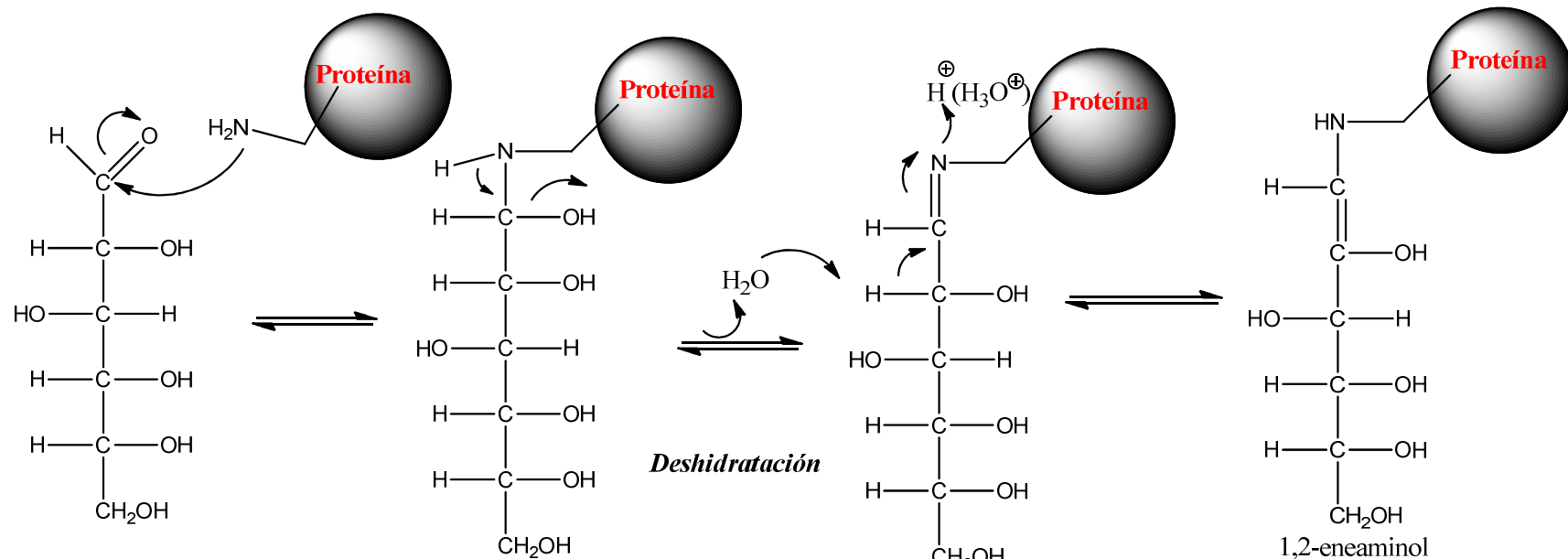
cetohexosa

**La reacción puede darse con cetosas y pentosas en medio ácido o básico.**



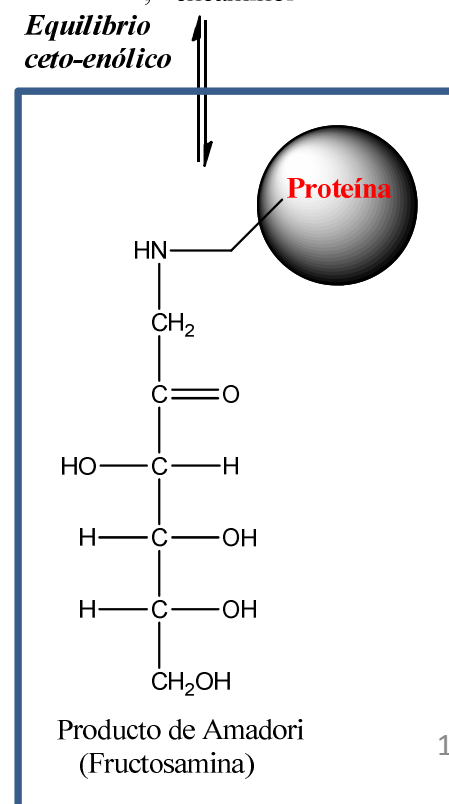
# La reacción de Maillard

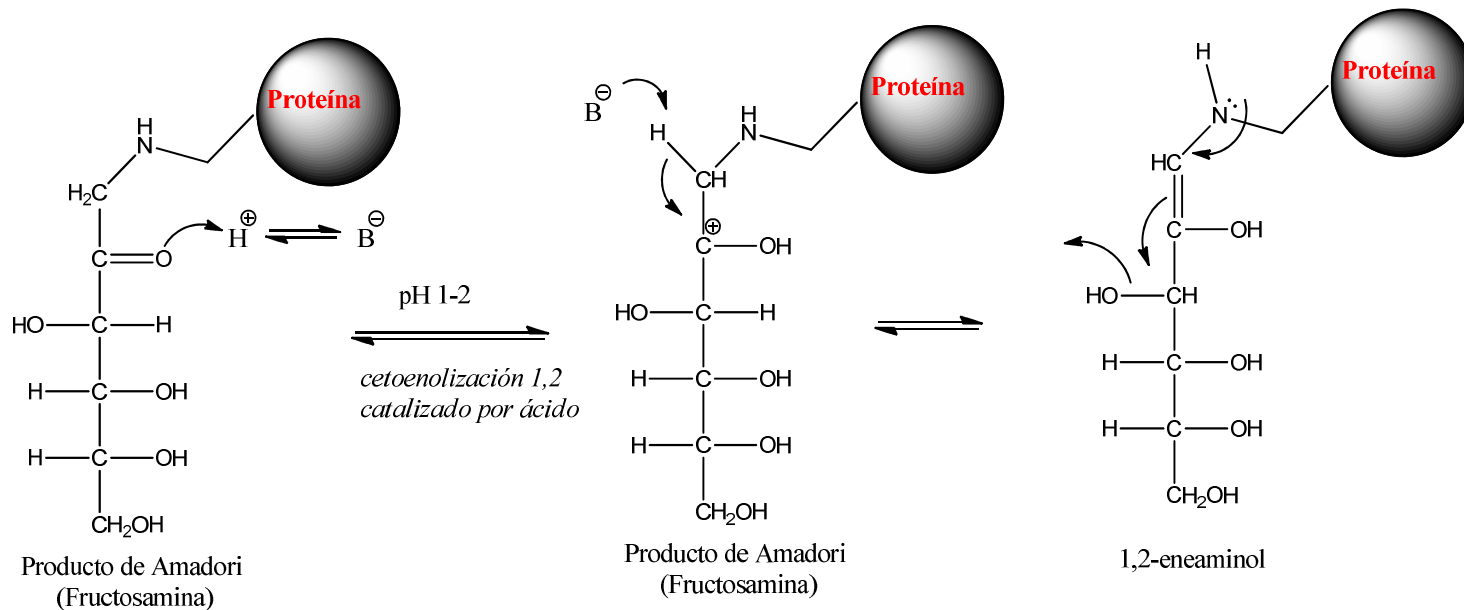
- También conocida como glicación o glicosilación no enzimática.
- Conjunto de reacciones químicas que ocurren en los alimentos investigada por Louis Maillard en 1912 **en donde interviene proteína**
- Producción de compuestos volátiles responsables (en parte) de los aromas y sabores.
- Da lugar a una gran cantidad de diferentes heterociclos.
- Las reacciones de Maillard en última instancia dan lugar al oscurecimiento o pardeamiento no enzimático en los alimentos.
- Los últimos compuestos dan la formación de compuestos de glicación avanzada (AGE) y algunos pueden ser tóxicos .



## La reacción inicial de Maillard desde aldosa

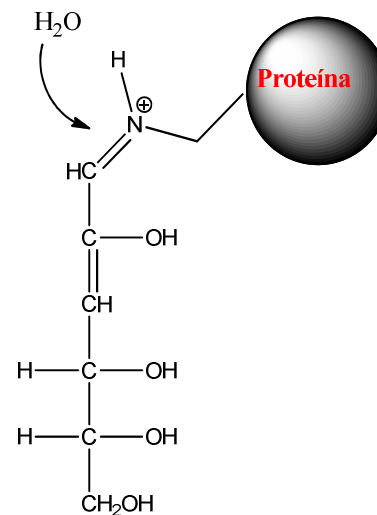
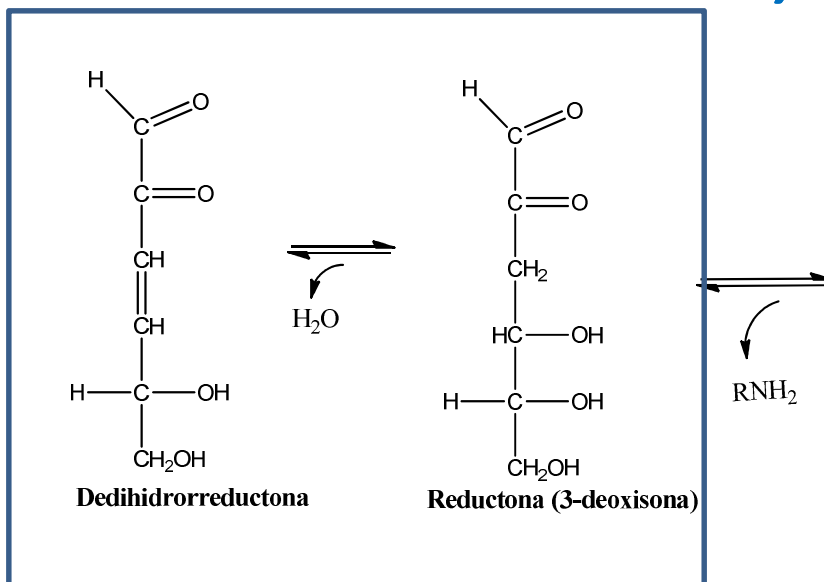
### FORMACIÓN DEL PRODUCTO DE AMADORI



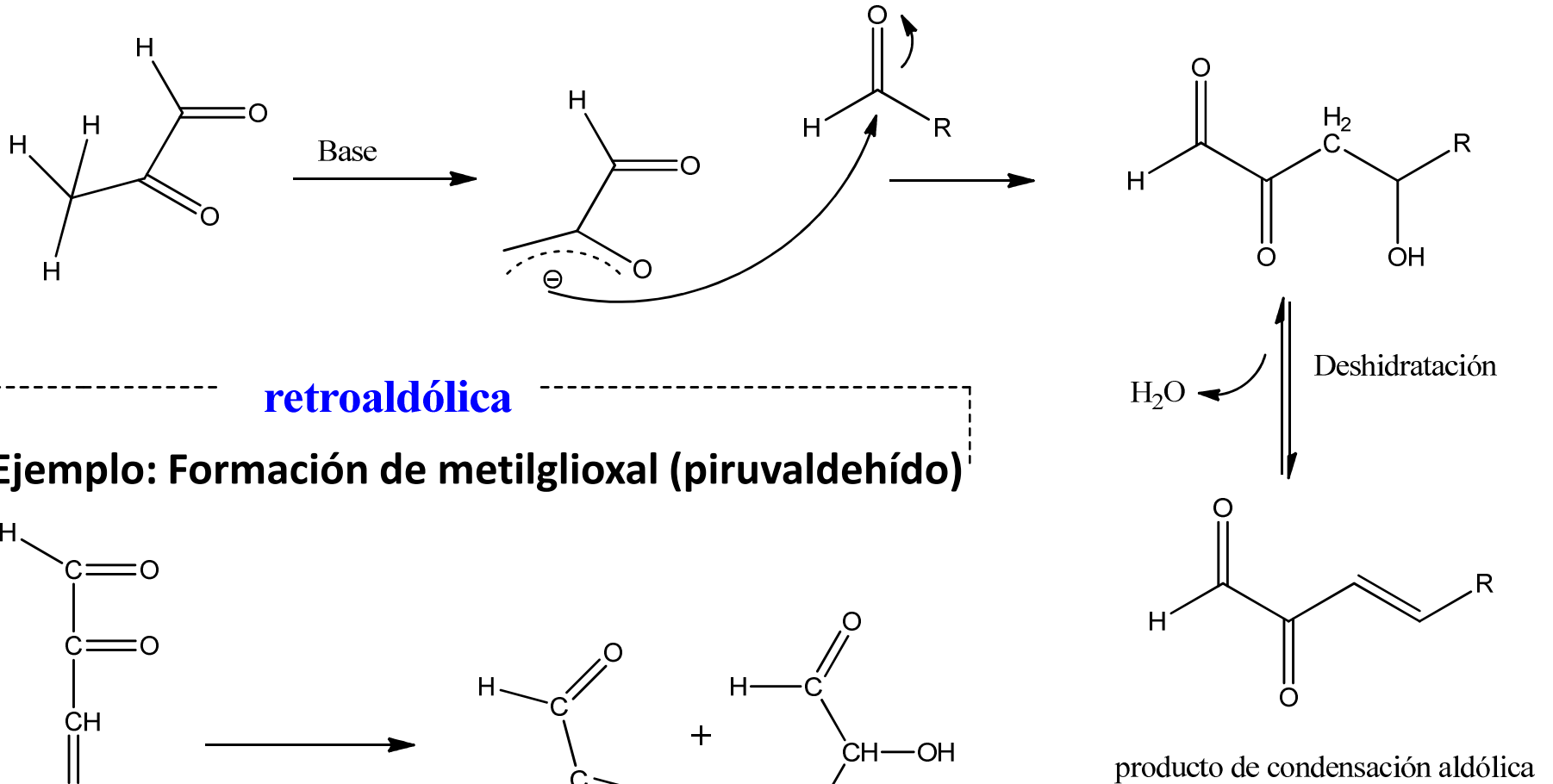


## Transformación de Amadori en medio ácido enolización 1,2

Aldehído terminal



## CONDENSACIÓN ALDÓLICA Y RETROALDÓLICA

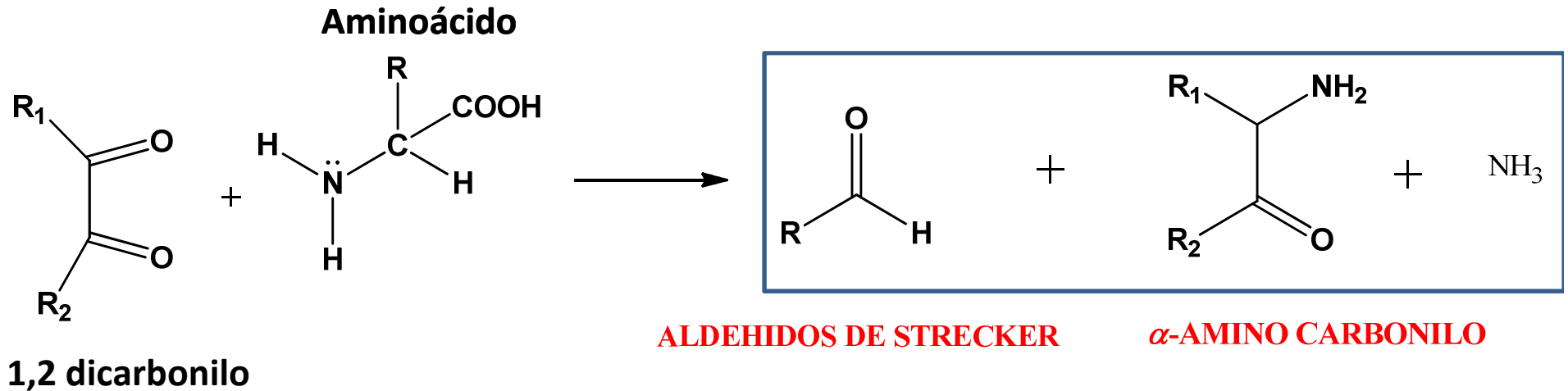


**REDUCTONA (DESDE MEDIO ÁCIDO)**



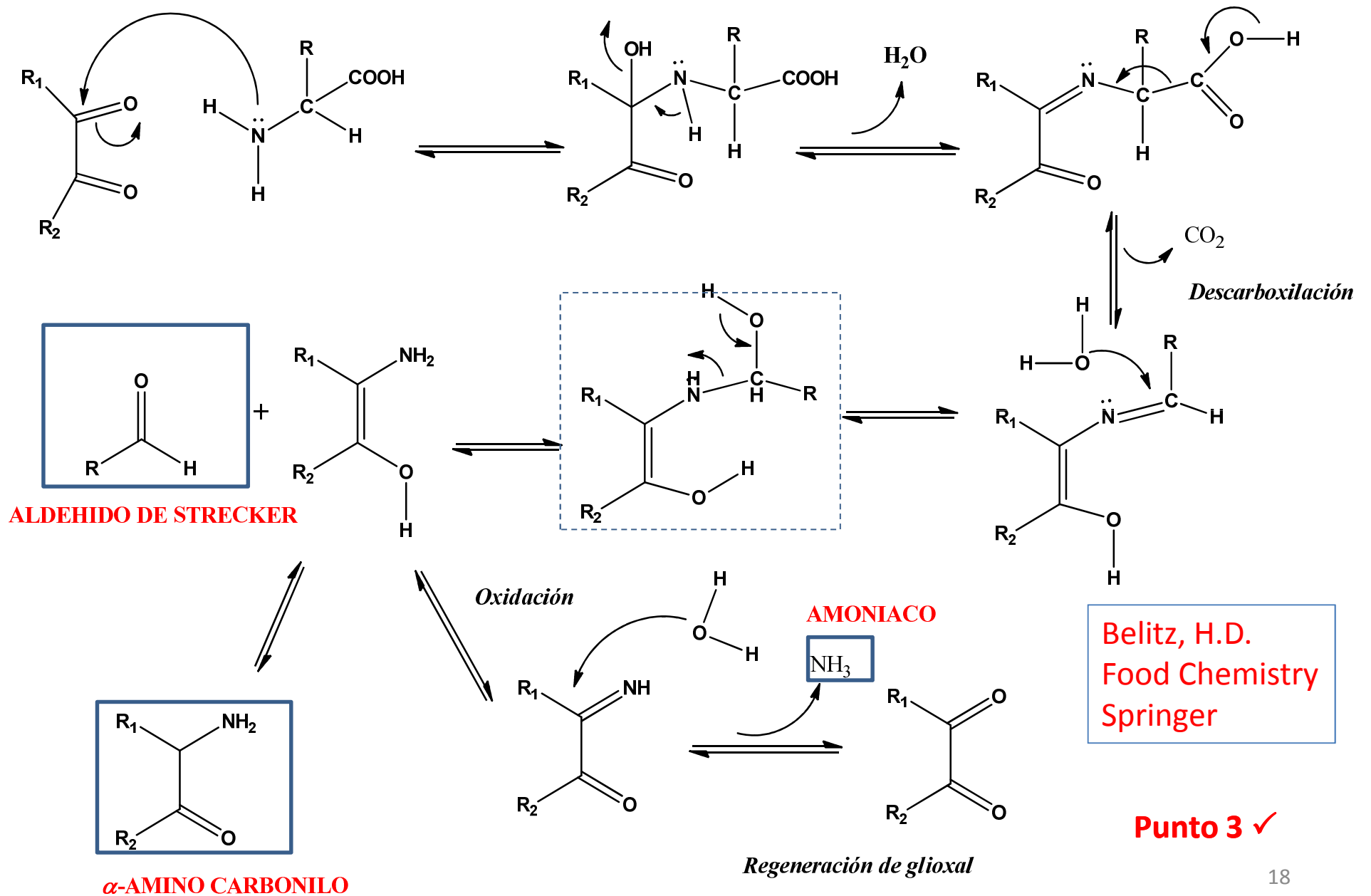
# La degradación de Strecker

- Aminoácido reacciona con reductona o glioxales
- Dependiendo del aminoácido puedo tener diferentes productos de degradación



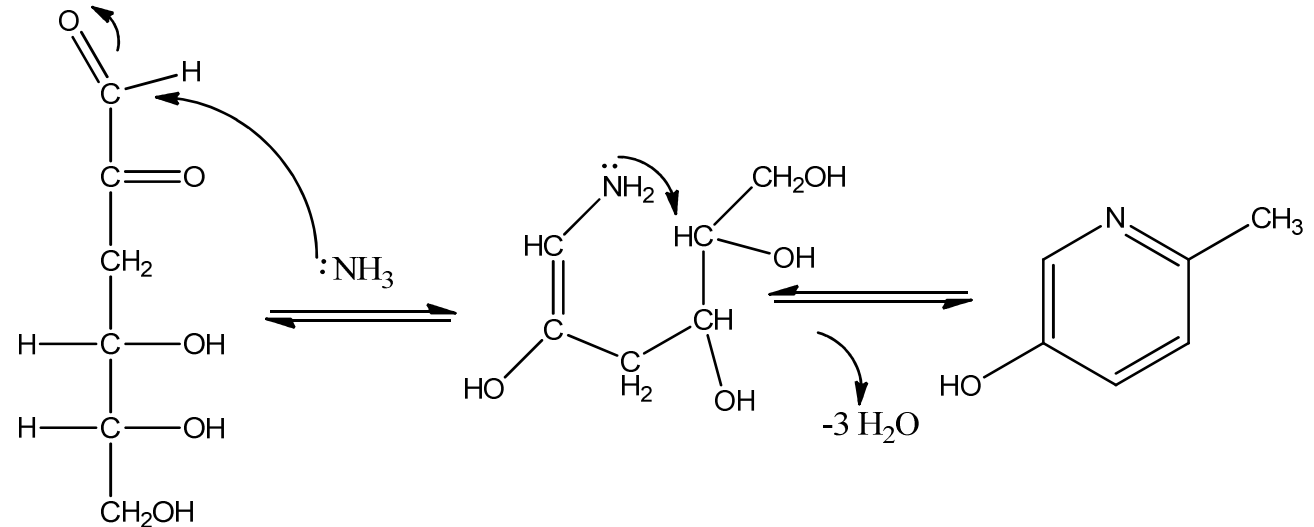
La degradación de Strecker involucra un aminoácido porque necesitamos la presencia de un grupo carboxílico vecinal al amino!

# Mecanismo de degradación de Strecker

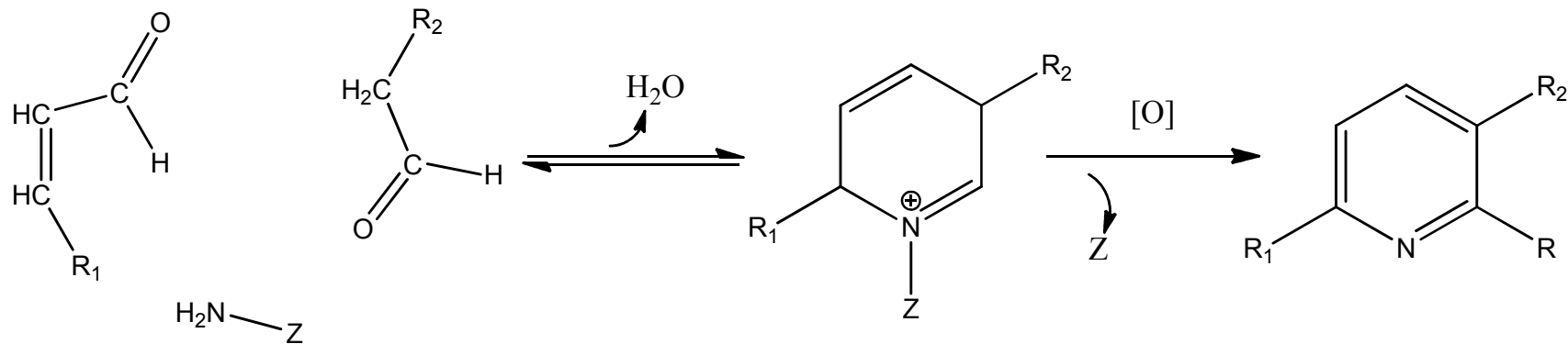


# Punto 4. Rutas a piridinas en alimentos

Desde reductonas y fuente de nitrógeno



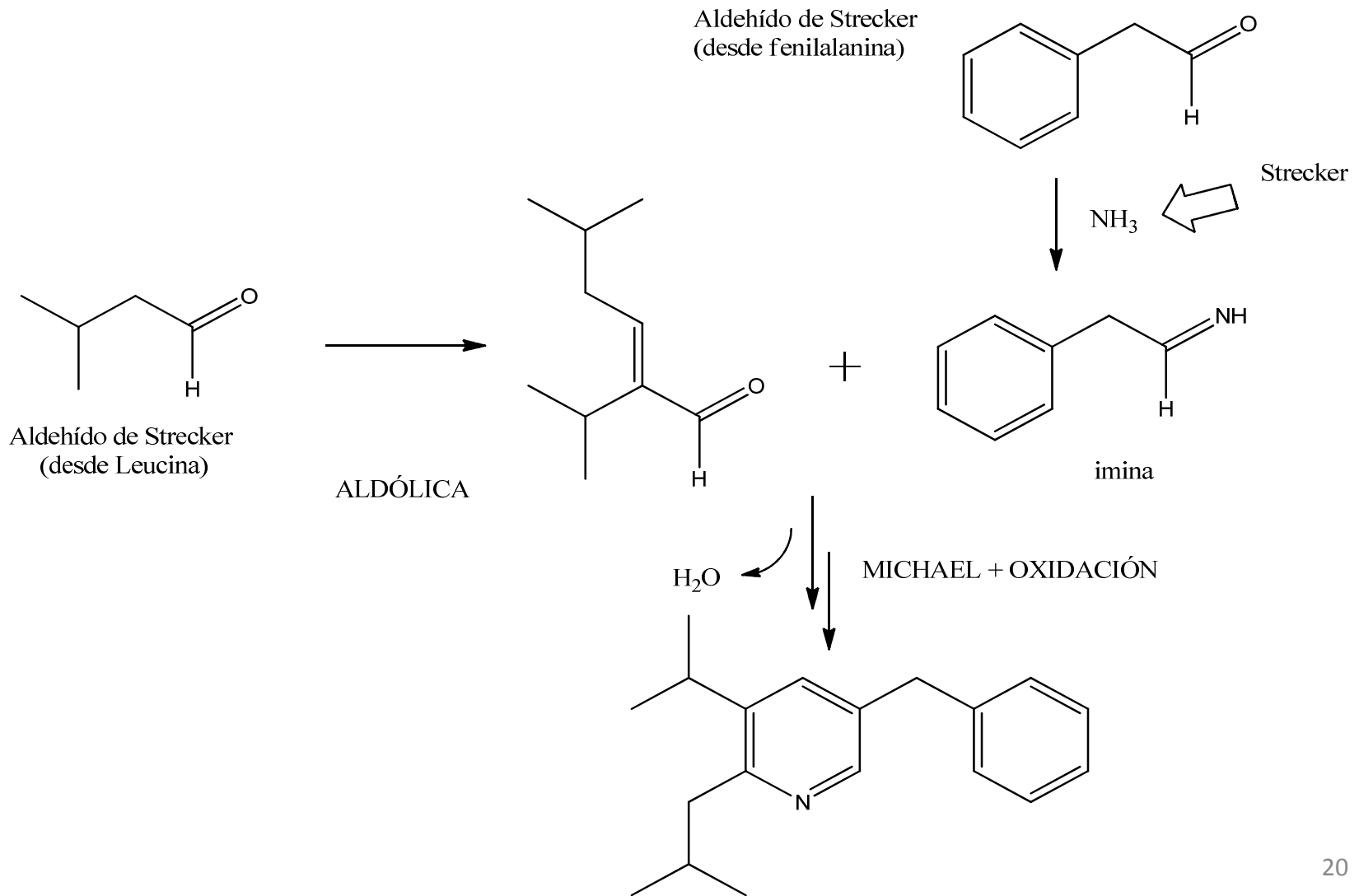
Desde intermedios de Maillard. Condensación aldólica + adición de fuente de nitrógeno



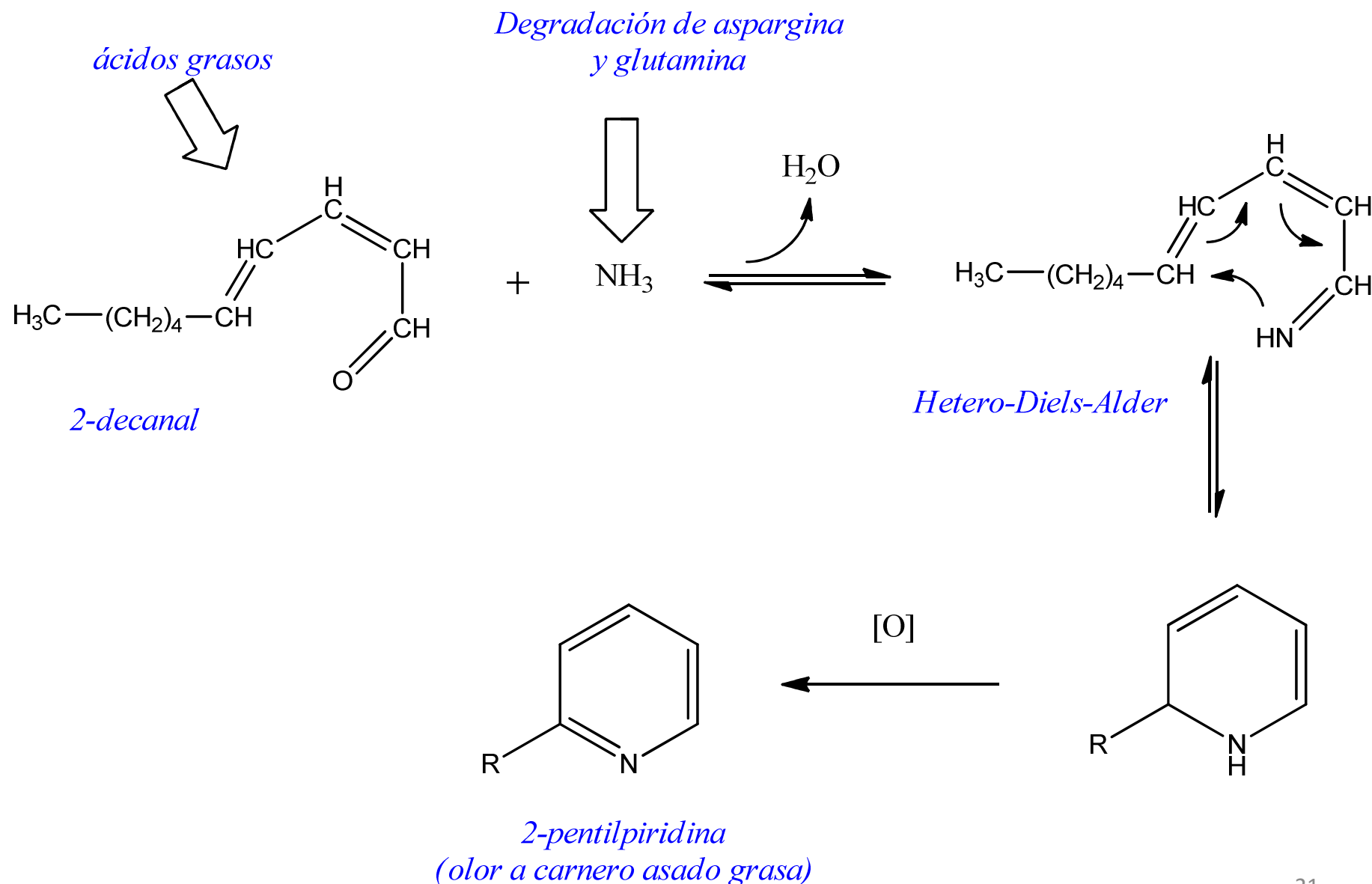
Z: lisina, terminal de proteína, H

**Agentes oxidantes en alimentos:  $\text{H}_2\text{O}_2$**

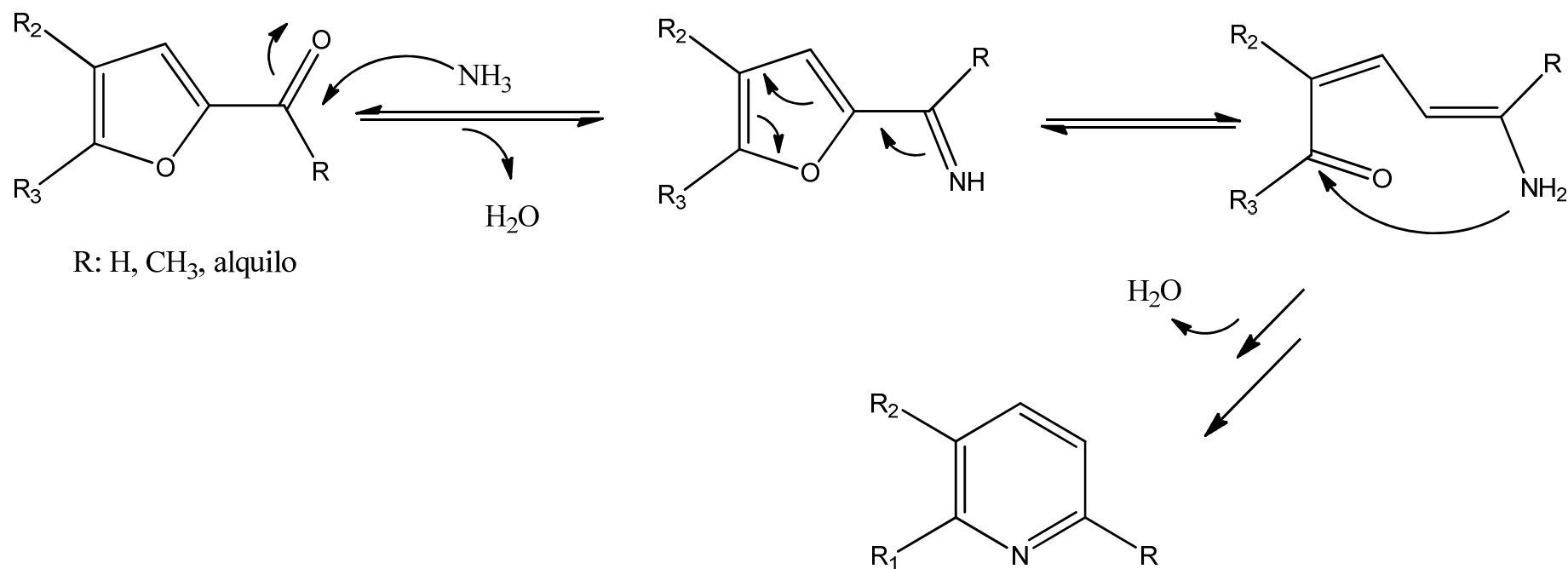
# Condensación aldehídos de Strecker en presencia de amoniac



# Desde productos de degradación de Strecker

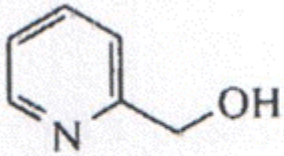


# Formación de piridinas desde furanos con sustituyentes carbonílicos en C2 en presencia de amoniac de Strecker

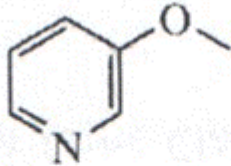


# Alquilpiridinas en café tostado

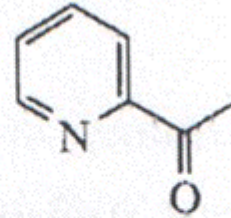
Referencia: Ivon Flament. Coffe flavor chemistry, Ed. Wiley



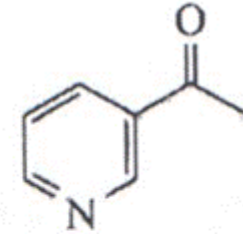
En jarabes  
mohoso



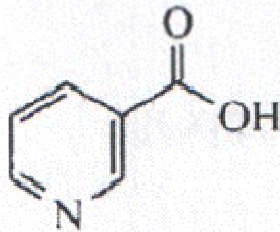
Volátiles identificados  
en el tostado



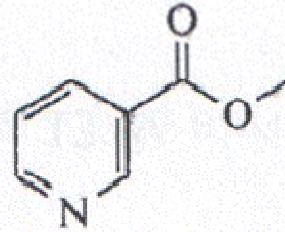
Olor mazorca, pan,  
tabaco, galleta



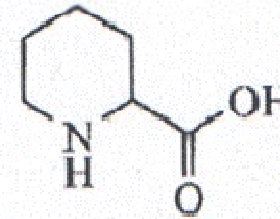
(N.23)  
(N.23)



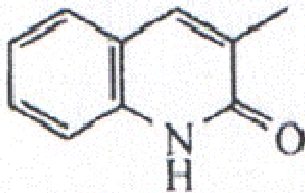
(N.24)  
(N.24)



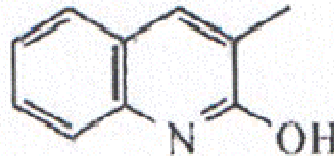
(N.25)



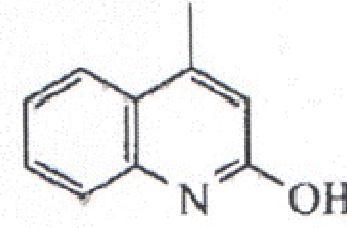
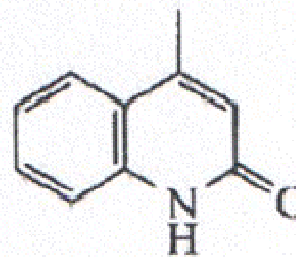
pipecolic acid



(N.26)



(N.27)



# Punto 5. Conclusiones finales

- La **Química Orgánica** convencional nos brinda una **herramienta** más el conocimiento de las **transformaciones de los azúcares, proteínas y aminoácidos** nos dan la pauta para entender la formación de **heterocícl**os en alimentos.
- La **Química analítica** a permitido detectar estos compuestos en alimentos.
- La formación de piridina se asocia a **toxicidad** aunque algunos derivados contribuyen de forma no tóxica al **aroma y sabor de alimentos**.



# Piridinas en alimentos

## Fin de la clase de hoy

1. Origen de “piridina” y conceptos Químicos. ✓
2. La síntesis convencional de piridina. ✓
3. Transformaciones de los azúcares y aminoácidos en alimentos. Precursores de piridinas. ✓
4. Rutas posibles de formación de piridinas en alimentos. ✓
5. Consideraciones finales. ✓