Facultad de Química

Facultad de Química

Dr. Miquel Gimeno

QUÍMICA ORGÁNICA III

carrera:

QUÍMICA DE ALIMENTOS (Clave 1628)

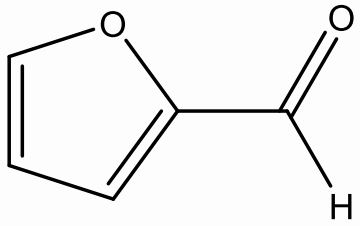
Prof. Miquel Gimeno Seco
Facultad de Química

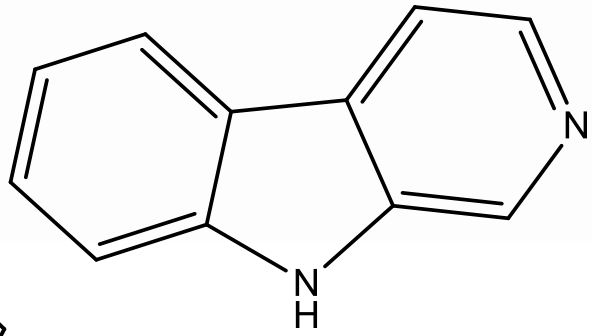
Última actualización: 5 de mayo de 2025

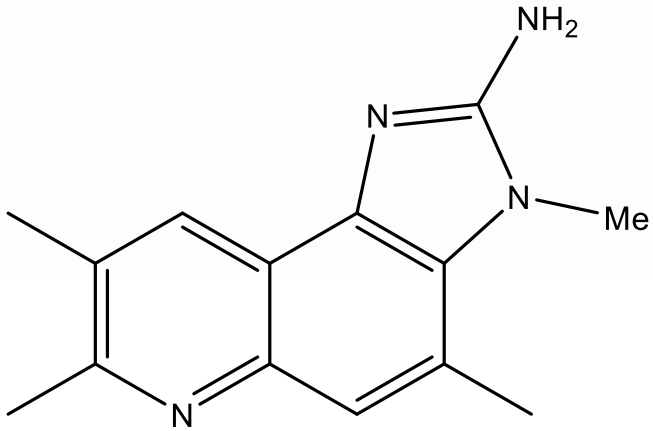
La Química Orgánica heterocíclica

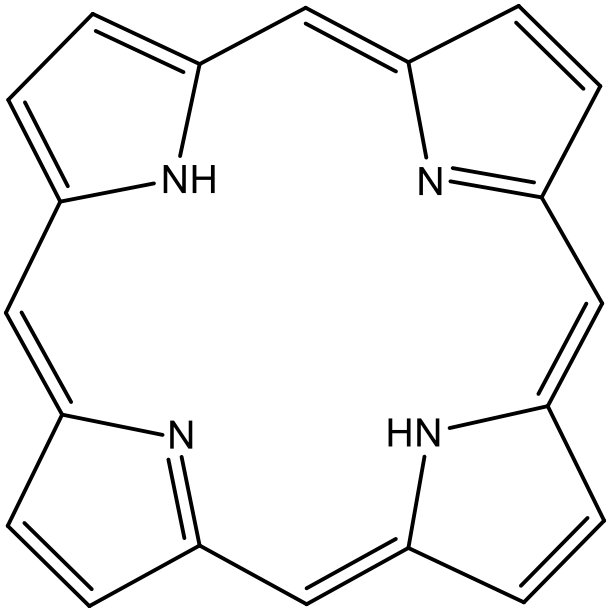
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

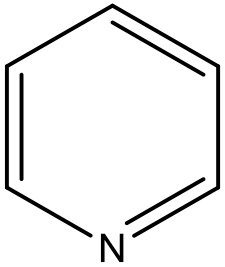
Química Orgánica que estudia todas aquellas moléculas cíclicas que contienen uno o más heteroátomos (O, S, N) formando el anillo

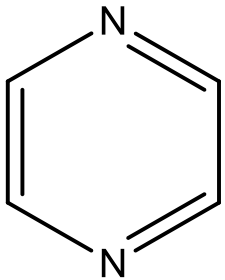


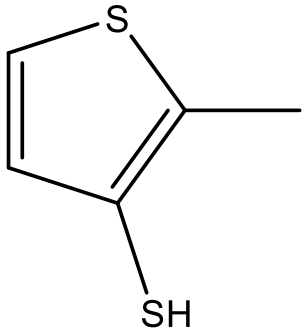












La Química Orgánica Heterocíclica

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Aplicaciones e interés en:

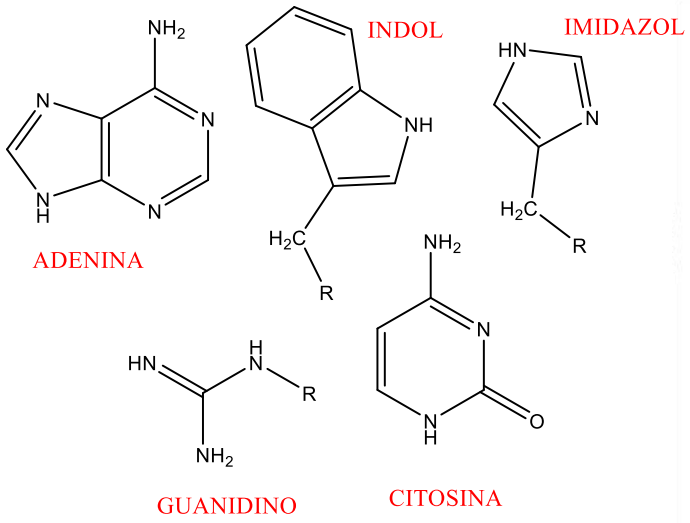
Biología (entender los mecanismos en el reino animal y vegetal)

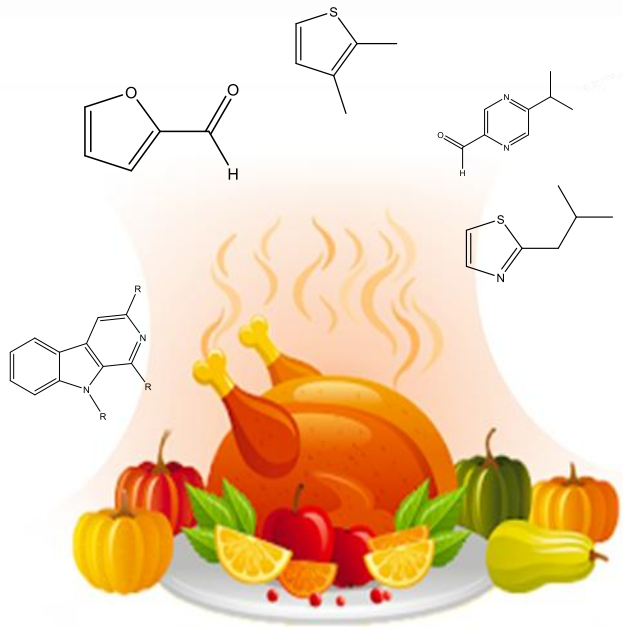
Producción de fármacos (área biomédica)

Síntesis de nuevos compuestos como insecticidas, aditivos, polímeros y otros

Su formación al calentar alimentos (volátiles y no volátiles)

BASES NITRIGENADAS CON ANILLOS HETEROCÍCLICOS
EJEMPLOS





Importancia del estudio de los heterocíclicos en alimentos

Facultad de Química
Dr. Miguel Olmeno

- Las moléculas heterocíclicas son responsables de aromas, sabores y colores.
- También son responsables de toxicidad.
- Se denominan compuestos de glicosilación avanzada.
- No todos son aromáticos.
- Muchos heterociclos presentes en alimentos preexisten al procesado y se sintetizan por rutas bioquímicas y no por acción del calentamiento.
- Son precursores de compuestos de mayor peso molecular (melanoidinas) u otras estructuras complejas, como anillos fusionados.
- Algunos son sintetizados químicamente y usados como aditivos.

En este curso se estudiarán algunos heterociclos aromáticos producidos en el calentamiento de alimentos siguiendo mecanismos de ciclación iónica

COMPLEMENTARIO A:
QUÍMICA DE ALIMENTOS 1
PROCESOS DE ALIMENTOS
FISICOQUÍMICA DE ALIMENTOS

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

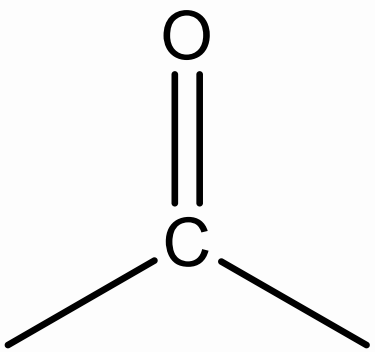
Introducción: Recordatorio de conceptos

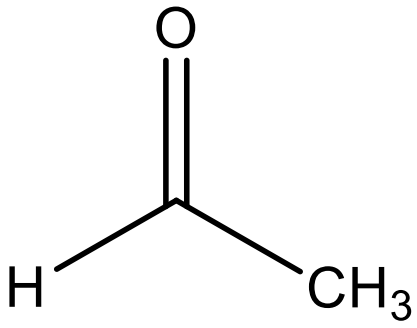
Bases de Química General y Química Orgánica I y II

El grupo carbonilo

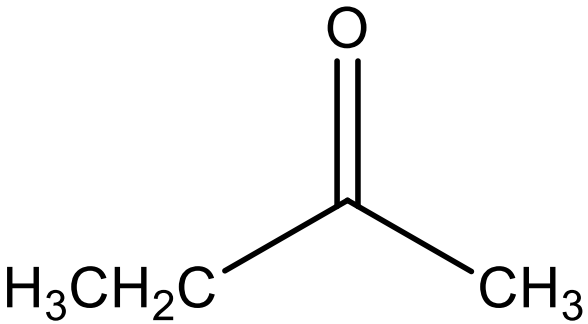
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Tipo 1



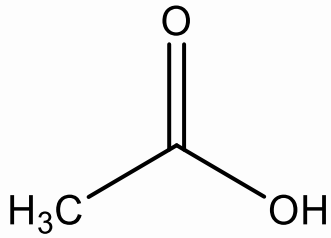


ALDEHÍDO

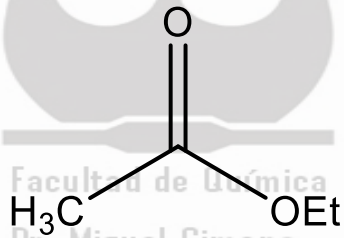


CETONA

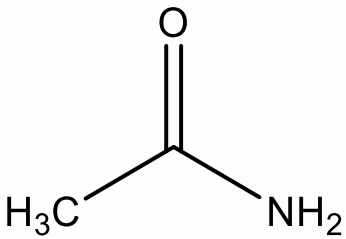
Tipo 2



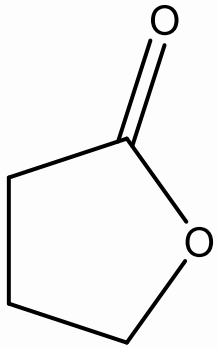
ácido carboxílico



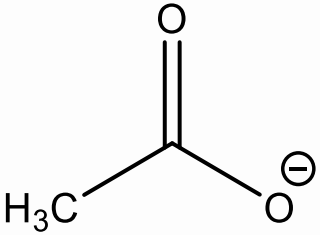
éster



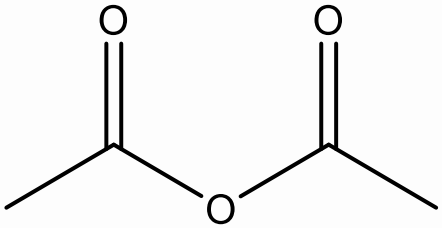
amida



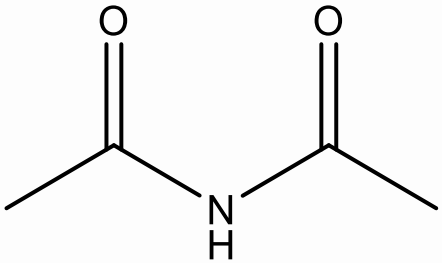
lactona



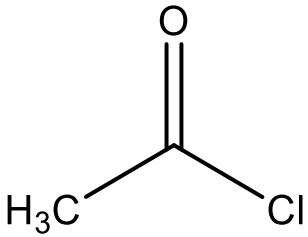
Ion carboxilato



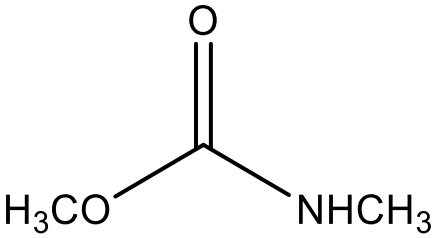
anhídrido



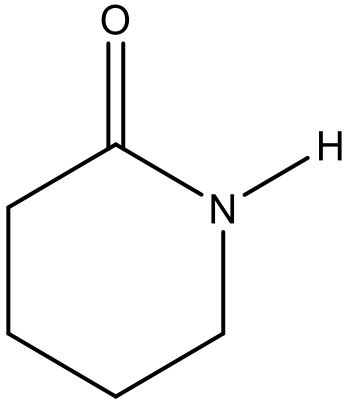
imida



cloruro de ácido



carbamato

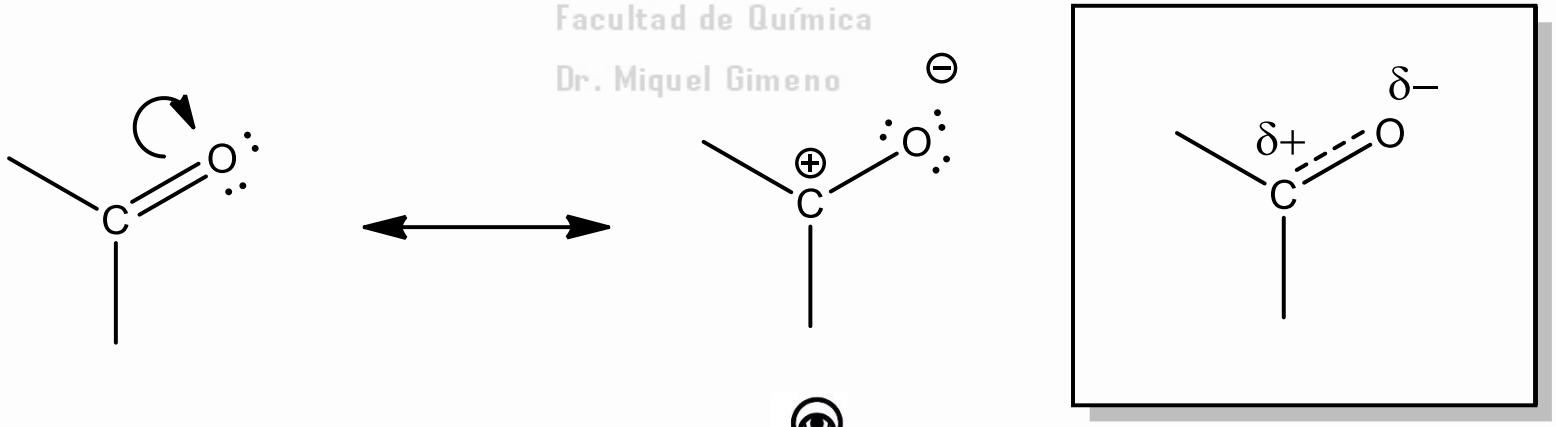


lactama

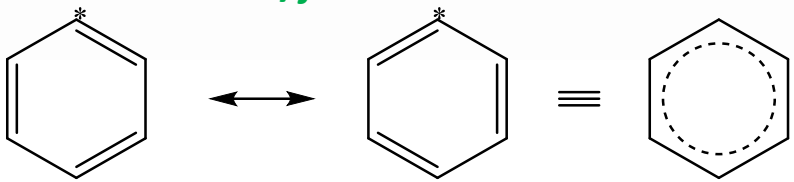
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

El grupo carbonilo

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Concepto de resonancia/formas resonantes



δ + es responsable de la reactividad del grupo carbonilo.

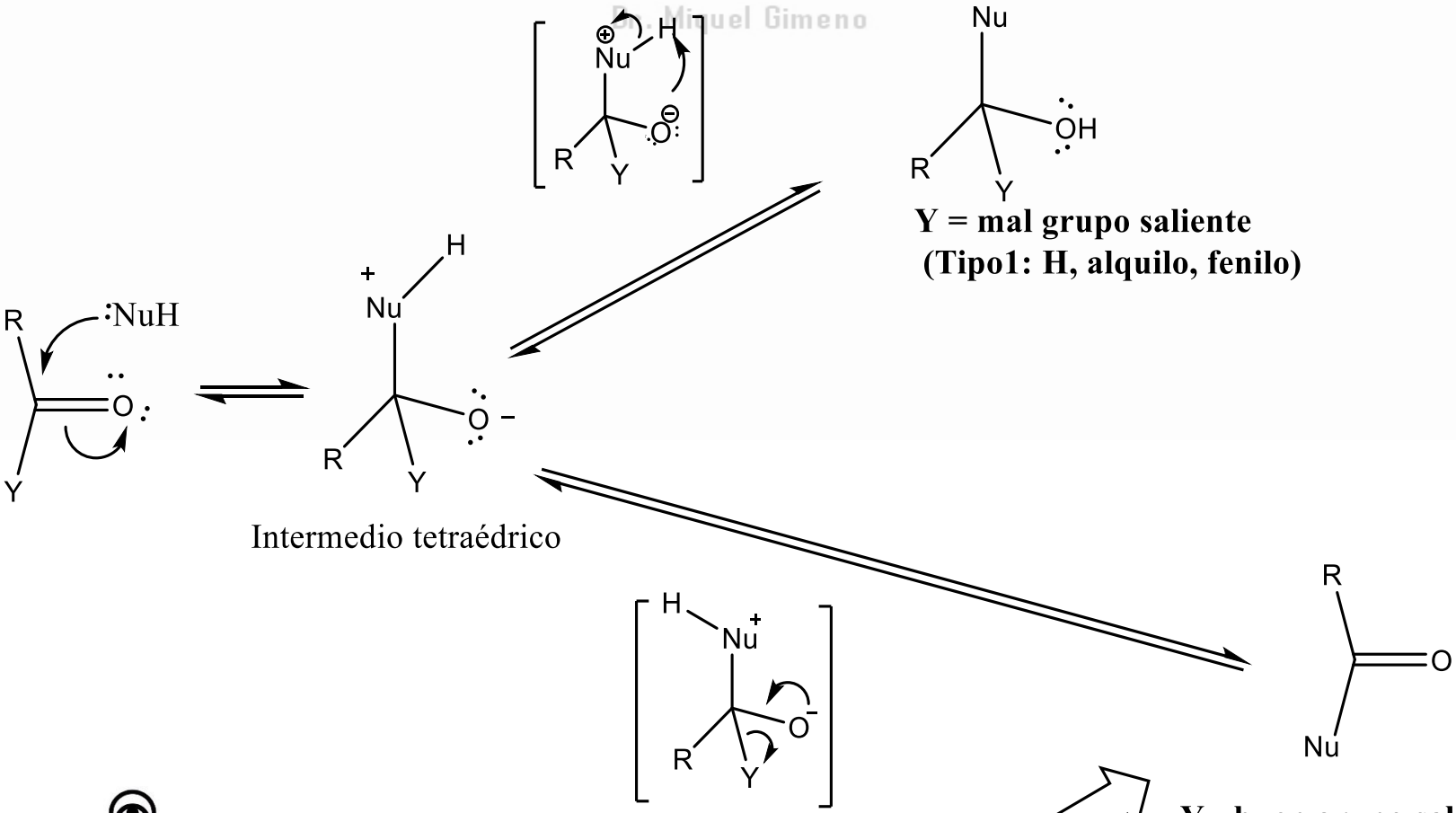
La magnitud de δ + depende de los átomos o grupos adyacentes al C.

Sin embargo, el oxígeno (δ -)puede también protonarse.

LA REACCIÓN FUNDAMENTAL DEL GRUPO CARBONILO

La reacción con nucleófilos sobre el C electrófilo

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno



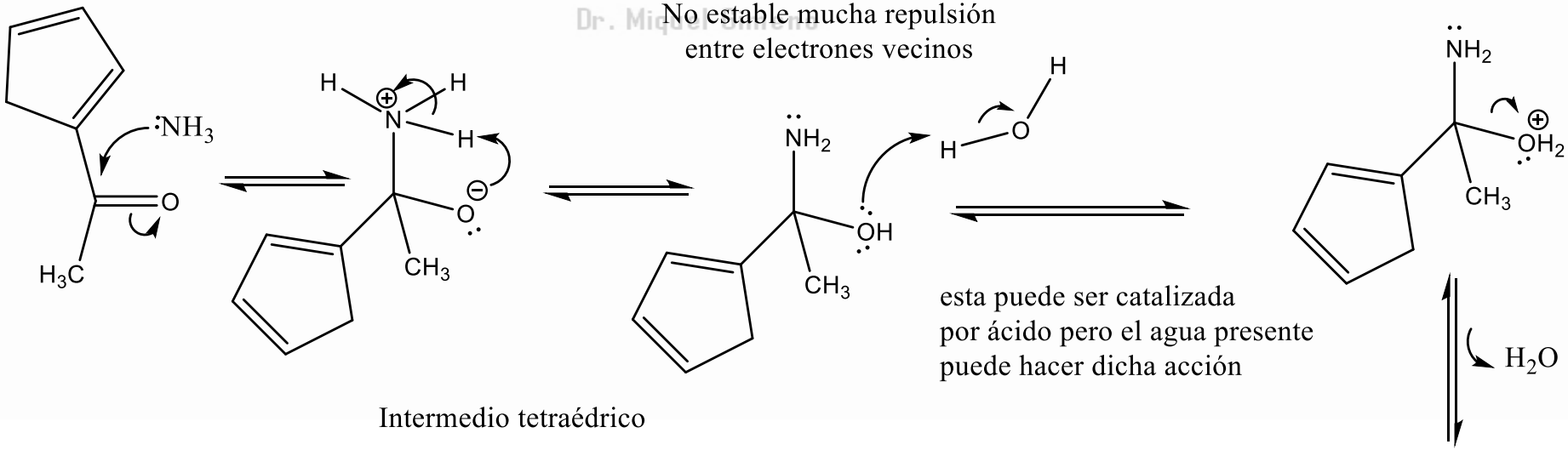
Base débil = buen grupo saliente!

SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA NETA

En caso de ataque de amina/amoniaco como nucleófilo

Facultad de Ciencias
Dr. Miguel Catalán

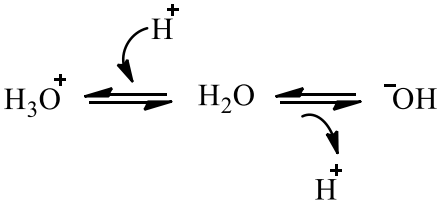
HEMIAMINAL
No estable mucha repulsión
entre electrones vecinos



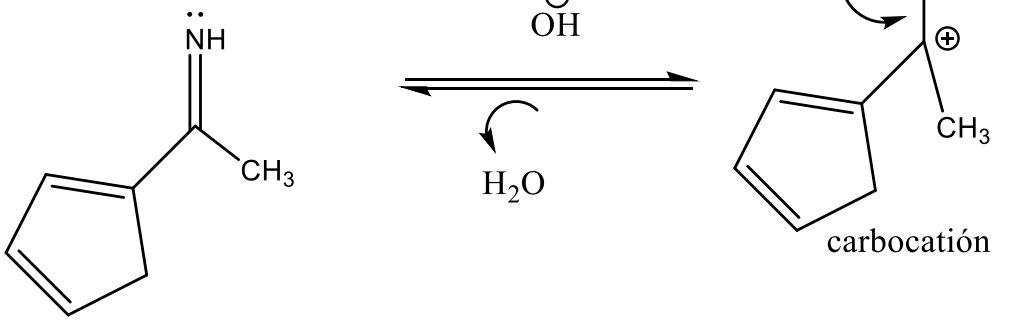
esta puede ser catalizada
por ácido pero el agua presente
puede hacer dicha acción

Intermedio tetraédrico

En alimentos tenemos mucha disponibilidad de agua. El agua puede tener carácter ambivalente de donador y aceptor de protones

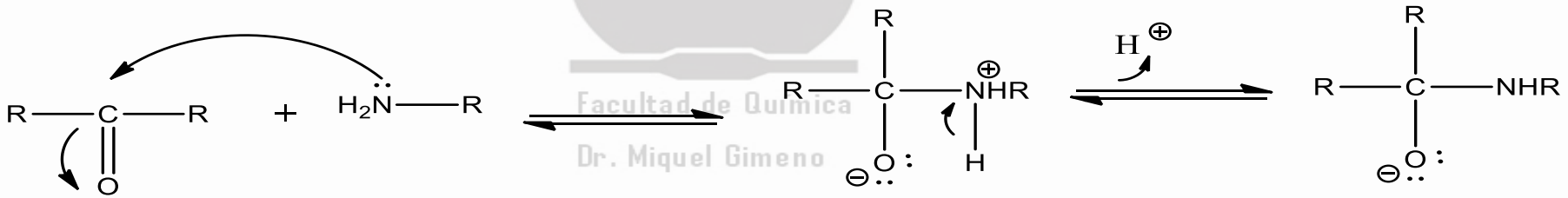


imina

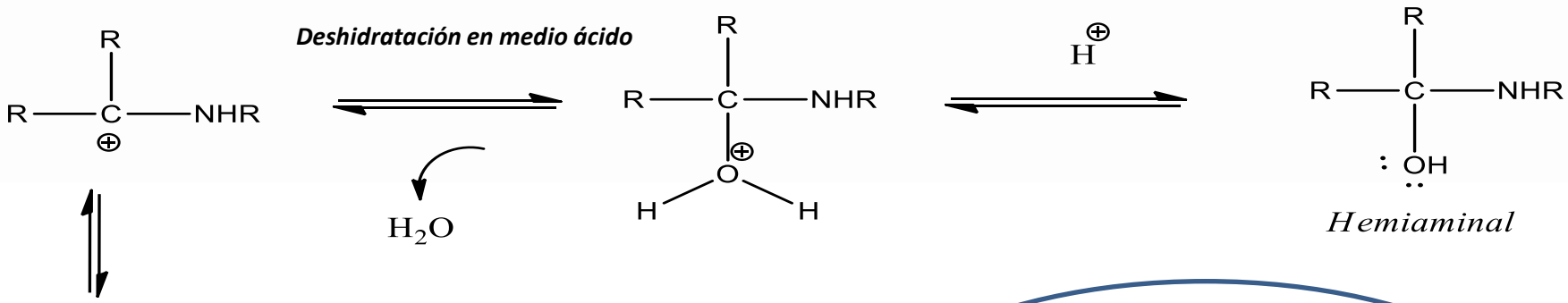


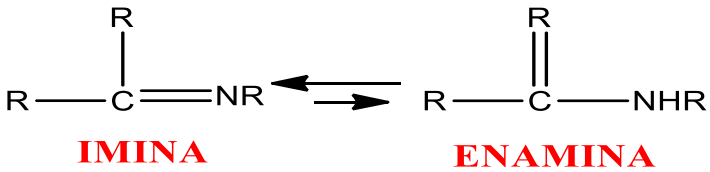
carbocatión

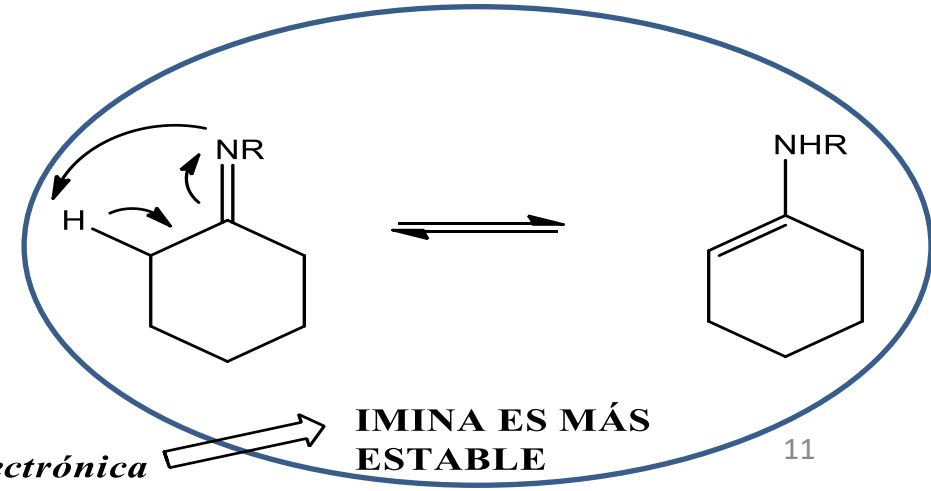
Equilibrio imina-enamina



En este paso el O⁻ también puede sustraer el H del grupo amino





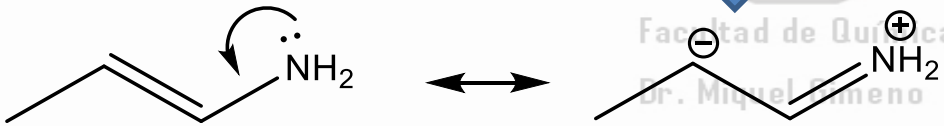


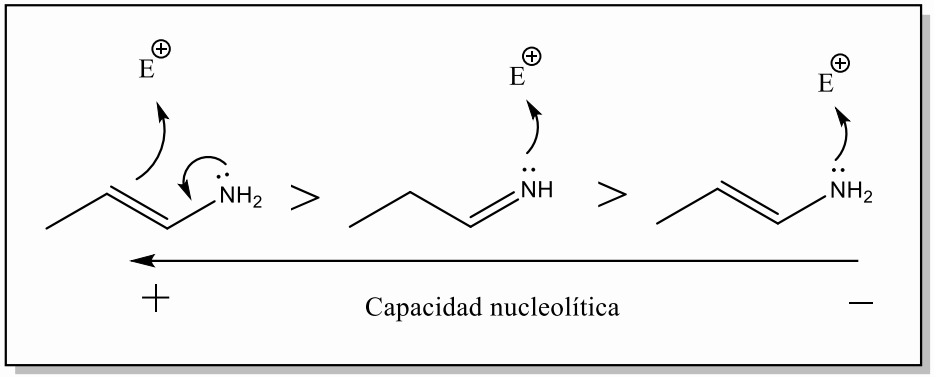
Concepto de repulsión electrónica

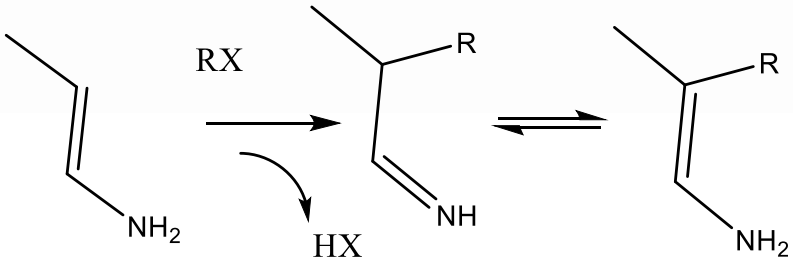
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Reactividad de enaminas vs iminas

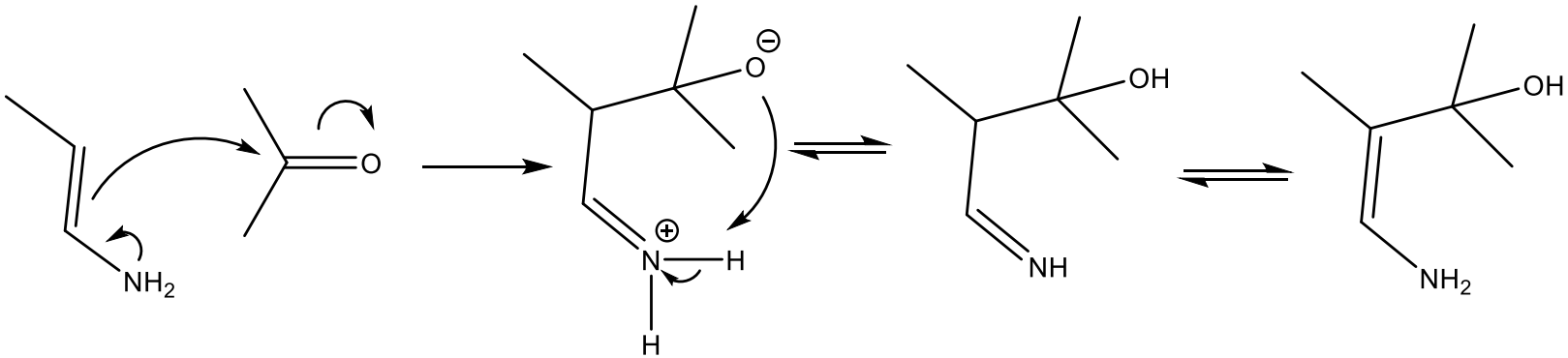
Posición nucleófila







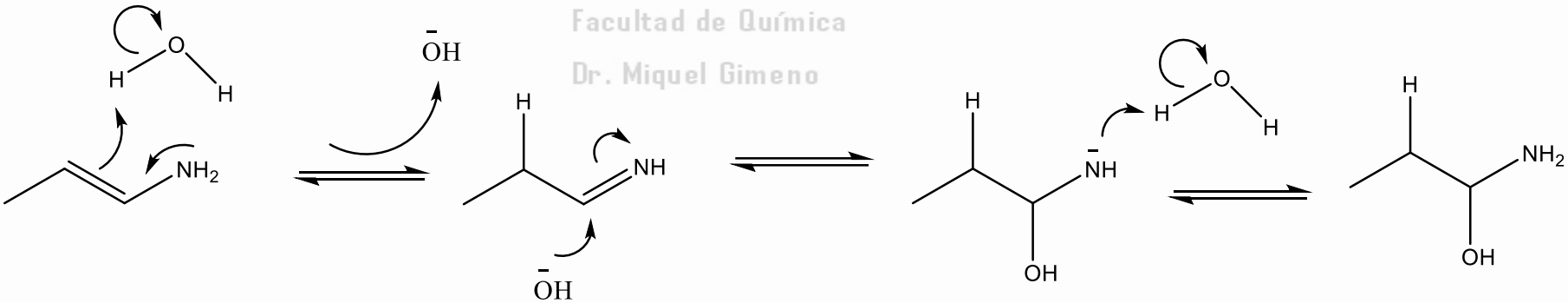
Las enaminas son más inestables que las iminas
Las enaminas son más reactivas que las iminas
El ataque nucleófilo es más favorable desde C2 en enaminas pero también depende de los sustituyentes (efectos estéricos)



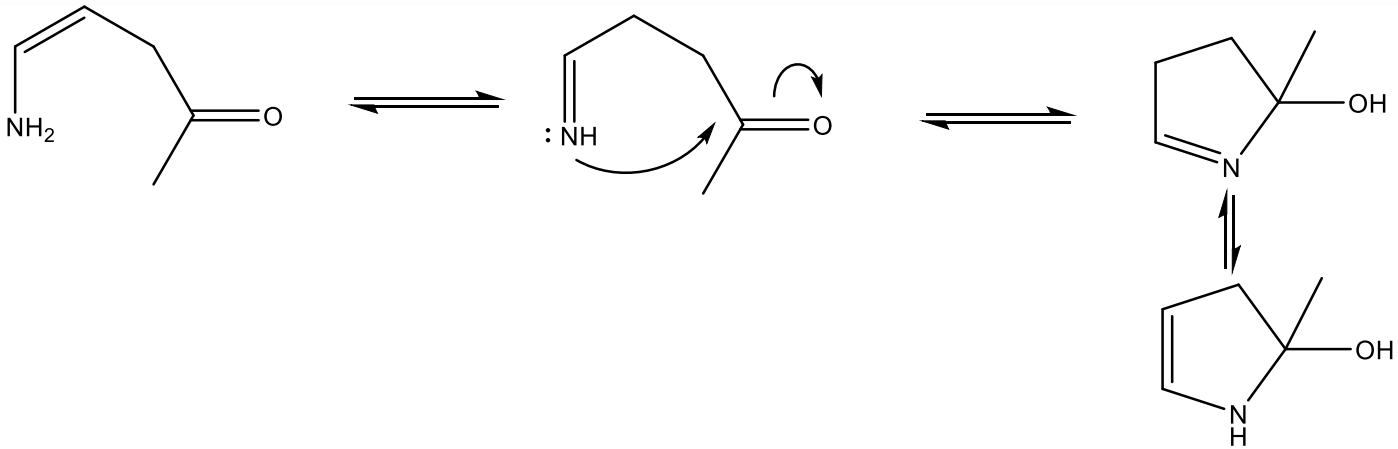
Reactividad de enaminas vs iminas

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Hidrólisis de enaminas e iminas

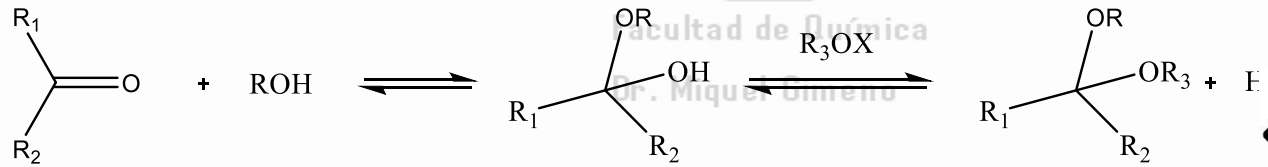


Ataque nucleófilo intermolecular: ciclación



En caso de ataque de hidroxilos, alcoholes o agua. Formación de hemi(a)cetales y (a)cetales

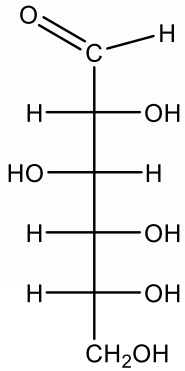
Facultad de Química
Dr. Miquel Gómez



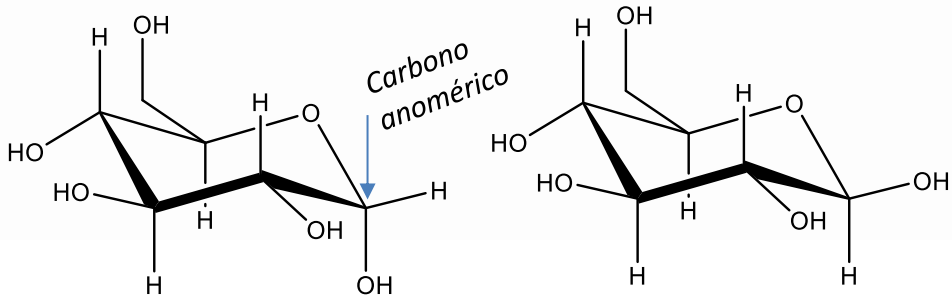
aldehído → **hemiacetal (lactol) (R_2 = H)** → **acetal (R_2 = H)**

cetona → **hemicetal (R_2 = R)** → **cetal (R_2 = R)**

En los carbohidratos tenemos hemi(a)cetales o (a)cetales (azúcares o lactosa, polisacáridos, etc…)

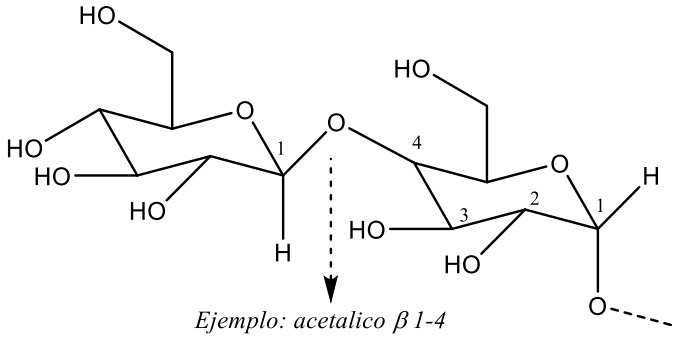


Hexosa en forma abierta proyecciones de Fischer (azúcar reductor)



α-D-glucopiranosa **β-D-glucopiranosa**

Aldohexosa / forma cíclica piranósica (también furanosas por ciclación desde C4-OH)



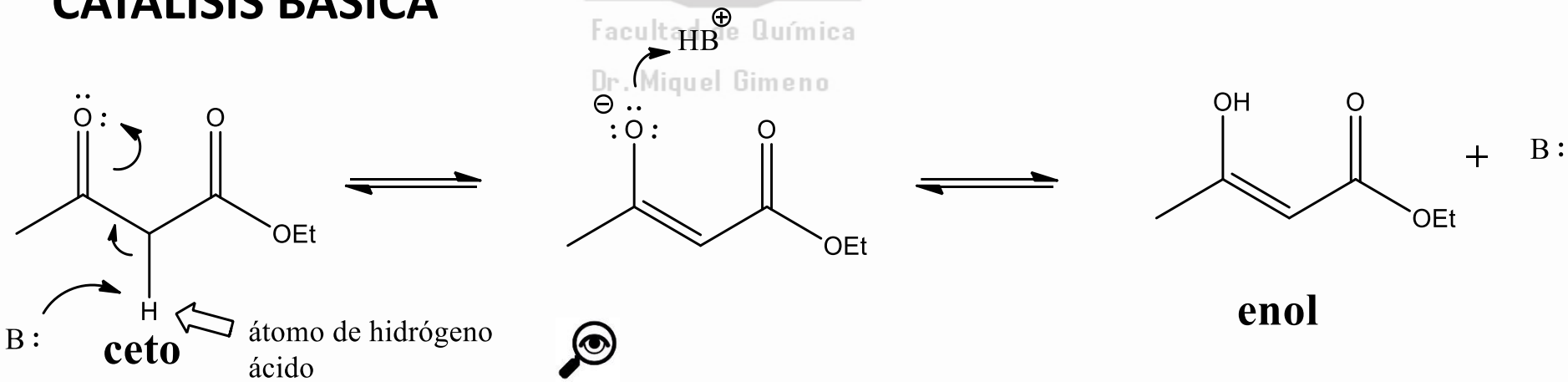
Ejemplo: acetalico β 1-4

Oligosacáridos o polisacáridos
Enlaces (a)cetálicos entre unidades
Entre el O del carbono anomérico y el carbono de la otra unidad
Pueden ser alfa o beta dependiendo del tipo de enlace entre unidades

Tautomería ceto-enólica

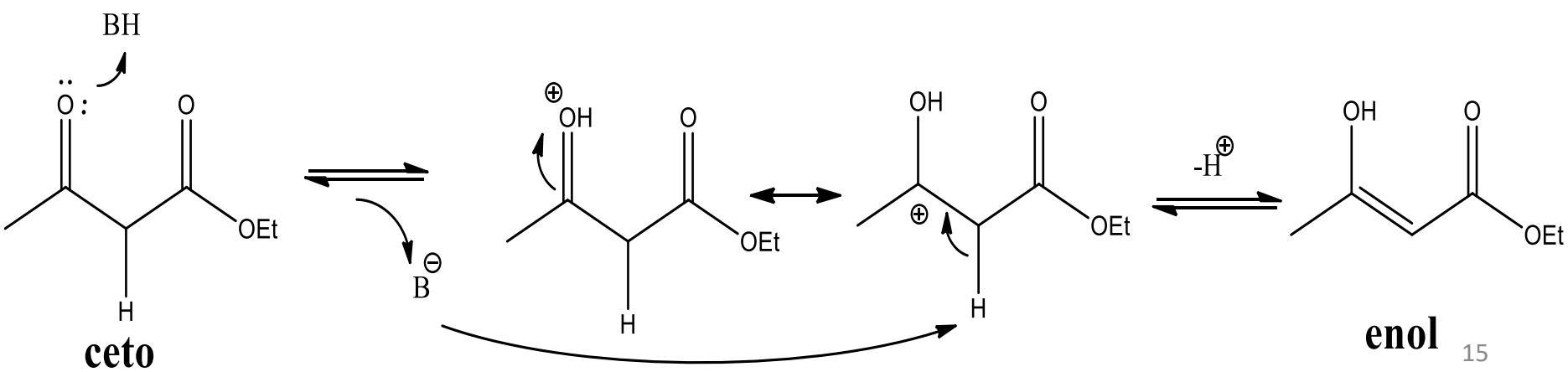
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

CATÁLISIS BÁSICA



La forma ceto es más estable. Menor repulsión electrónica. Forma enol tenemos repulsión entre e- π del doble enlace y pares no enlazantes del oxígeno

CATÁLISIS ÁCIDA

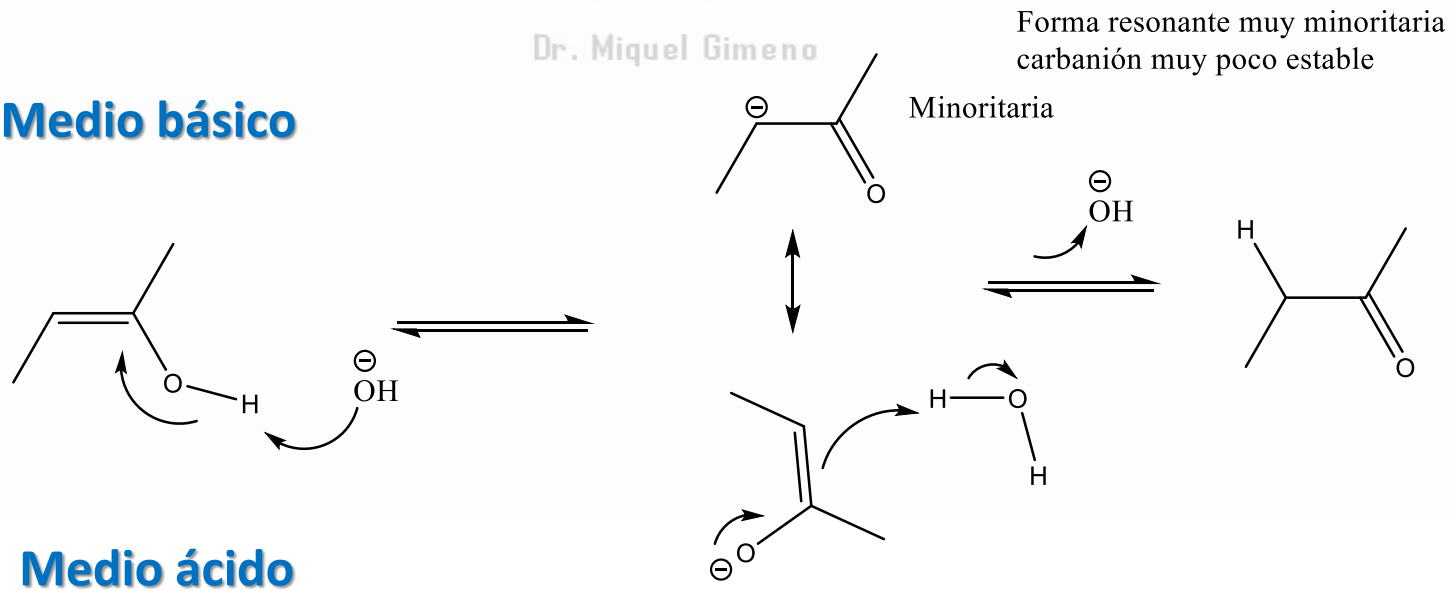


Tautomería ceto-enólica

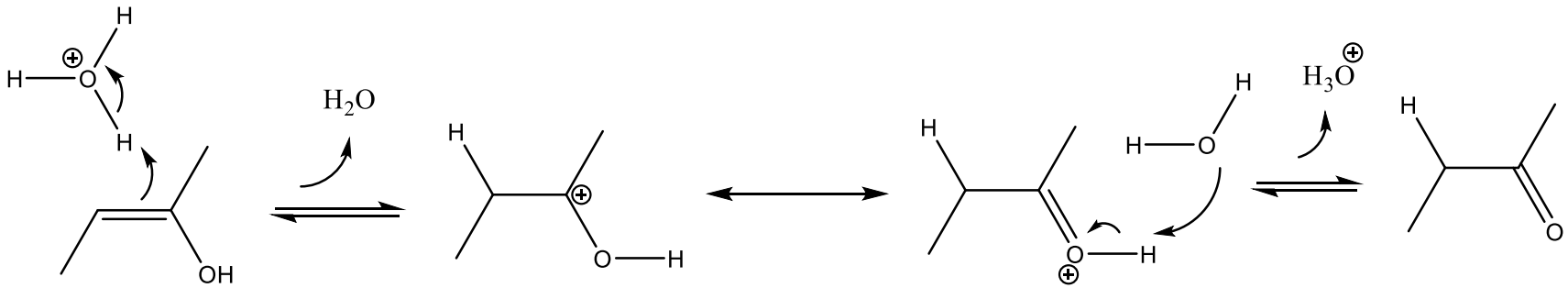
de enol a ceto

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Medio básico



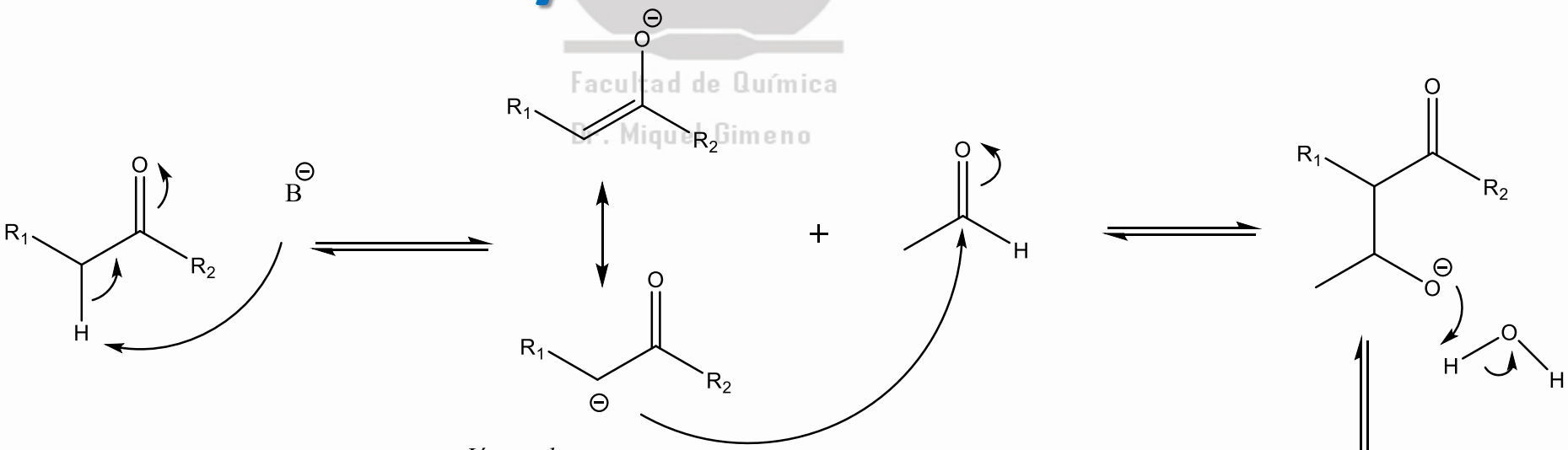
Medio ácido

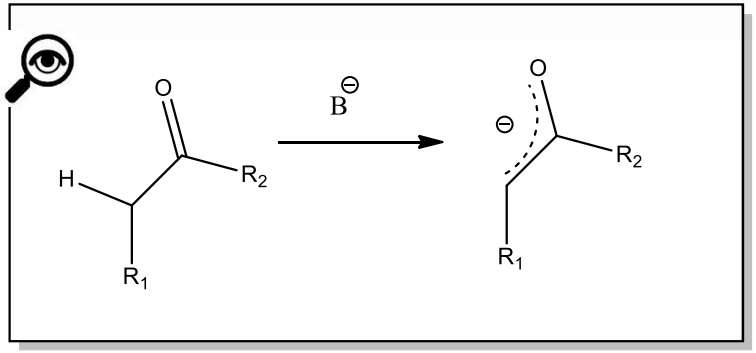


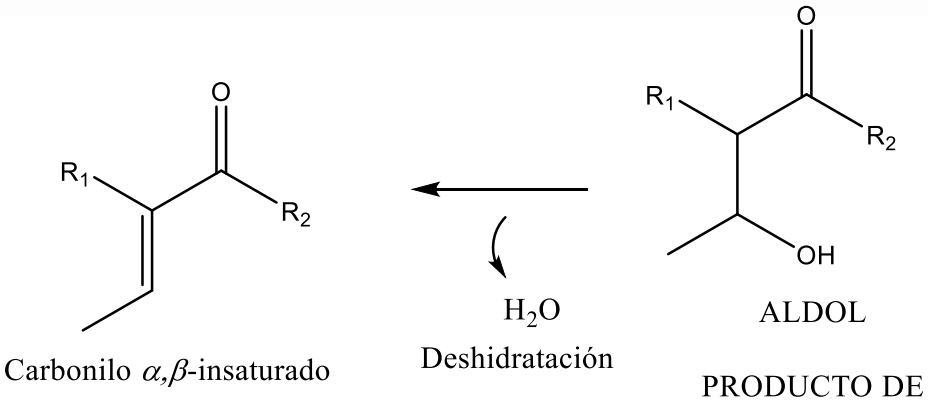
Carbocatión más estable estabilizado por el par no enlazante del oxígeno, o lo que es lo mismo estabilizado por resonancia

Reacción y condensación aldólica

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

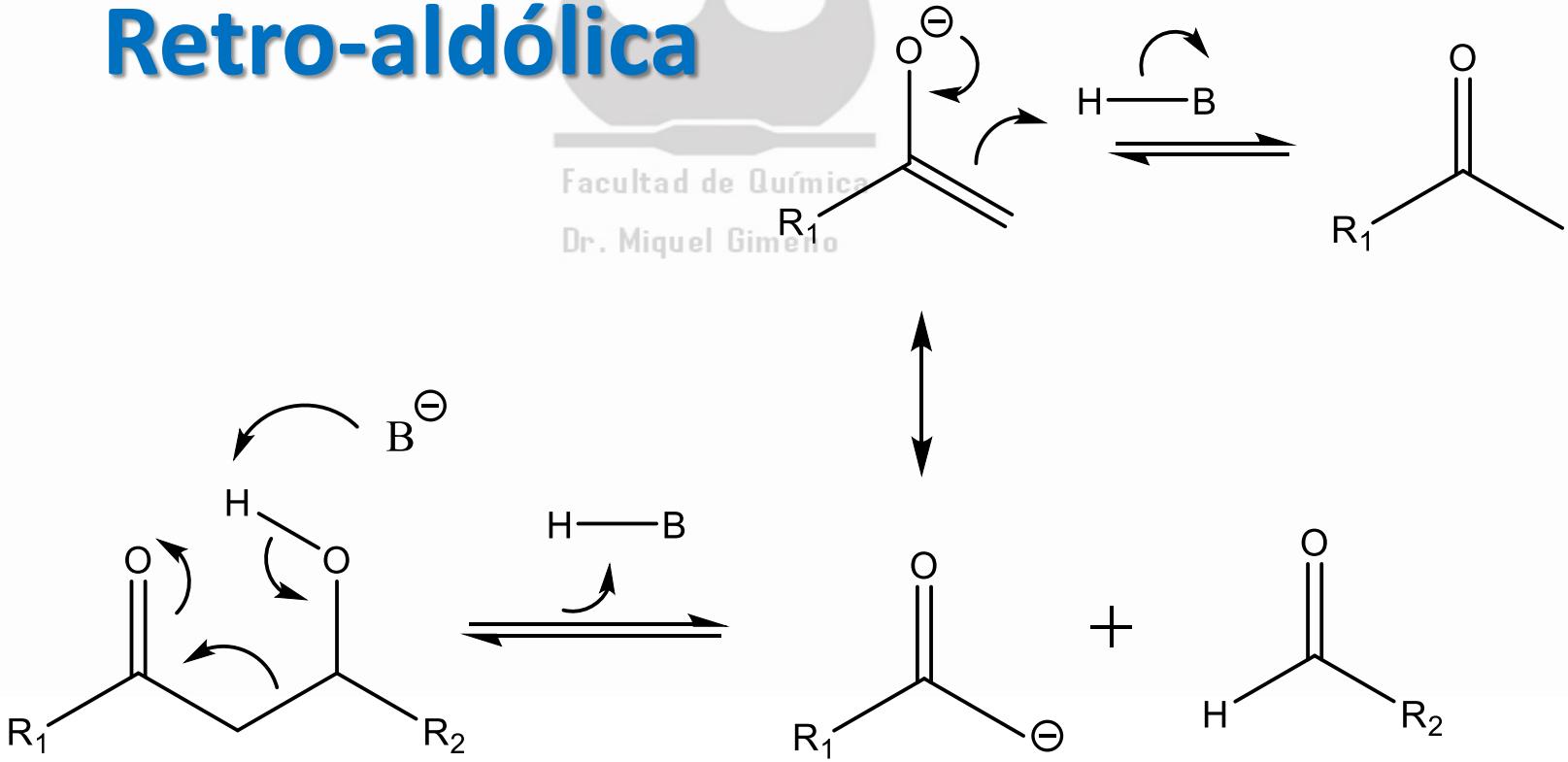






Retro-aldólica

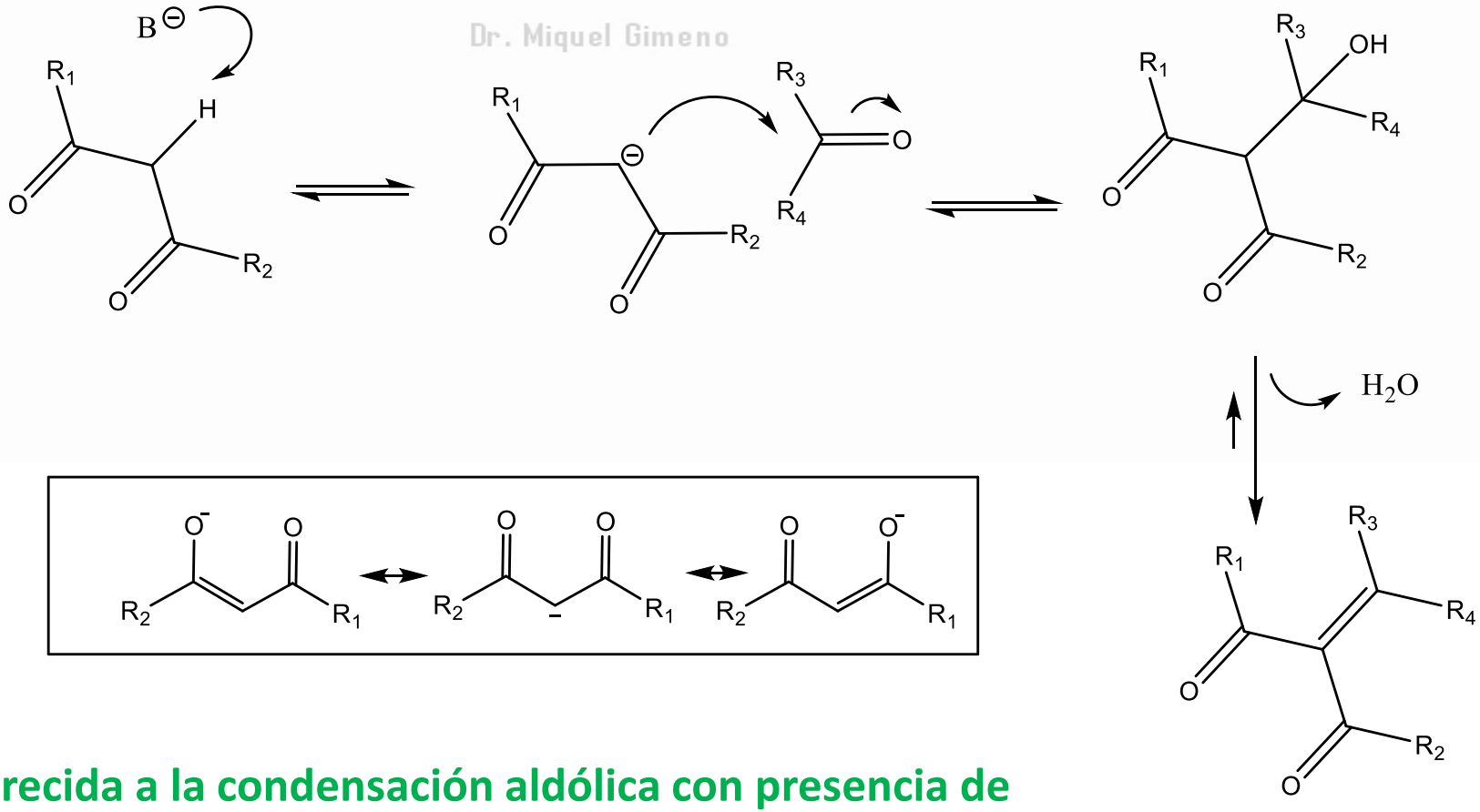
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Enolato:
Base relativamente débil luego es relativamente buen grupo saliente.
Estabilidad por resonancia

Reacción de Knoevenagel

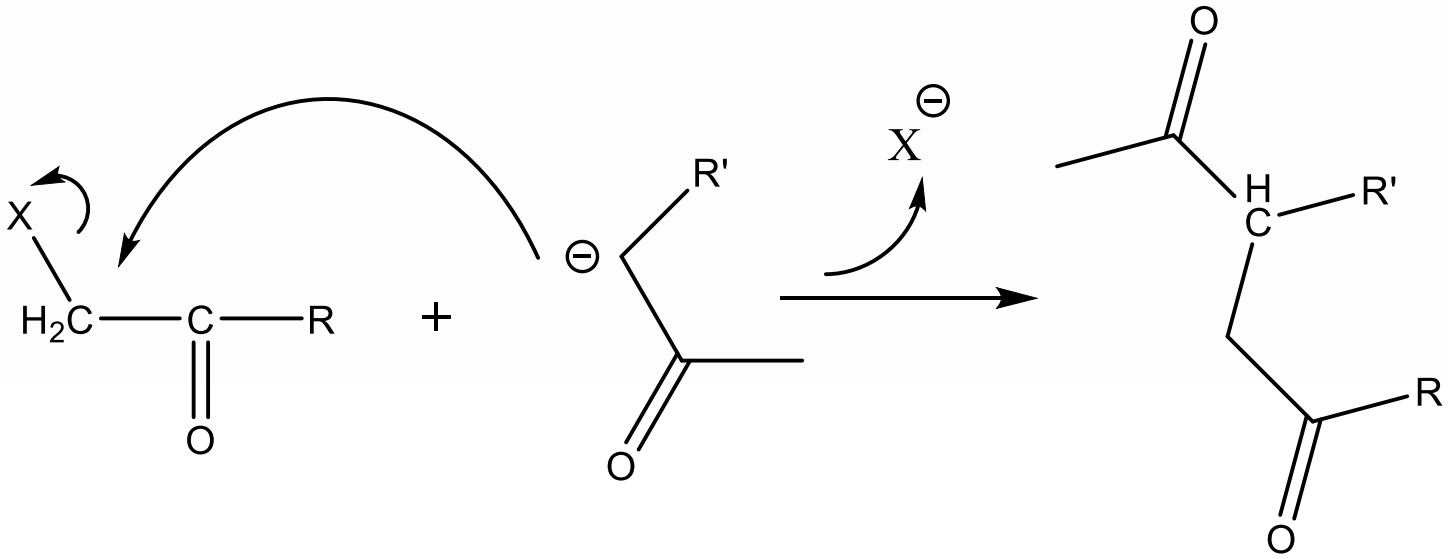
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



- **Parecida a la condensación aldólica con presencia de 1,3- dicarbonilo. En alimentos tenemos el malonaldehído**
- **Las reacciones térmicas oxidativas de los ácidos grasos dan lugar a 1,3-oxoésteres.**

C-alquilación
Mecanismo competitivo

Si tenemos un buen grupo saliente en alfa a uno de los carbonilos tenemos 2 situaciones electrofílicas.

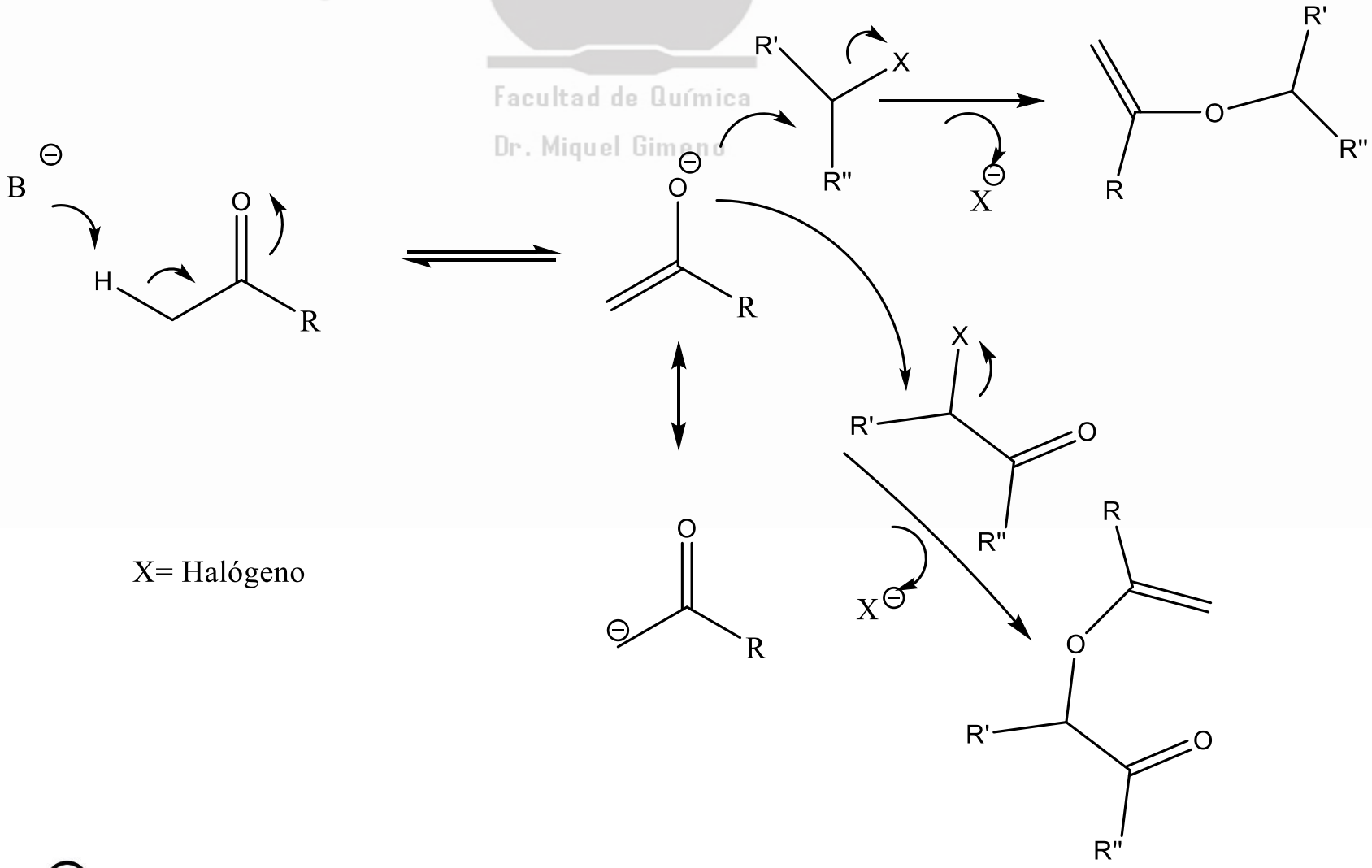


X = Br, Cl.

Normalmente la reacción aldólica está favorecida frente a la C-alquilación.
Consideraciones de efectos estéricos son decisivos en uno u otro mecanismo.

O-alquilación desde ion enolato

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

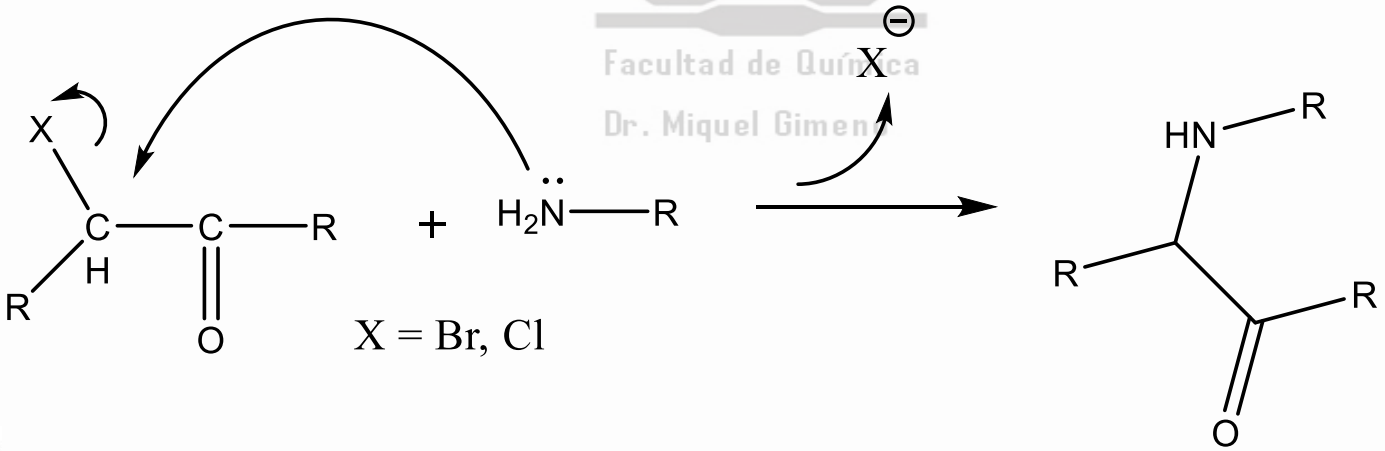


X= Halógeno

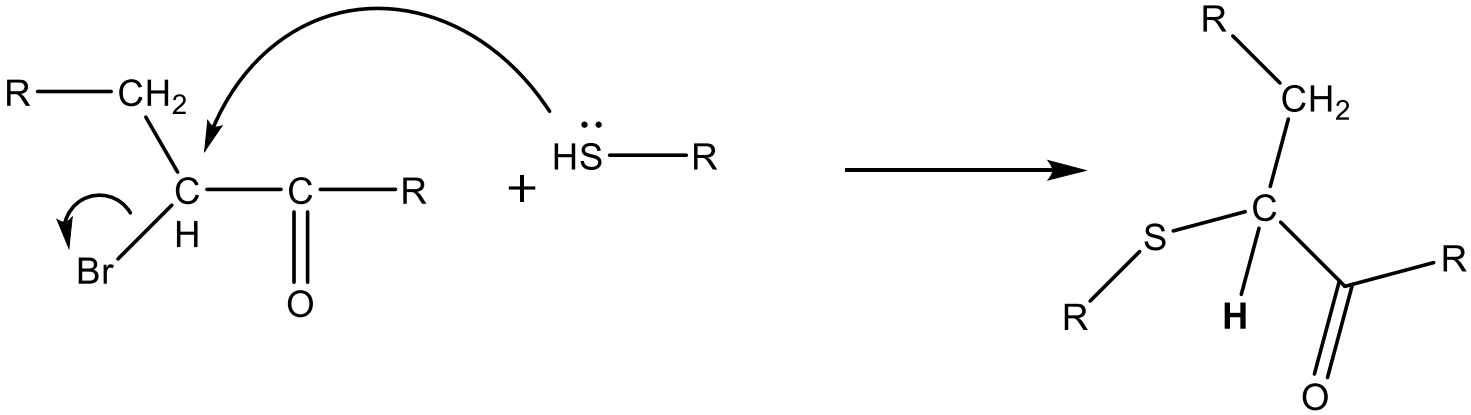
Siempre que haya otro carbonilo preferirá la aldólica (auto-aldólica es posible).

El ataque nucleófilo de aminas o sulfhidrilos a posición α
N-alquilación y *S*-alquilación

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

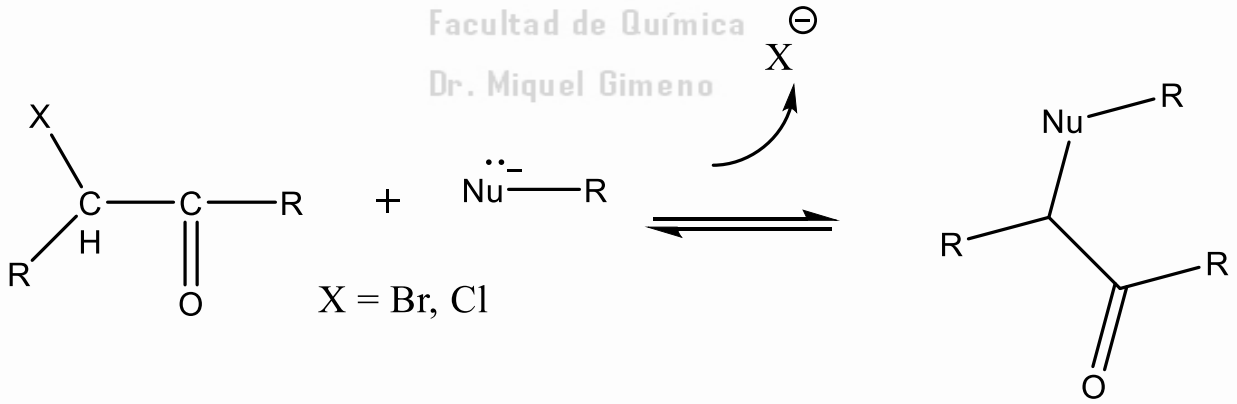


En caso de heteroátomos: Ataque nucleófilo mayoritariamente en la posición α siempre que haya un buen grupo saliente.
OH no es buen grupo saliente porque el enlace C-O es relativamente fuerte, es preferible con halógenos.



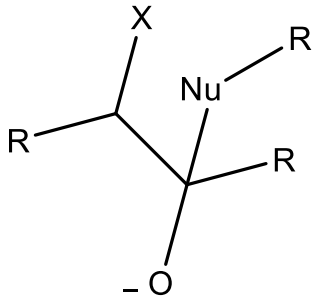
El ataque nucleófilo en posición alfa (si hay un buen grupo saliente) puede dar un intermedio más estable

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



X = Br, Cl

Nu = O, N o S

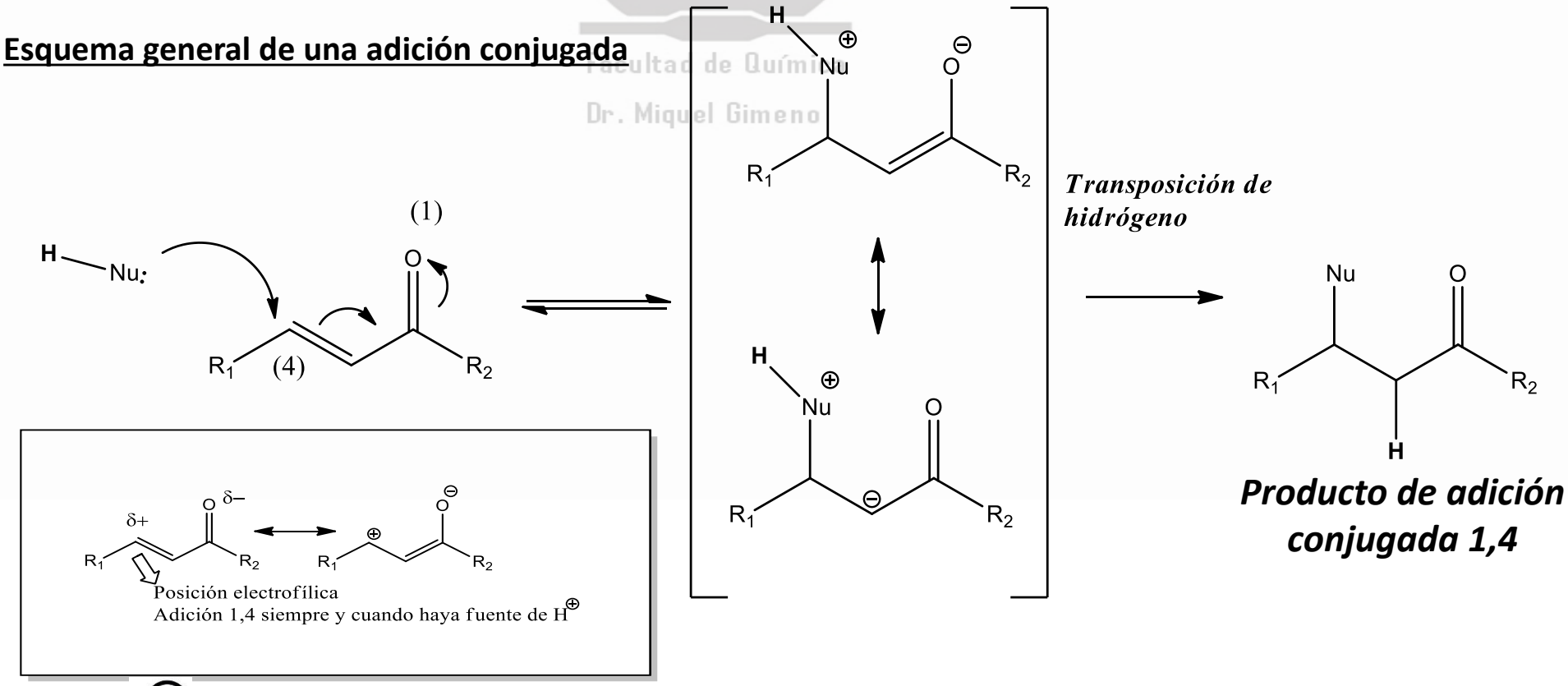


Hemiacetal, hemiaminal o tioacetal son poco estables
La energía del intermedio iónico más alta
La hibridación sp3 está más comprometida

Concepto de adición conjugada 1,4

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Esquema general de una adición conjugada



Nucleófilo ataca en la posición "4" debido a que no hay una situación E^+ sobre el C del carbonilo (posición "2")

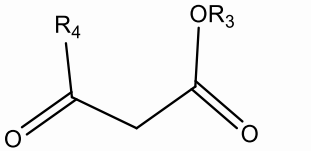
- **El Nu^- puede ser una fuente de N o S (por ejemplo NH_3, H_2S; R-SH; RC=S)**
- **Mejor si R_1 es H menor impedimento estérico**

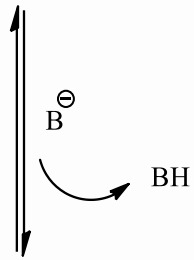
Adición de Michael (1,4 conjugada)

Facultad de Farmacia
Dr. Miquel Gimeno

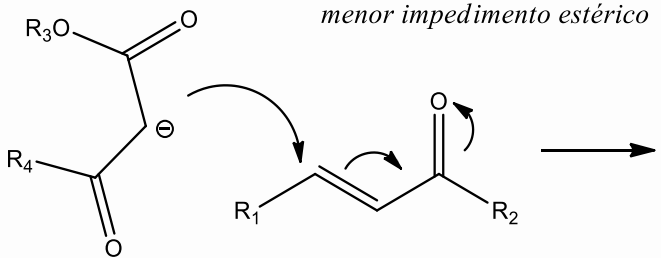
Cuando intervienen iones enolato como Nu⁻ en 1,4 conjugadas se conoce como

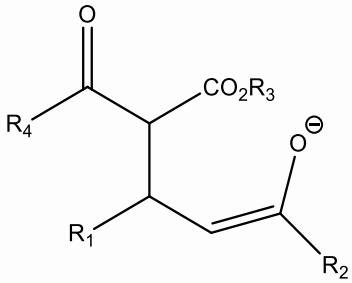
Reacción de Michael



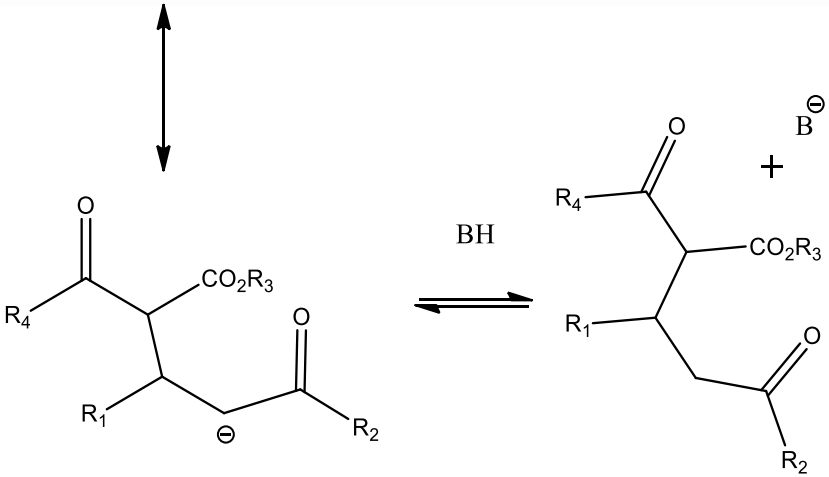


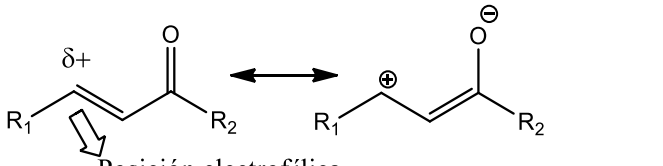
Mejor si R_1 es H
menor impedimento estérico





***Ión enolato** nucleófilo*
Los β-cetoéster o 1,3-dicarbonilos dan las mejores condiciones de estabilización de iones enolato





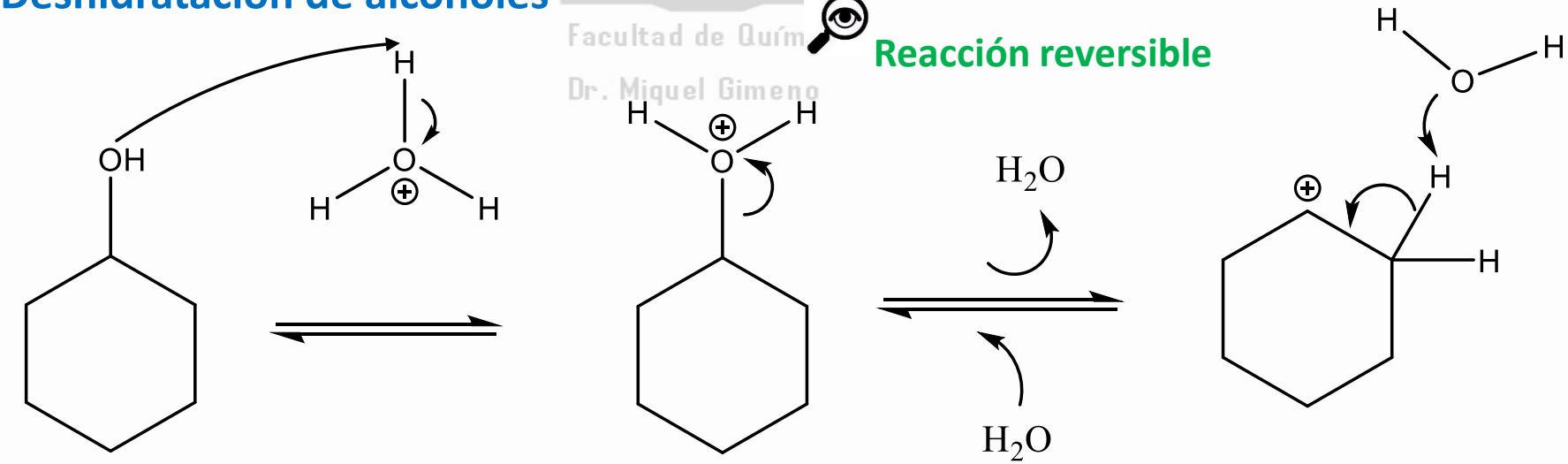
Posición electrofílica
Resonancia: Los 4 electrones están distribuidos en los 3 enlaces (deslocalización electrónica)

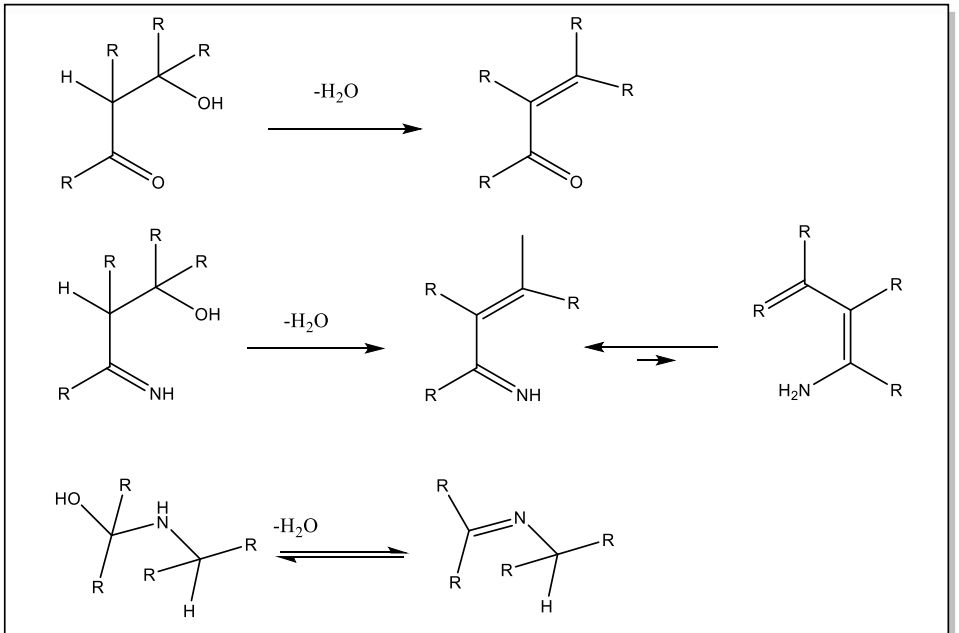
Repaso general de reactividades importantes

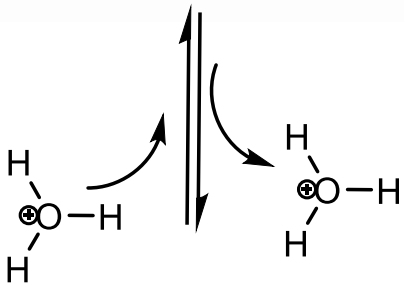
Deshidratación de alcoholes

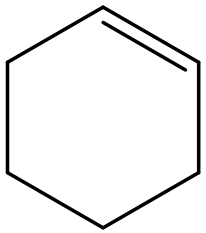
Facultad de Quím
Dr. Miquel Gimeno

Reacción reversible





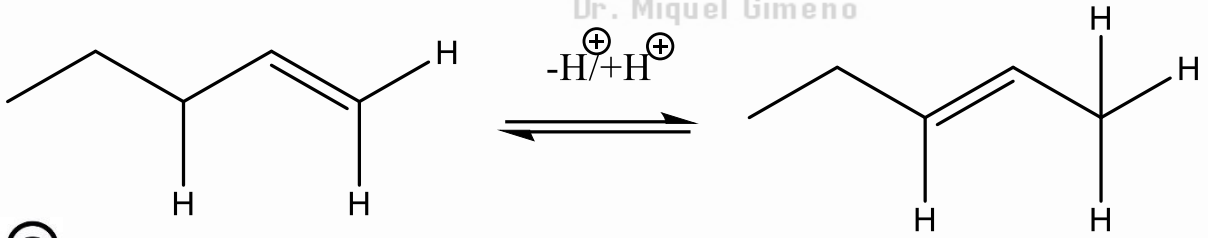




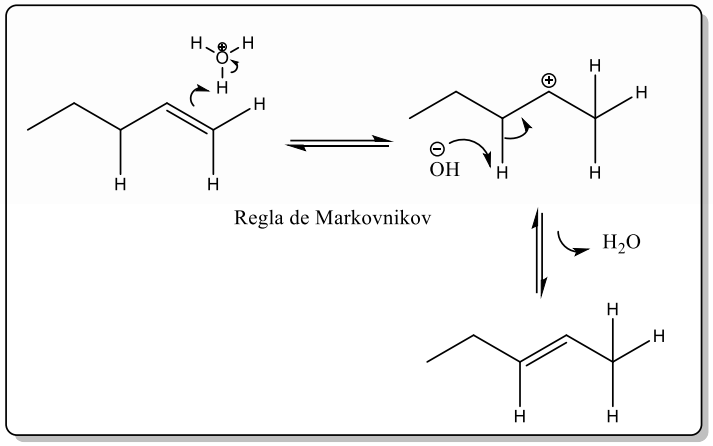
Repaso general de reactividades importantes

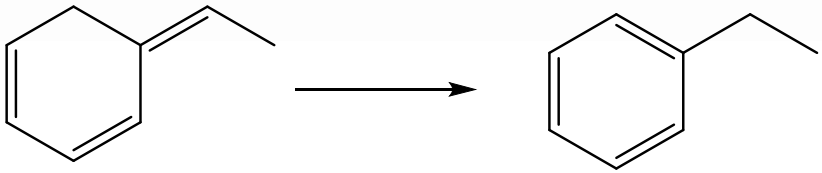
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

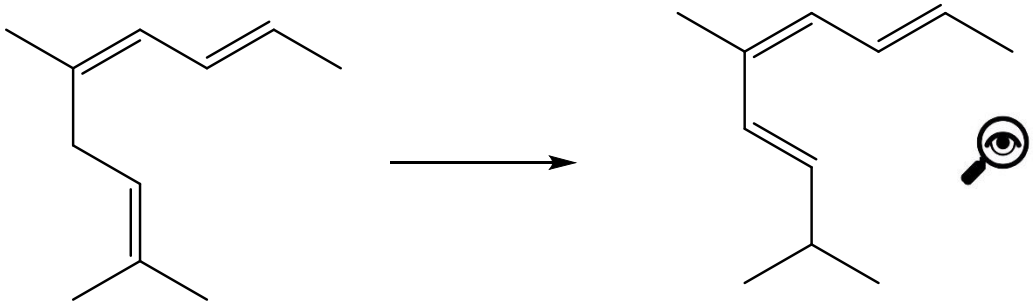
Transposición de hidrógeno/isomerización de dobles enlaces



Dobles enlaces internos más estables



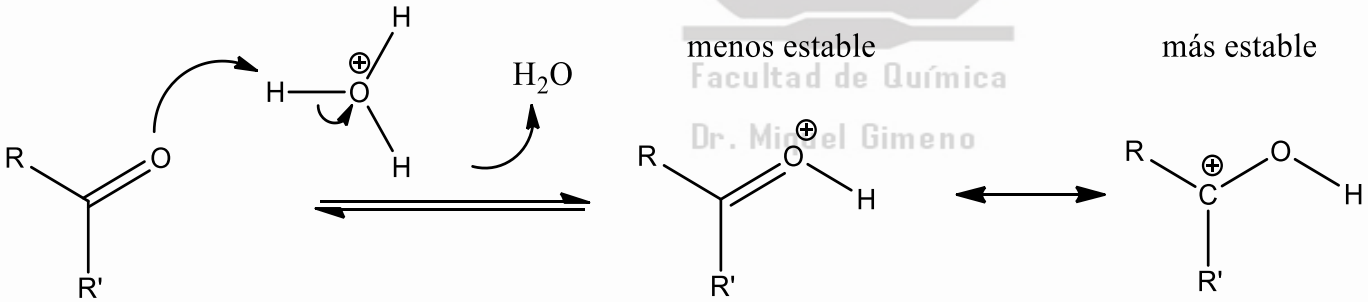




A mayor resonancia más estabilidad

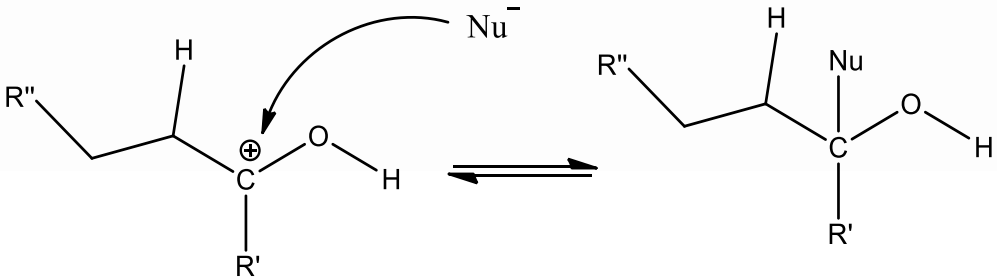
Repaso general de reactividades importantes

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

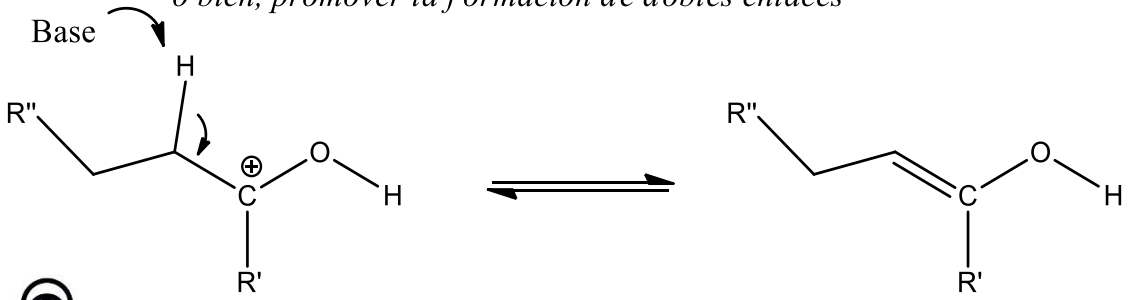


Intermedio importante porque sufre ataque nucleófilo al carbono

Concepto de equilibrio **Concepto de resonancia**



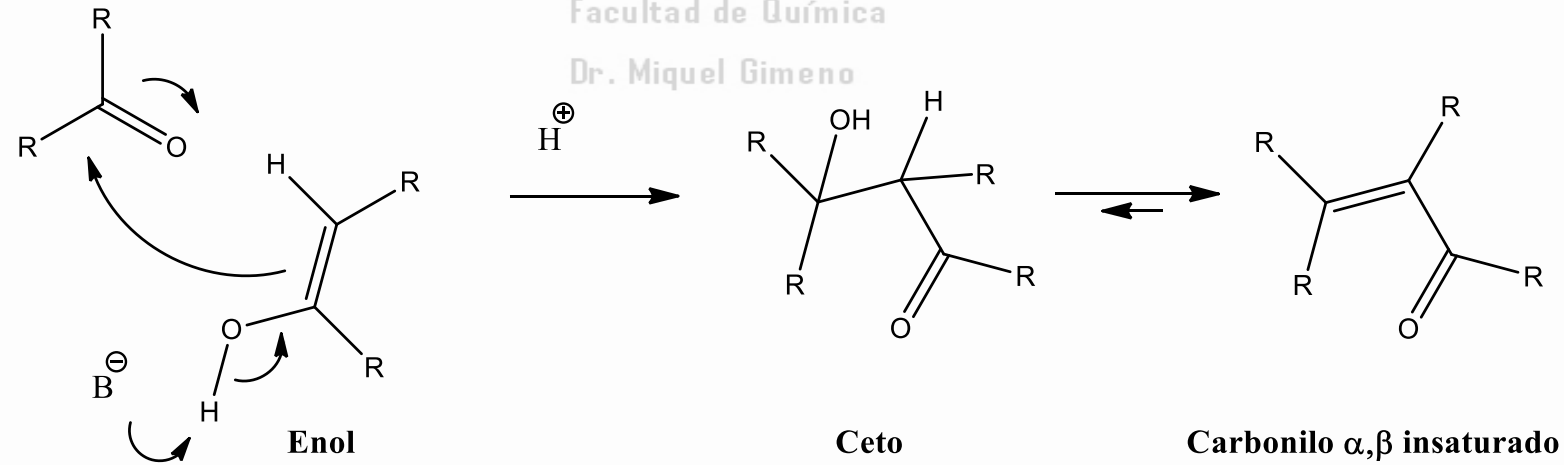
Es una manera de activar la electrofilicidad del C del carbonilo o bien, promover la formación de dobles enlaces



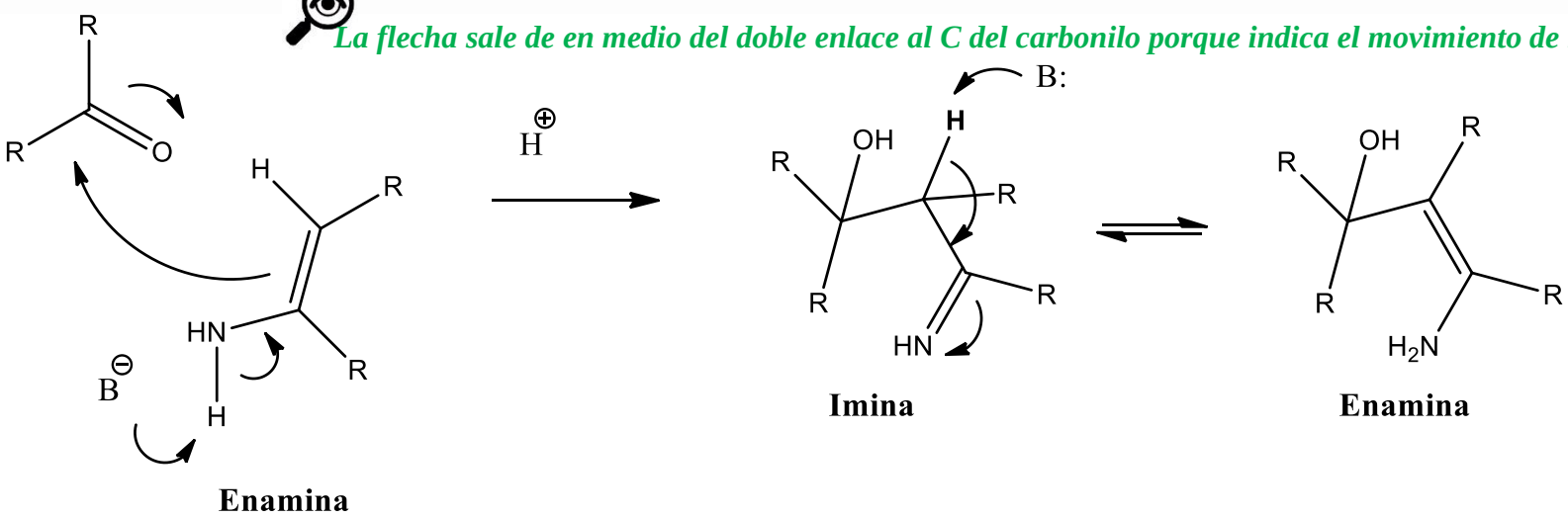
Concepto de base y nucleófilo, algunos son bases y nucleófilos a la vez pero no siempre!

Otras formaciones de enlaces C-C de interés en esta asignatura

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

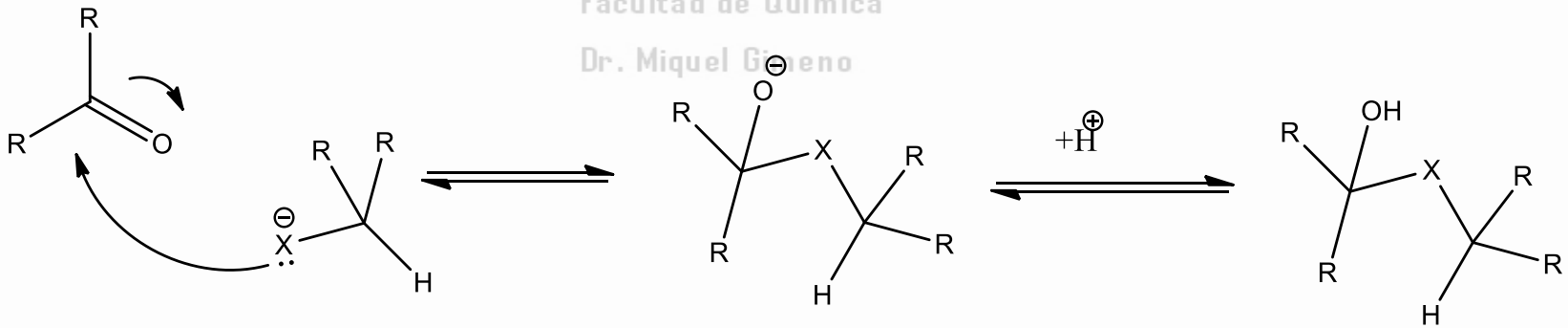


La flecha sale de en medio del doble enlace al C del carbonilo porque indica el movimiento de los electrones



Formación de enlaces C-Heteroátomo

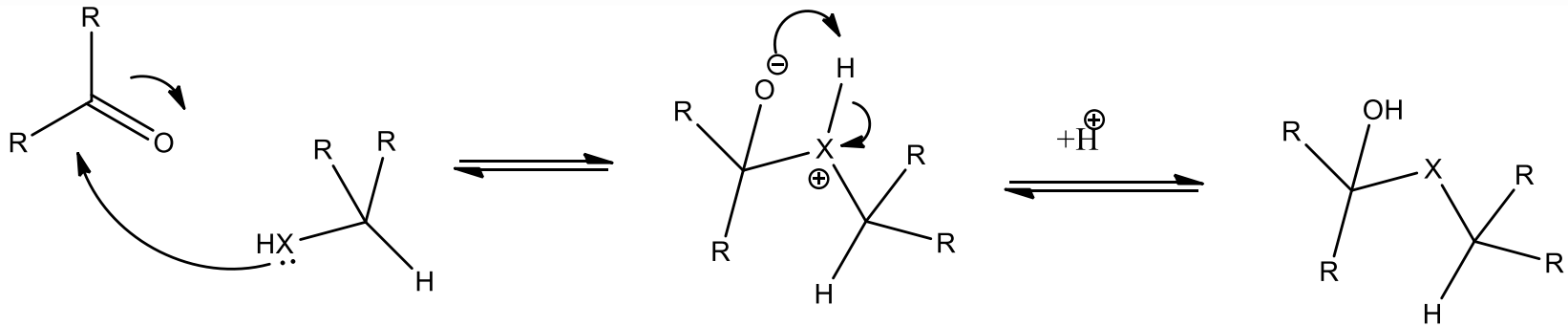
Facultad de Química
Dr. Miquel Gisbeno



X: Nucleófilo

X = O, S, o NH

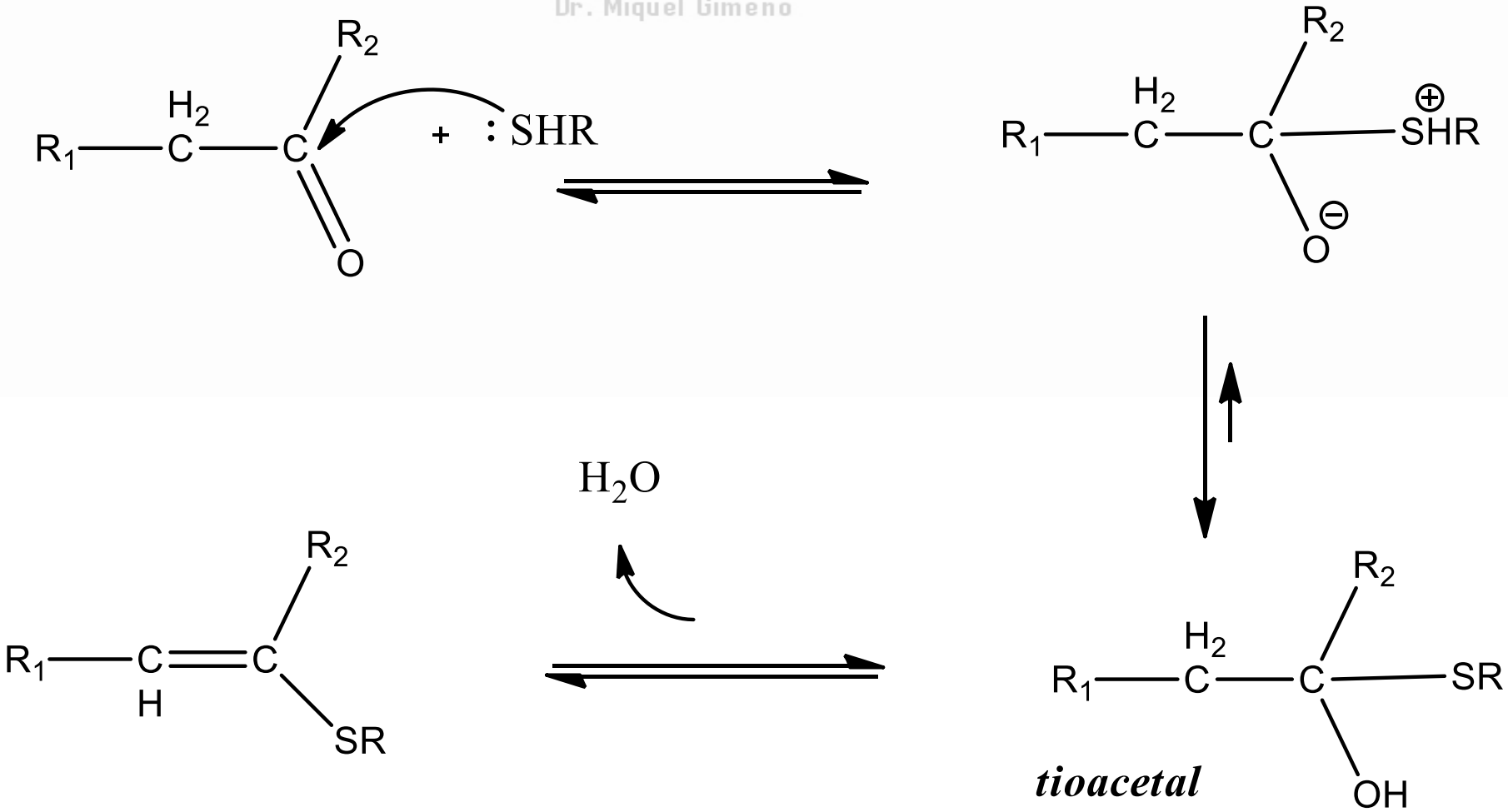
A veces el Nu⁻ no está tan expuesto (*vide supra*) pero todavía tiene poder nucleofílico:



X = O, S, o NH

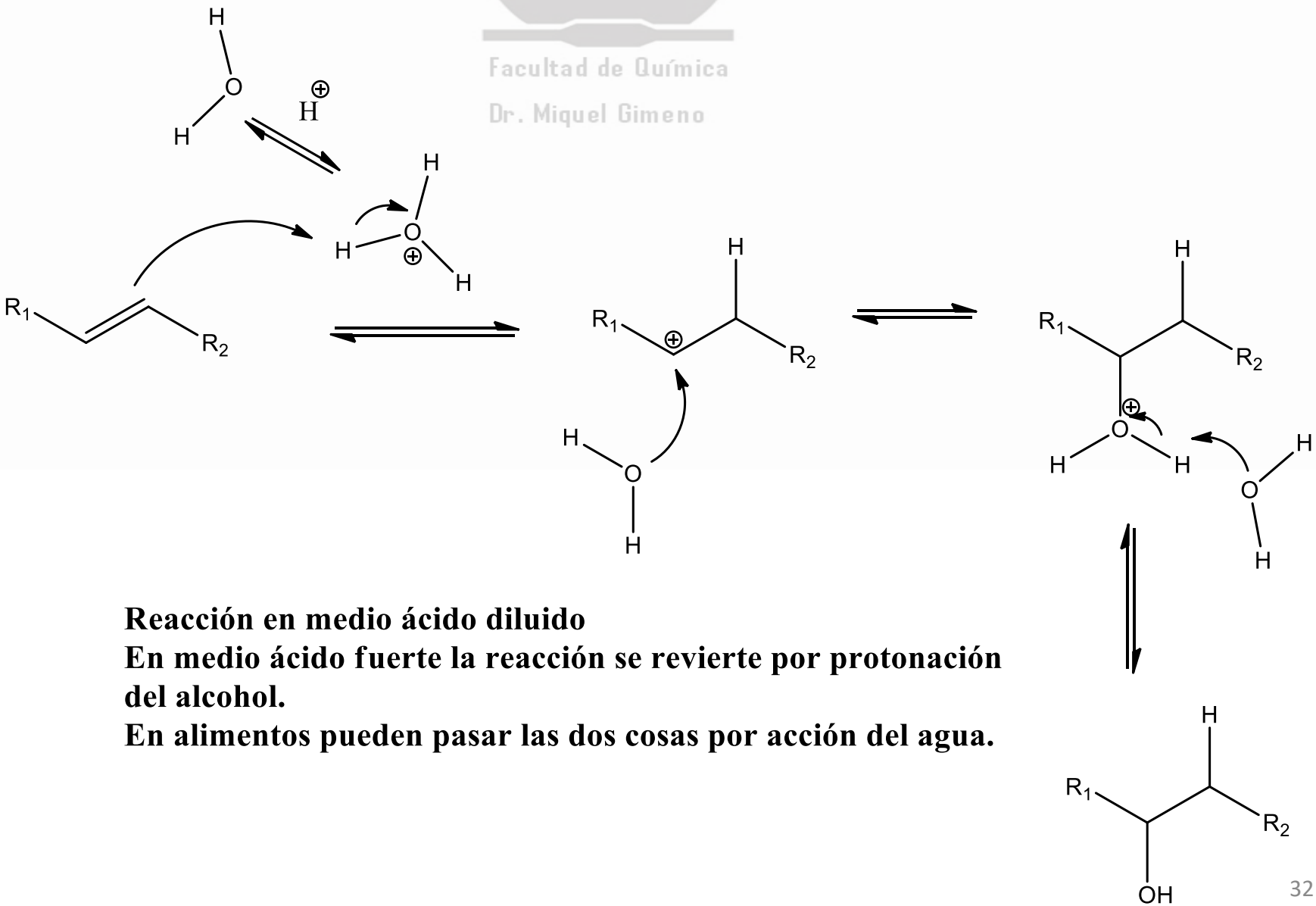
Adición nucleófila de ácido sulfhídrico o tioles (mercaptanos) a carbonilo

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



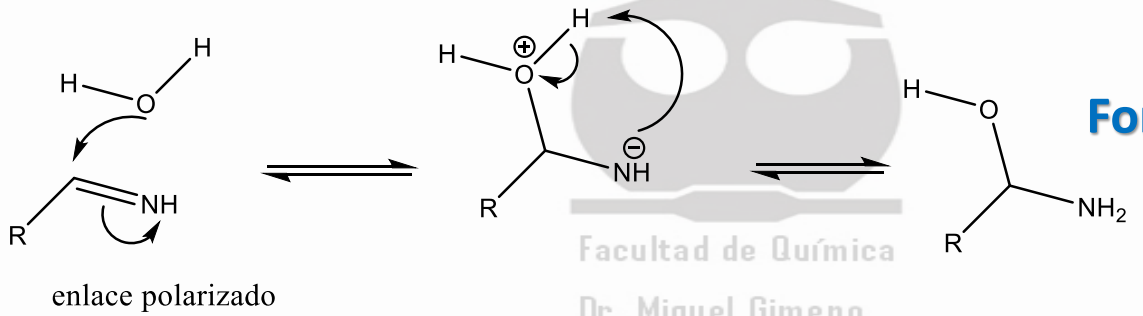
Hidratación de dobles enlaces

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

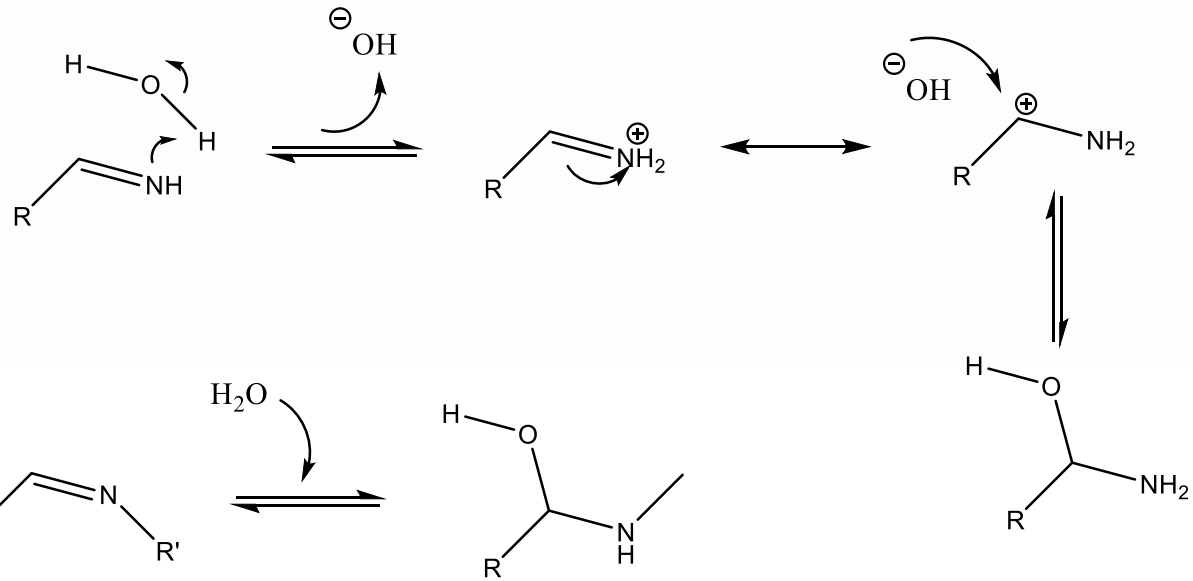


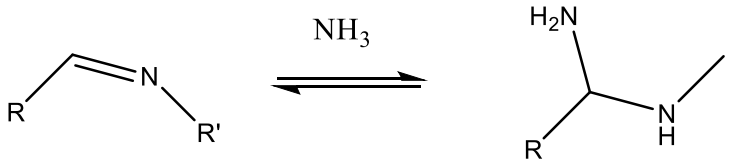
Reacción en medio ácido diluido
En medio ácido fuerte la reacción se revierte por protonación del alcohol.
En alimentos pueden pasar las dos cosas por acción del agua.

Hidratación de iminas
Formación de hemiaminales



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno





La Sustitución Electrófila Aromática S_EAr

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

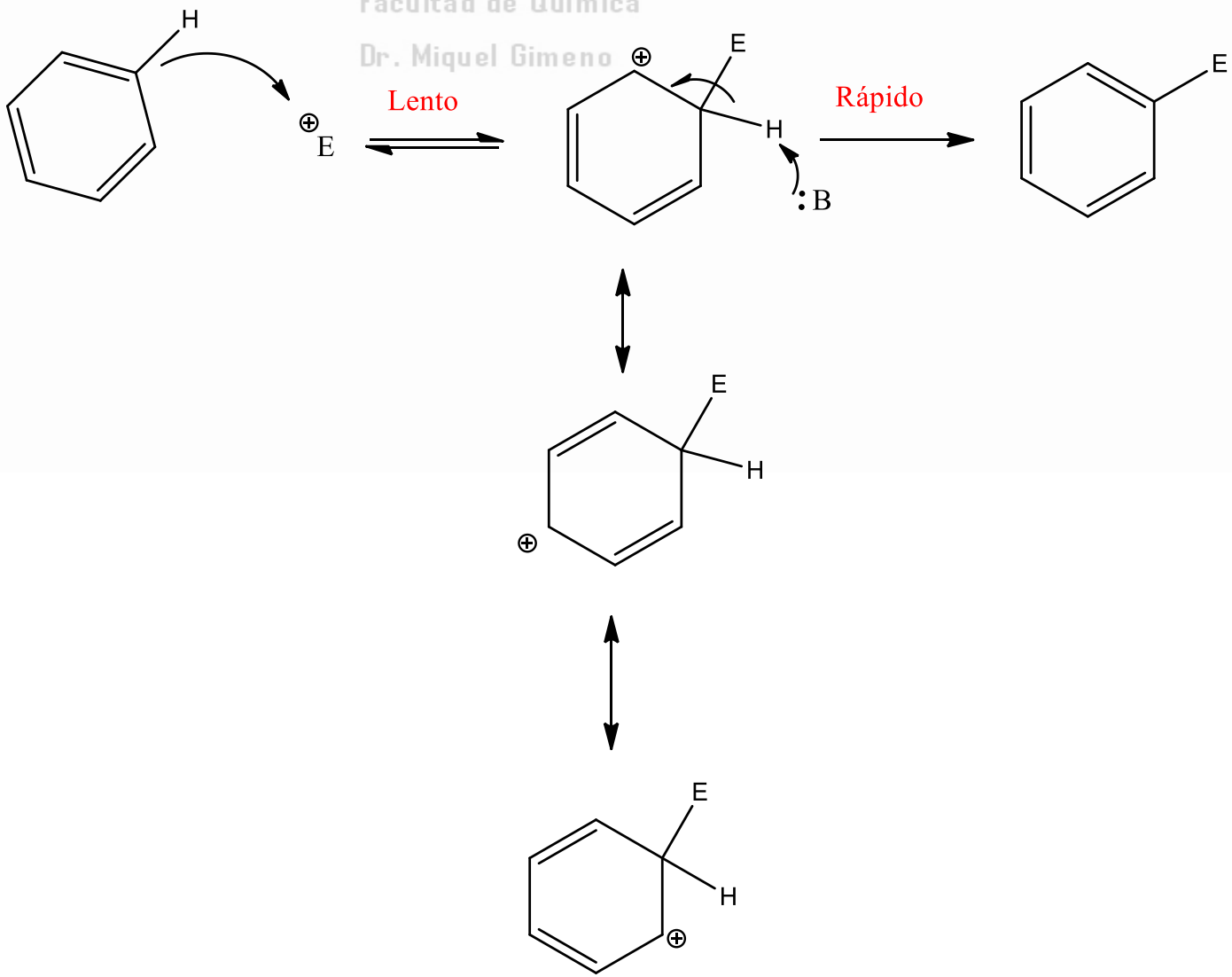
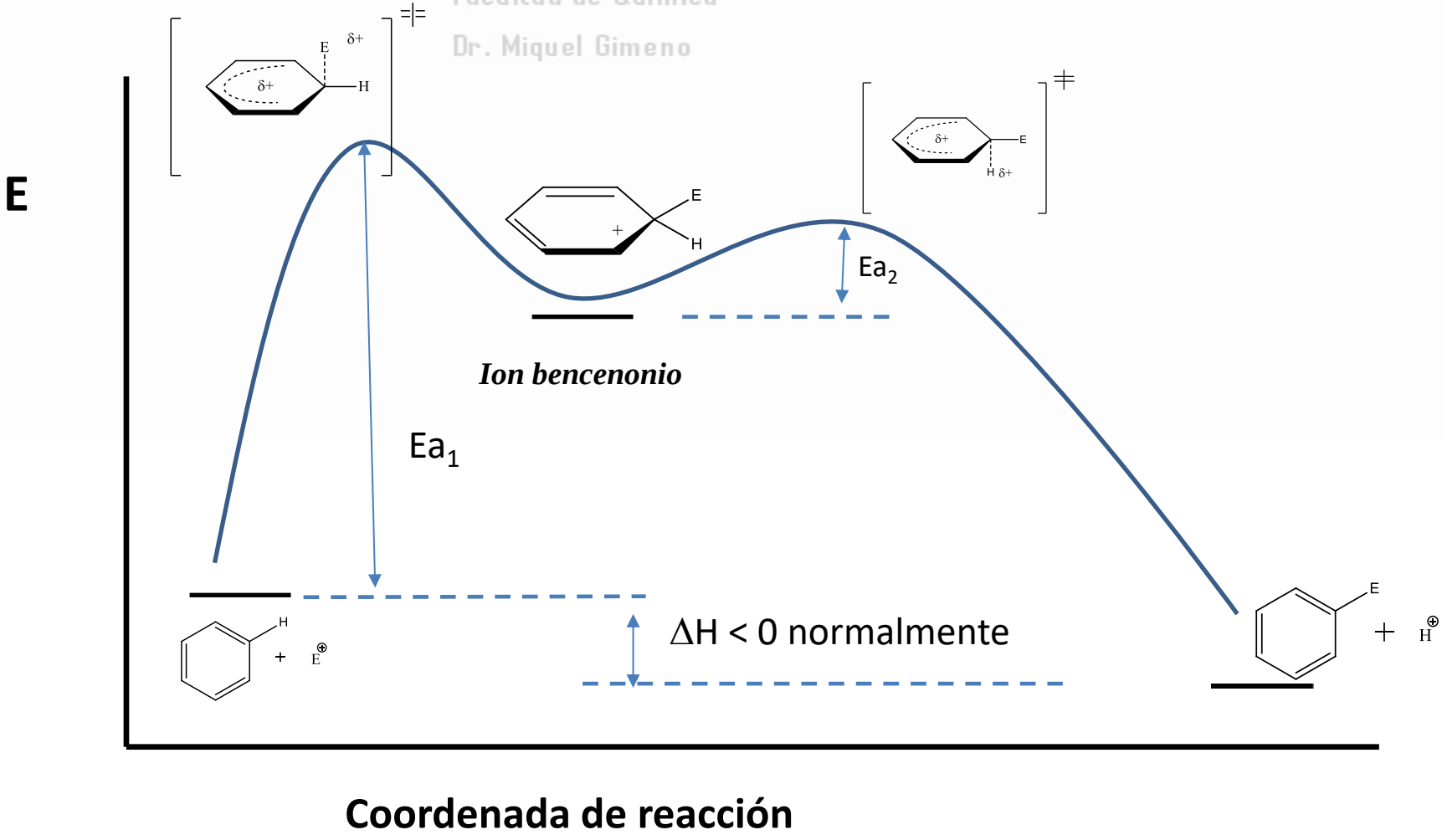


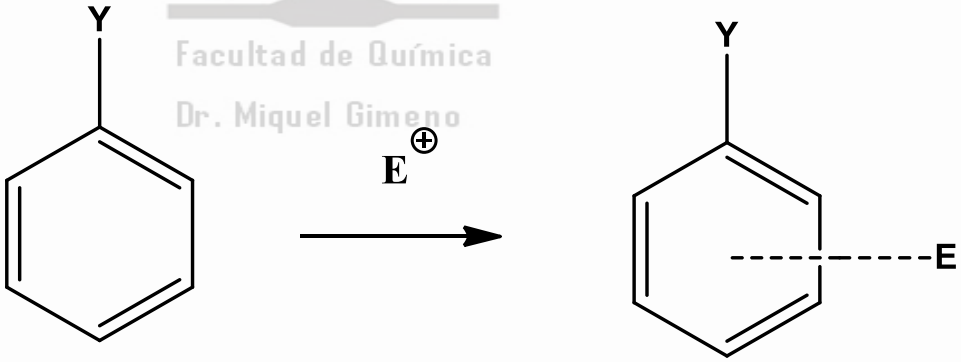
Diagrama de energía S_EAr

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



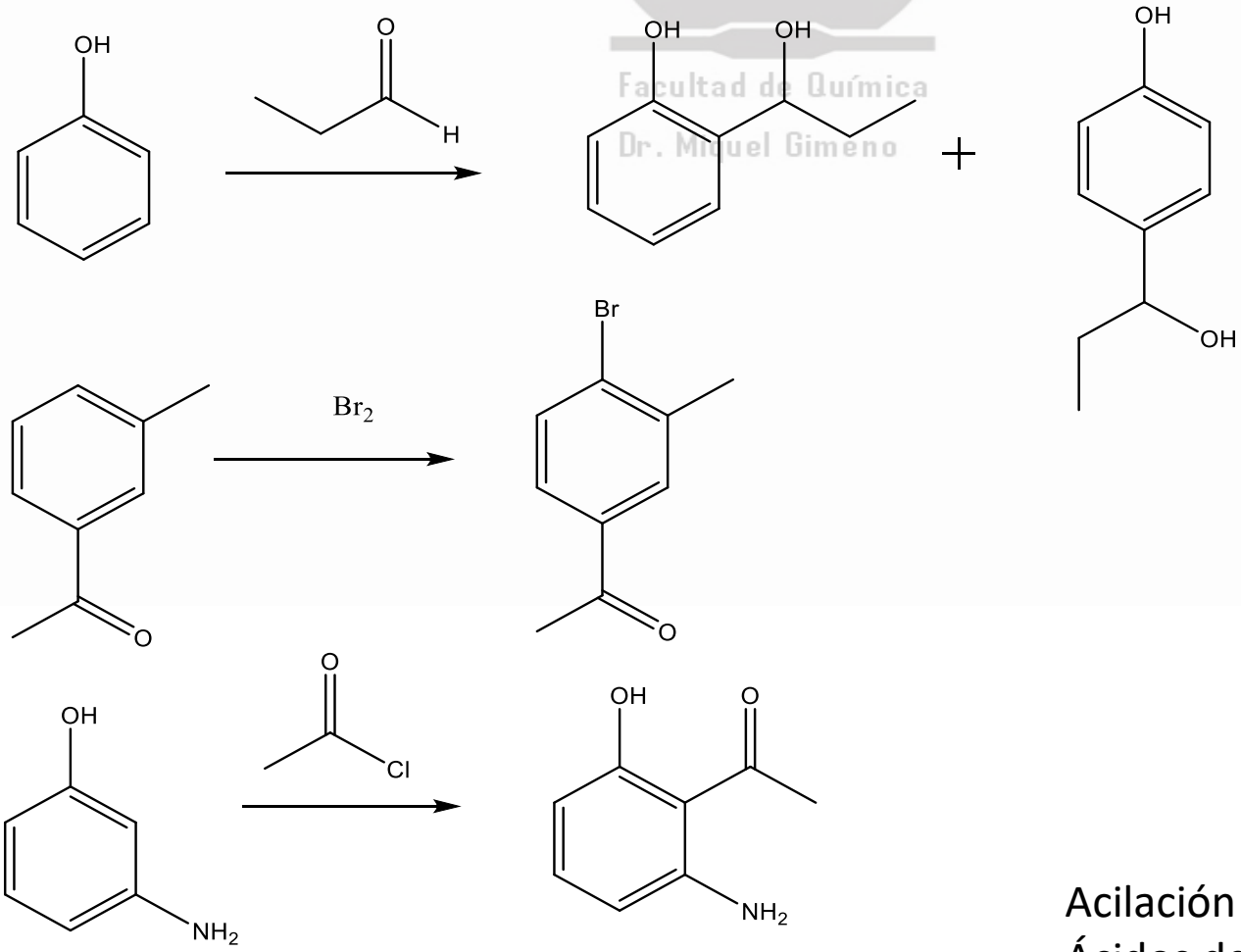
Activadores y desactivadores del sexteto π en la S_EAr

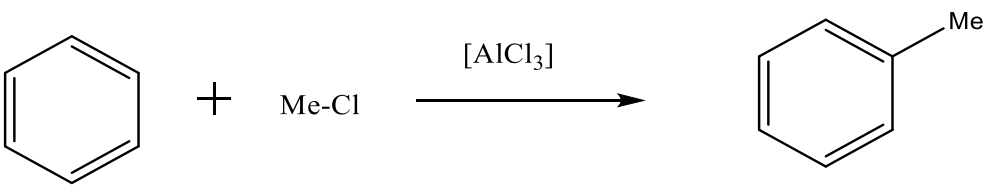
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Desactivadores / orientadores Meta	Desactivadores / orientadores Orto y Para	Activadores / orientadores Orto y Para
$-N^+(CH_3)_3$	-F	$-CH_3$
$-NO_2$	-Cl	-OH
$-CO_2H$	-Br	$-NH_2$
-CN	-I	$-NHCOCH_3$
CO_2CH_3		
$COCH_3$		
CHO		

Ejemplos de reacción de S_EAr



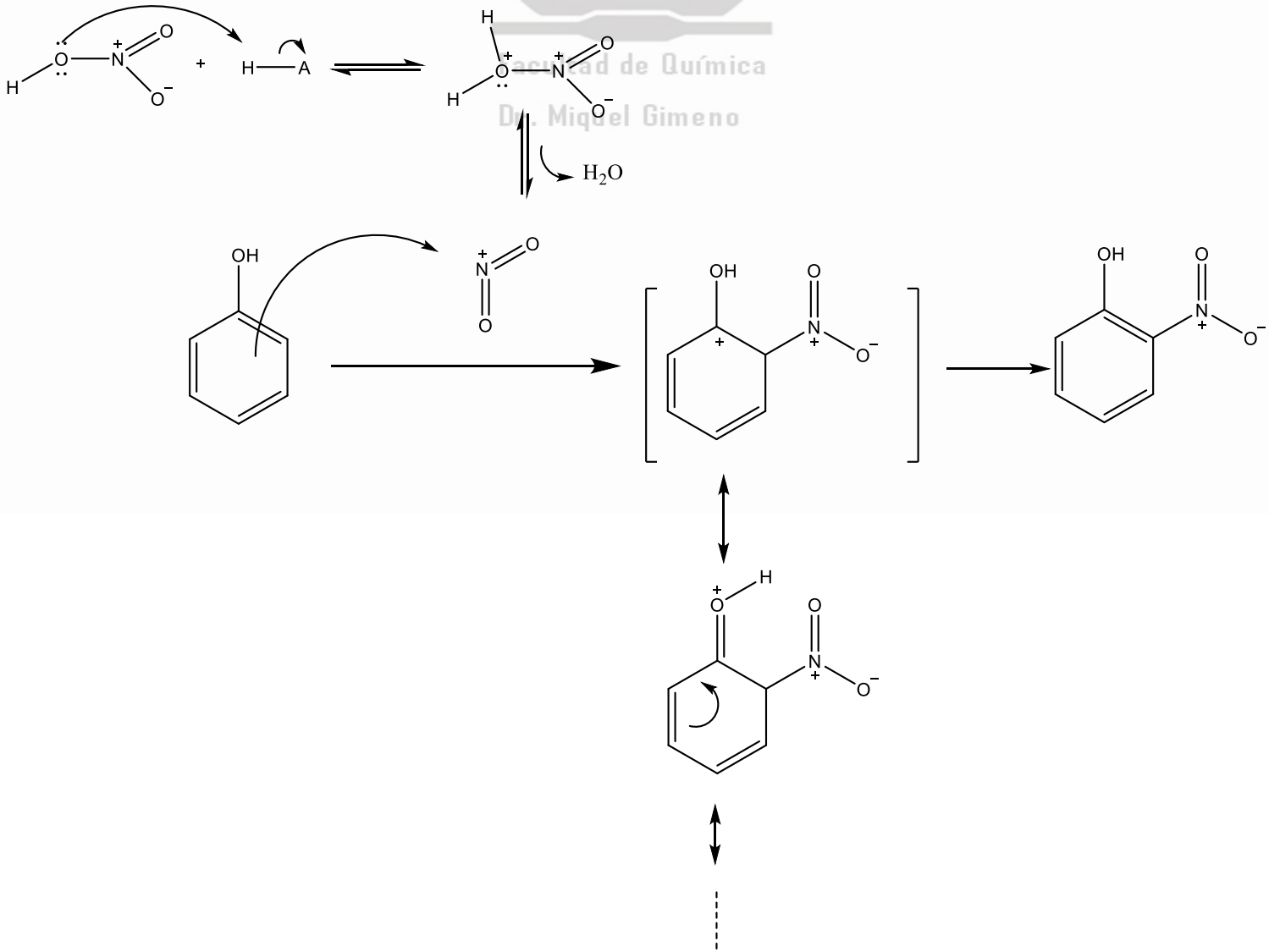


Acilación de Friedel-Crafts uso de Ácidos de Lewis como catalizadores.

También puede haber acilación en bencenos no activados

Facultad de Química
Dr. Miguel Giménez

Ejemplos de reacción de S_EAr



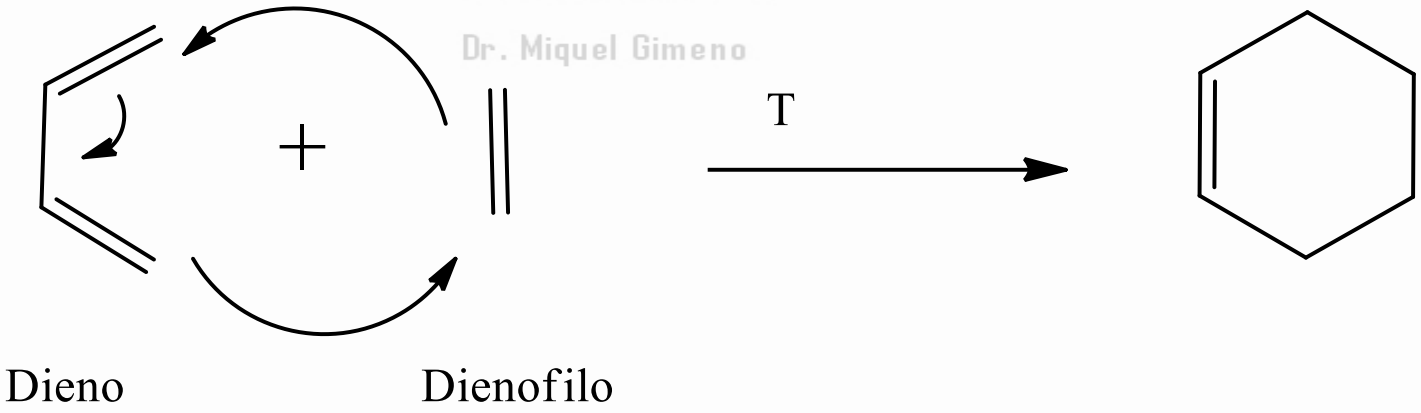
Estabilización por resonancia

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

La reacción de Diels-Alder

Facultat de Química
Dr. Miquel Gimeno

Mecanismo concertado

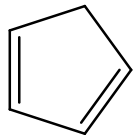


Buenos dienos

(como más ricos en e⁻ mejor)

Sustituyentes e⁻ donadores (-OR, X…)

Estructura *cis* (equilibrio favorecido a *trans*)

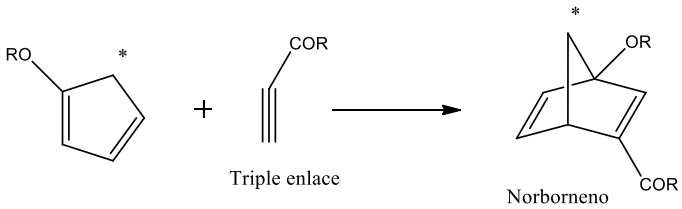


Buenos dienófilos

(como más pobres en e⁻ mejor)

Sustituyentes e⁻ atractores (NO_2, COR…)

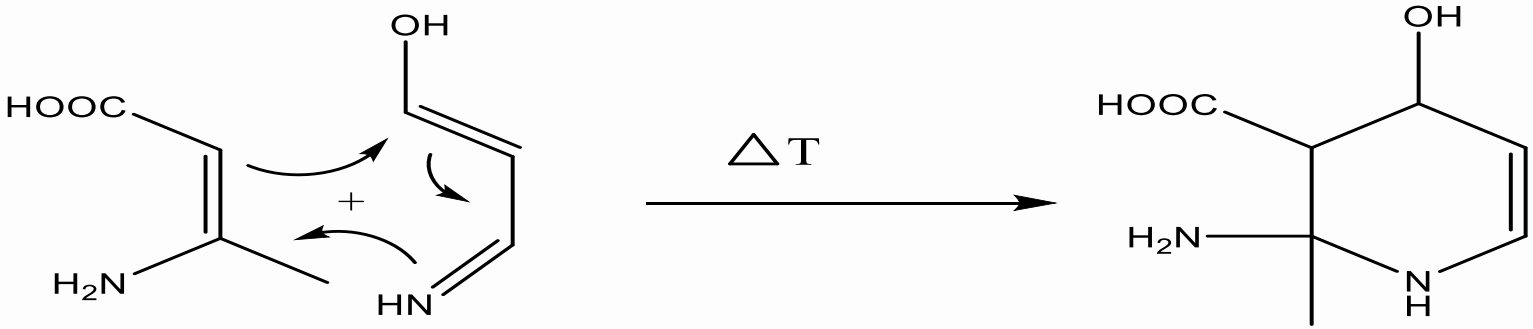
Doble o triple enlace

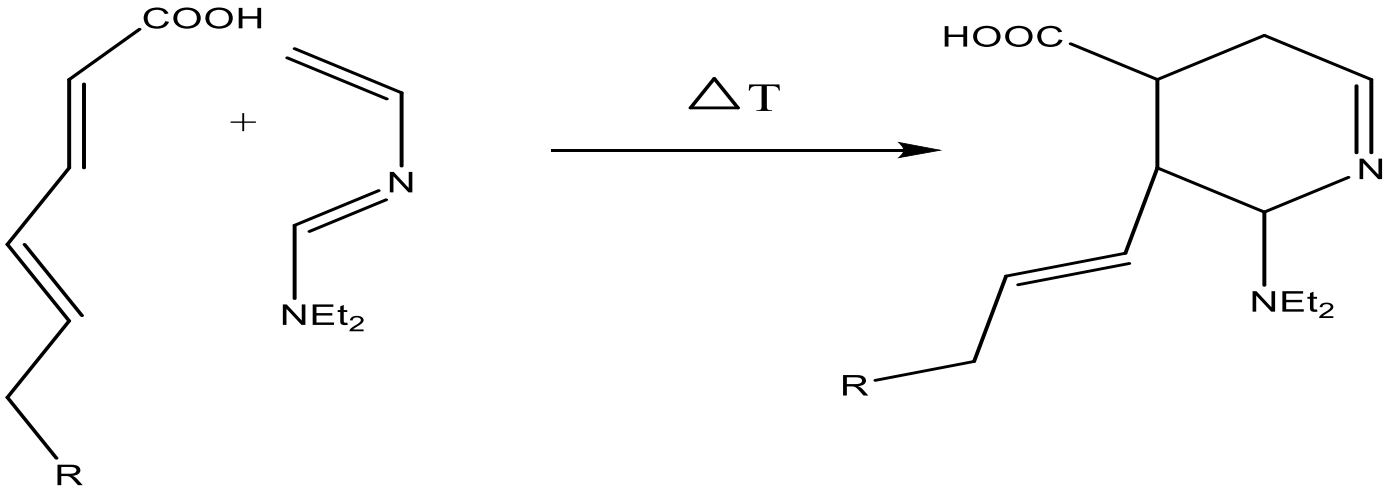


Hetero Diels-Alder

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

- En alimentos puede ocurrir la azo-Diels-Alder





Nomenclatura básica

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

ORDEN DE PREFERENCIA ASCENDENTE

Alcanos < Halógenos < Triple enlace < Doble enlace < Hidroxilo < Amina < Cetonas < Aldehídos < Ésteres < Amidas < Ácidos carboxílicos

Grupo	Como sustituyente	Principal
-OH	hidroxi	Alcohol/ol
-NH2	amino	Amina
-C=O	oxo	Cetona/ona
-CH=O	carbaldehído/oxo	Aldehído/al
-CRO=O	R-oxicarbonil	Carboxilato de R
-CN=O	carbamoil	Amida
-COOH	en ciclos: carboxílico	Ácido -ico

Sustituyentes no principales en ciclos con nombre asignado	
-CCH3=O	Acetil
-CH=O	Formil
-OEt	Etoxi
-OMe	Metoxi
$-CH_2OH$	Hidroximetil
$-CH_2CH_2-OH$	Hidroxietil

Nomenclatura básica

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

- Se identifica el grupo funcional (GF) principal y se asigna carbono C1 (en ciclos el C1 puede no coincidir con el C del GF principal).
- Se identifica la cadena principal.
- Se asigna la numeración de los carbonos de la cadena principal en orden de preferencia de grupos (tabla anterior) y de los números más bajos posible.
- Se identifican los demás sustituyentes y sus números de enlace a los C de la cadena principal, o número de enlace en caso de enlaces múltiples.
- Se escribe la molécula en orden alfabético.
- Los prefijos iso-, ciclo-, y neo- si cuentan en el orden alfabético.

Química orgánica 3 para QAs
La Química heterocíclica de Alimentos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

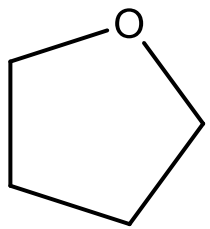
Estudiaremos heterociclos principalmente aromáticos, y derivados de éstos, producidos al calentar alimentos en presencia de actividad de agua, mediante reacciones químicas regidas por mecanismos de ciclación iónica donde intervienen principalmente azúcares, además de proteínas, aminoácidos, y productos de oxidación lipídica. Se denominan productos de glicosilación avanzada (AGEs-Advanced glycosilation end-products) y contribuyen al olor, sabor, color y toxicidad en los alimentos. Se denomina también "pardeamiento no enzimático" por el color marrón que adquieren algunos alimentos al ser calentados, y diferenciarlo de aquel producido por enzimas como las fenol oxidasas en la oxidación de las manzanas, por ejemplo, las cuales también se tornan de color marrón pero no aplica el aumento de temperatura

Nomenclatura de heterociclos

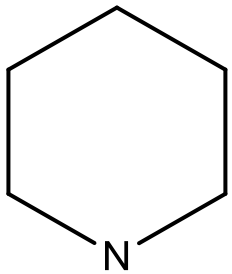
Isociclos: Un sólo tipo de átomo principal en todo el anillo.
Heterociclos: Uno o más átomos diferentes a los otros.

Menos los metales y los halógenos todos los otros heteroátomos pueden formar heterociclos pero los más importantes son:

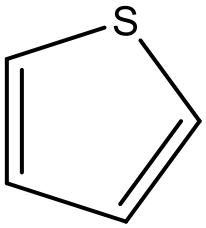
N, O y S



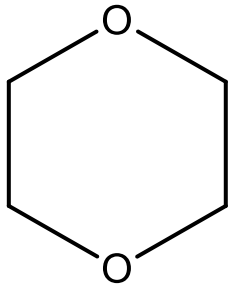
Tetrahidrofurano



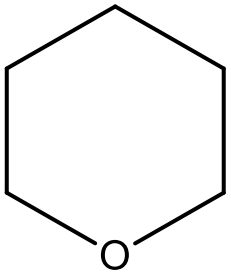
Piperidina



Tiofeno



1,4-dioxano

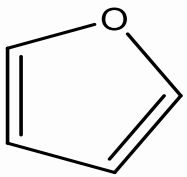


oxano

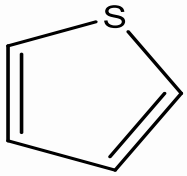
Heterociclos aromáticos

Aquellos que tienen el número más alto posible de dobles enlaces no acumulados en un anillo

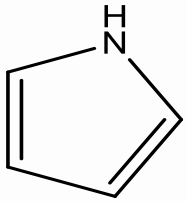
Dr. Miquel Gimeno



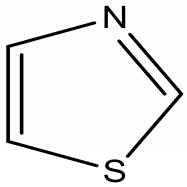
furano



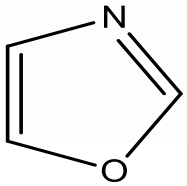
tiofeno



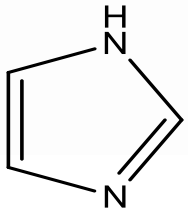
pirrol



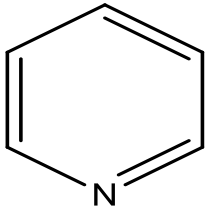
tiazol



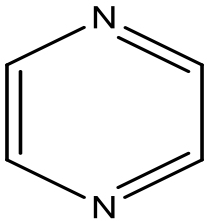
oxazol



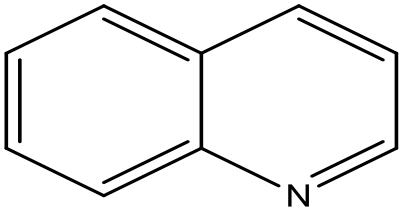
imidazol



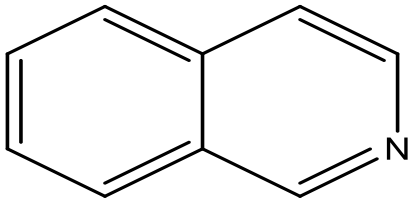
Piridina



Pirazina



Quinolina

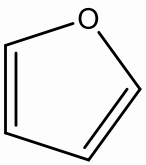


Isoquinolina

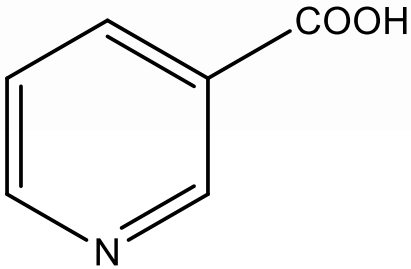
Nomenclatura

Nombre común: invención conforme se fueron descubriendo y anterior a la nomenclatura sistemática de la *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada* (IUPAC).

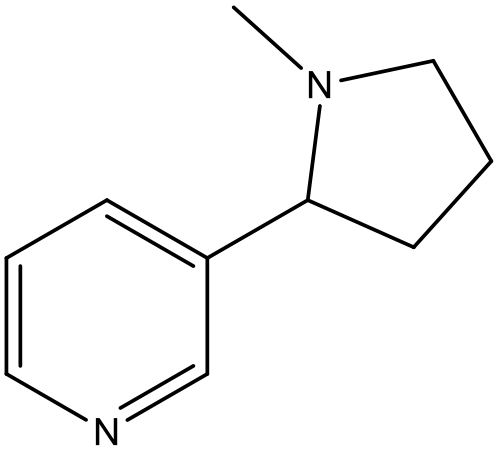
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



El nombre *furano* viene del Latín *furfur* que significa salvado

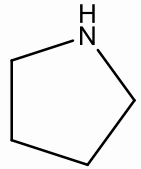


ácido nicotínico o
3-carboxipiridina

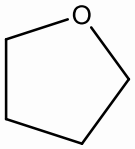


nicotina

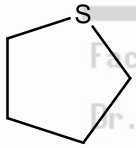
Existen ciertas reglas:



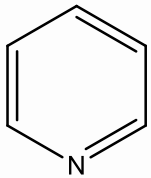
Pirrolidina



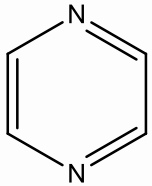
Tetrahidrofurano
oxolano



Tetrahidrotiofeno
Tiolano



Piridina



Pirazina

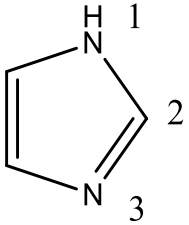
	Prefijo
O	oxa/oxo
S	tio
N	aza

 # en el Anillo

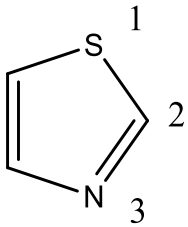
5 ol/ola
6 ina

Monociclos con un heteroátomo
El heteroátomo se nombra como uno

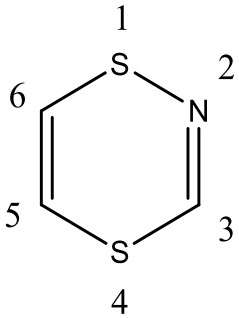
Con 2 heteroátomos (AZOLES)
El número más bajo posible. En diazoles el N enlazado a H tiene posición uno.
Heteroátomos distintos preferencia O > S > N



1,3-diazol o imidazol



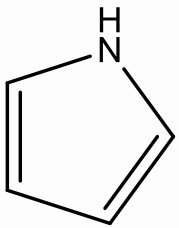
1,3-tiazol (NO 1,3-azotiol)
(NO 1,3-tiozol)



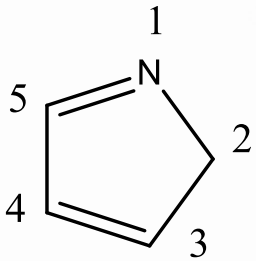
1,4,2-dit**ia**zina
(NO 1,4,2-dit**io**zina)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

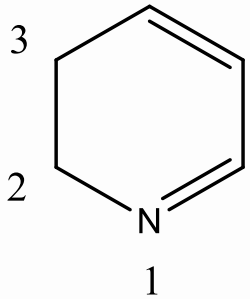
Cuando son parcialmente hidrogenados/Parcialmente insaturados



pirrol

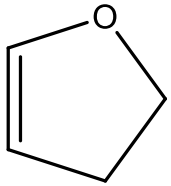


2H-Pirrol (NO 5H pirrol)

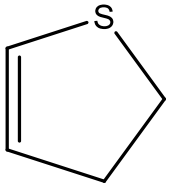


2,3-dihidropiridina

En caso de que no tengan un nombre común anterior a la nomenclatura de la IUPAC, se nombran a partir del compuesto insaturado, pero no siempre.

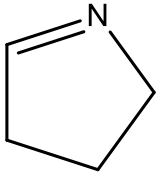


2,3-dihidrofurano

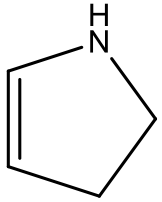


2,3-dihidrotiofeno

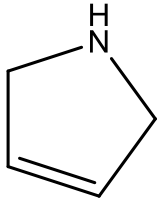
Las pirrolinas



1-Pirrolina



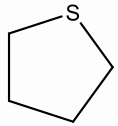
2-Pirrolina



3-Pirrolina

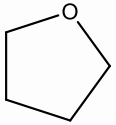
Otros derivados reducidos (hidrogenados) de heterociclos aromáticos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



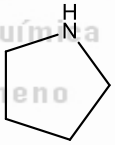
tetrahidrotiofeno

tiolano

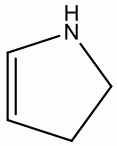


tetrahidrofurano

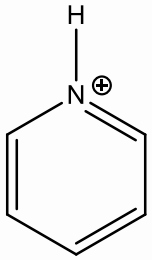
oxolano



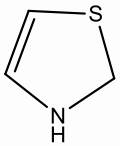
Pirrol**idina**



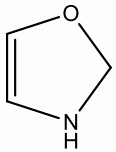
2-Pirrol**ina**



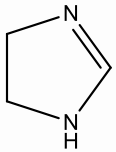
Ión piridinio



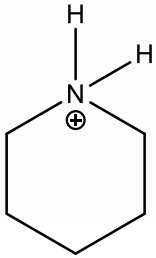
tiazol**inas**



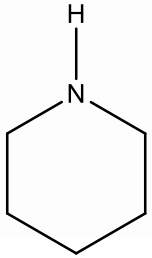
oxazol**inas**



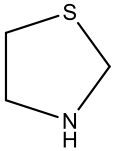
imidazol**inas**



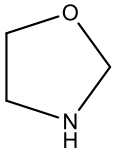
Ión piperidinio



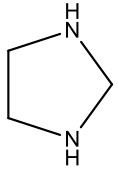
piperidina



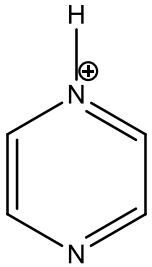
tiazol**idina**



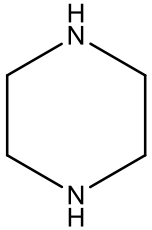
oxazol**idina**



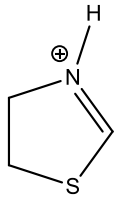
imidazol**idina**



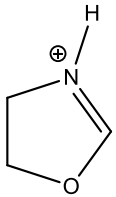
ión pirazinio



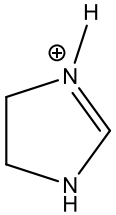
piperazina



ión tiozol**inio**



ión oxazol**inio**

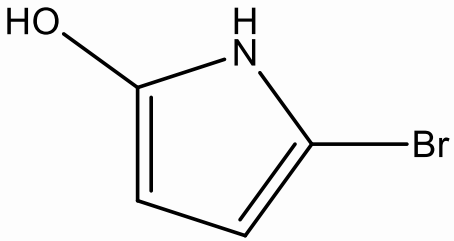


ión imidazol**inio**

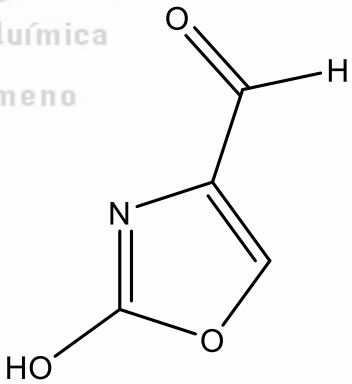
Sustituidos. Los carbonilos tienen preferencia sobre los hidroxilos y halógenos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

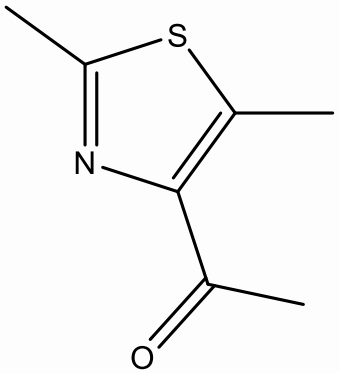
Los sustituyentes *Formil* y *Acetil*



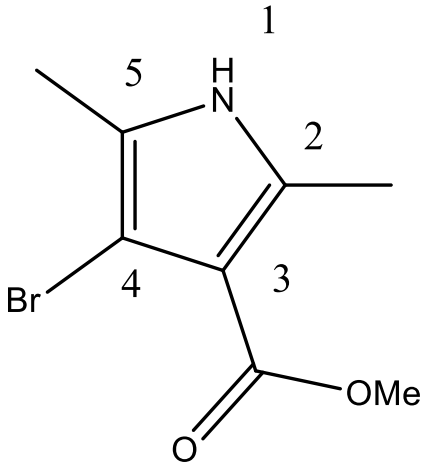
5-Bromo-2-hidroxipirrol



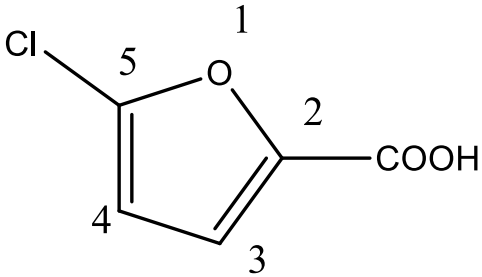
4-Formil-2-hidroxioxazol



4-Acetil-2,5-dimetiltiazol

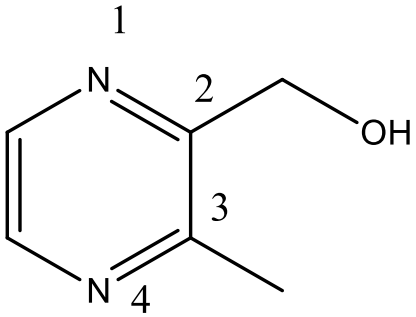


4-bromo-2,5-dimetil-1H-pirrol-3-carboxilato de metilo



ácido 5-cloro-2-furoico

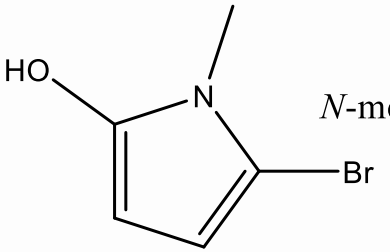
El sustituyente hidroximetil



2-Hidroximetil-3-metilpirazina

Sustituidos. Los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno

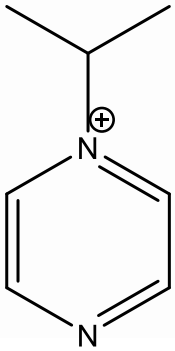
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno



N-metil-5-bromo-2-hidroxipirrol

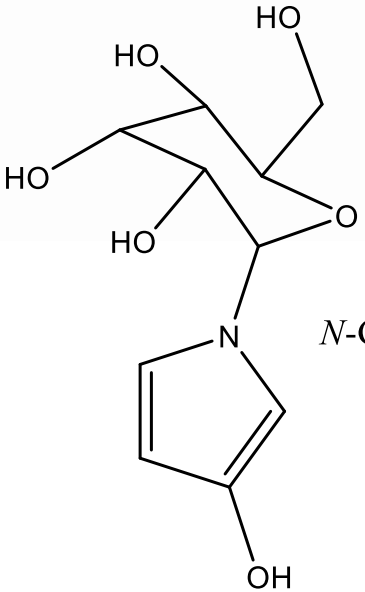
(5-bromo-2-hidroxi-1-metilpirrol)

Se puede poner con número (1) en lugar de *N*, pero entonces si debe ponerse en orden alfabético



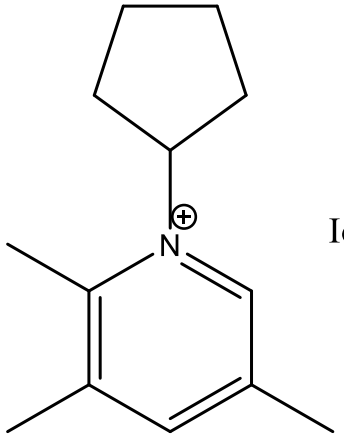
Ion *N*-isopropilpirazinio

(Ion 1-isopropilpirazinio)



N-Glucosil-3-hidroxipirrol

(1-Glucosil-3-hidroxipirrol)



Ion *N*-ciclopentil-2,3,5-trimetilpiridinio

(Ion 1-ciclopentil-2,3,5-trimetilpiridinio)

Conceptos generales de nomenclatura de heterociclos

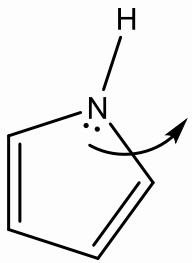
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

- **La posición uno del anillo es la que corresponde al heteroátomo**. En caso de haber más de uno el orden de preferencia es O-S-N.
- Los sustituyentes se nombran siguiendo los conceptos de la nomenclatura sistemática.
- Los sustituyentes alquílicos se colocan en orden alfabético.
- Si dos o más sustituyentes son iguales, se usan los prefijos di, tri, tetra, etc.
- Un número y una palabra se separan con un guion; los números se separan con una coma.
- Ácidos y ésteres siguen la misma numeración, pero se describen como ácidos o carboxilatos de alquilo.
- Sustituyentes sobre N se nombran primero después de N-
- Al alfabetizar no se toma en cuenta los prefijos di, tri, tetra, sec y ter.
- **Los prefijos iso, ciclo y neo sí se toman en cuenta al alfabetizar.**
- Los halógenos tienen preferencia sobre sustituyentes alquílicos
- Grupos con átomos de oxígeno tienen preferencia sobre sustituyentes alquílicos y halógenos.

Principios básicos de Química Heterocíclica

EL HETEROÁTOMO TIPO-PIRROL

Dr. Miquel Gimeno



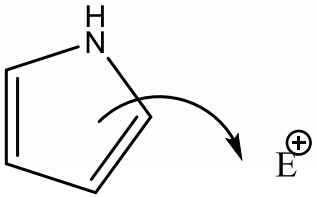
Par no enlazante contribuye a la aromaticidad

El pirrol es un compuesto aromático. Molécula plana y cíclica que cumple la regla de Hückel (4n+2 e^- π)

COMPUESTO π-EXCESIVO

Los e^- no enlazantes del N los da al anillo

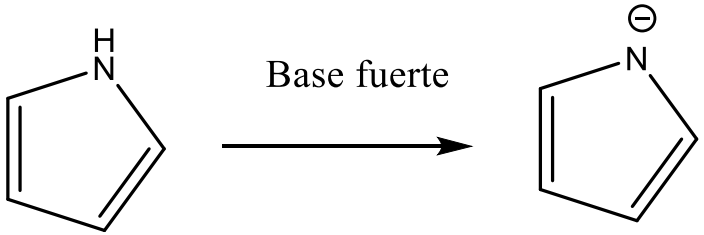
Experimenta reacciones de S_EAr



El N no es nucleófilo. No se comporta como una amina

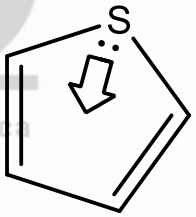
Análogo a bencenos activados orientación a orto

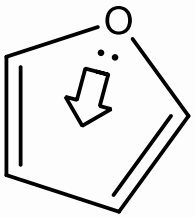
Es moderadamente ácido pKa= 17



CONTRIBUYEN EN EL SEXTETO AROMÁTICO

¿Qué ocurre con furano y tiofeno?





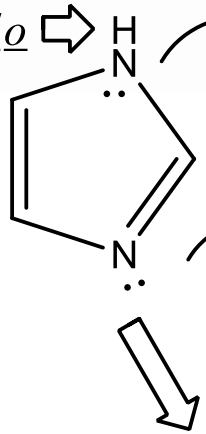
TAMBIÉN SON TIPO PIRROL

Es lo mismo son heteroátomos tipo-pirrol

Al igual que pirrol son π-excesivos y experimentan S_EAr con mayor facilidad que los bencenos incluso bencenos activados con G electrodonadores

imidazol

ácido ⇨



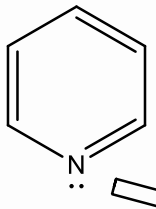
Si contribuyen a la resonancia NO BASICOS **TIPO-PIRROL**

No contribuyen a la resonancia son ORTOGONALES al sistema π

AMINA BÁSICA

HETEROÁTOMO TIPO PIRIDINA

Piridina

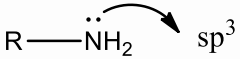


HETEROÁTOMO TIPO PIRIDINA

Par electrónico hibridación sp^2 en el plano del anillo CARÁCTER BÁSICO y ORTOGONAL al sistema π

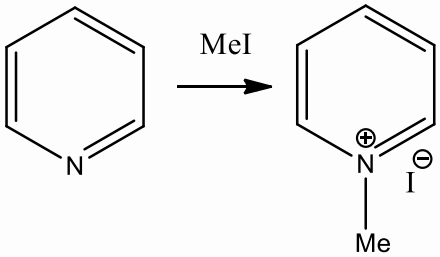
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

La piridina es una base relativamente fuerte al contrario del pirrol pero menos que una alquilamina



La S_EAr es menos factible que en el caso del benceno, si se da la orientación es a meta

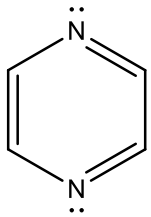
Donde si hay adición $E^{\oplus}$ es sobre el N por ser una base



Sales de piridinio

La S_NAr también es dificil por la elevada densidad electrónica. En general los monoheterocíclos aromáticos son malos para la S_NAr

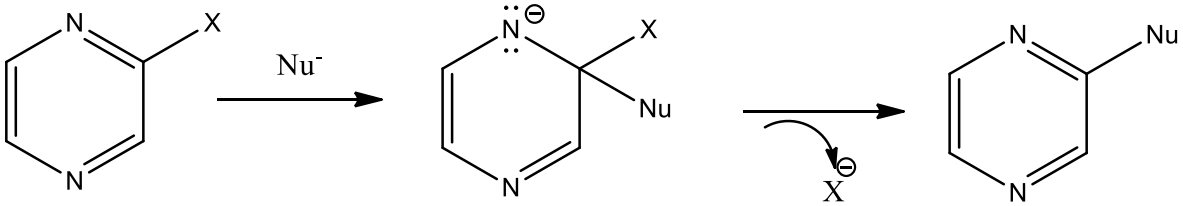
Pirazina



heteroátomos **TIPO PIRIDINA**

El ataque electrófilo ocurre sobre los N
Sin embargo el efecto inductivo de los 2 N hacen que los C estén muy desactivados

La pirazina es más reactiva en la S_NAr que la piridina, pirrol, tiofeno o furano



Estabilización por resonancia

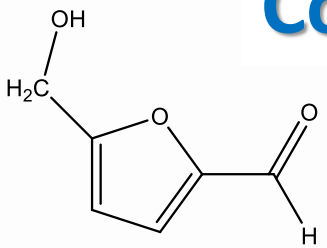
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

QUÍMICA HETEROCÍCLICA del

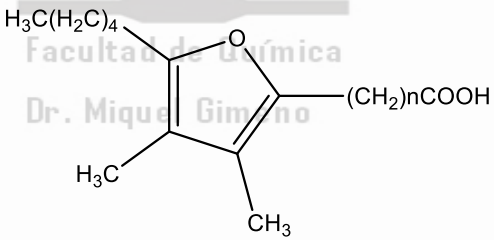
Pirrol, furano y tiofeno

Síntesis básica por mecanismo de ciclación iónica y reactividades de interés

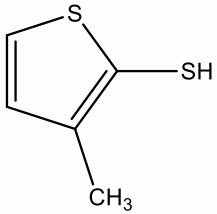
Compuestos representativos



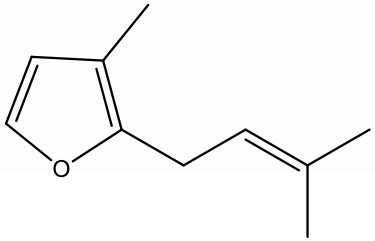
Hidroximetilfurfural (HMF)
Identificado en alimentos procesados leche, jugos de fruta, bebidas alcohólicas, miel.
Potencial Cancerígeno



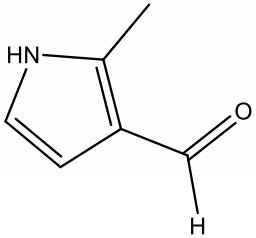
Ácidos grasos de furano
(Aceite de higado de pescado, limón, fresas, champiñones)



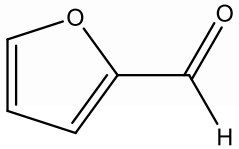
3-Metil-2-tiofenotiol
(Olor a carne cocida)



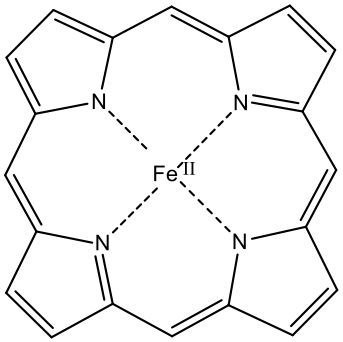
Se encuentra en el aceite de las rosas



3-Formil-2-metilpirrol
(Indentificado en aromas de café tostado)

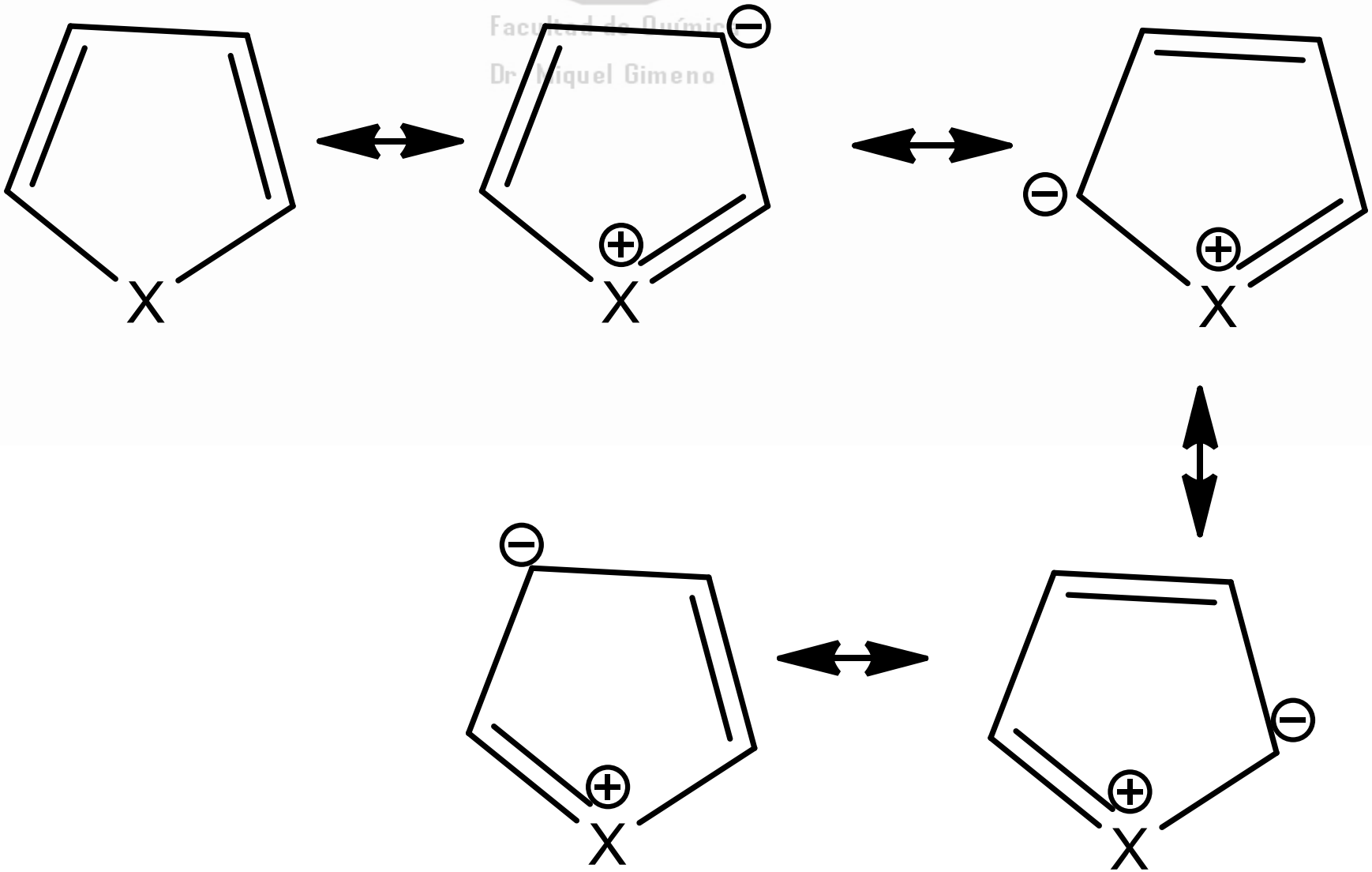


Furfural
(Aldehído industrial)



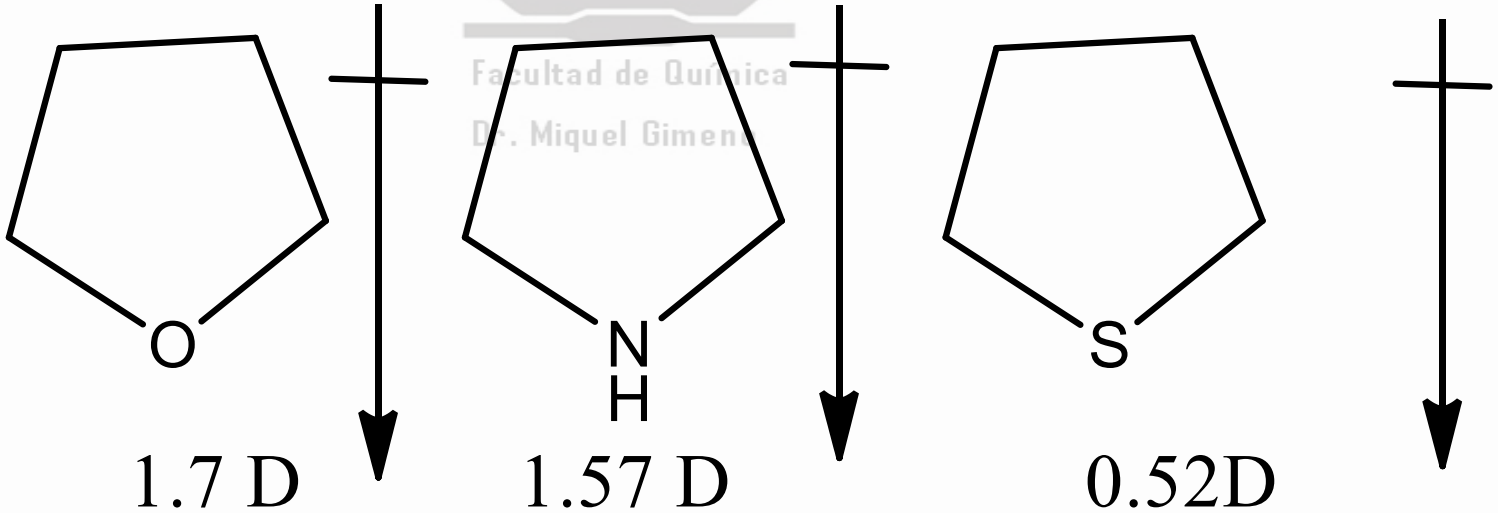
grupo Hemo
Presente en la sangre y en las clorofilas

Resonancia en los heterociclos de 5 miembros

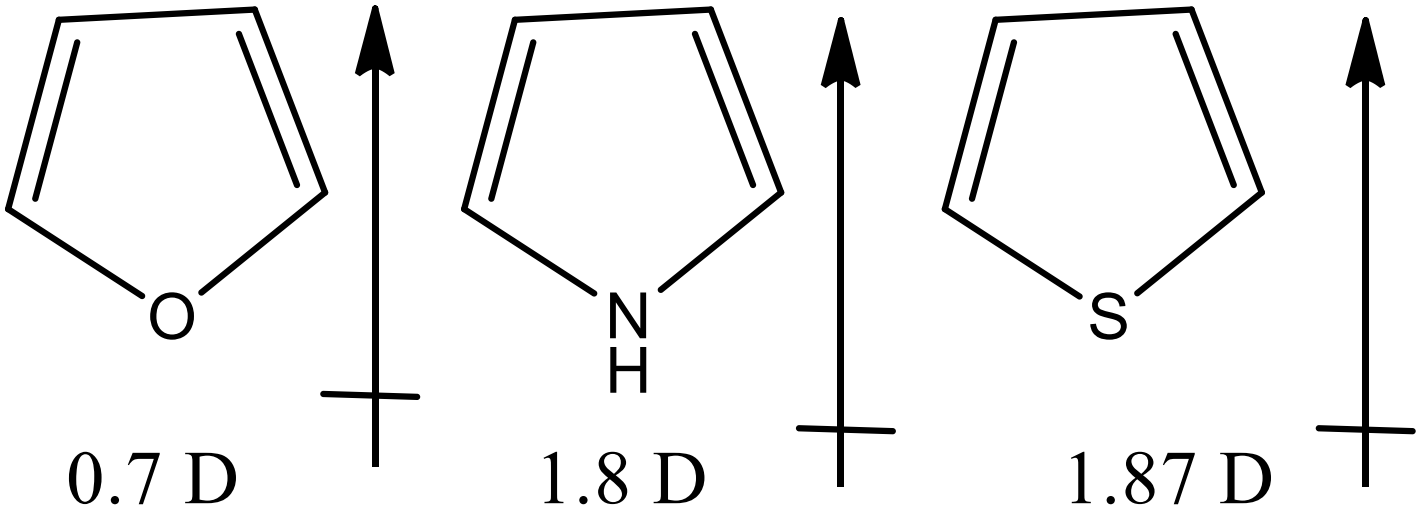


Momentos dipolares. Polarización molecular

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



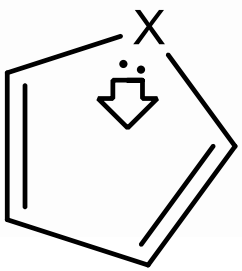
D = Debyes



Concepto de aromaticidad

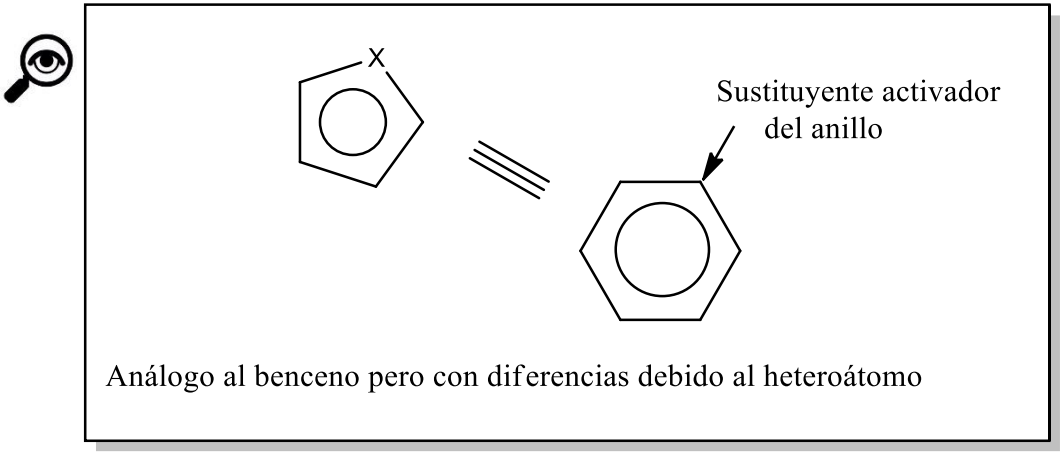
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Heteroátomos "*tipo-pirrol*" en furano, tiofeno y pirrol.



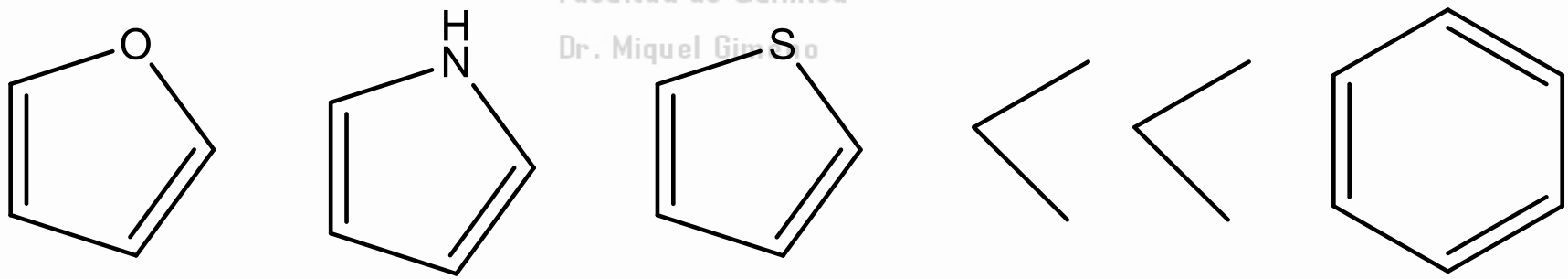
El par electrónico no enlazante del heteroátomo contribuye a la resonancia. Deslocalización electrónica.

Hay 6 electrones π



Heterociclos aromáticos de 5 miembros

Furano *Pirrol* *Tiofeno* *benceno*



Facultat de Química
Dr. Miquel Gimeno

Aromaticidad

LA EXPLICACIÓN ESTÁ EN LA ELECTRONEGATIVIDAD DE LOS HETEROÁTOMOS

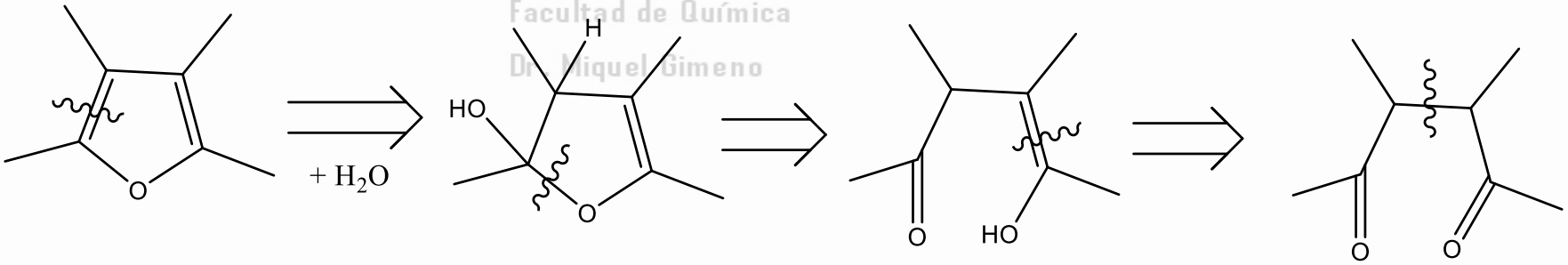
O (3.5) > N (3.1) > S (2.4)

O es el átomo más electronegativo. Efecto atrayente de electrones menor cesión de electrones a la deslocalización aromática comparado con pirrol y tiofeno.

La retrosíntesis

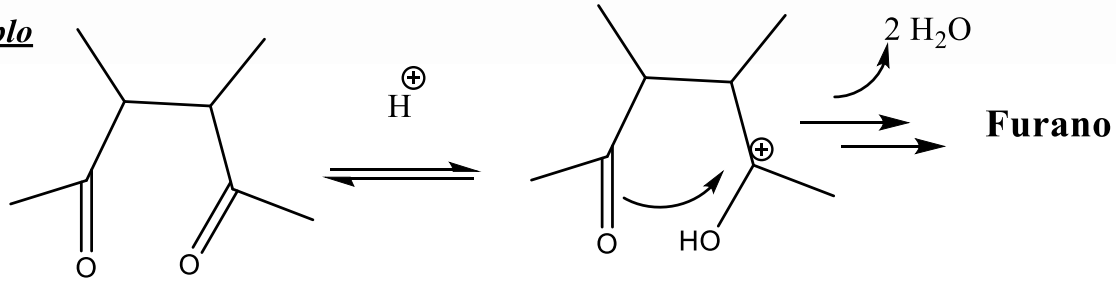
La retrosíntesis o método de desconexión es una herramienta que nos permite elucidar teóricamente la ruta sintética más factible hacia la consecución del producto objetivo.

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

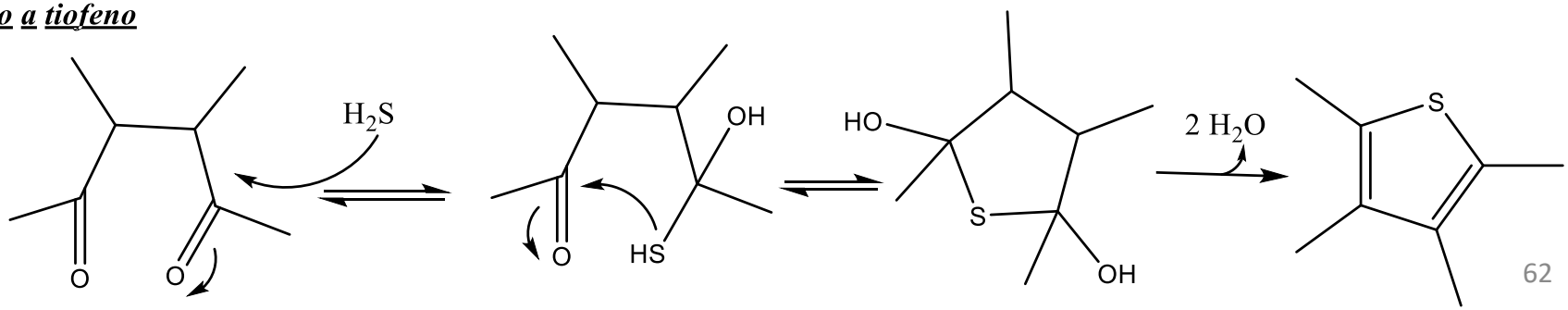


1,4-dicarbonilo

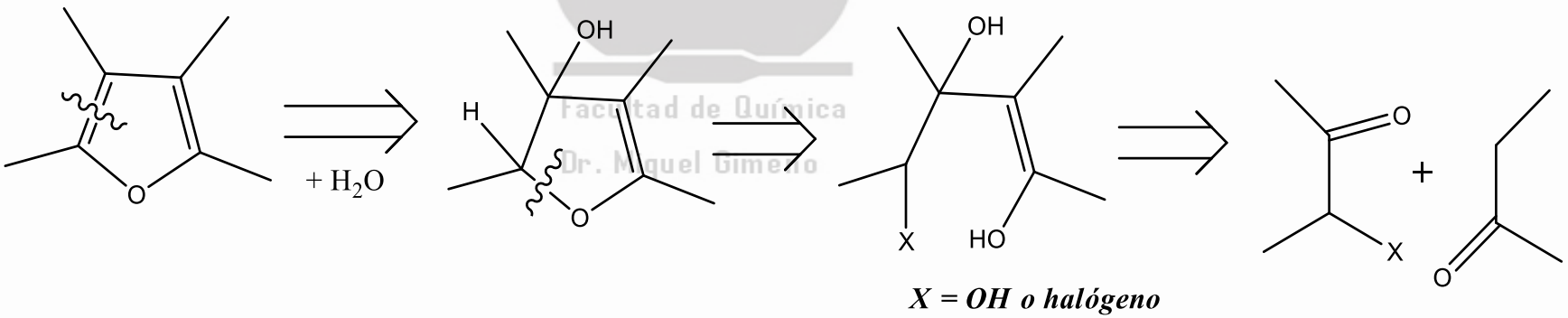
Ejemplo



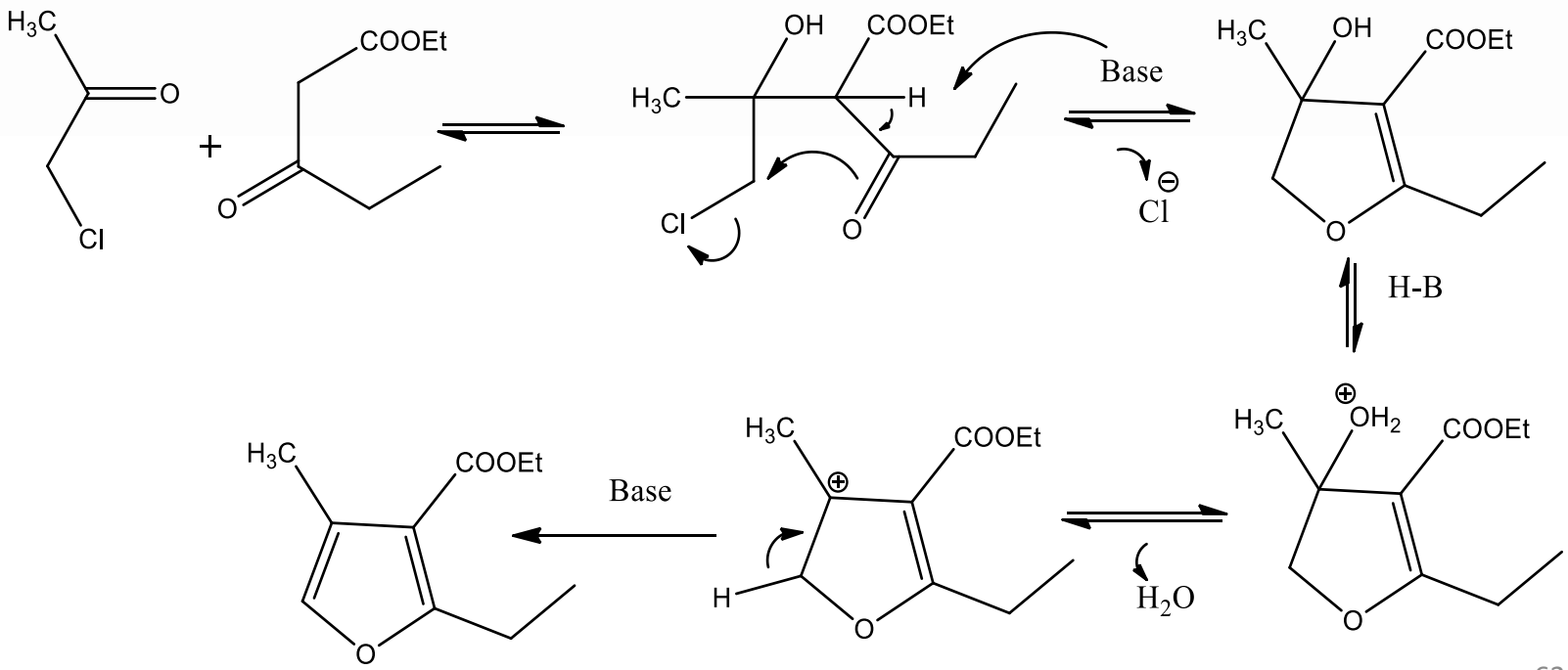
Ejemplo a tiofeno



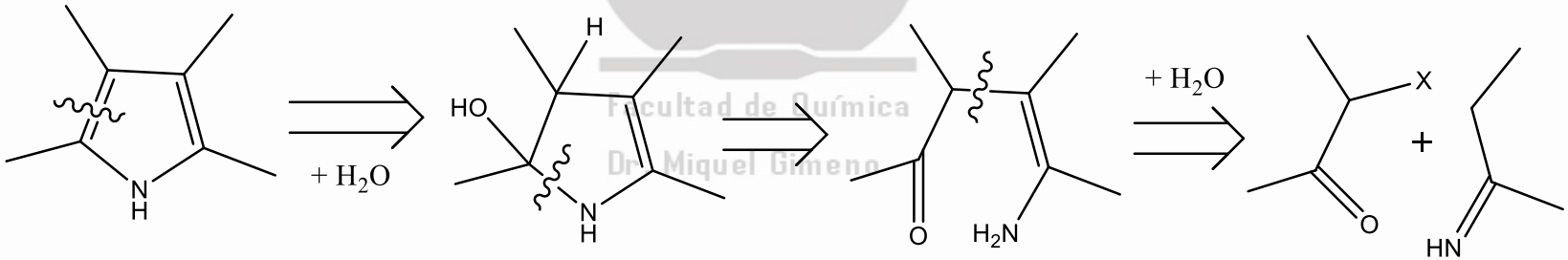
Pueden co-existir más de una retrosíntesis posible.



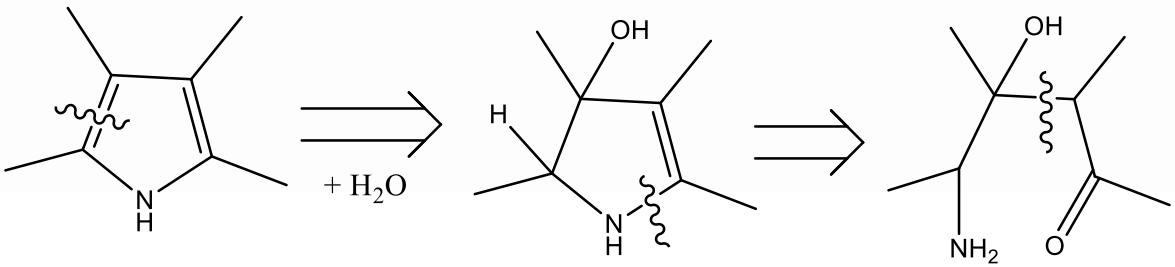
Ejemplo:

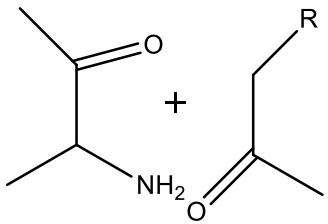


Retrosíntesis a pirroles

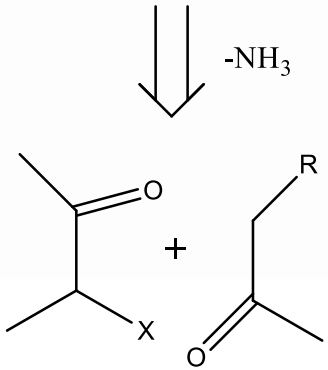


o del otro lado:





Si R es carbonilo (COOR) mejor estabilidad de intermedio ion enolato



R si es COOR es mejor mayor estabilidad de ion enolato

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

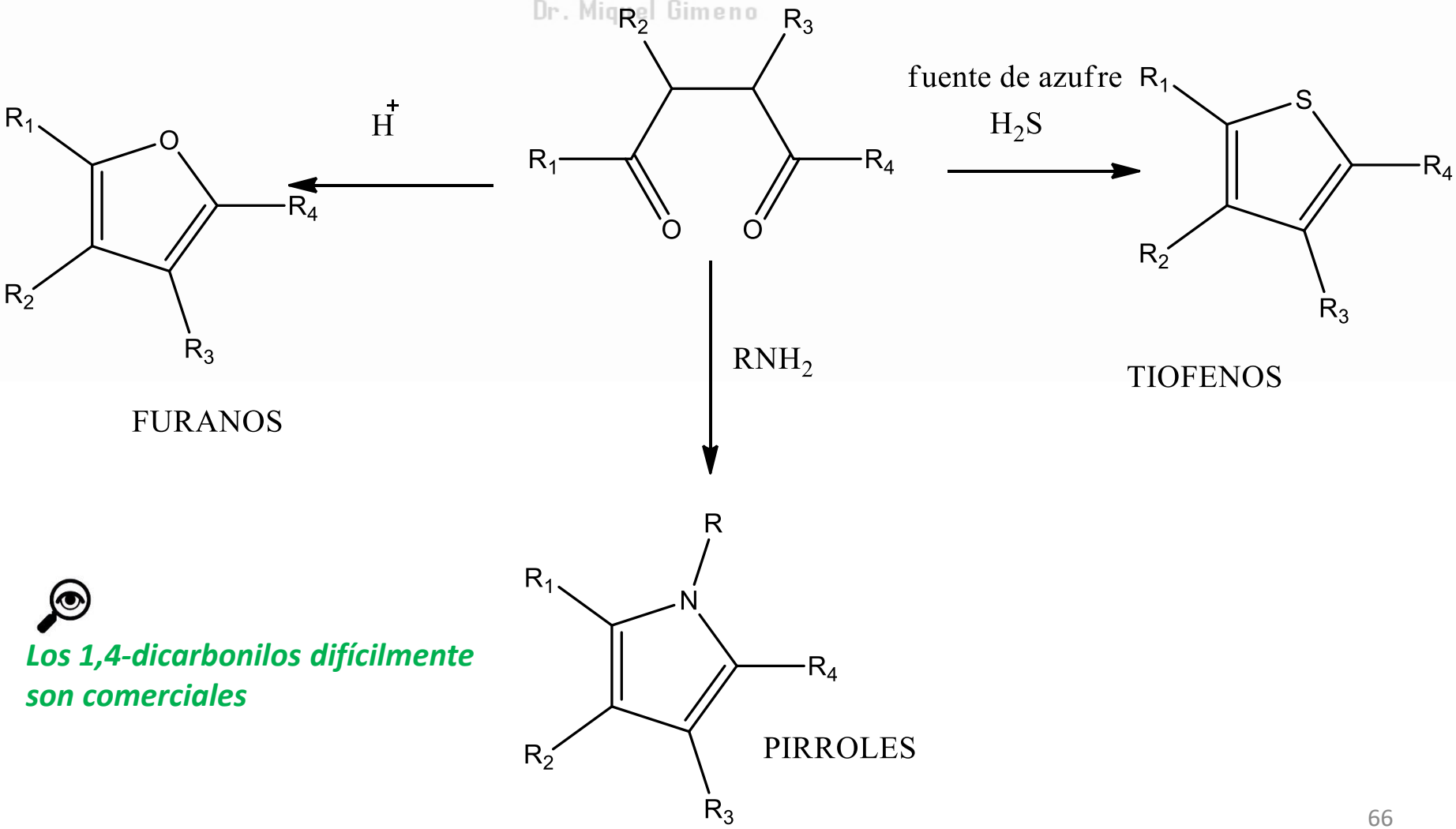
Síntesis química básica de formación de heterociclos de 5 miembros y un heteroátomo

La ciclación iónica

- Las herramientas para entender la formación de heterociclos en alimentos

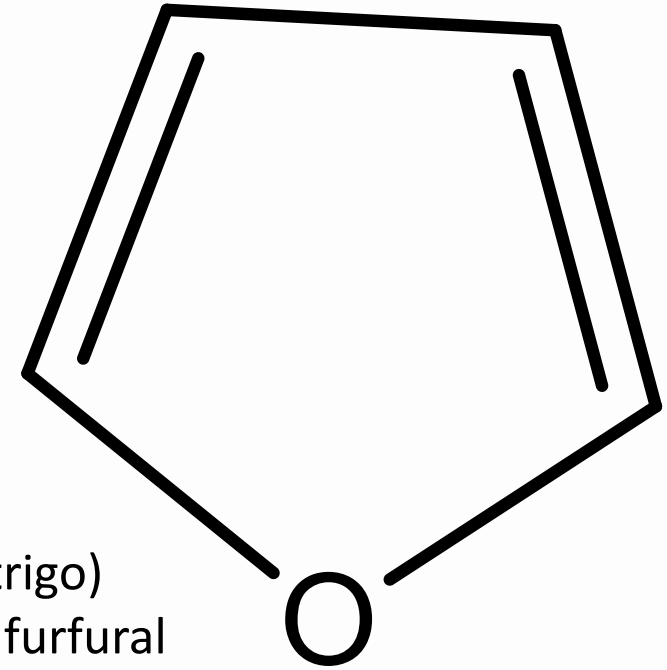
ANILLOS DE 5 MIEMBROS IDEALMENTE DESDE 1,4-DICARBONÍLICOS

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

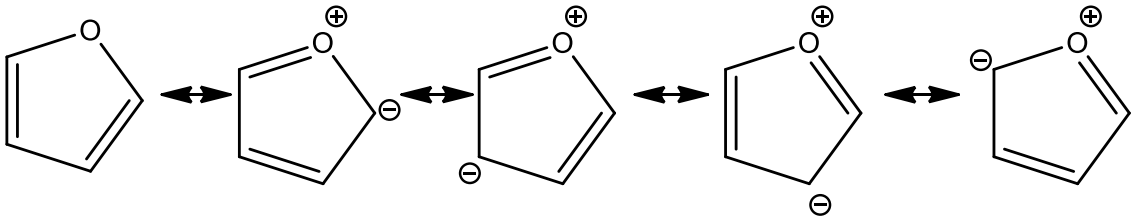


Los 1,4-dicarbonilos difícilmente son comerciales

FURANOS

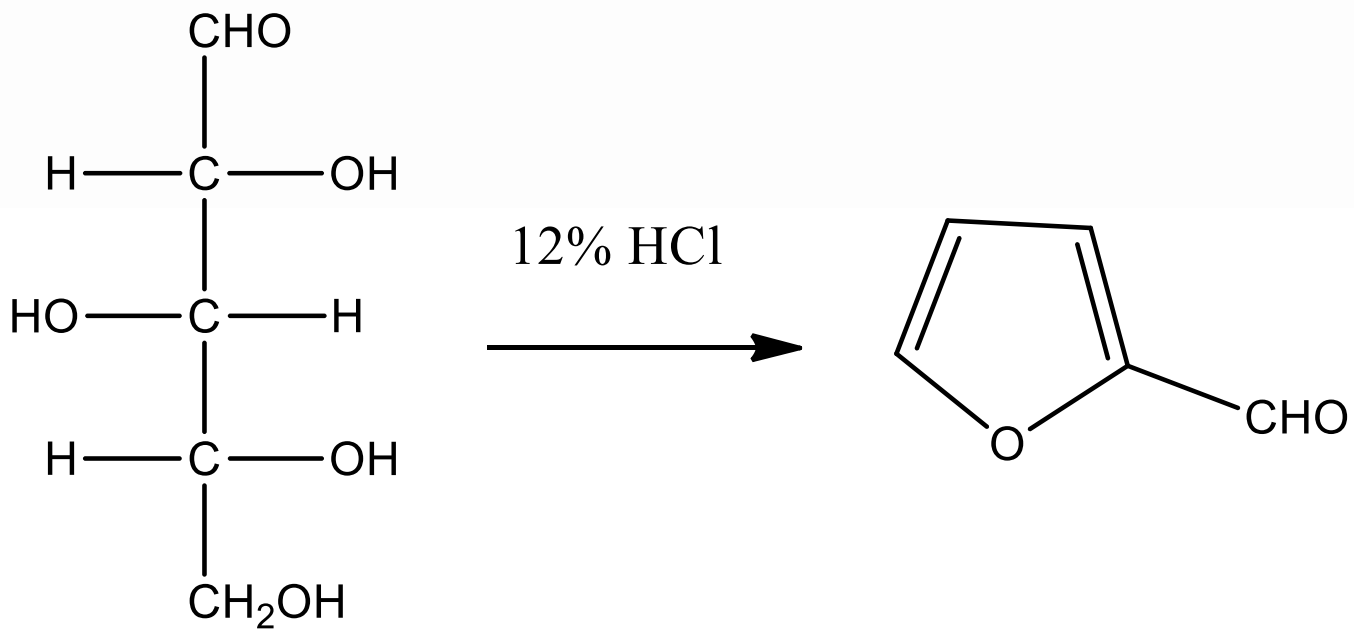


- **Furano** viene del Latín *furfur* que significa salvado (trigo)
- Principales derivados industriales: ácido 2-furoico y furfural
- Es un líquido claro e incoloro altamente inflamable y muy volátil Peb cercano a cn.
- El furano es muy tóxico y puede ser carcinógeno.
- Ampliamente distribuido en forma de derivados en la naturaleza (no todos tóxicos).



Síntesis de Furanos

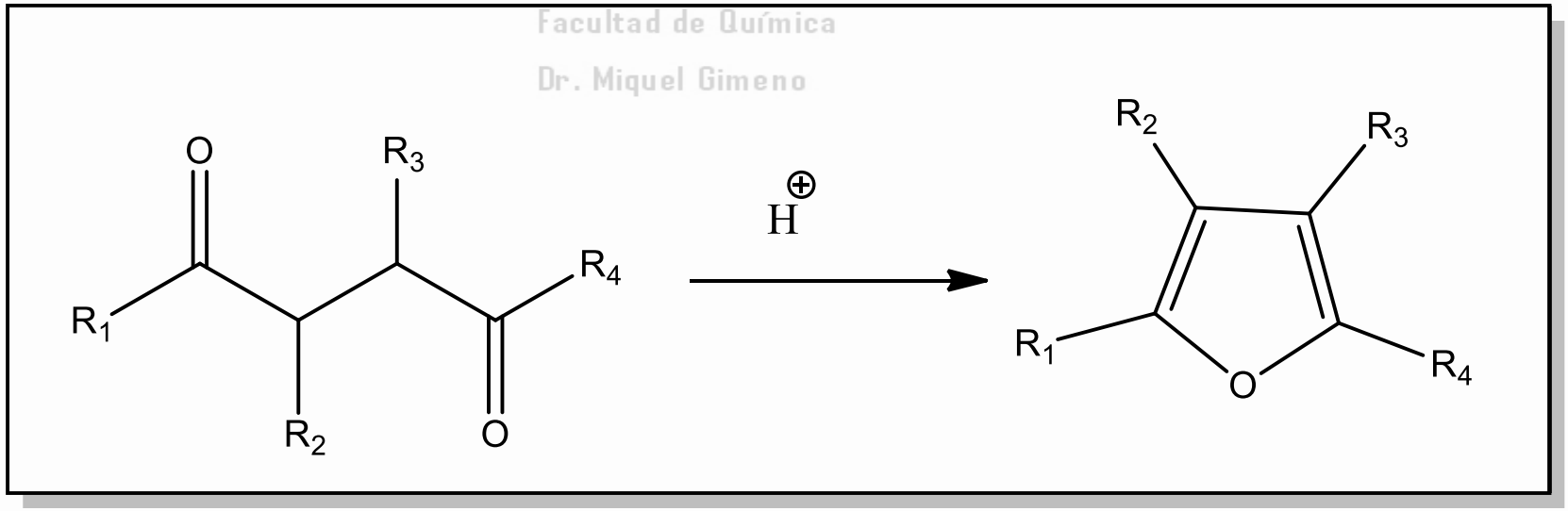
El derivado más importante es el furfural (IUPAC furan-2-metanal; Otros: 2-aldehídofurano, furan-2-carbaldehído, fural, aldehído piromúcico).
El furfural se obtiene con facilidad por hidrólisis ácida de polisacáridos y uso en fabricación y modificación de plásticos. Prohibido como herbicida o fungicida.



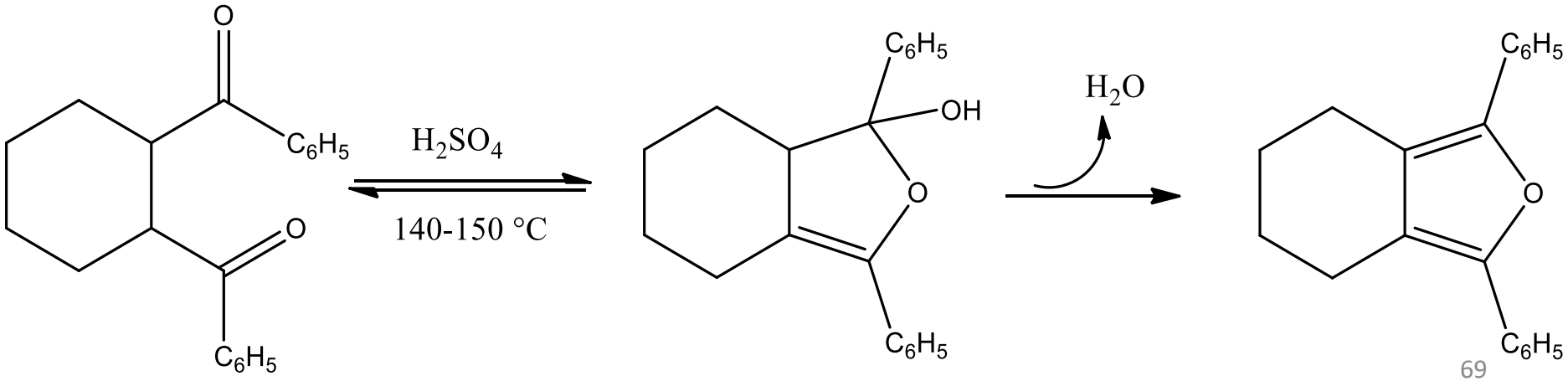
Síntesis de Paal-Knorr de Furanos

Calentamiento de un 1,4-dicarbonílico "enolizable" en medio ácido.

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

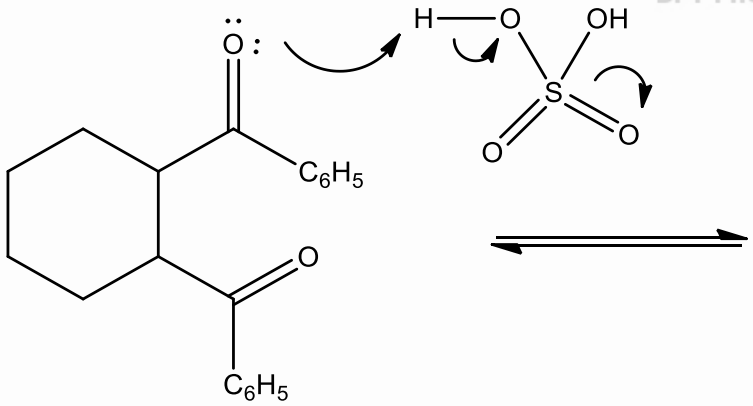


Ejemplo

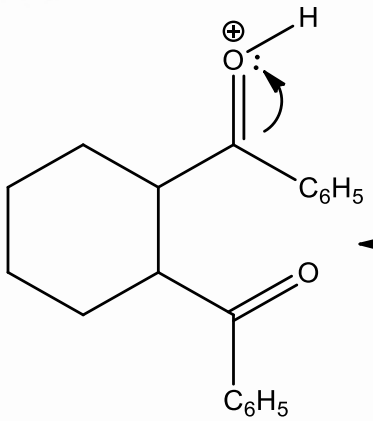


Mecanismo de Paal-Knorr a Furanos

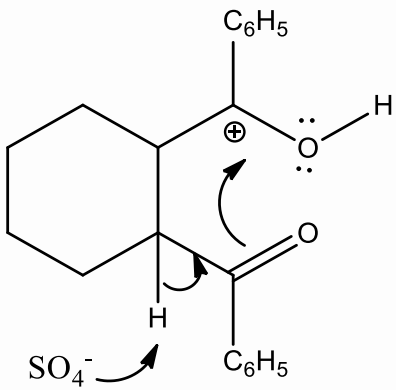
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



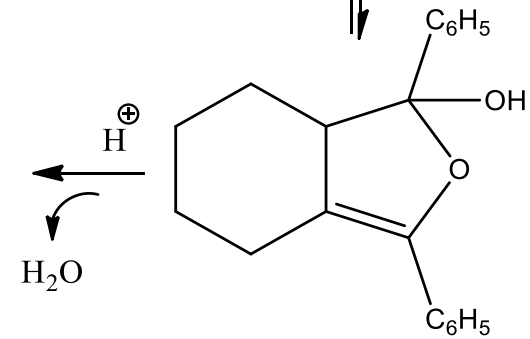
Protonación de oxígeno de carbonilo por el ácido

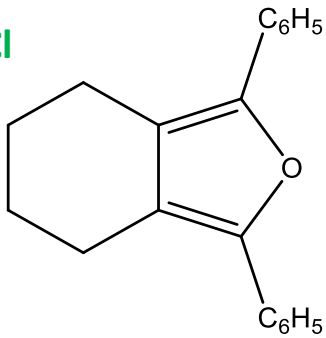


Ataque nucleófilo



Este paso puede ser catalizado por la base conjugada

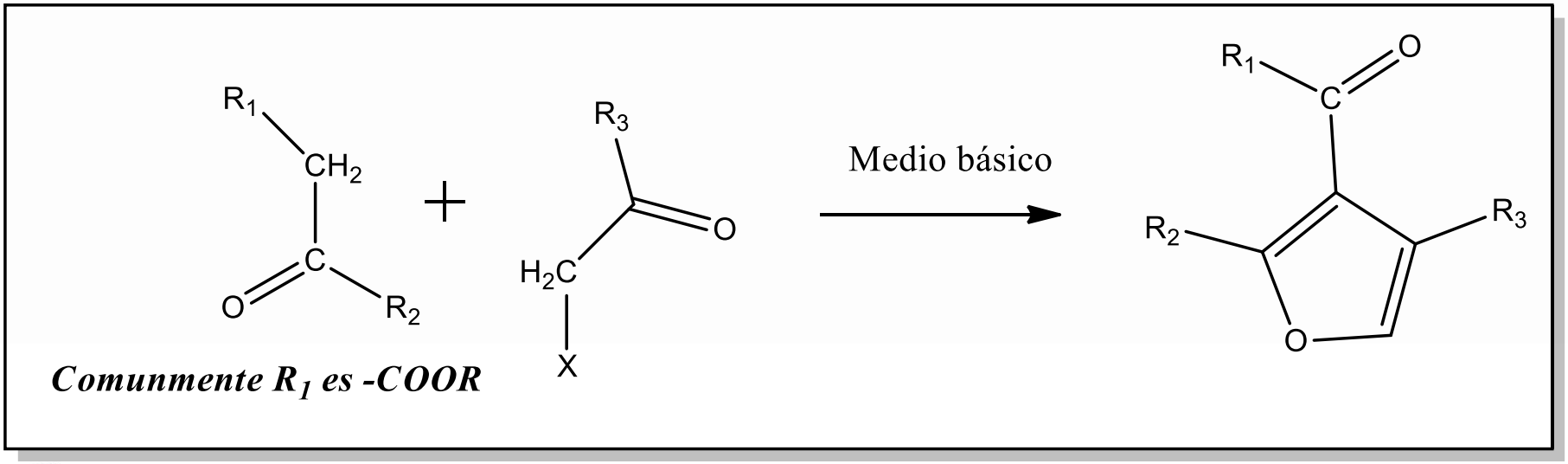




Esta reacción es más favorable en presencia de ácido sulfúrico o fosfórico que por ejemplo el HCl

Síntesis de Furanos por la reacción de FEIST-BENARY

- Carbonilo enolizable reacciona con carbonilo con grupo saliente en carbono alfa en medio básico



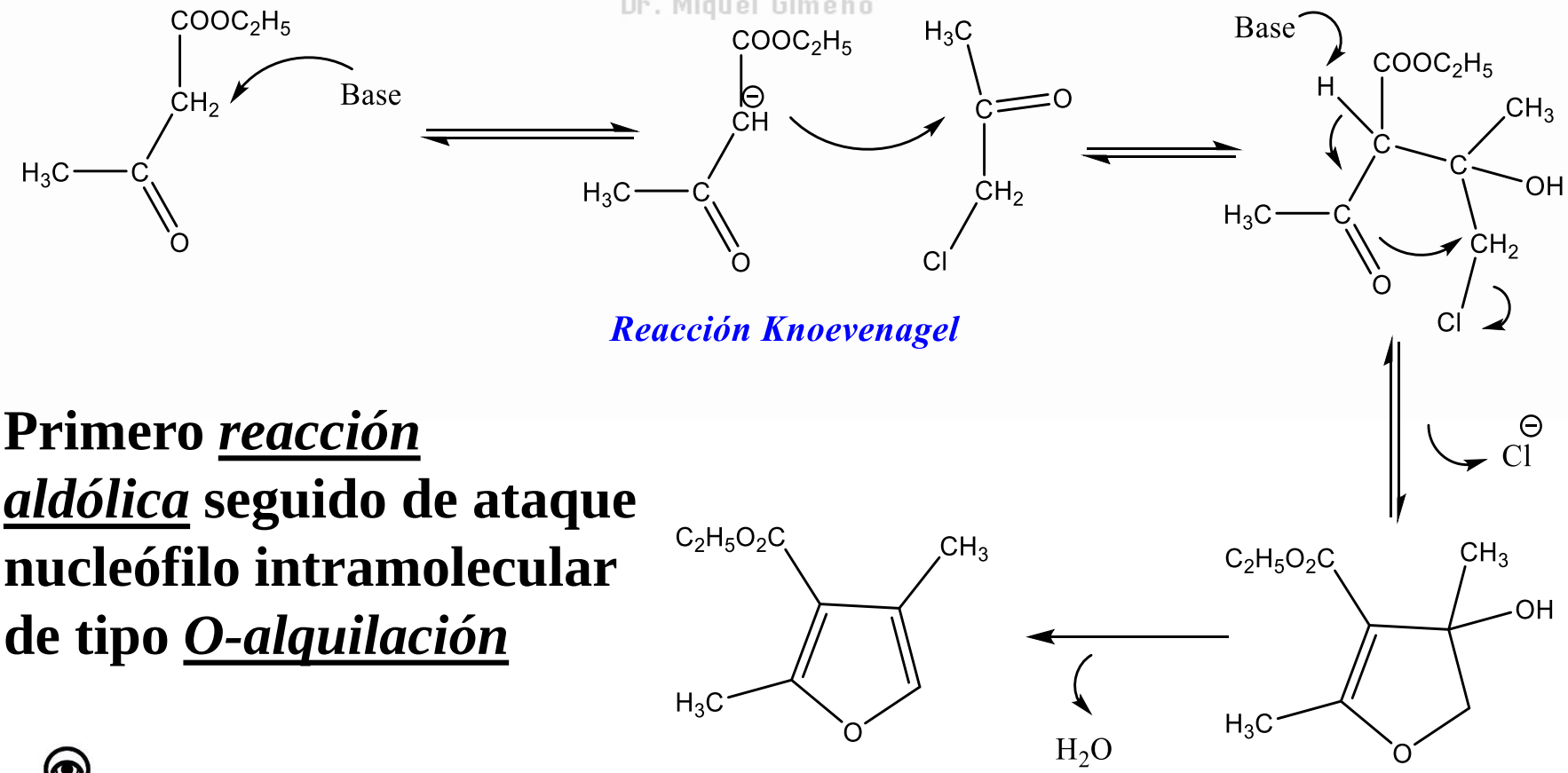
Reacción con alfa-grupo saliente, normalmente un halógeno (Cl o Br) pero puede ser hidroxilo para el caso de alimentos.

Mecanismo de Feist-Benary

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Ejemplo

Sustitución nucleófila intramolecular



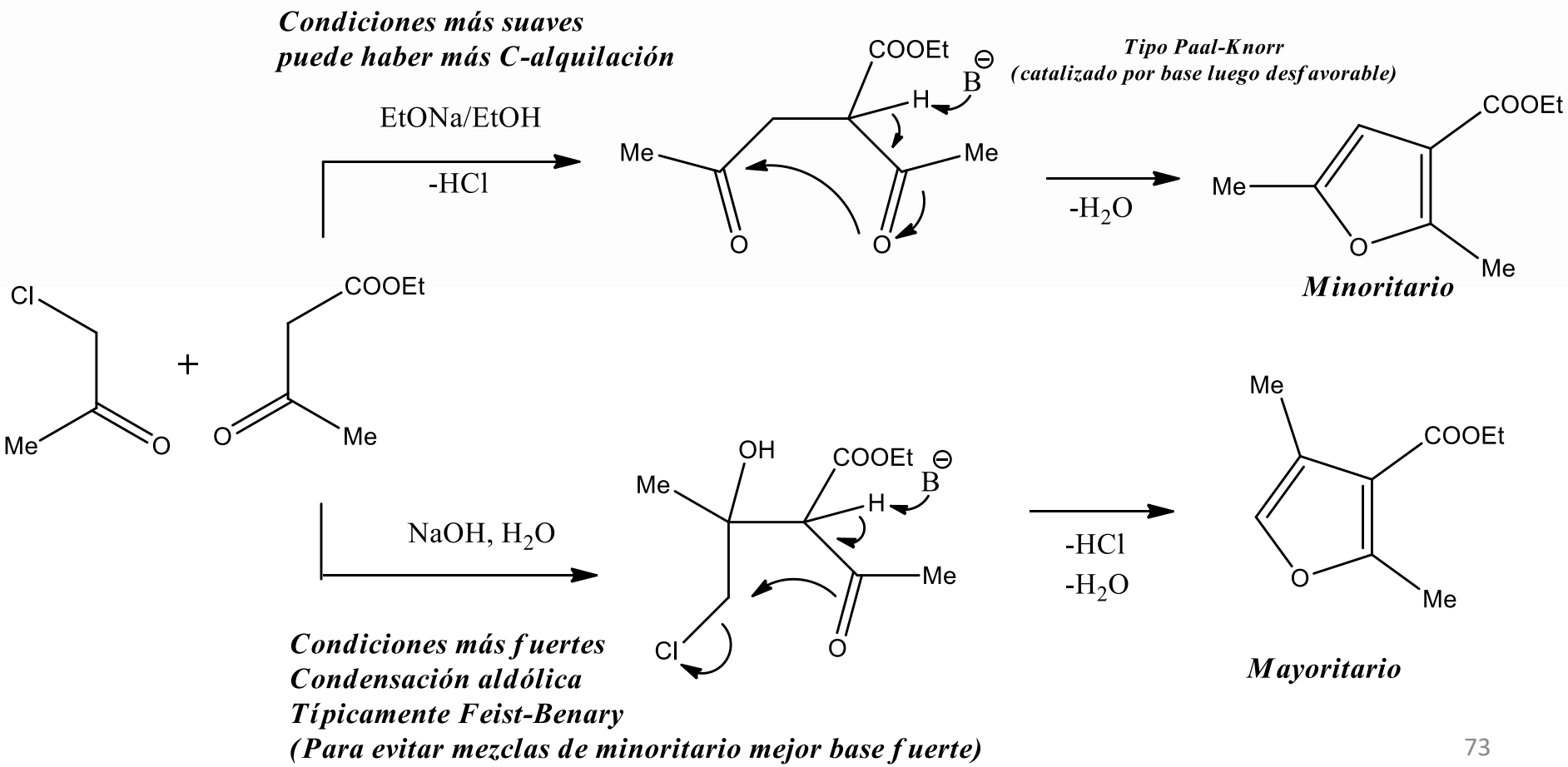
Reacción Knoevenagel

Primero *reacción aldólica* seguido de ataque nucleófilo intramolecular de tipo *O-alquilación*

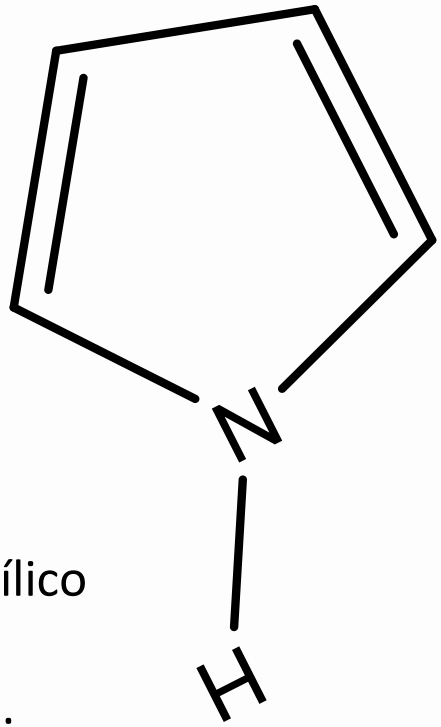
Con un β–cetoéster o β-dicetona en condiciones básicas es mejor que con una mono-cetona enolizable por la mayor estabilidad del ion enolato.
En alimentos se forma el MALONDIALDEHÍDO como producto genérico tipo 1 de la oxidación lipídica

Mecanismo competitivo en Feist-Benary

- **En algunos casos como tenemos competencia con la reacción de *C*-alquilación seguida de una reacción tipo Paal-Knorr para dar producto minoritario (1).**
- **En algunos casos podemos controlar eso en condiciones más básicas (2).**

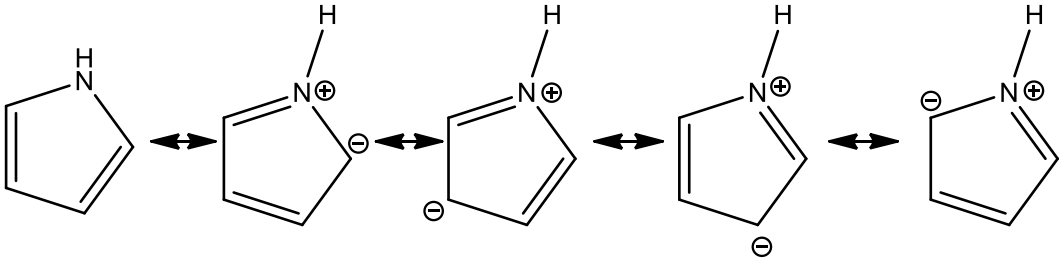


Pirroles



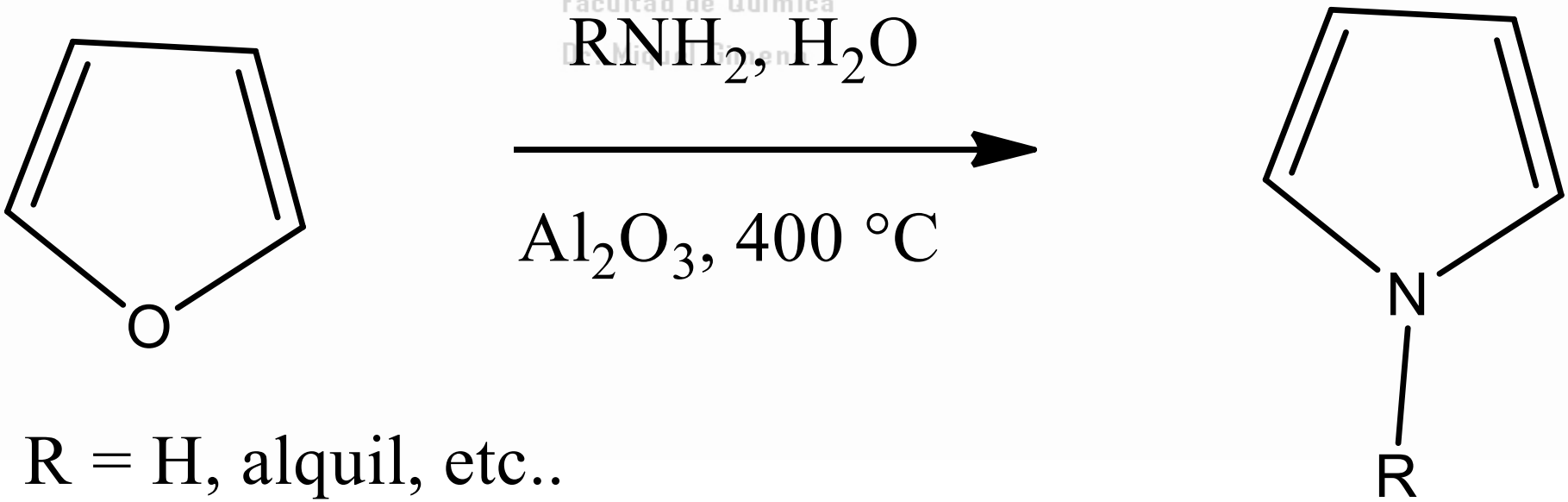
- **Pirrol** *del griego (pyrr)* 'de color fuego' + ole- latín 'aceite'
- Acuñada en 1834 en por F.F. Runge. Etimol. es ‘aceite rojo‘
- Principales derivados N-metilpirrol y ácido N-metilpirrolcarboxílico
- Forma parte de sustancias de gran interés biológico,

como los pigmentos biliares, las hemoglobinas, las clorofilas, etc.



Síntesis comercial de Pirroles

Facultad de Química
Dr. Miguel Yáñez

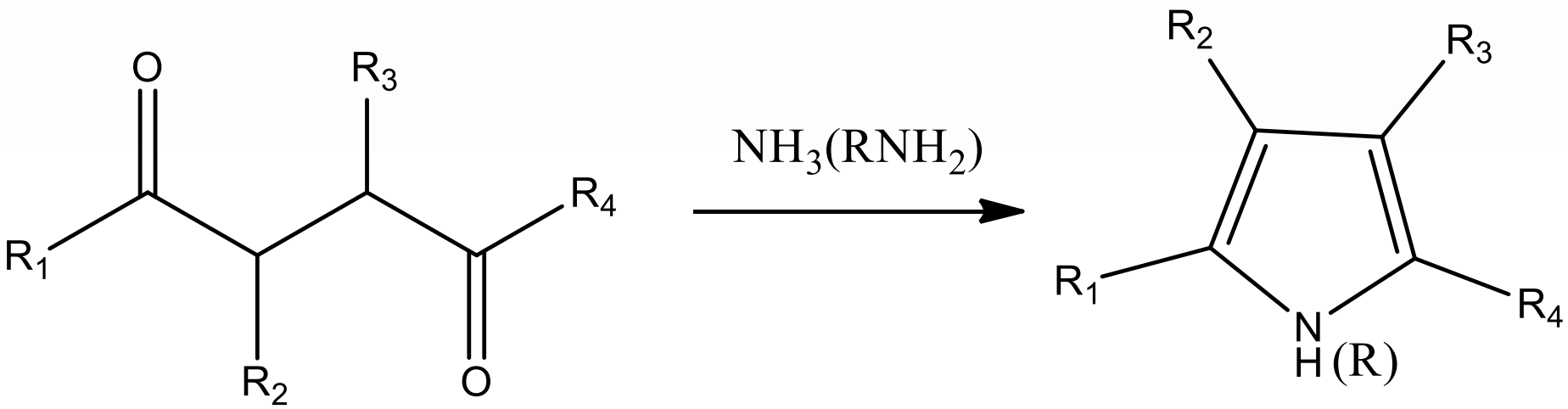


R = H, alquil, etc..

Extracción natural: Mediante destilación fraccionada de alquitrán de hulla y aceite de hueso.

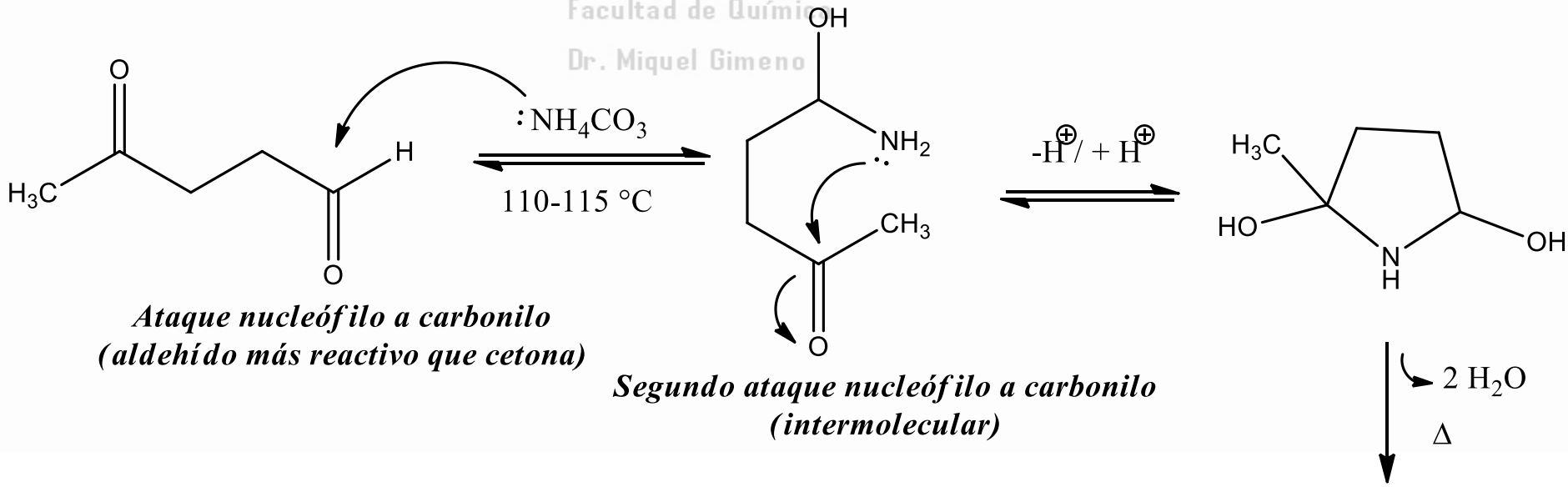
Síntesis de Paal-Knorr de Pirroles

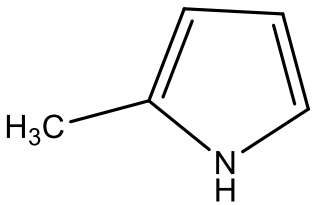
Calentamiento de 1,4-dicarbonílico en presencia de amoniaco o amina primaria



Mecanismo de la Síntesis de Paal-Knorr a Pirroles

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

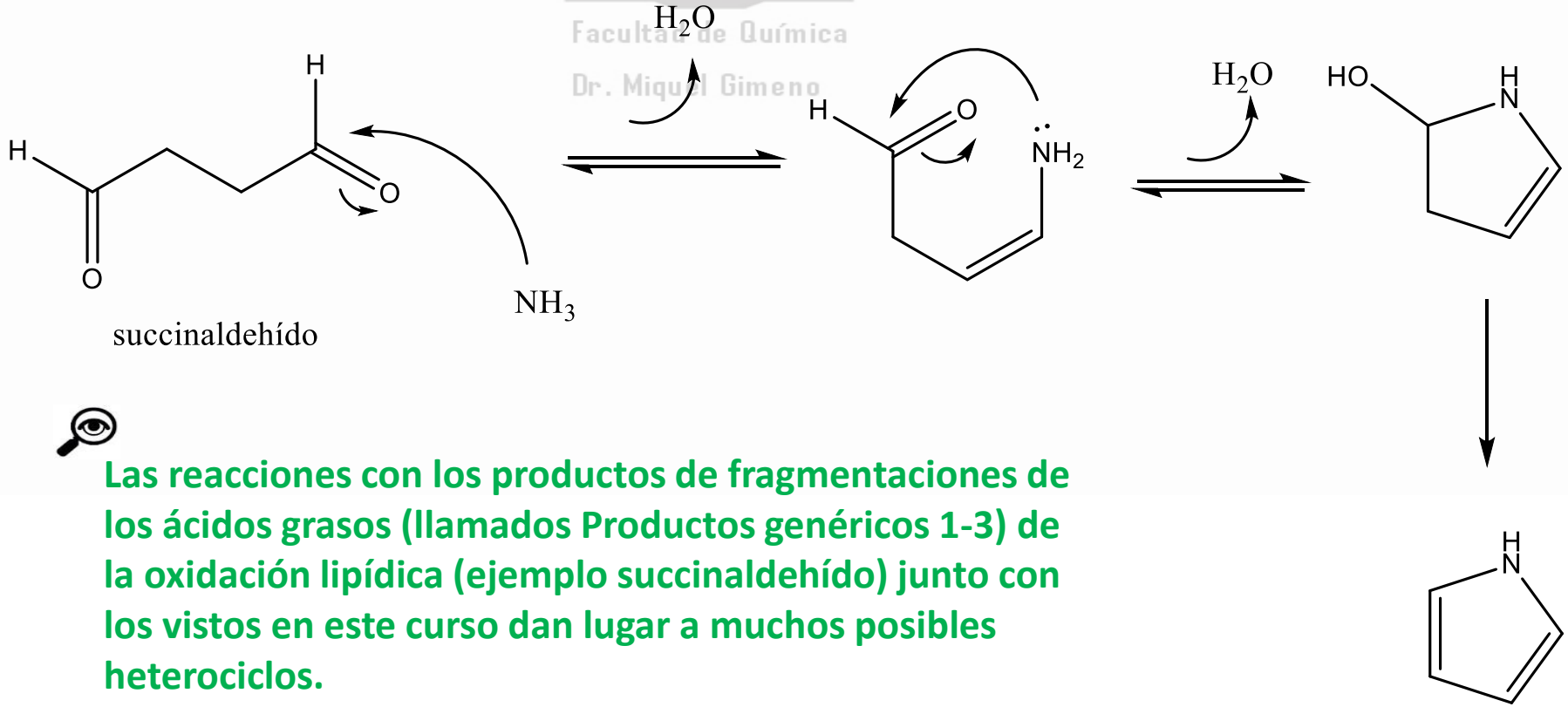




1,4-dicarbonilos poco disponibles comercialmente
En alimentos se puede formar el succinaldehído, entre otros, de la oxidación lipídica
Formación de enamina/imina en primer intermedio

Desde productos de degradación de oxidación lipídica de ácidos grasos

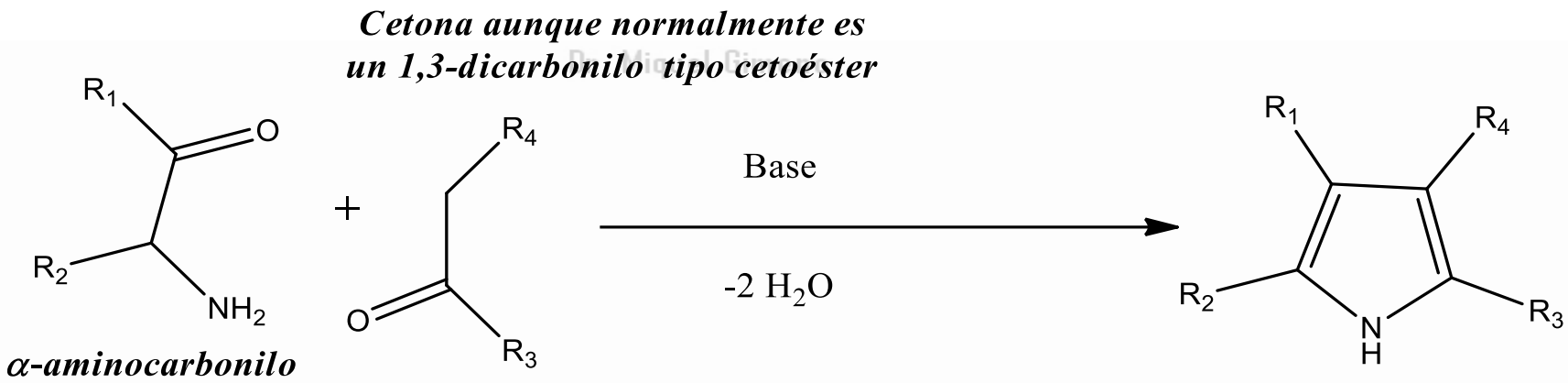
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

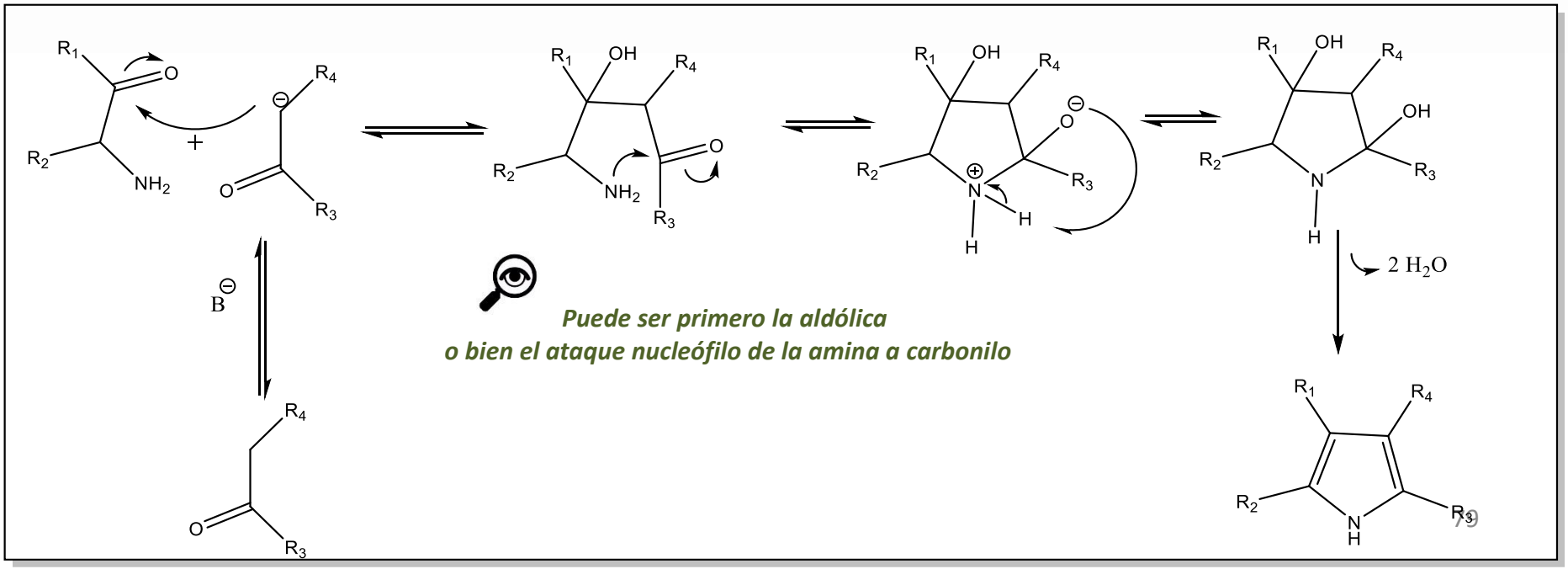


Las reacciones con los productos de fragmentaciones de los ácidos grasos (llamados Productos genéricos 1-3) de la oxidación lipídica (ejemplo succinaldehído) junto con los vistos en este curso dan lugar a muchos posibles heterociclos.

Síntesis de Knorr de Pirroles

Ciclocondensación en presencia de base y alfa-amino carbonilo. Seguido de deshidratación

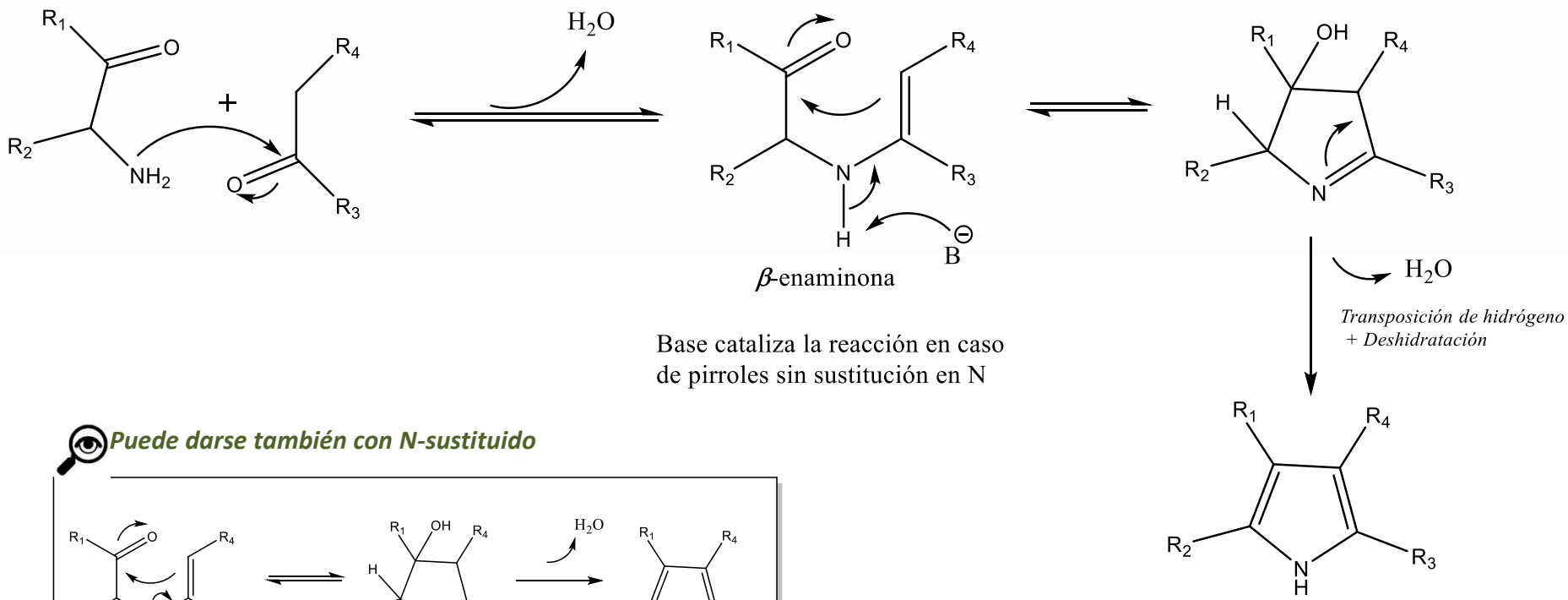




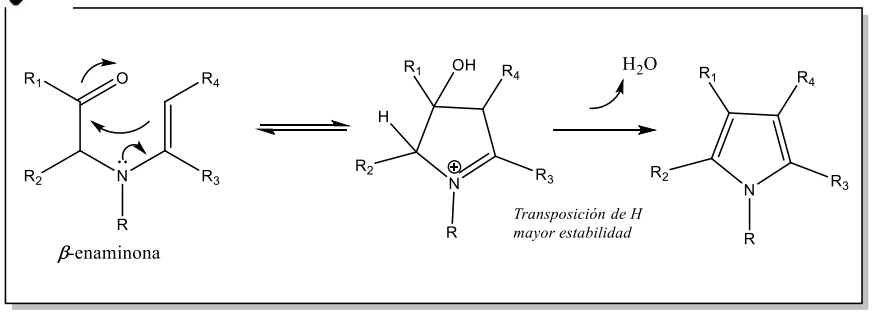
Síntesis de Knorr de Pirroles

Si primero hay ataque nucleófilo de amina se tiene un intermedio β-enaminona. Seguida de ciclación intramolecular catalizada (puede ser asistida por base)
Este mecanismo podría ser mejor que la ruta vía reacción aldólica aunque también influyen los sustituyentes (efecto estérico).

Facultad de Química
Dr. Miguel Giménez



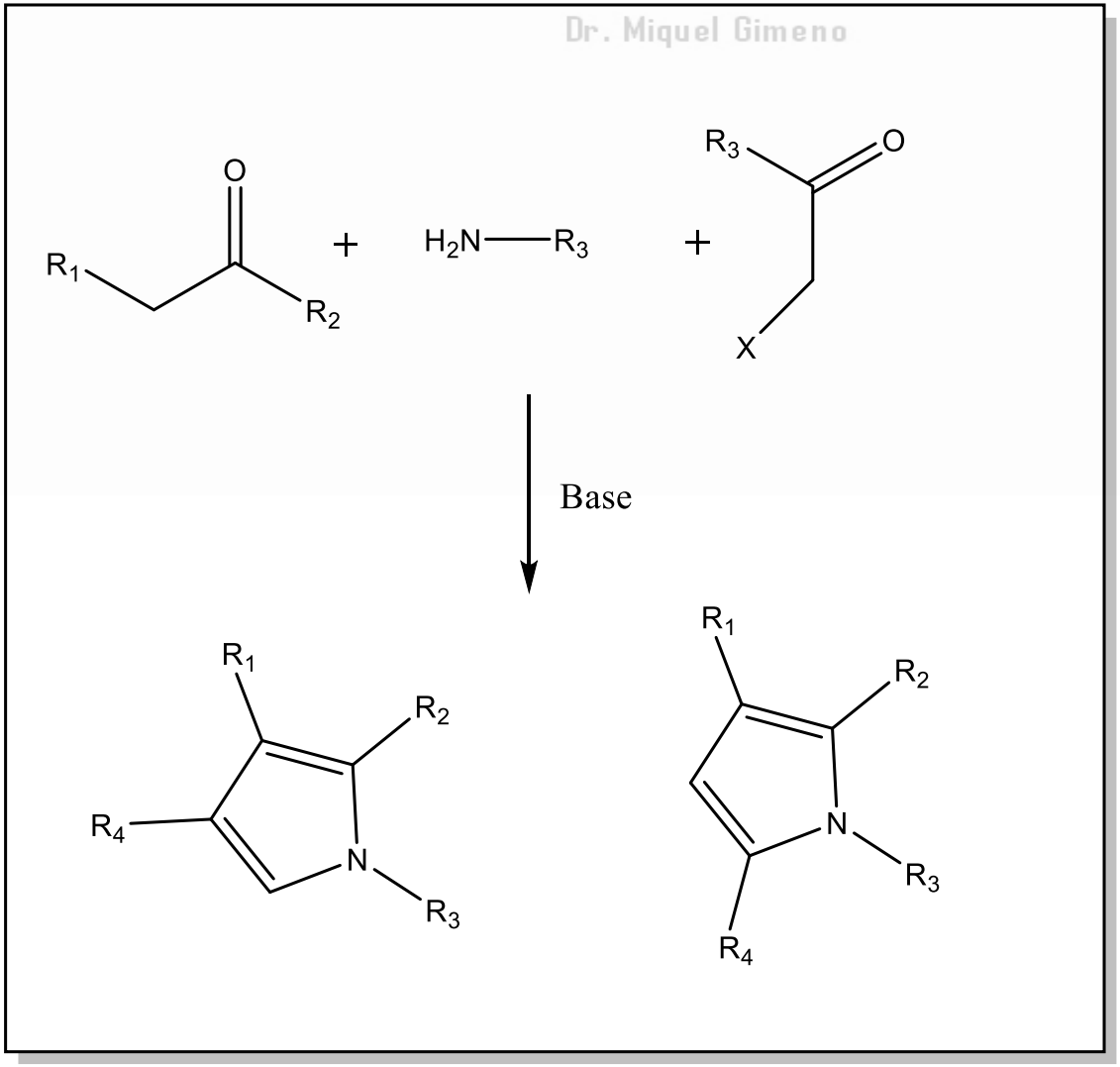
Puede darse también con N-sustituido



Síntesis de Hantzsch de pirroles

Ciclocondensación entre enamina y un carbonilo con grupo saliente en posición alfa seguido de deshidratación.

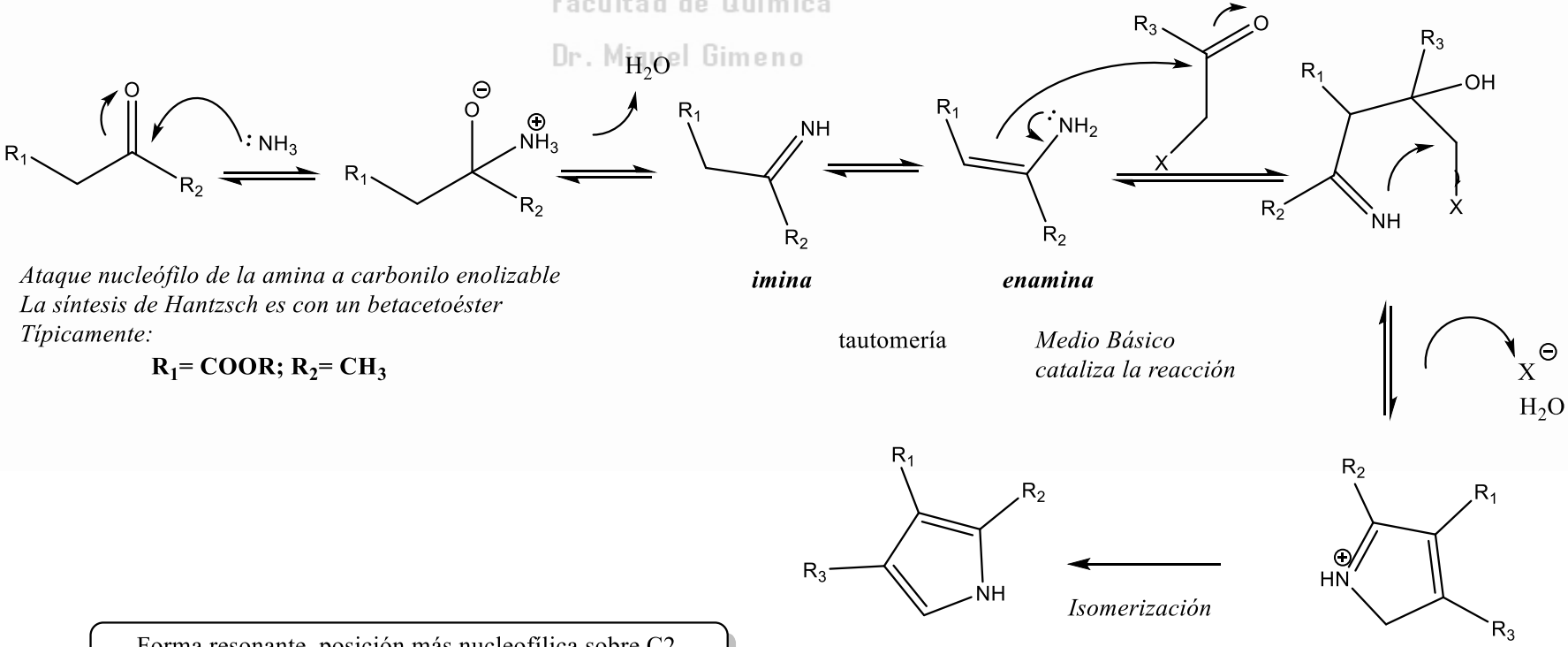
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Síntesis de Hantzsch

carbonilo enolizable + fuente de nitrógeno + α-halocarbonilo

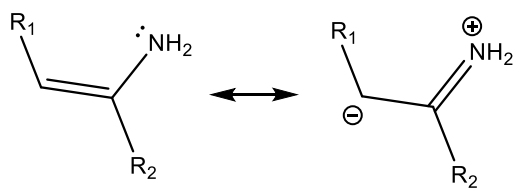
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno



Ataque nucleófilo de la amina a carbonilo enolizable
La síntesis de Hantzsch es con un betacetoéster
Típicamente:

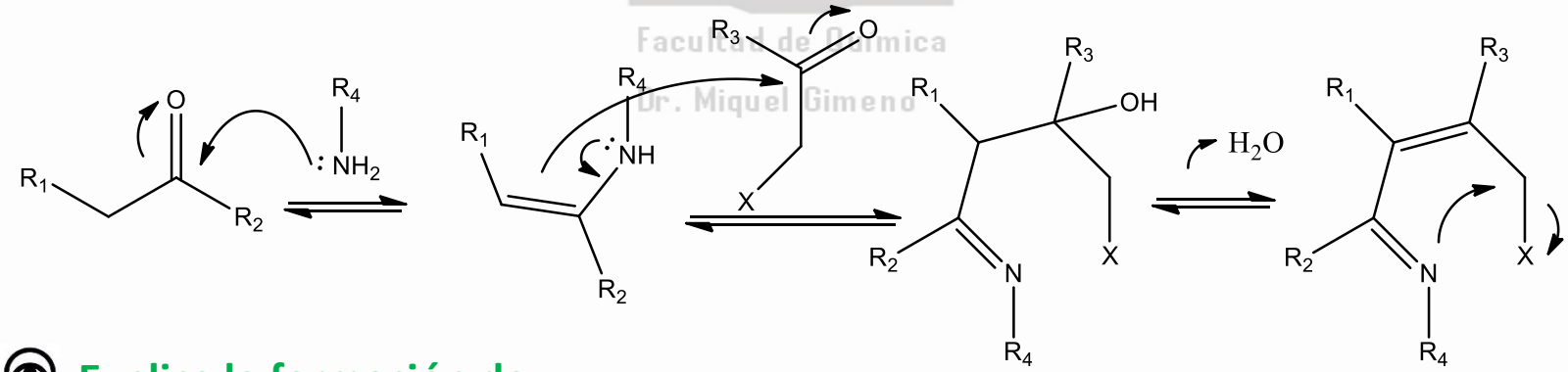
R_1= COOR; R_2= CH_3

Forma resonante, posición más nucleofílica sobre C2

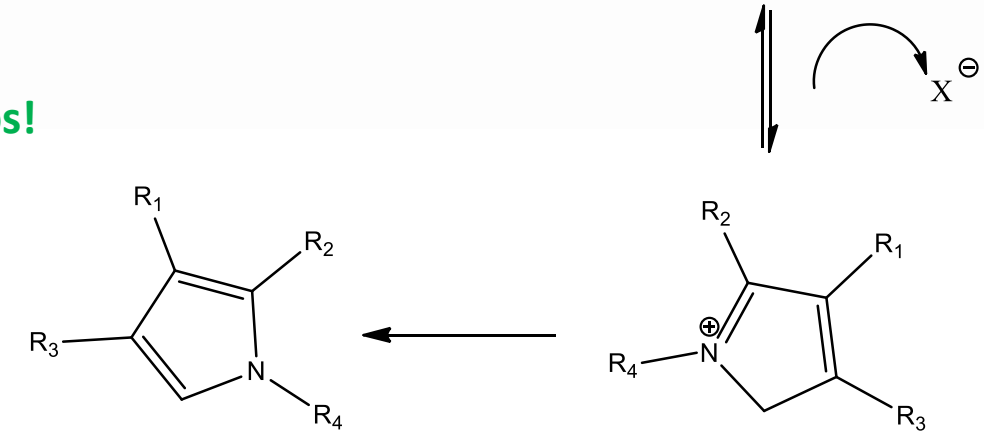


Mecanismo de Hantzsch con aminas primarias como fuente de nitrógeno

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

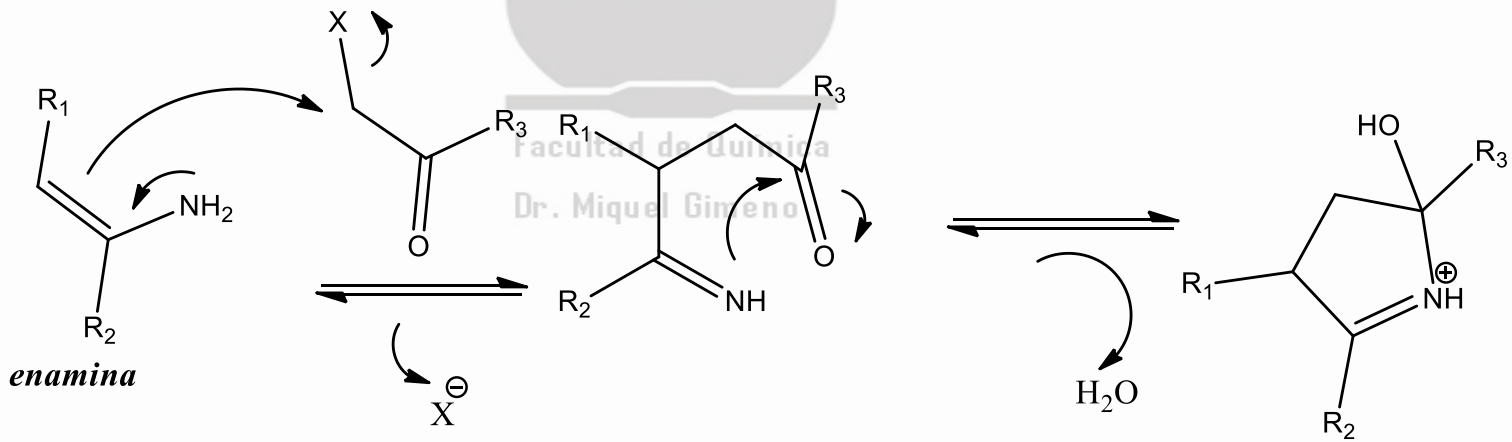


Explica la formación de
Pirroles N-sustituidos
En alimentos los sustituyentes
R, R_1, R_2, R_3 pueden ser muchos!

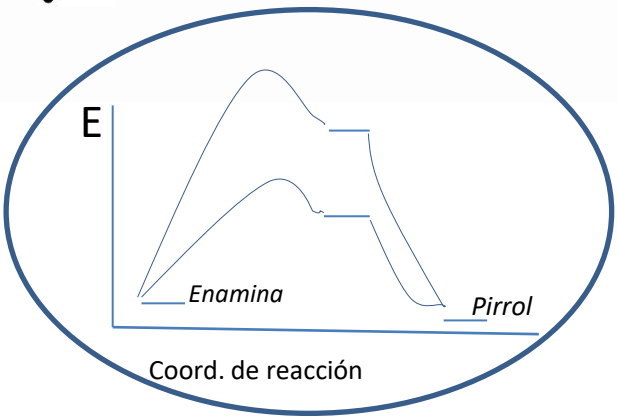


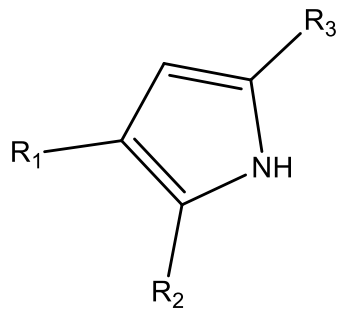
Transposición de H

Mecanismo alternativo en Hantzsch



Depende de la energía para llegar al intermedio

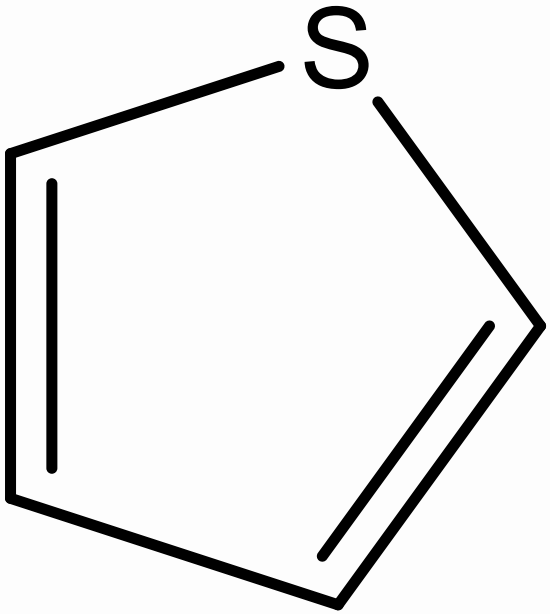




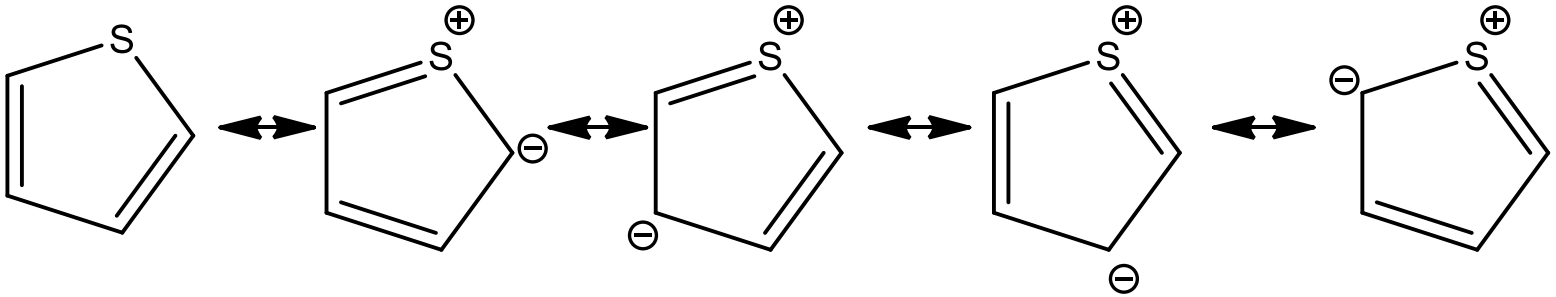
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

TIOFENOS

Dr. Miquel Gimeno



- Contaminante del benceno de ahí su nombre.
- **Tiofeno** presenta relativamente baja toxicidad.
- Alta producción industrial 2MKg/año.
- Tiofeno y derivados se usan en agroquímicos y farmacéuticos y se encuentran en plantas.

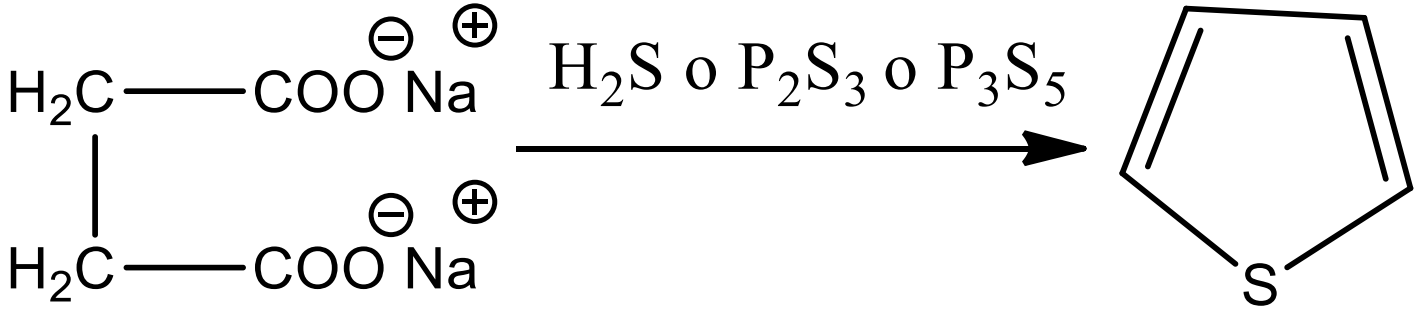


Tiofeno

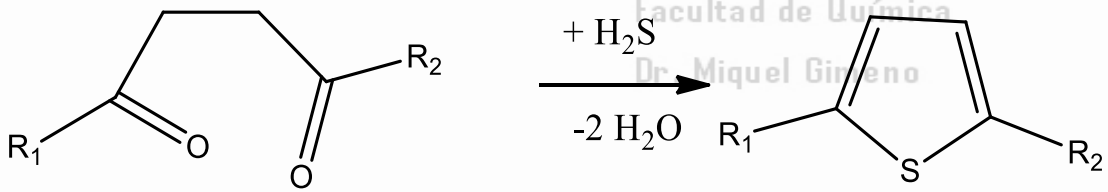
El tiofeno es líquido, p.eb. 84°C, que se encuentra en el alquitrán de hulla. Su presencia como contaminante en el benceno derivado de alquitrán se detectó en 1882 y se denominó tiofeno para resaltar su aparente similitud con el benceno

Existen diversas síntesis comerciales de tiofenos.

- **H_2S o CS_2 con butanol en presencia de catalizadores a 500 °C.**
- **Deshidrogenación de tiolano (gas natural) con catalizadores de Ni, Mo o Cr.**
- **Sulfuración de furano.**
- **Otros…**



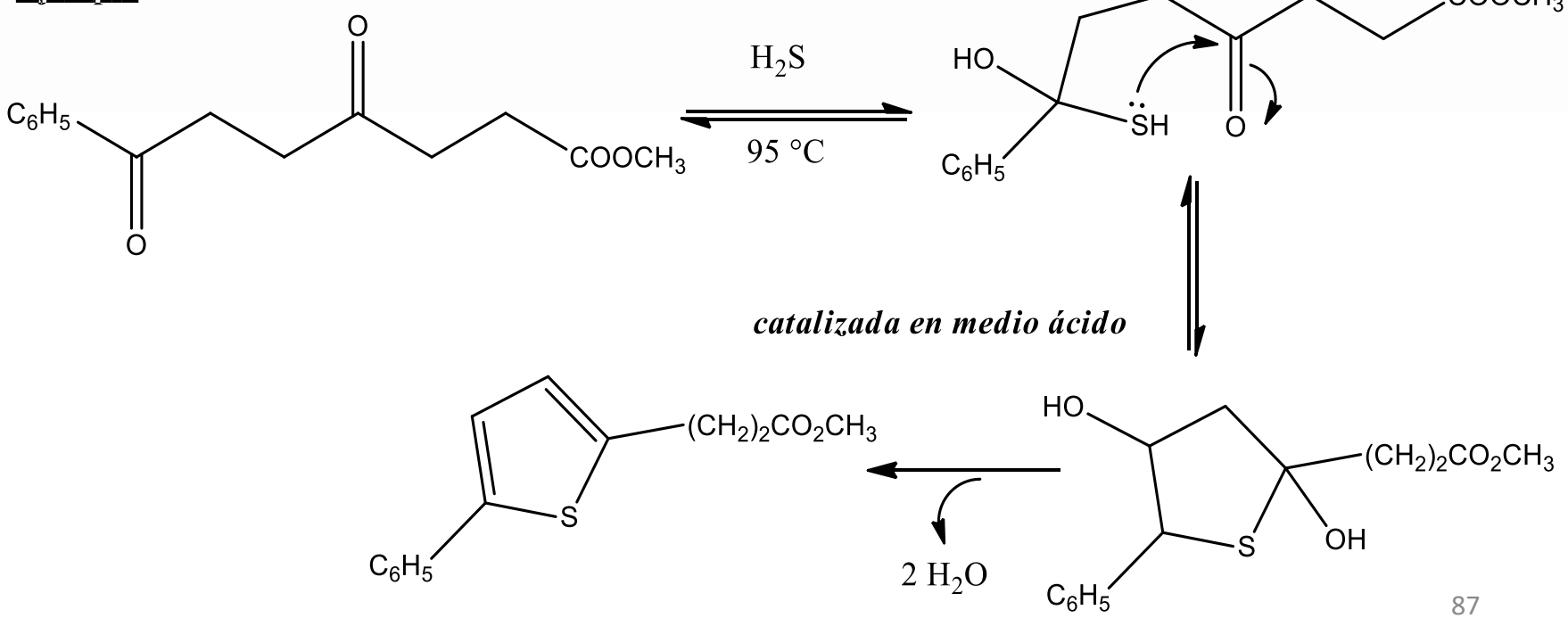
Síntesis de Paal-Knorr



1,4-dicarbonilo

1,4-dicarbonilo reacciona con fuente de azufre seguido de ataque nucleófilo interno

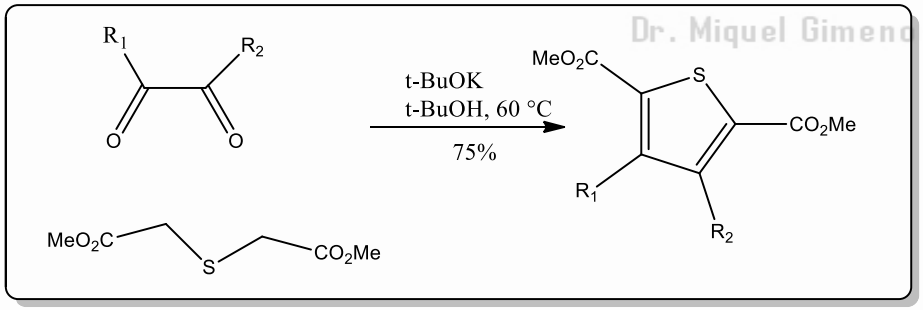
Ejemplo

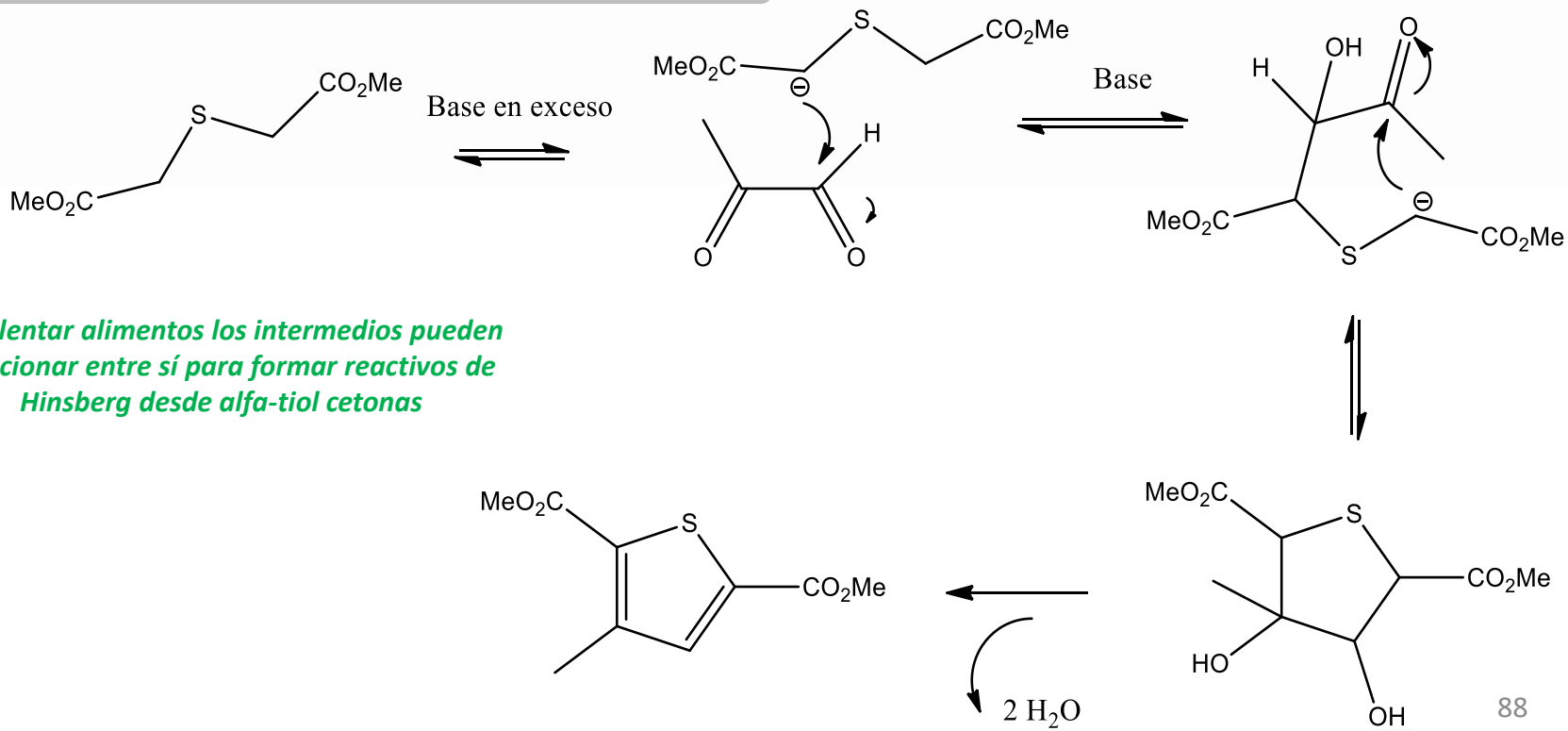


Síntesis de Hinsberg de Tiofenos

Compuestos 1,2-dicarbonílicos condensan (medio básico) con tiodiacetales

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno





Al calentar alimentos los intermedios pueden reaccionar entre sí para formar reactivos de Hinsberg desde alfa-tiol cetonas

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

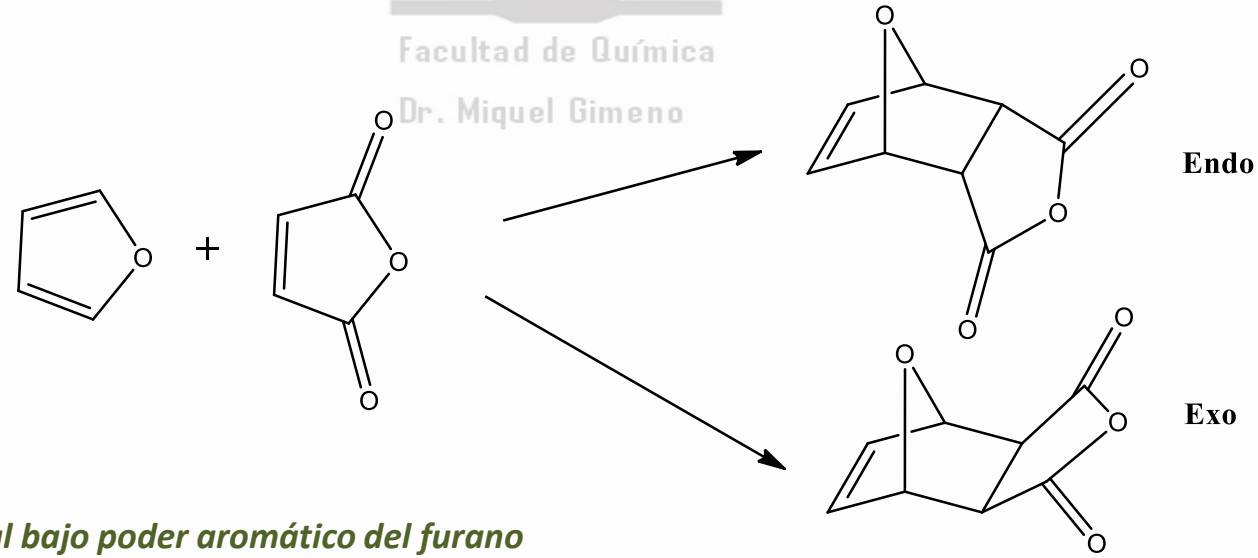
Continuación:

La reactividad química de los anillos de 5 miembros con un heteroátomo

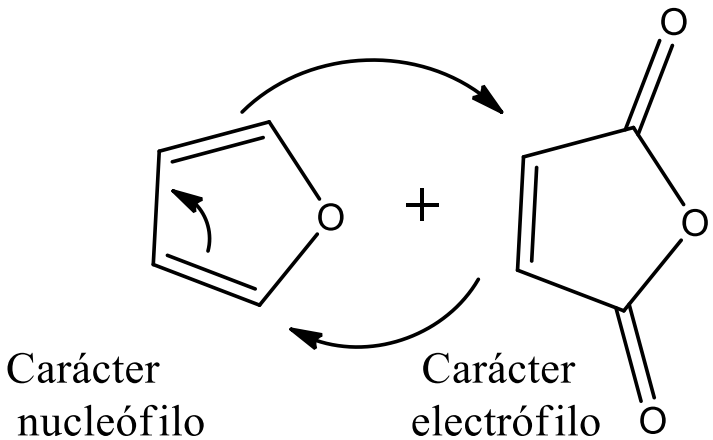
Reacción de Diels-Alder

Dieno rico en electrones reacción favorecida

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Esto es debido al bajo poder aromático del furano

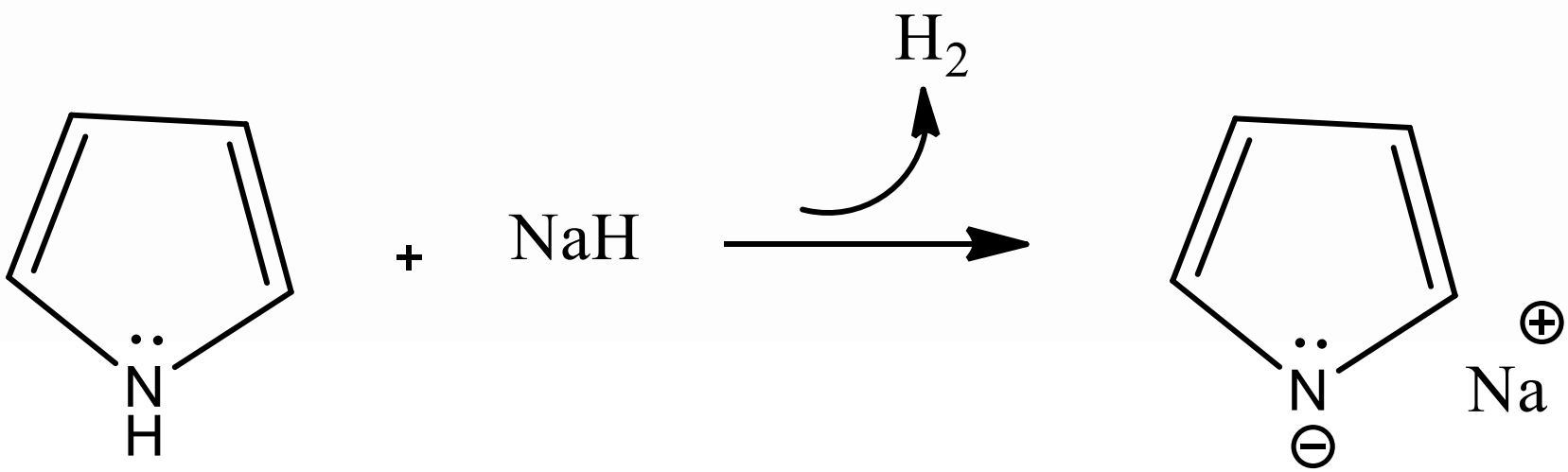


Mecanismo tipo concertado
Puede tener lugar espontáneamente

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

OJO! El Pirrol Reacciona con bases. Naturaleza ácida del protón en N.

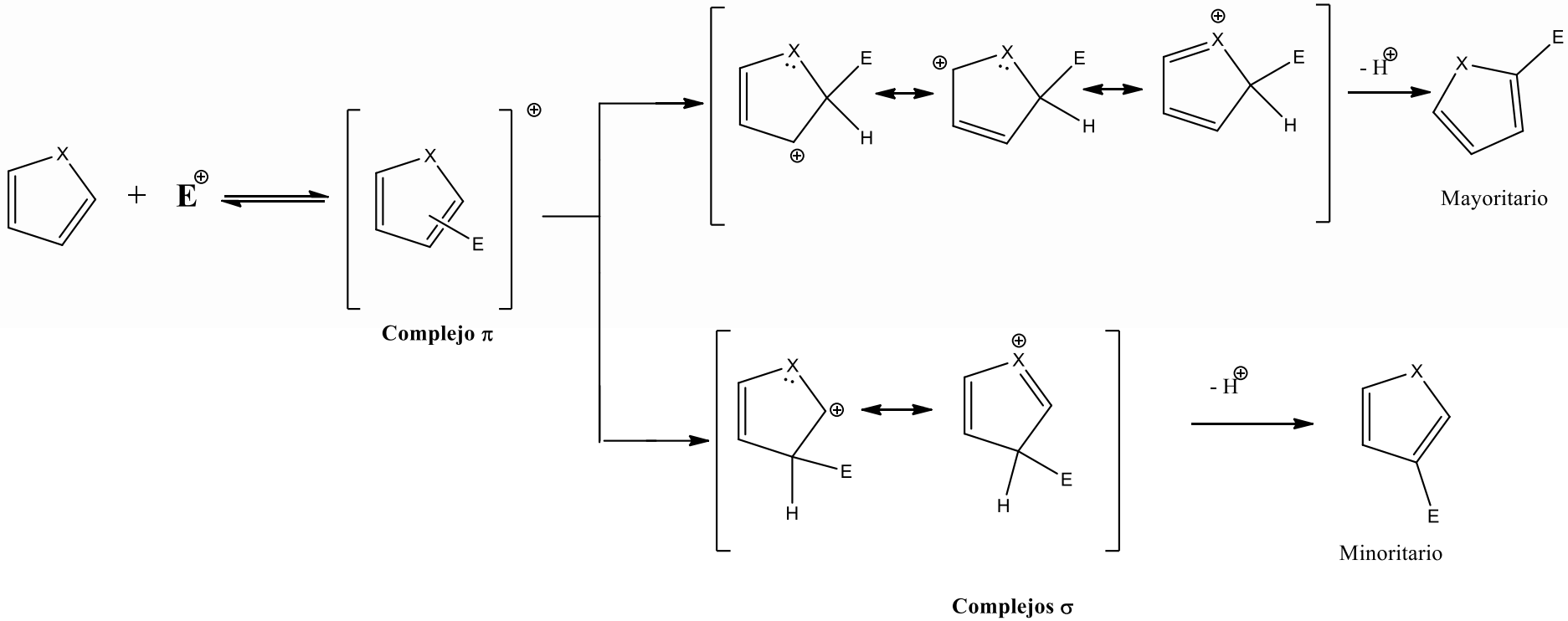
pKa = 17.51



Sales de pirrol

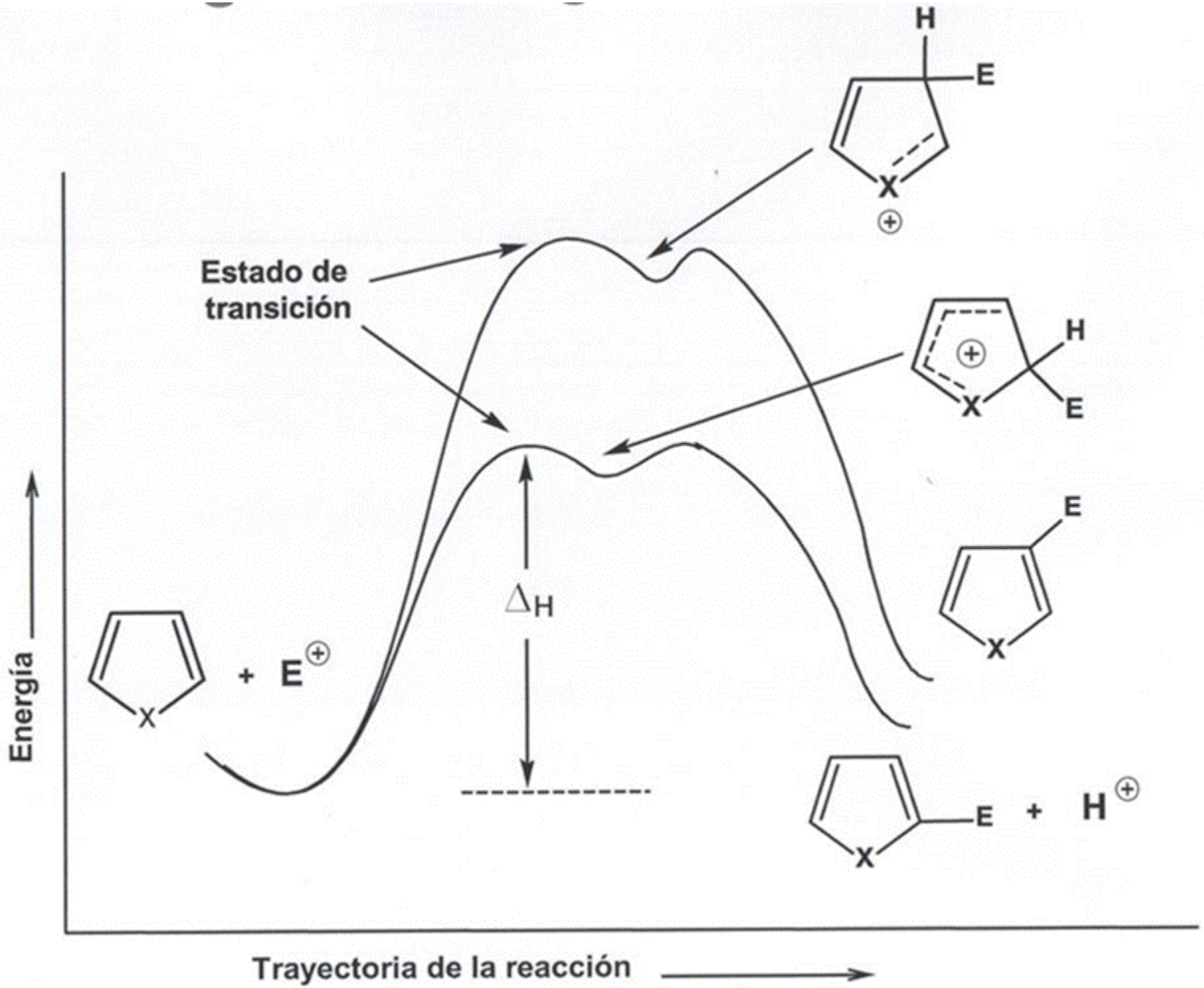
La sustitución electrófila aromática (S_EAr)

Dr. Miquel Gimeno

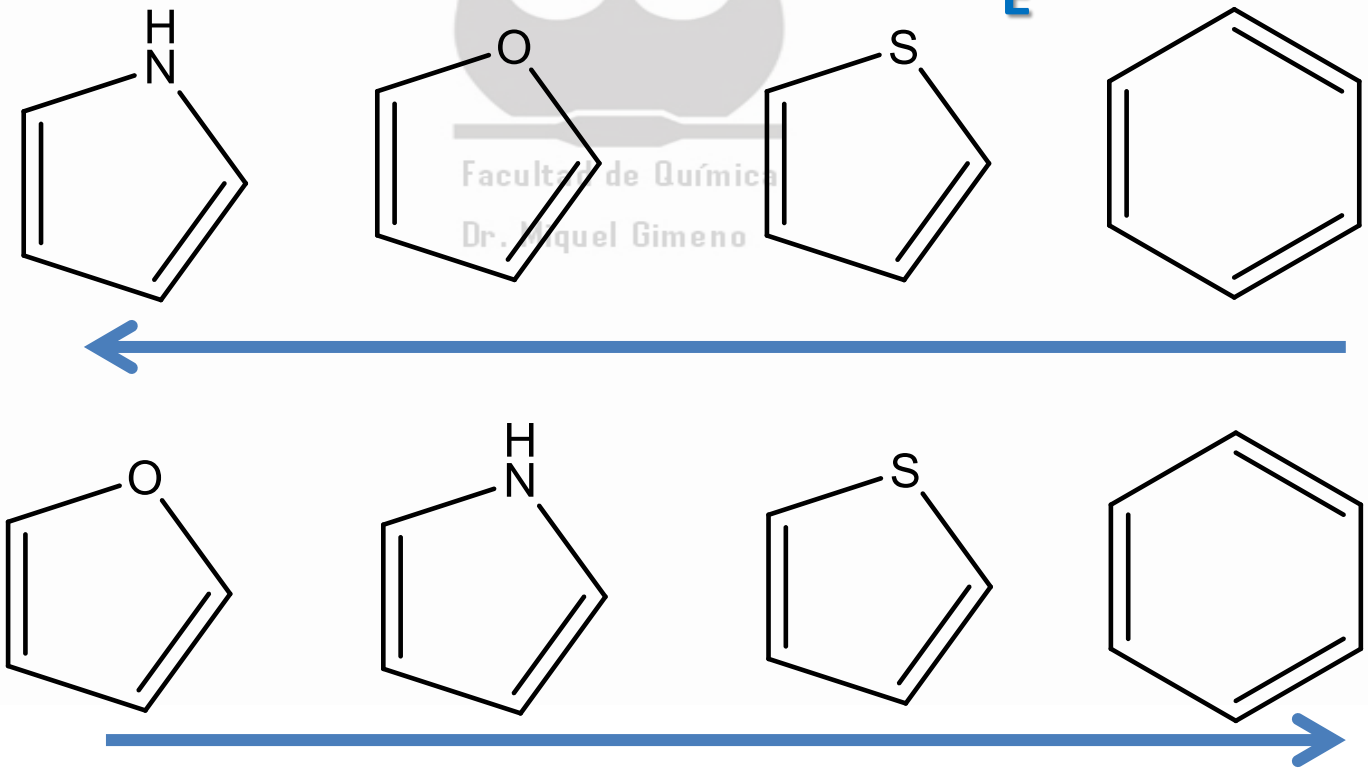


La adición en C-2 es la más probable!

DIAGRAMA DE ENERGIA DE UNA S_EAr en HETEROCÍCLOS DE 5 MIEMBROS



Reactividad frente a S_EAr



Energía de resonante (E_R)/Estabilidad aromática

LA ELECTRONEGATIVIDAD DE LOS HETEROÁTOMOS

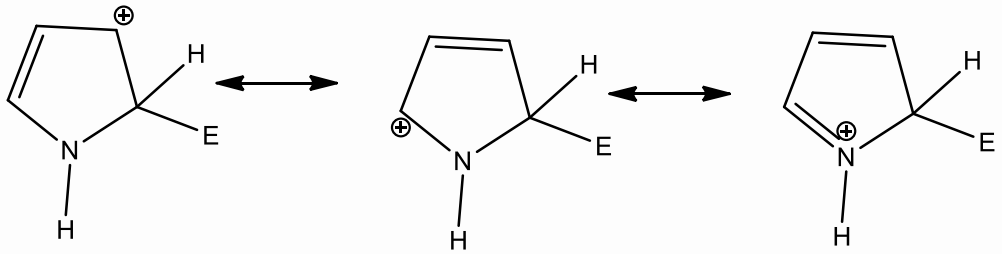
O (3.5) > N (3.1) > S (2.4)

Azufre es menos electronegativo su par e^- más cedido a la aromaticidad ➡ mayor E_R ➡ menor S_EAr

¿Por qué pirrol es más reactivo que furano frente a S_EAr?

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

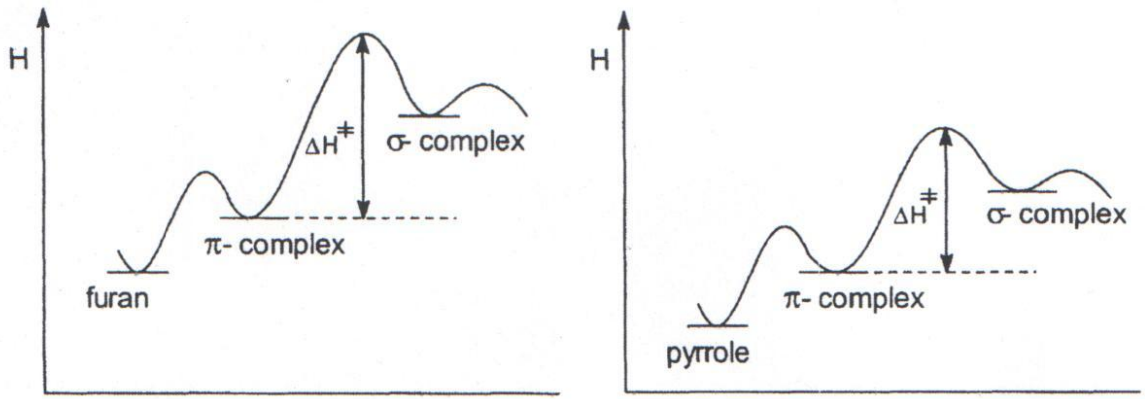
E_R de pirrol > furan: Tendría que ser al revés pero pasa lo contrario debido a estabilidad adicional del intermedio



N estabiliza mejor la carga positiva que O.

Ej: el ion amonio $^+NH_4$

El complejo σ en el pirrol está especialmente estabilizado por mesomerismo (resonancia)

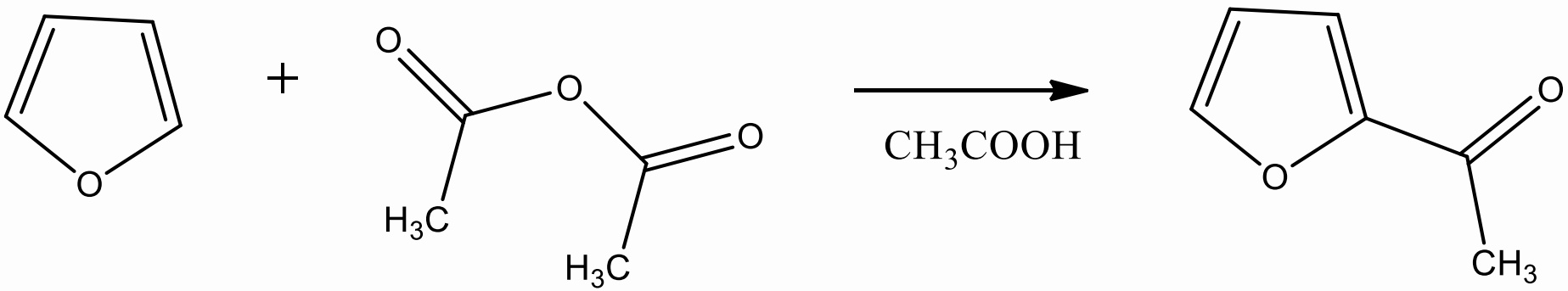


EJEMPLOS

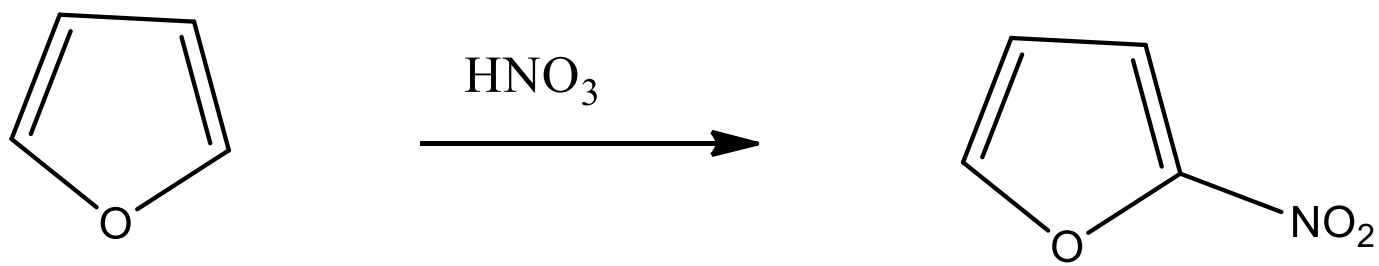
(Pueden ser los mismos vistos en S_EAr de bencenos)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Acilación

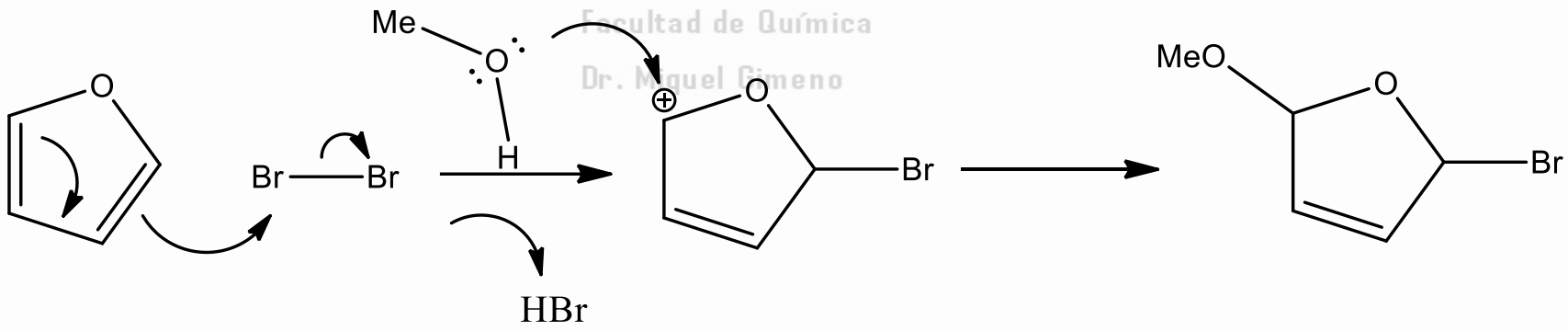


Nitración

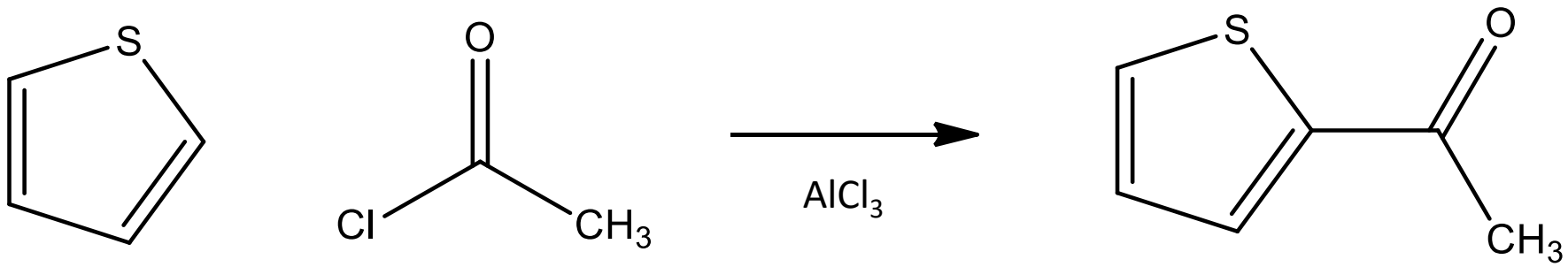


Reacción de adición 1,4. Los furanos pueden actuar como dienos 1,3 conjugados

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

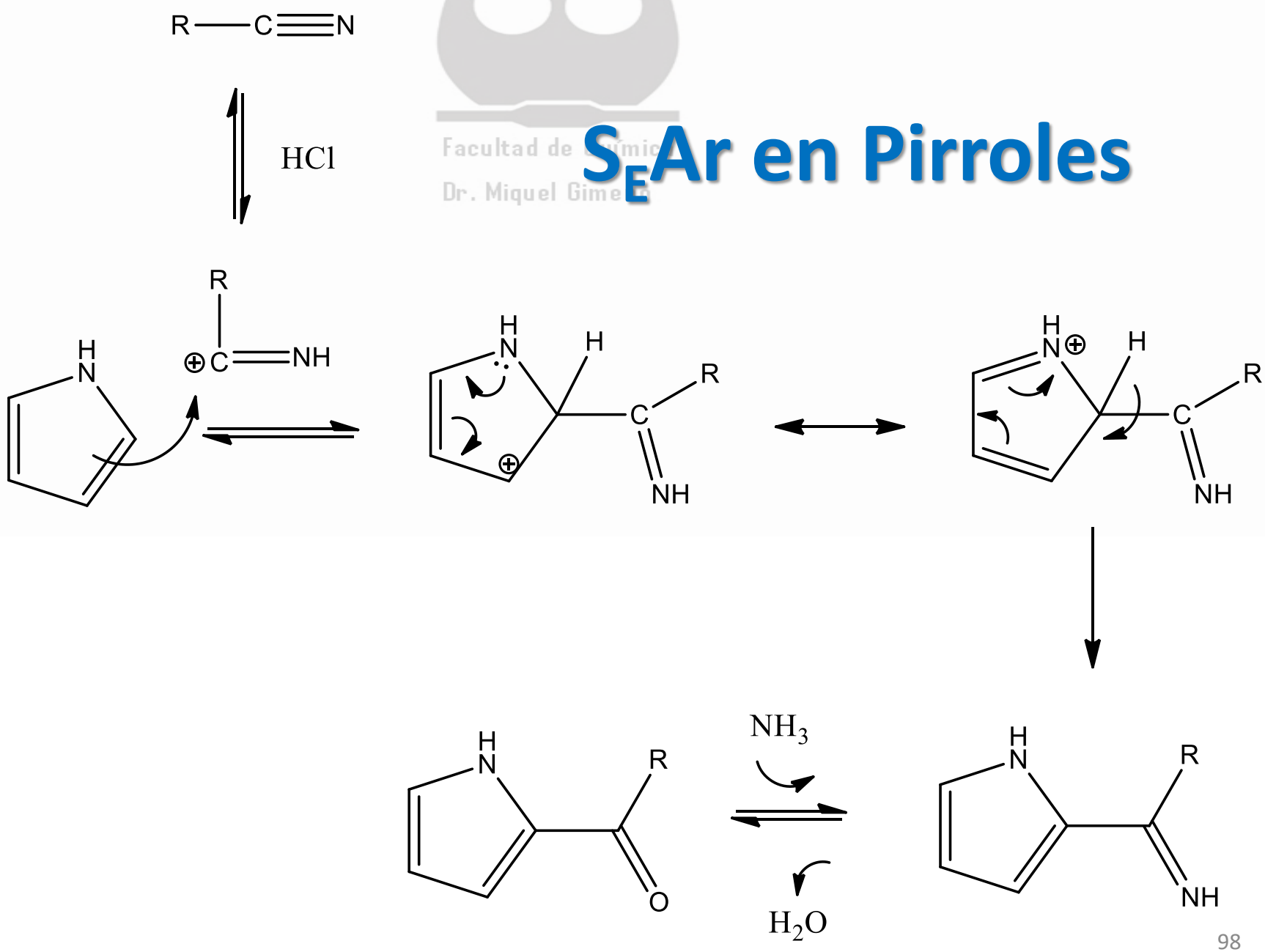


Acilación a tiofeno



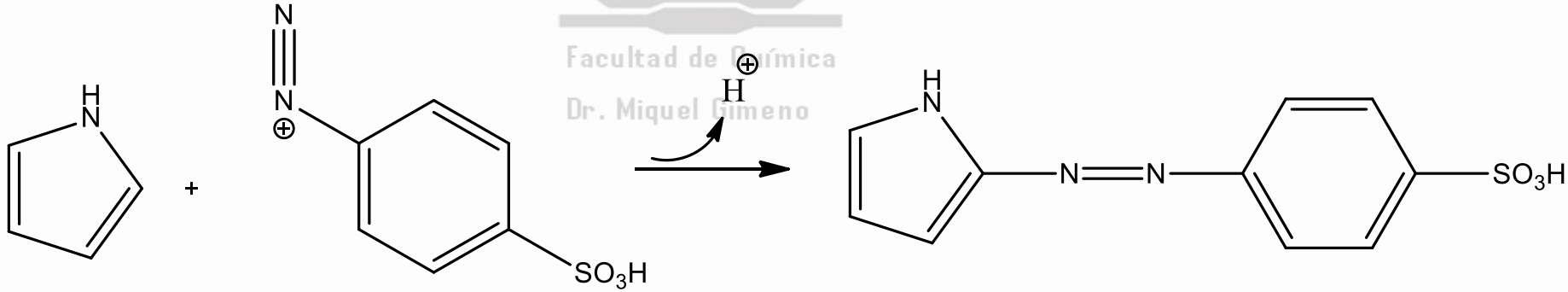
Puede estar catalizada por un ácido de Lewis (Friedel-Crafts)

S_EAr en Pirroles

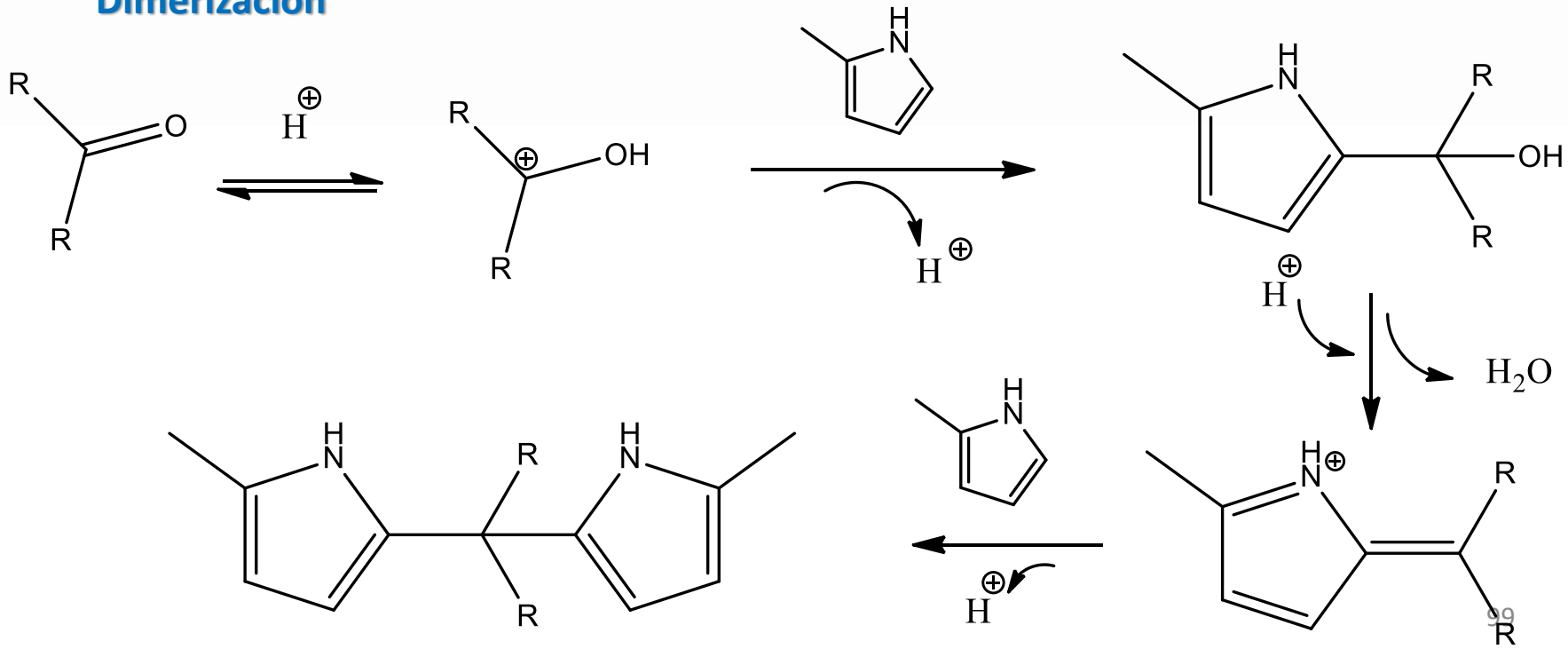


Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Reacción con sales de diazonio para dar azo compuestos



Dimerización



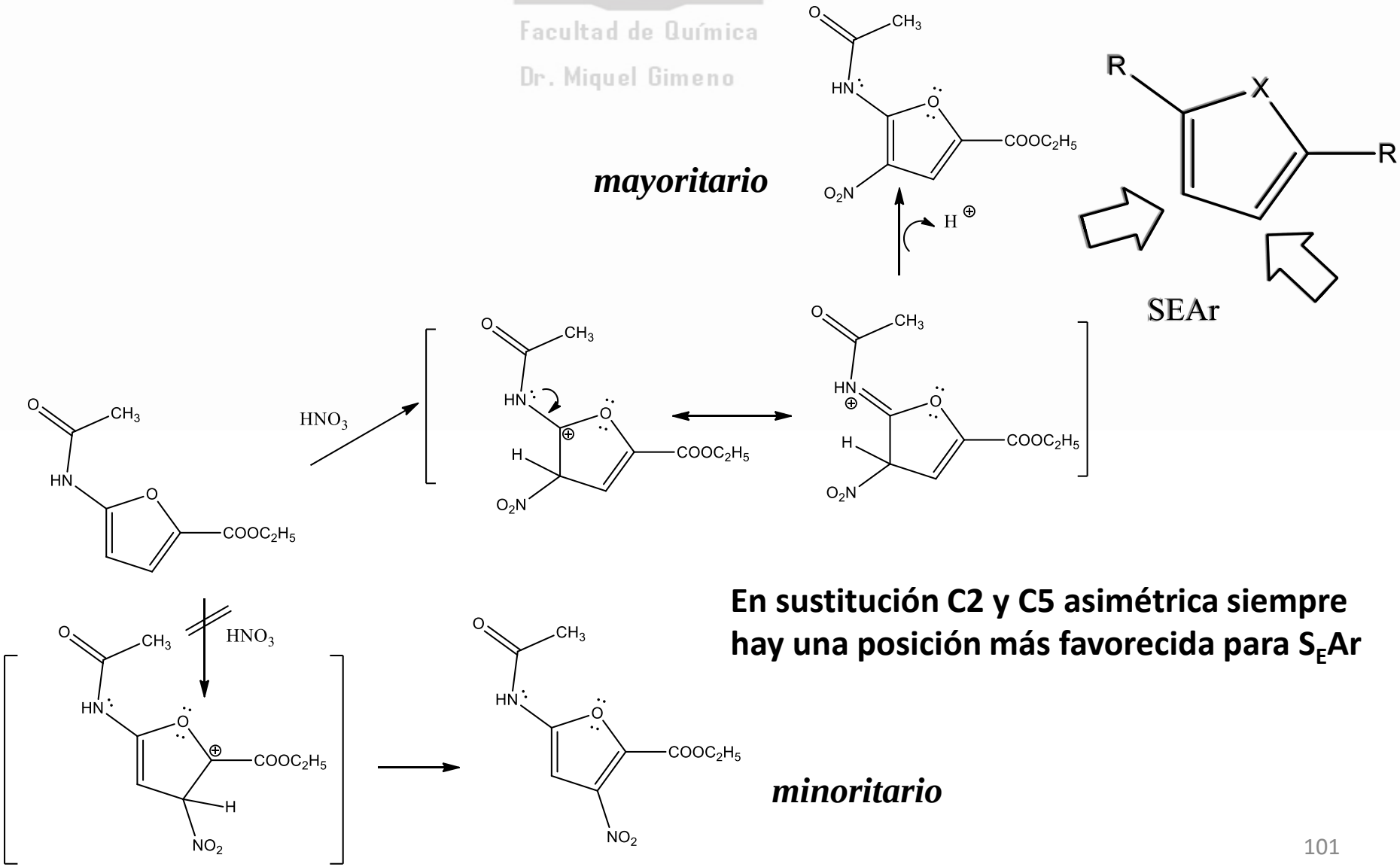
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

S_EAr en heterociclos de 5 miembros sustituidos

Cuando posición C2 y C5 están sustituidas la reacción transcurre por C3 o C4

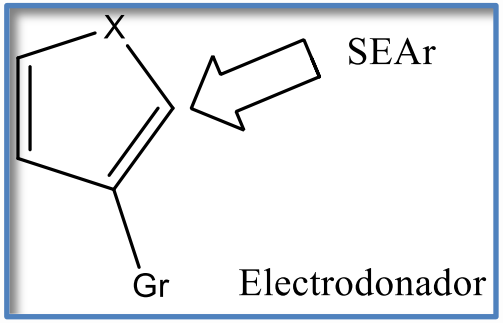
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



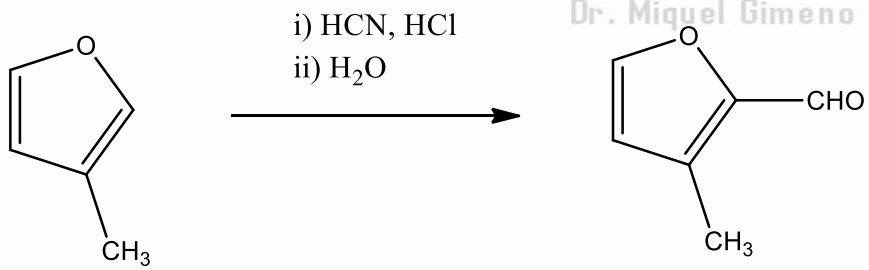
En sustitución C2 y C5 asimétrica siempre hay una posición más favorecida para S_EAr

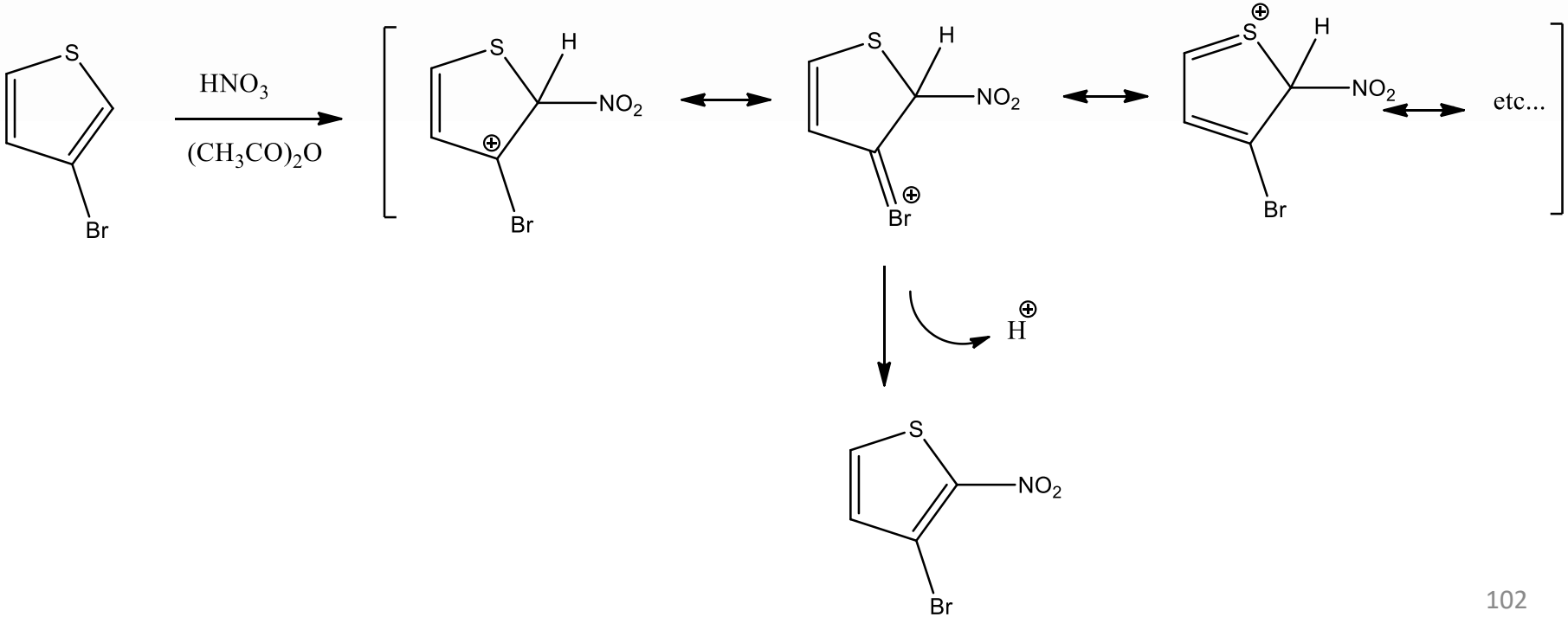
Cuando en posición C3 hay un orientador ORTO/PARA

C2



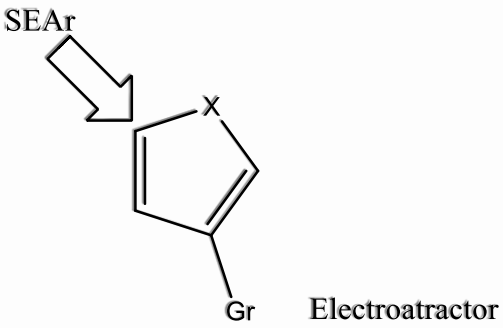
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

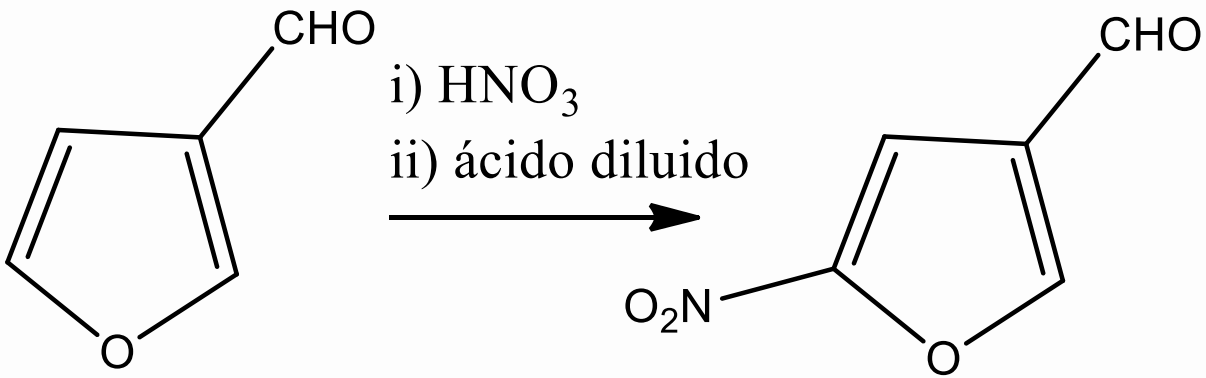


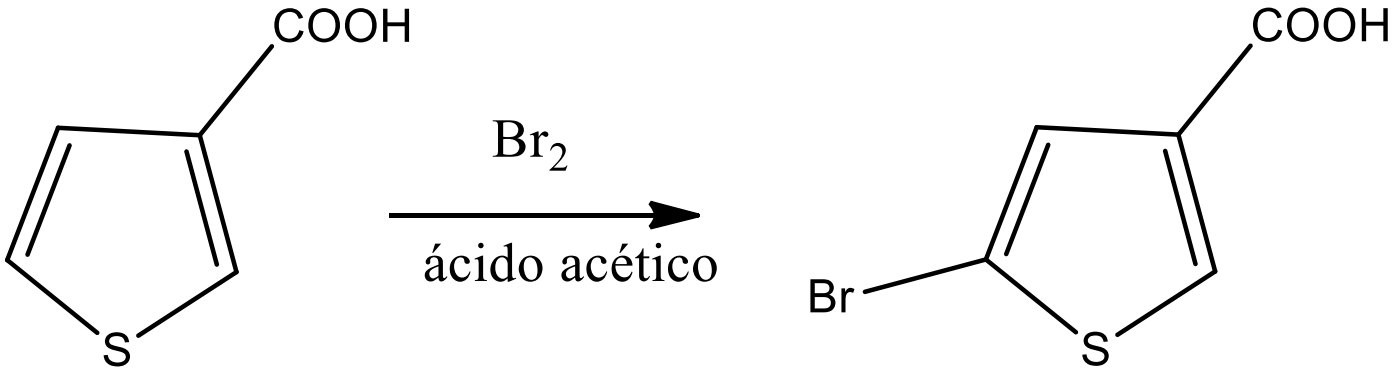


Cuando en C3 hay un orientador meta → C5

Mayor número de estructuras resonantes y más estables





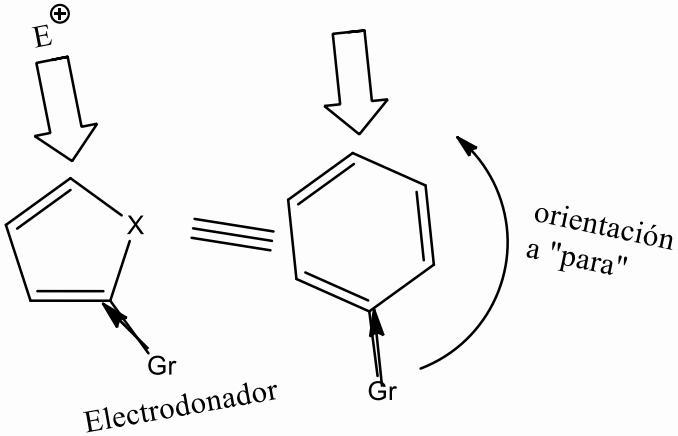


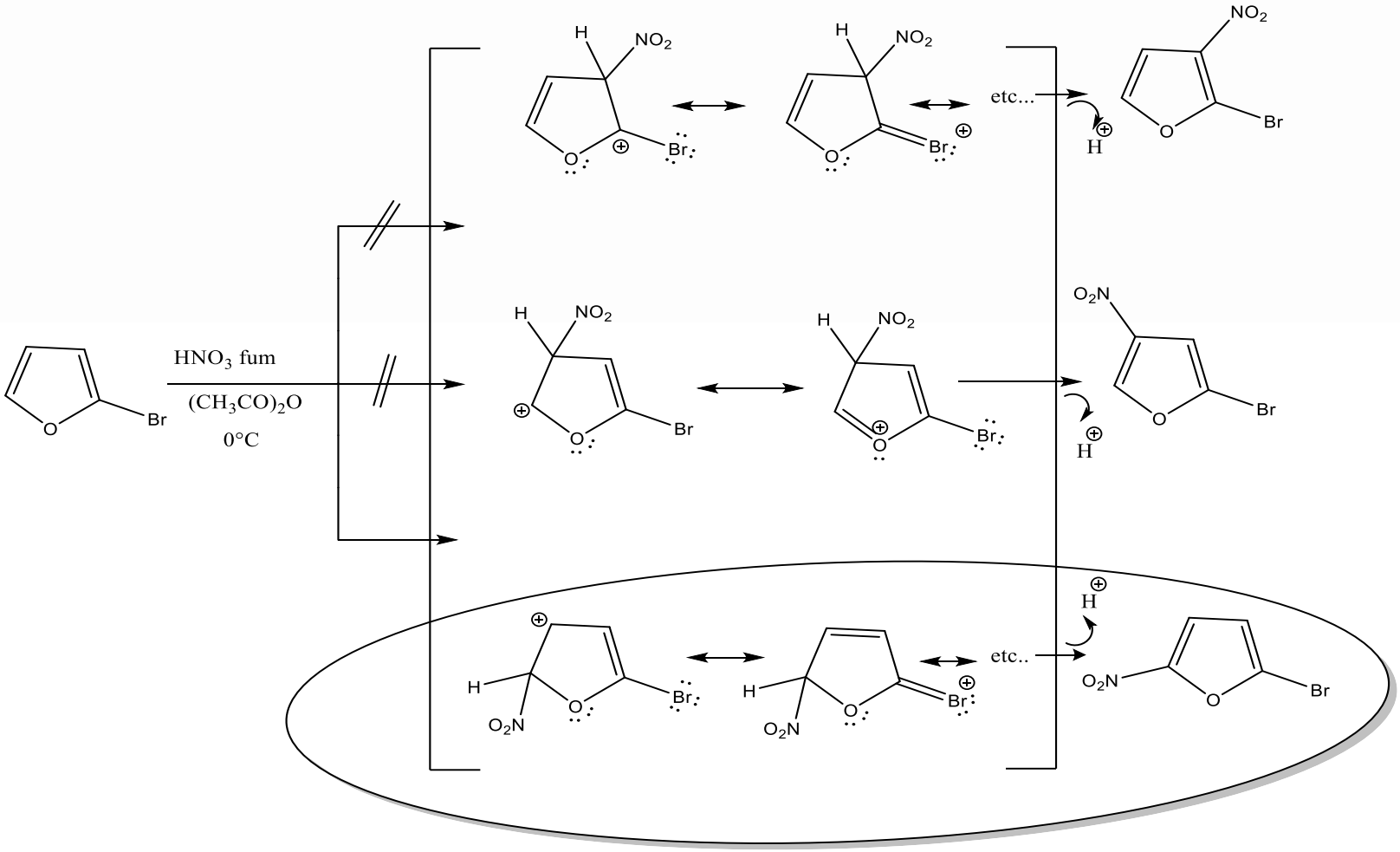
Facultat de Química
Dr. Miquel Gimeno

Con orientador ORTO/PARA en C2

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

C5

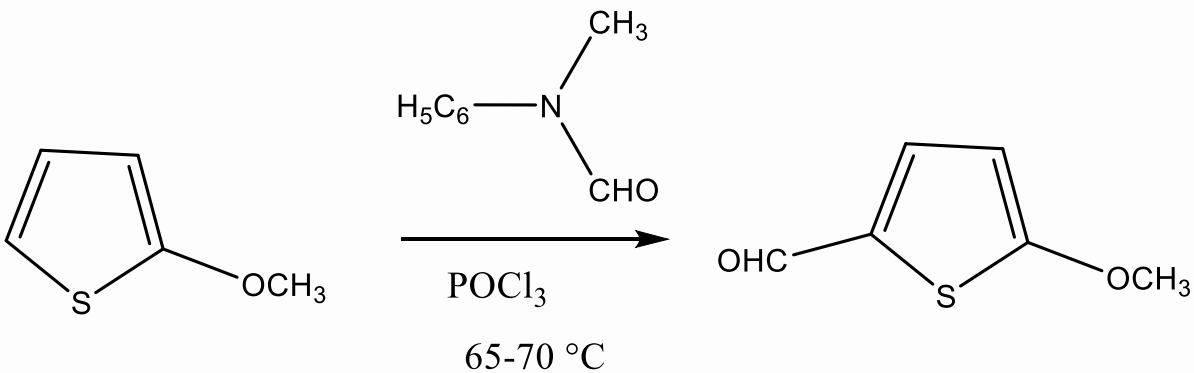


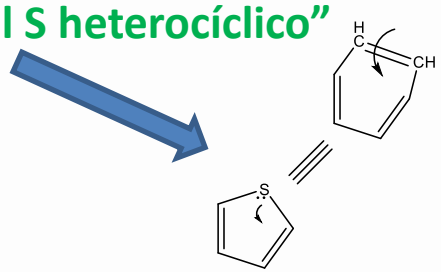


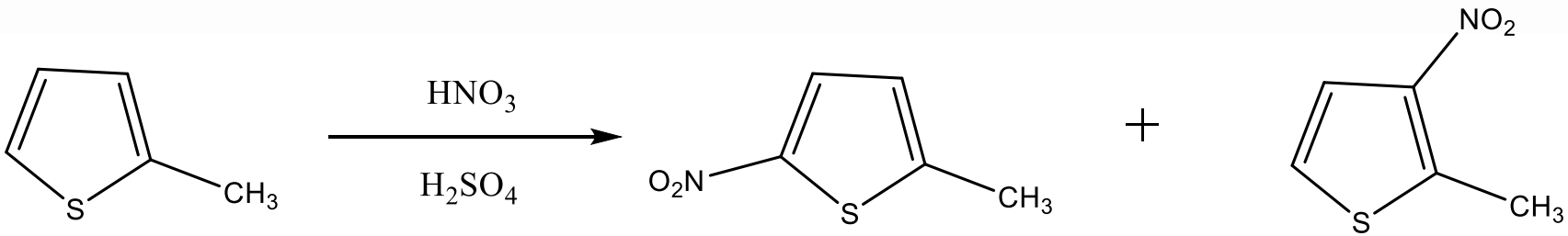
OJO TIOFENOS con orientador ORTO/PARA en C2 pueden haber mezclas

En furanos NO hay mezclas, efecto inductivo superior que en N > S. Los e- están menos cedidos a la resonancia en furanos. El S de tiofenos se asemeja más a que hubiera C=C aportando ese par electrónico al sexteto π.
"El O heterocíclico tiene un efecto más orientador que el S heterocíclico"

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

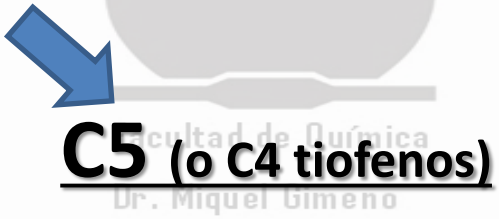


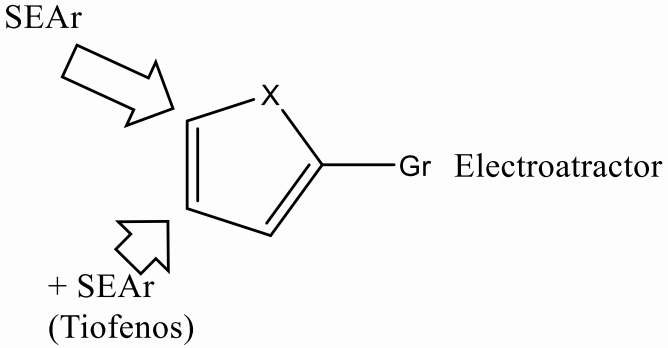




En el tiofeno este efecto se observa por ser menos reactivo frente a la S_EAr.
El S es menos electronegativo (menos efecto inductivo) luego tiene relativamente mayor efecto orientador el sustituyente comparado con un furano o un pirrol.

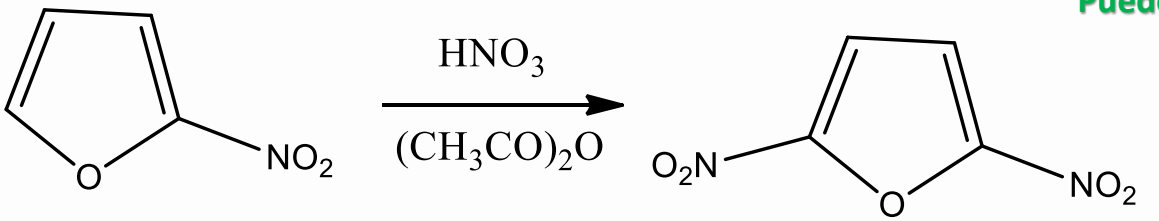
Con ORIENTADOR META en C2

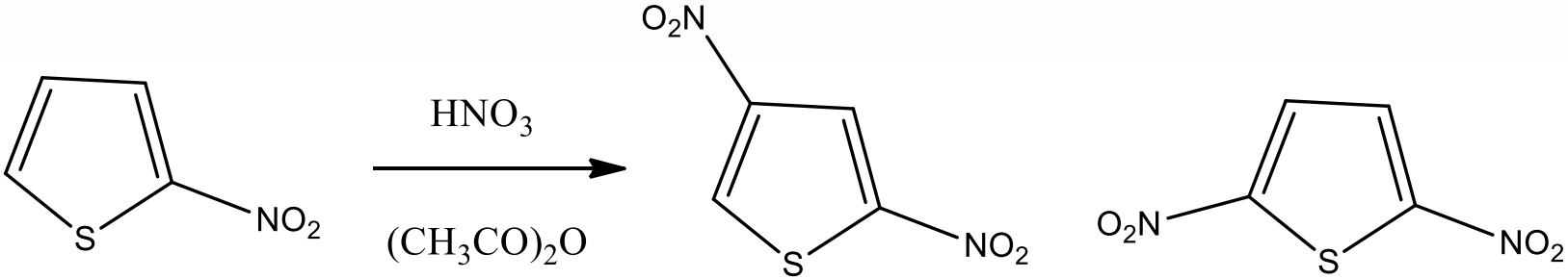


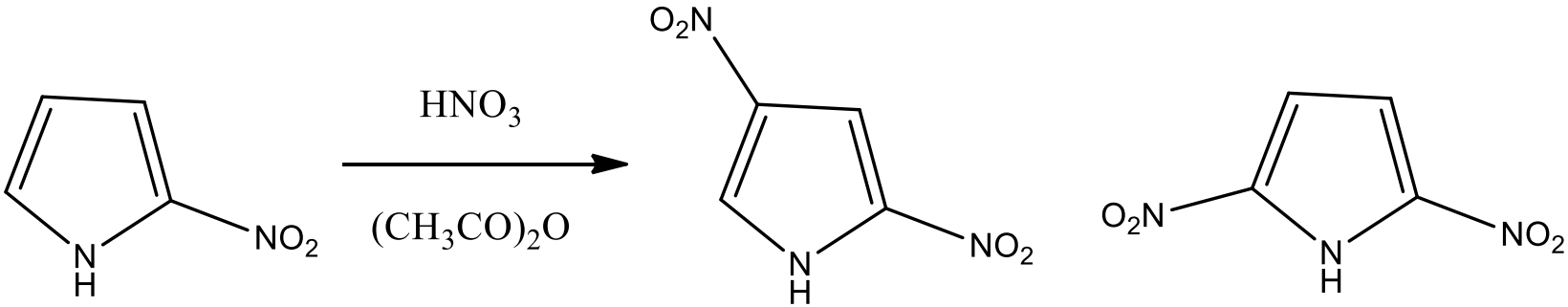


Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

El azufre y nitrógeno menor efecto orientador.
Pueden haber mezclas, furano nunca.



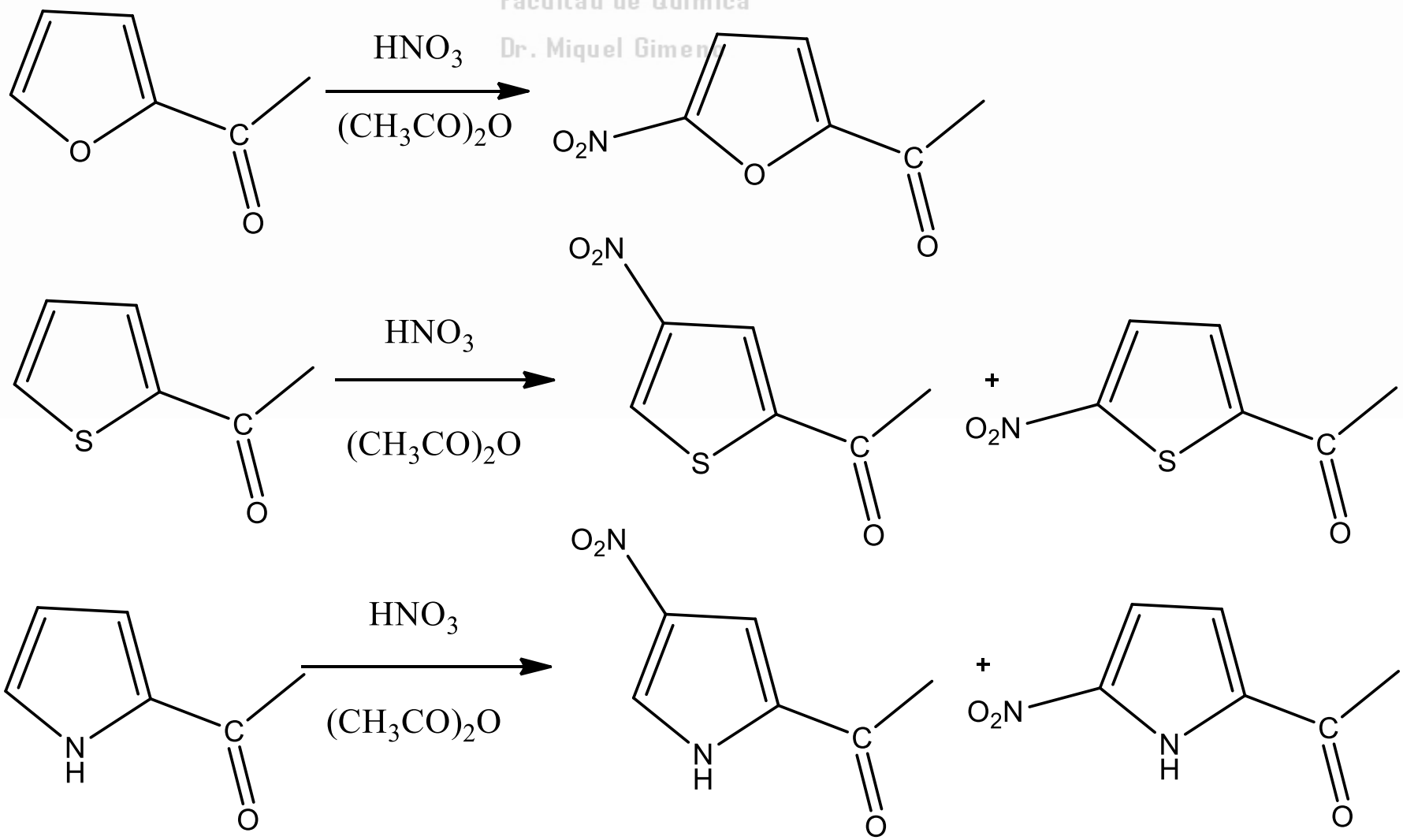




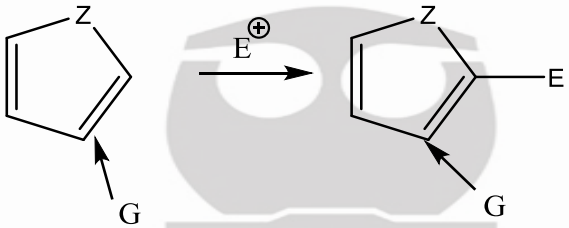
Con orientador META en C2

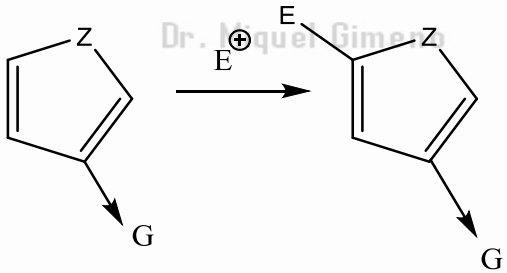
El azufre y nitrógeno menor efecto orientador. Pueden haber mezclas, furano nunca.

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

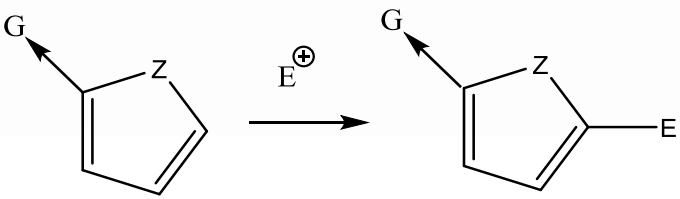


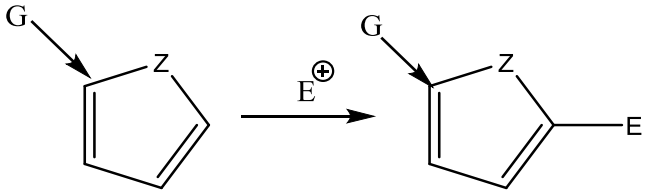
Esquema general

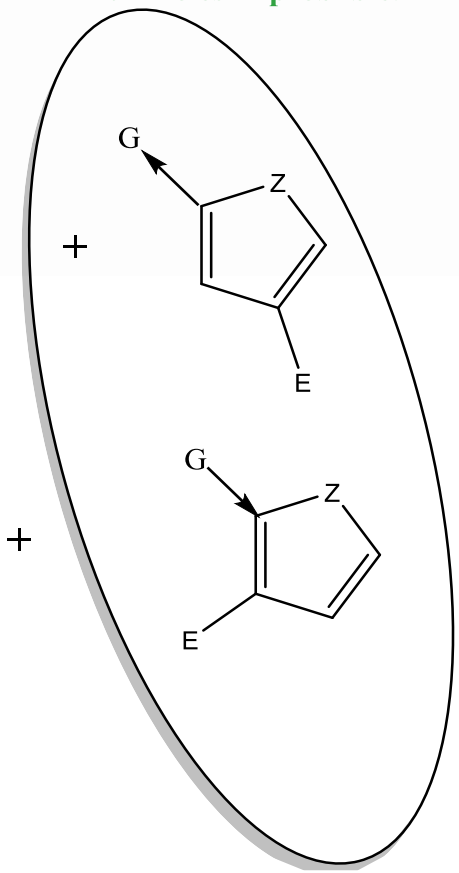




En tiofeno el S tiene menor efecto orientador y pueden haber mezclas.
En pirrol también se puede dar.
En furano es improbable.







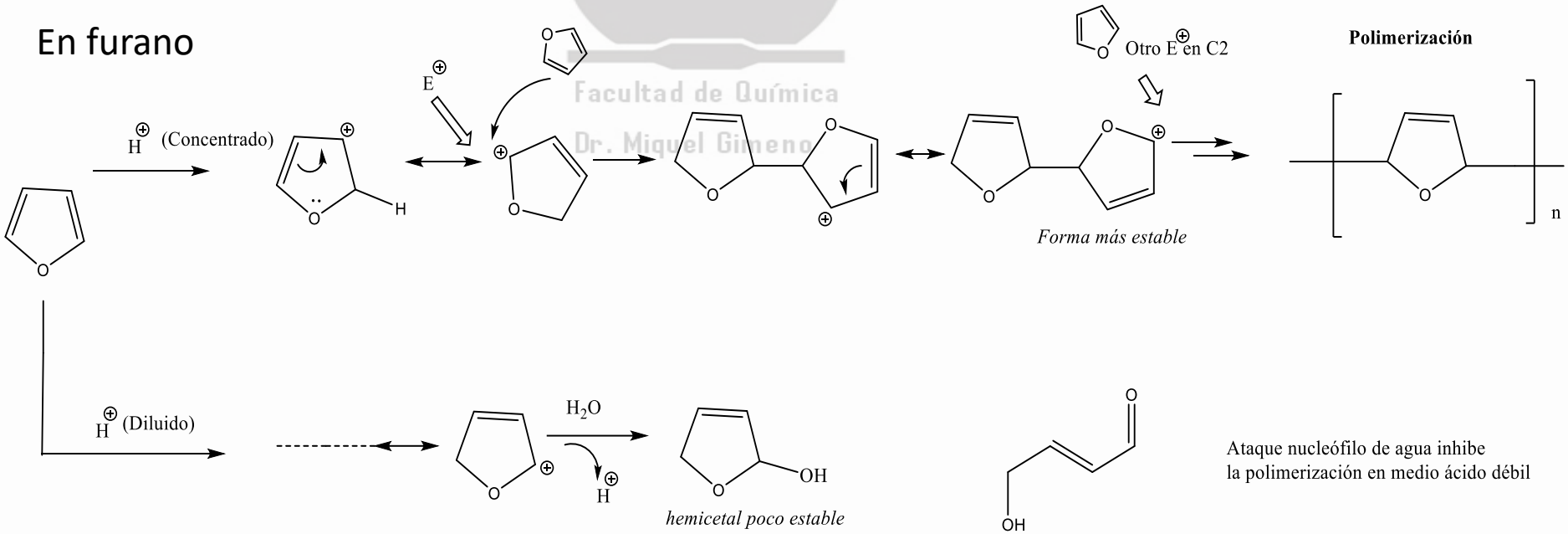
G ⟶ Grupo donador de densidad electrónica

G ⟵ Grupo atractor de densidad electrónica

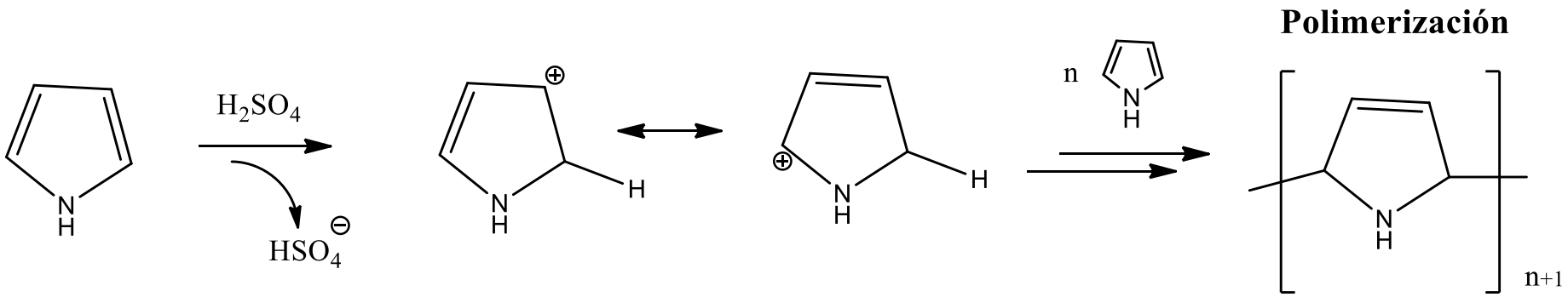
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimena

Polimerización (y apertura de anillo)

En furano



En pirrol puede pasar pero en menor medida, mayor E_R que en furano

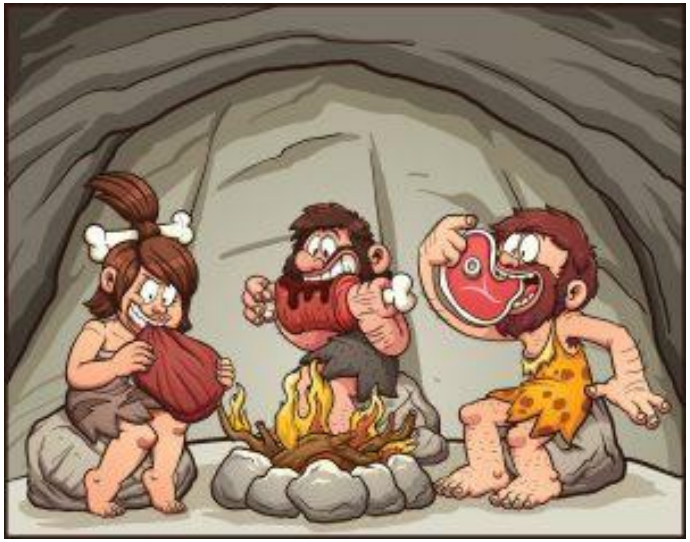


Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

La formación de heterociclos por calentamiento en los alimentos

Desde las reacciones principales que anteceden a todos los heterociclos que se forman al calentar alimentos hasta ejemplos de anillos de 5 miembros con un heteroátomo y melanoidinas

Reacciones o transformaciones que ocurren en alimentos al calentarse y que dan lugar a precursores (segmentos) de los compuestos heterocíclicos



Azúcares + proteínas/aminoácidos

Ruta de Maillard

***N*-glicosilaminas o *N*-fructosilaminas**

Intermedio de Amadori (aldosa)
Intermedio de Heyns (cetosa)

Alfa-dicarbonilos

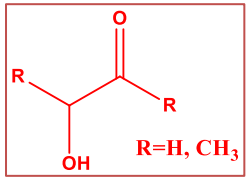
Ruta sin nitrógeno (caramelización)

Ruta desde la Degradación de lípidos

Dialdehídos (1,2, 1,3 1,4 y 1,5)
Gliceroles
β-Cetoésteres

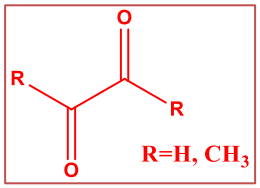
Retro-aldólisis

α-Hidroxicarbonilos



(+ Acetaldehídos)

1,2-dicarbonilos (GLIOXALES)

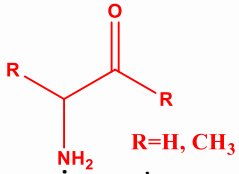


(+ Gliceroaldehídos)

Degradación de Strecker y directa

aminoácidos

Aldehídos
NH_3, NHR



α-aminocetonas

CH_3SH, H_2S

Química alimentos 1

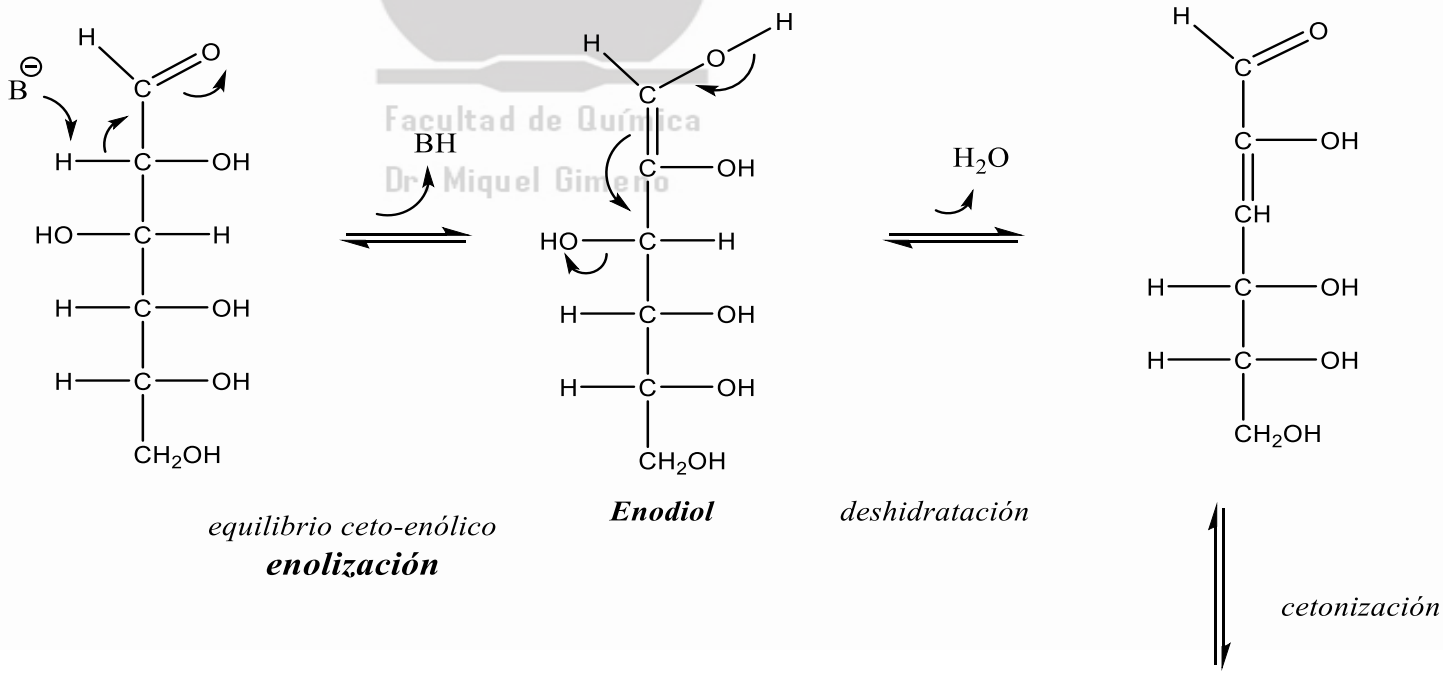
Furanos, Pirroles, Tiofenos, Azoles, Piridinas, Pirazinas

Facultad de Químic
Dr. Miguel Gi

Transformaciones de los azúcares a 1,2-dicarbonilo en medio básico.

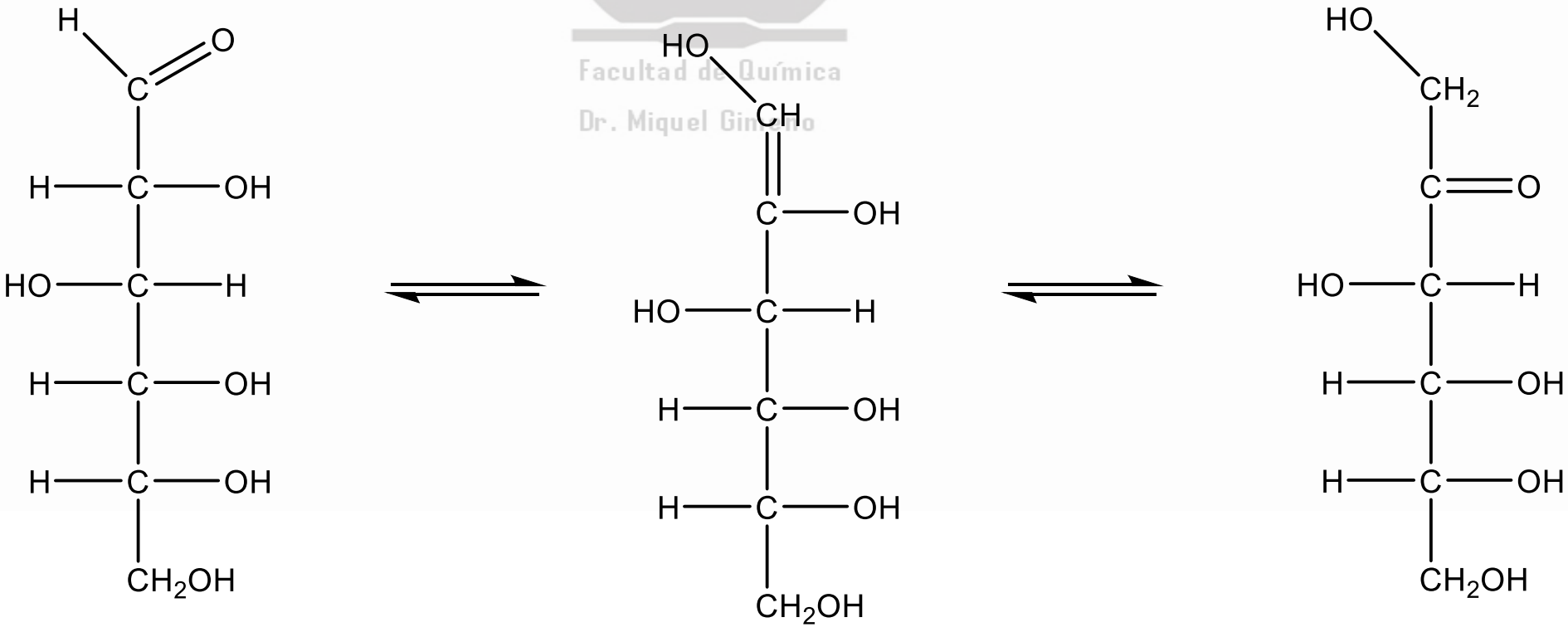
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

aldohexosa



En alimentos B^- suele ser OH^-
BH puede ser H_2O o R-NH_2

Transformaciones de los azúcares: Equilibrio aldosa-cetosa



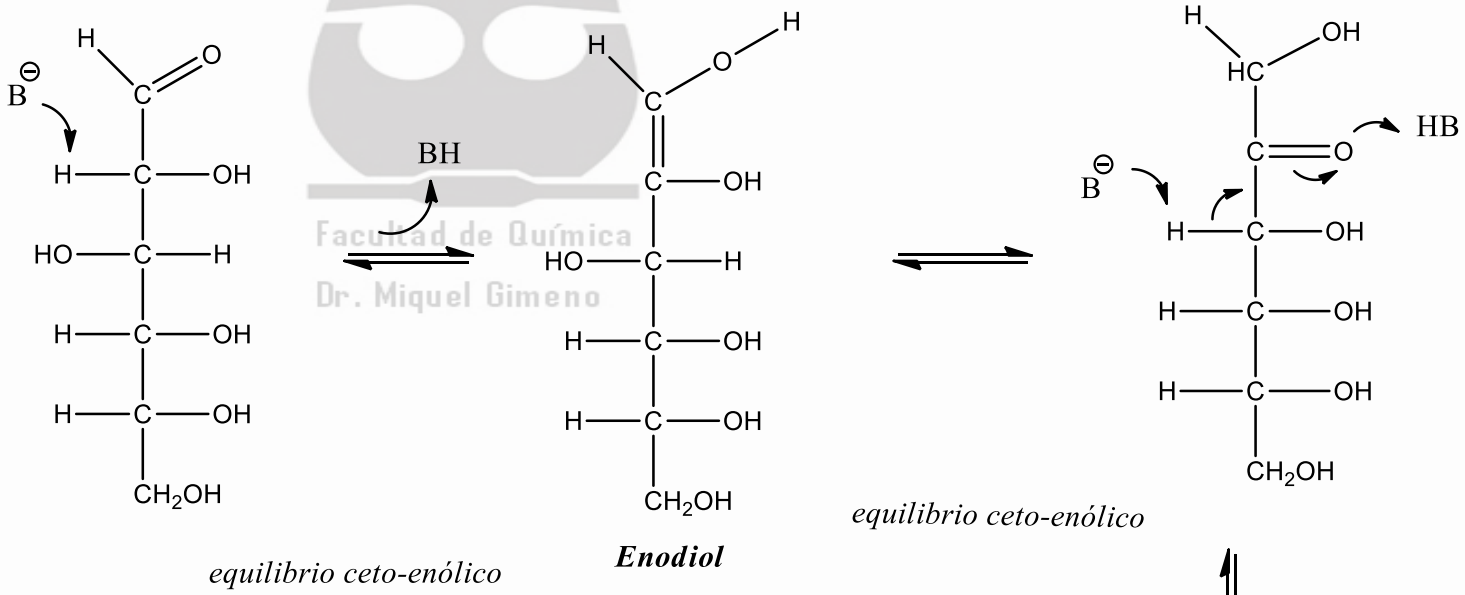
Aldosa Enodiol Cetosa

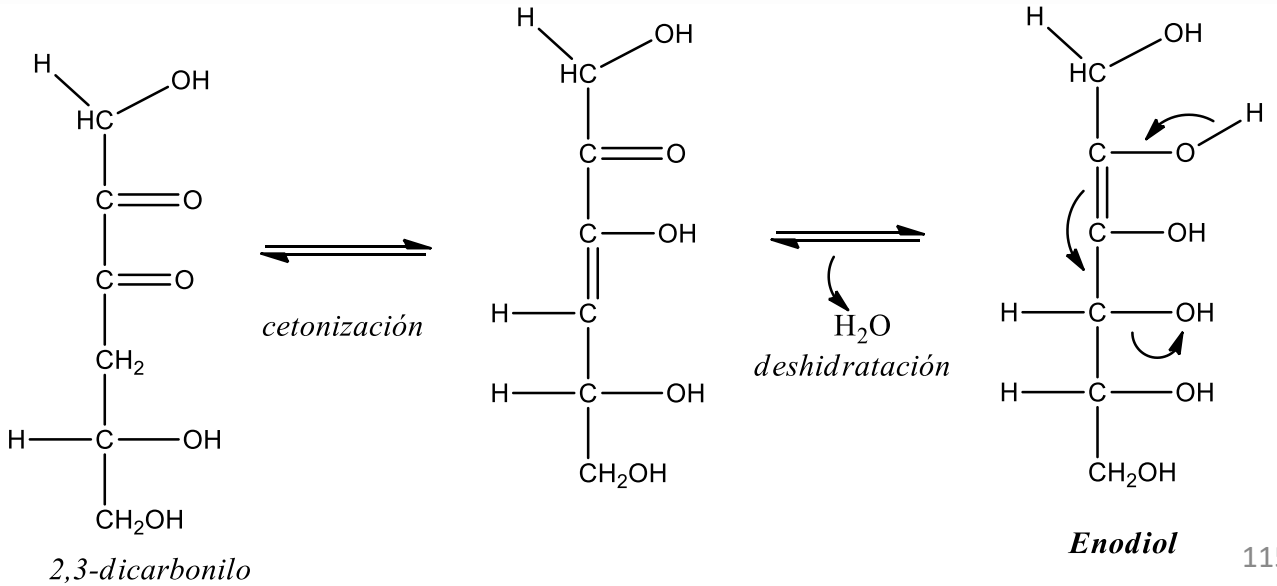
ALDOPENTOSA $\rightleftharpoons$ CETOPENTOSA

Existe un equilibrio tautomérico

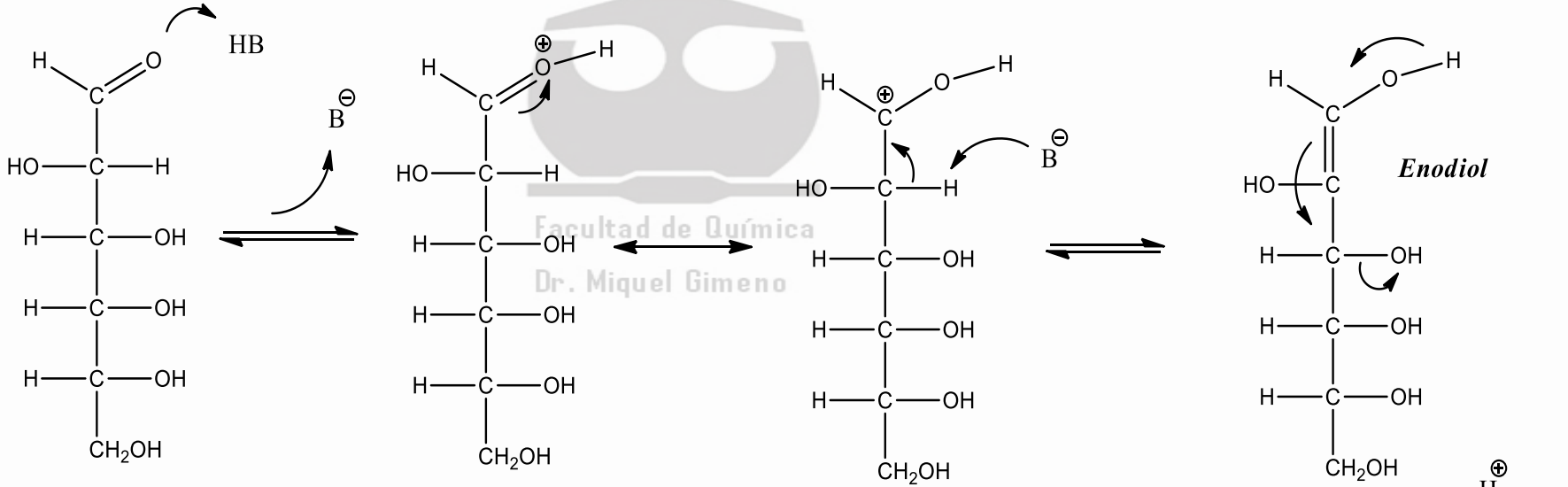
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Alternativamente alfa-dicarbonilo en posición 2,3





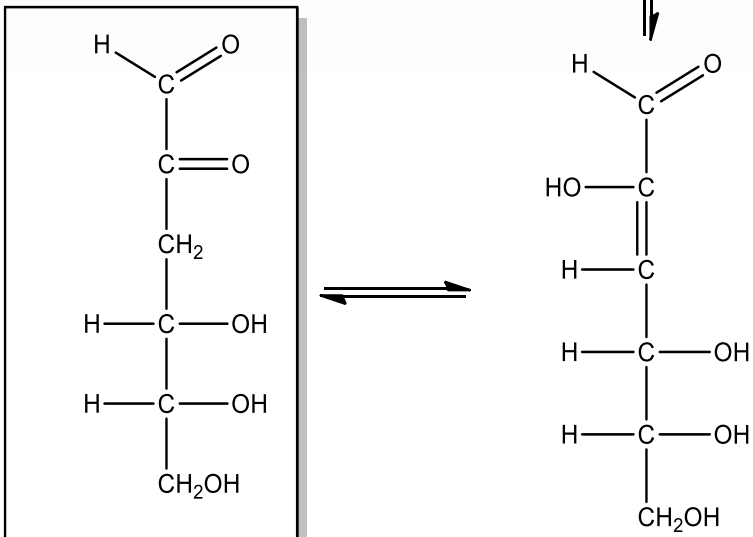
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Equilibrio ceto-enólico en medio ácido

enolización

Mecanismo de formación de alfa-dicarbonilos en medio ácido

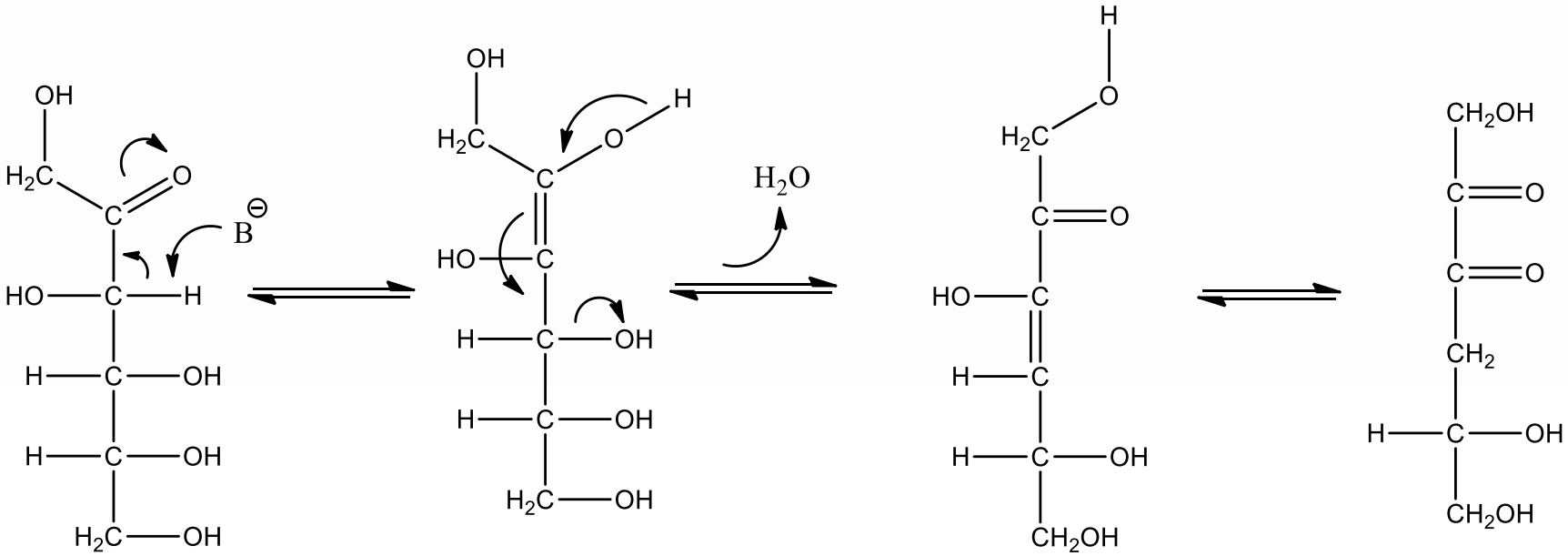


3-desoxisona

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

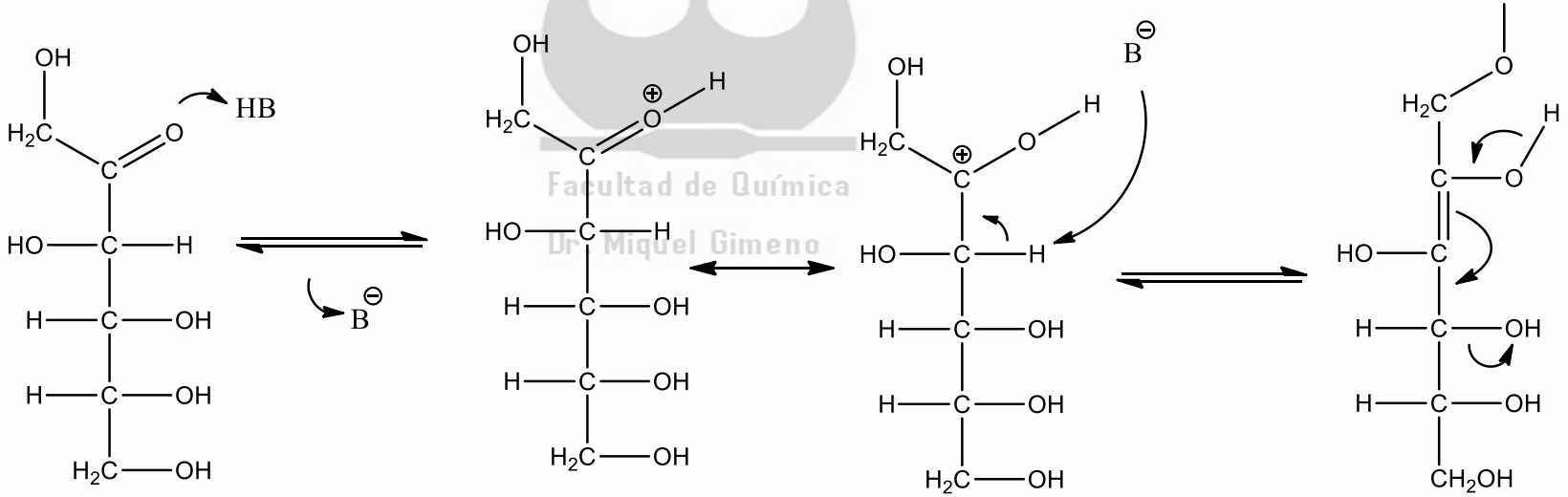
Caramelización desde una cetosa en medio básico

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Equilibrio ceto-enólico *Enodiol deshidratación* *Enol* *Ceto*

Caramelización desde una cetosa en medio ácido

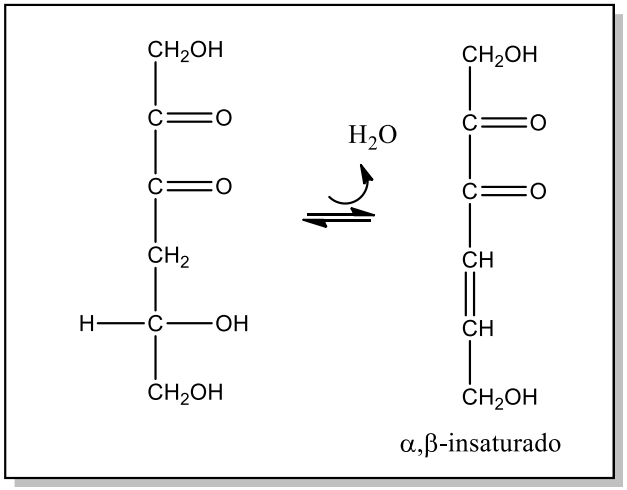


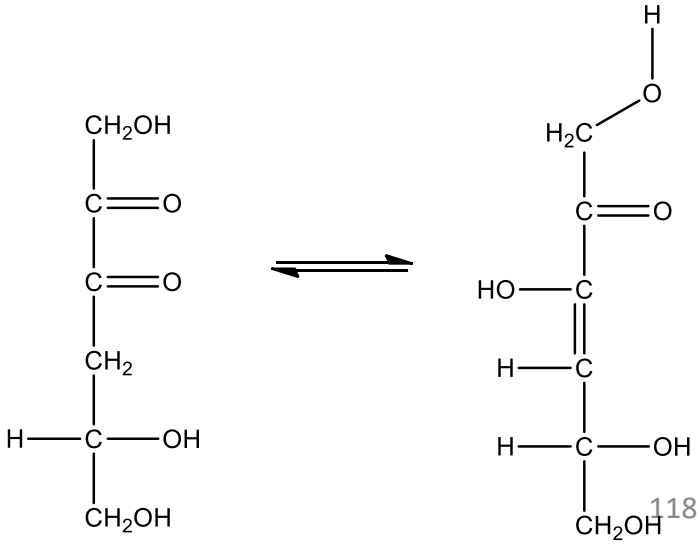
Equilibrio ceto-enólico catalizado por ácido

paso de deshidratación del enodiol

H_2O

Pueden haber más deshidrataciones para formar compuestos más estables:





Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

La reacción de Maillard

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

- También conocida como glicación o glicosilación no enzimática.
- Conjunto de reacciones químicas investigadas por Louis Maillard 1912 **en donde intervienen azúcares y proteína**
- Producción de compuestos (volátiles) responsables de los aromas, sabores y en algunos casos dar coloración.
- En última instancia las reacciones de Maillard dan lugar oscurecimiento o pardeamiento no enzimático en los alimentos.
- La formación de compuestos de glicación avanzada (AGE: advanced glycation endproducts) y en alimentos se llega a la formación de las melanoidinas y otros, algunos de ellos tóxicos .

Condiciones o factores que afectan a Maillard

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

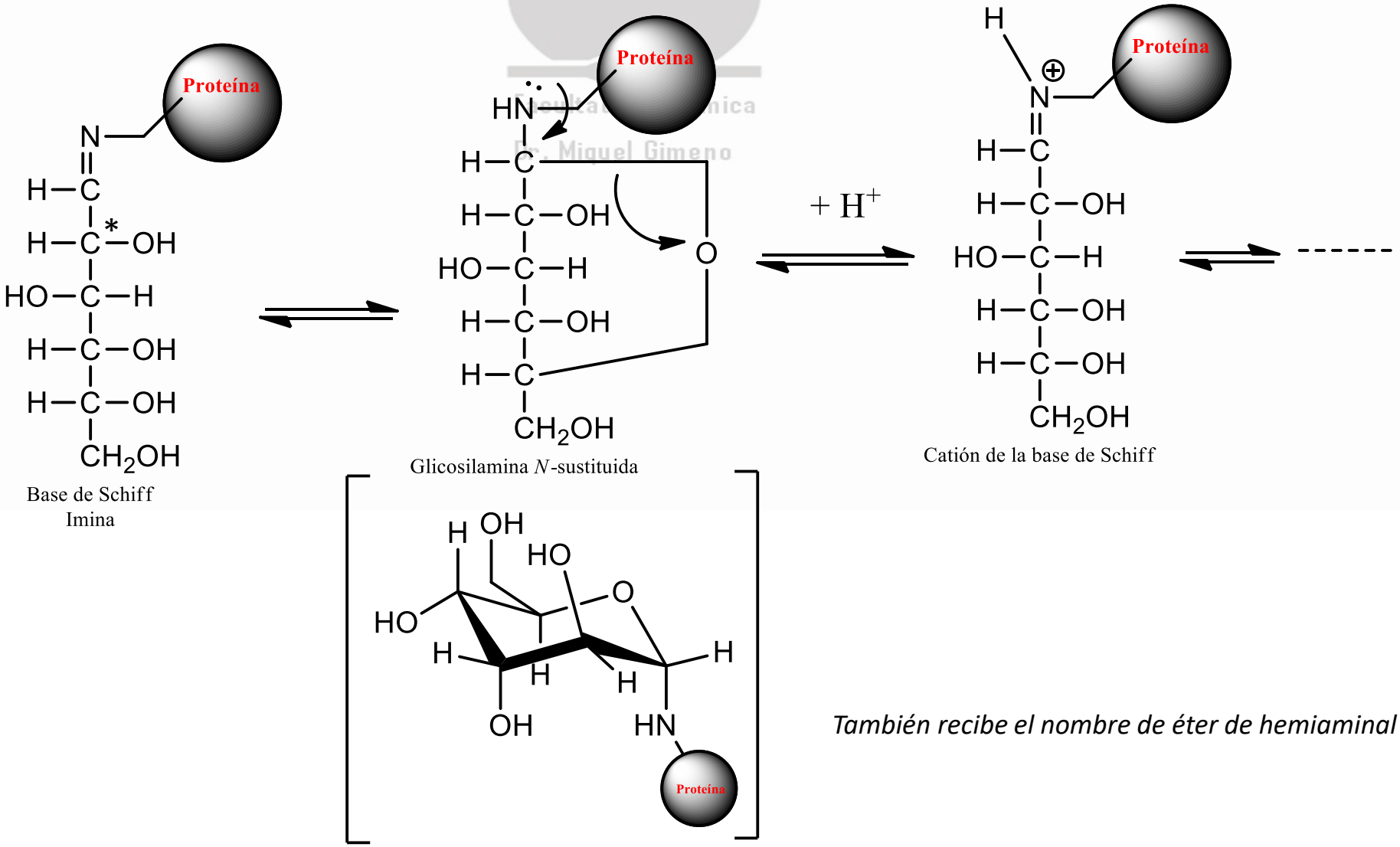
- **Tipo y cantidad de aminoácidos y proteínas presentes junto con los azúcares**
- **Temperatura**
- **Tiempo**
- **pH (favorecido en medio alcalino)**
- **Aw (P. vapor alimento/P. vapor de agua)**

Aw muy bajo no favorece la disponibilidad de agua
Aw muy alto no favorece la deshidratación

La reacción de Maillard desde aldosa
FORMACIÓN DEL PRODUCTO DE AMADORI

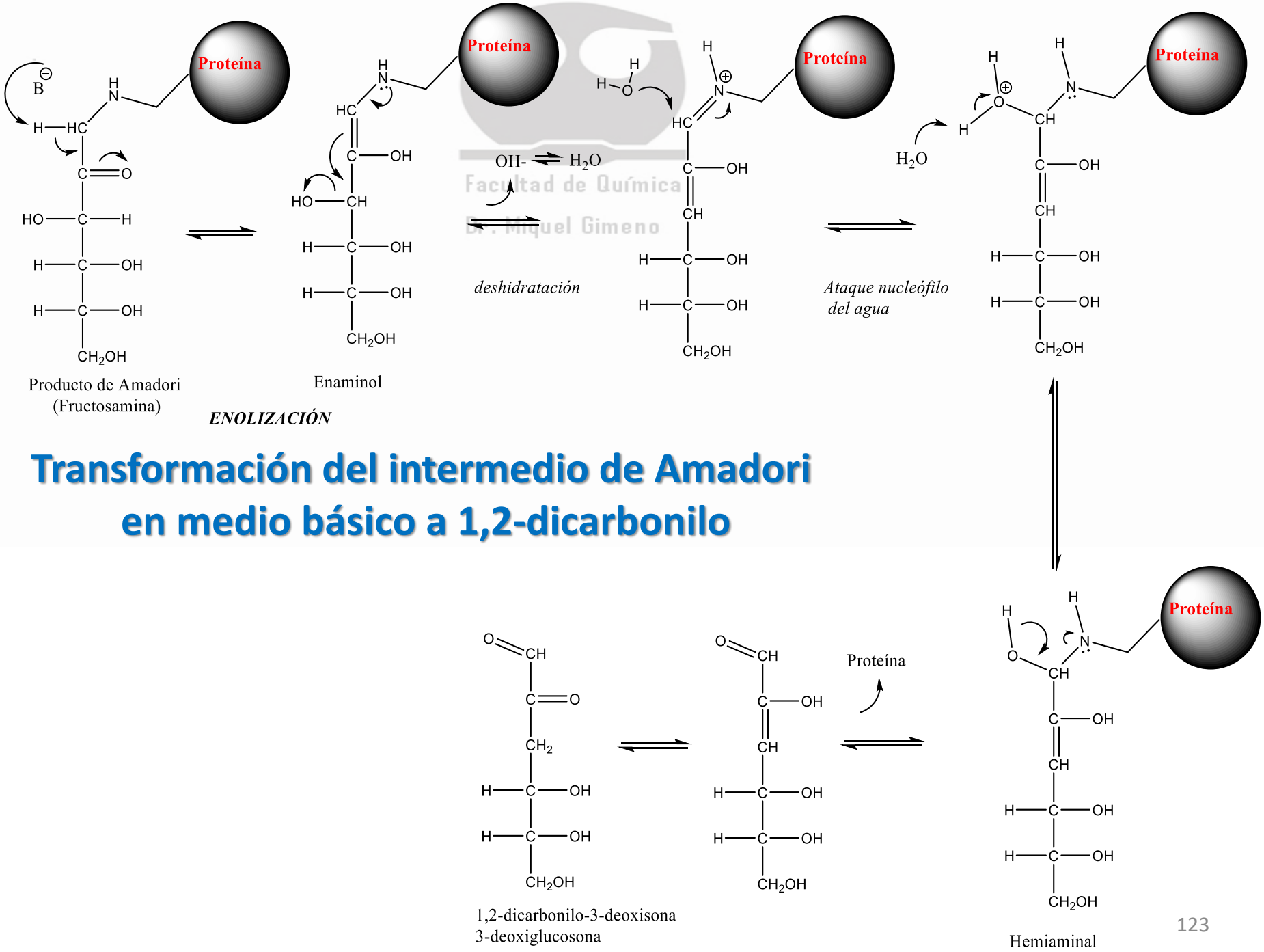
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Explicación alternativa a la formación del catión de Schiff



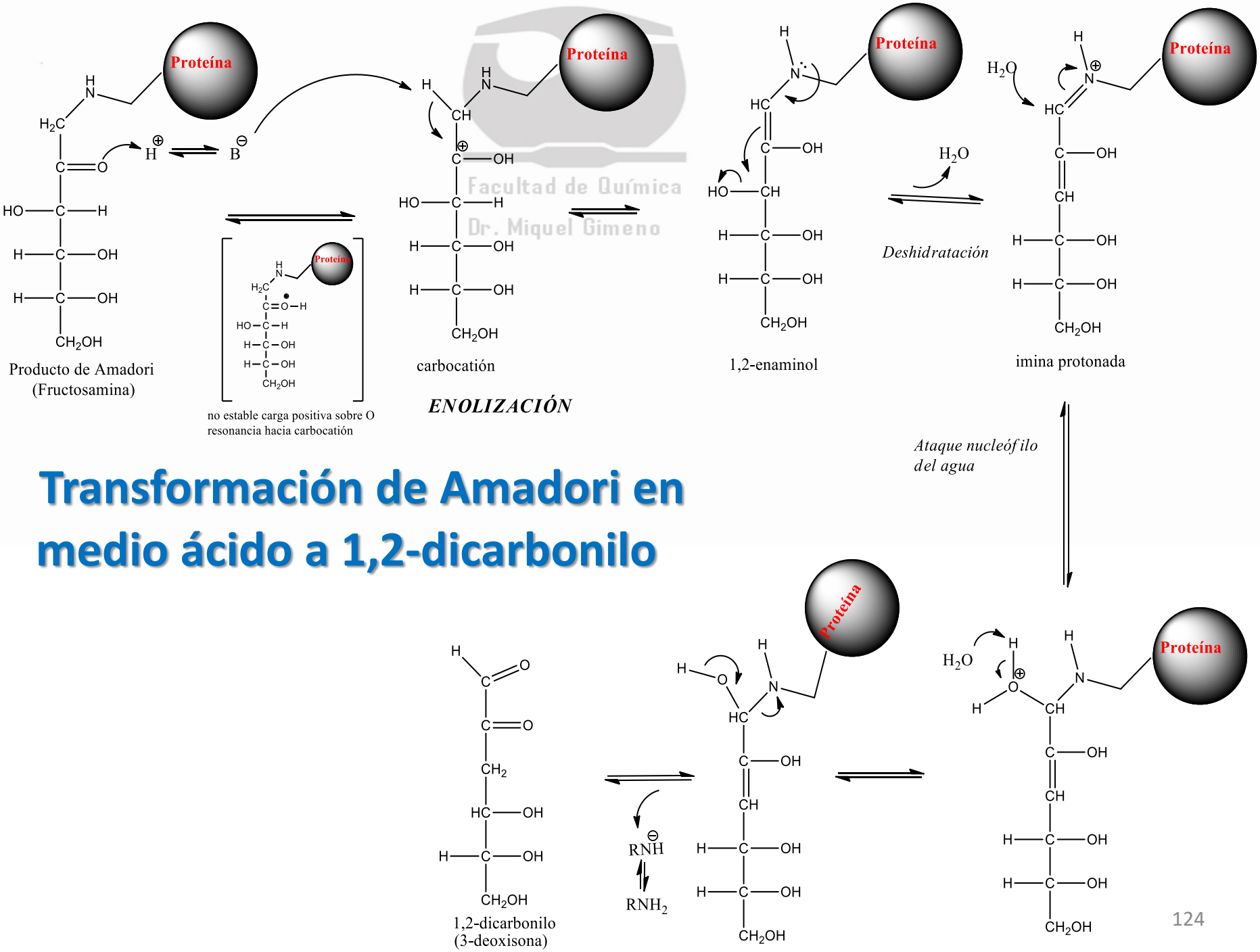
También recibe el nombre de éter de hemiaminal

Transformación del intermedio de Amadori en medio básico a 1,2-dicarbonilo

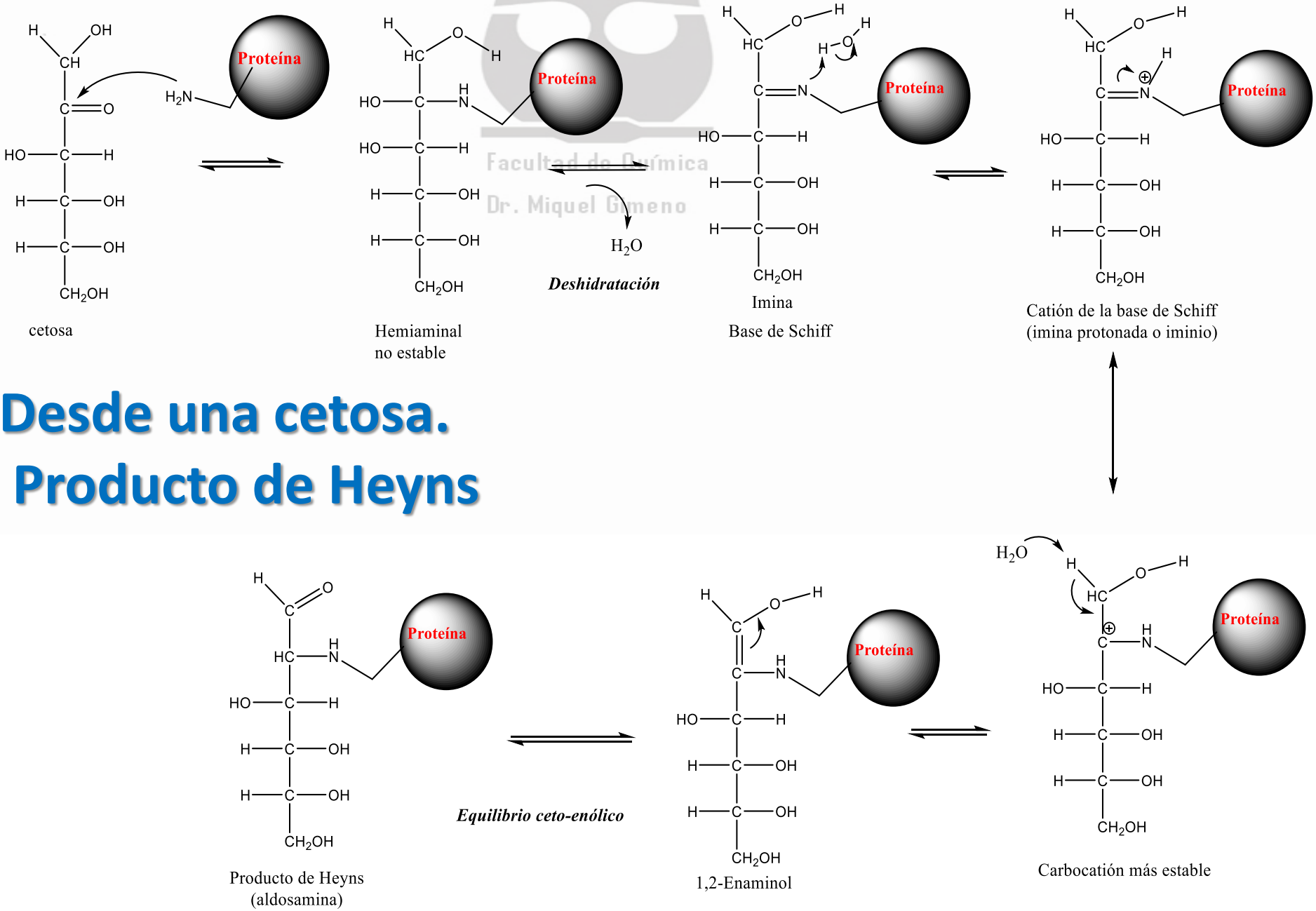


Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

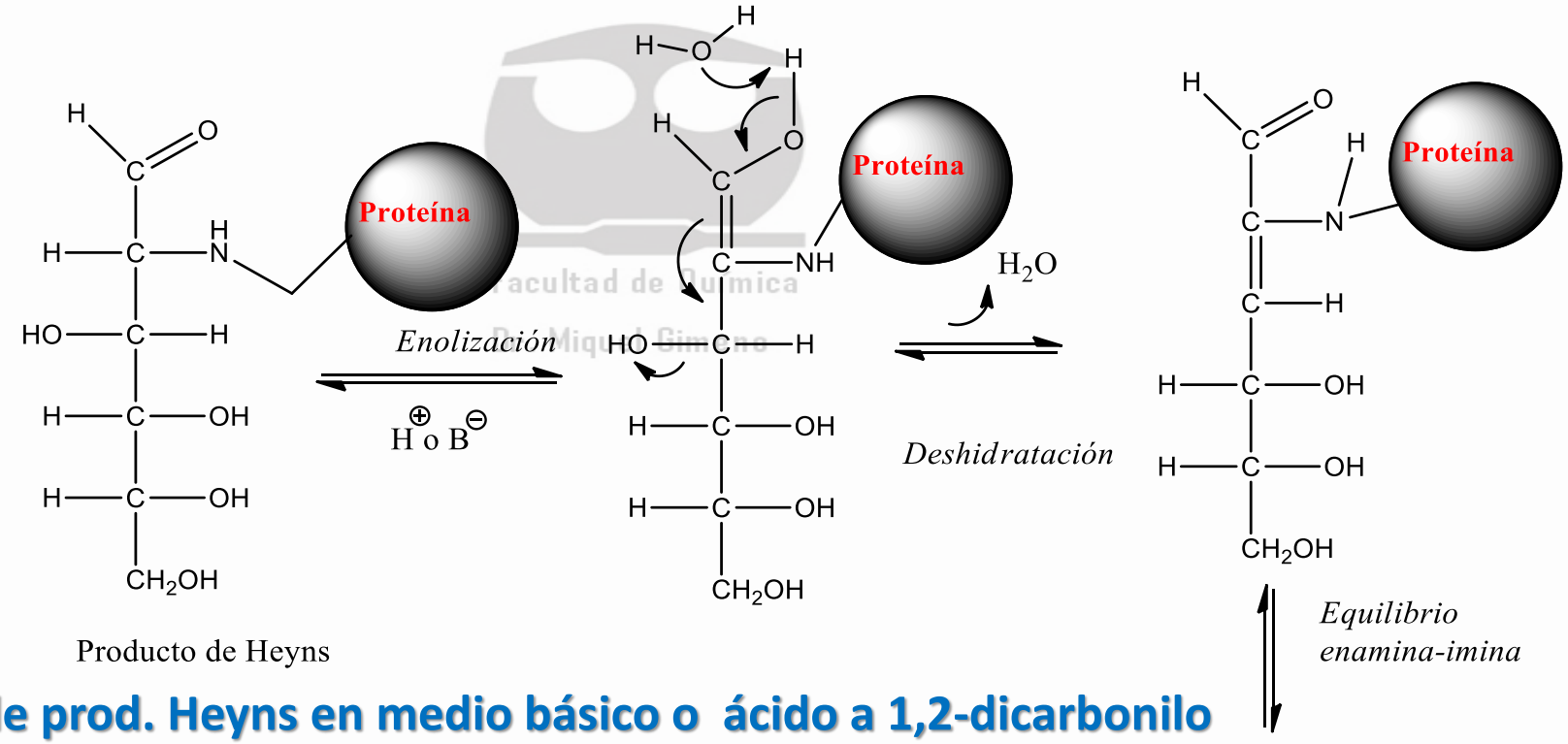
Transformación de Amadori en medio ácido a 1,2-dicarbonilo



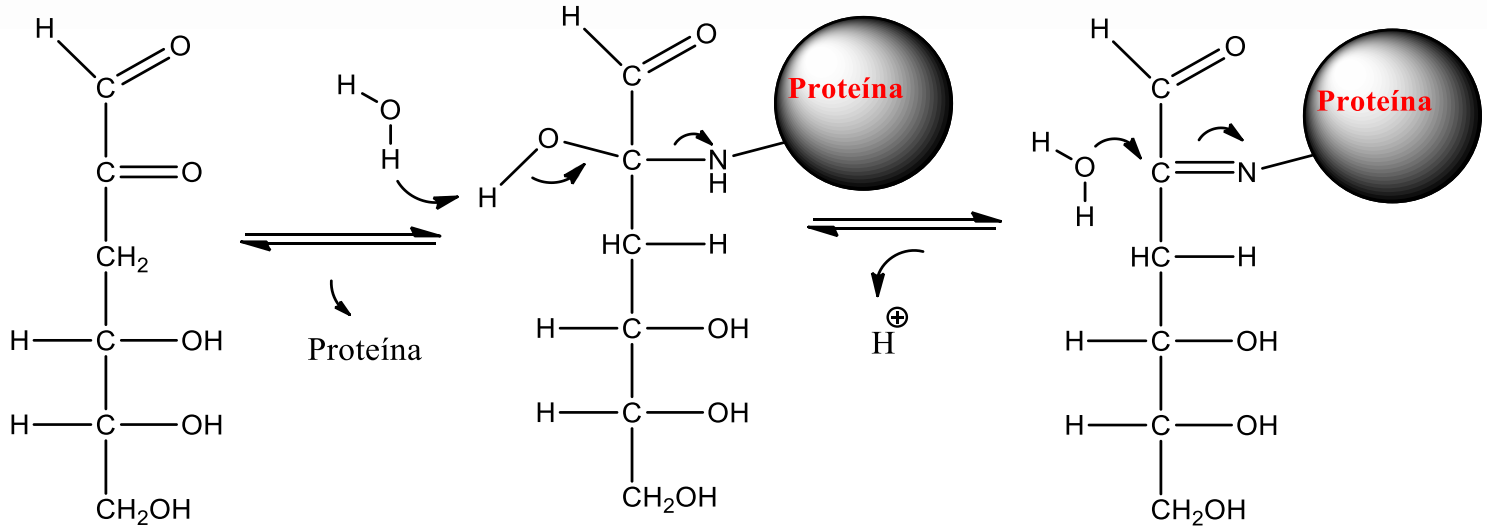
Desde una cetosa. Producto de Heyns



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

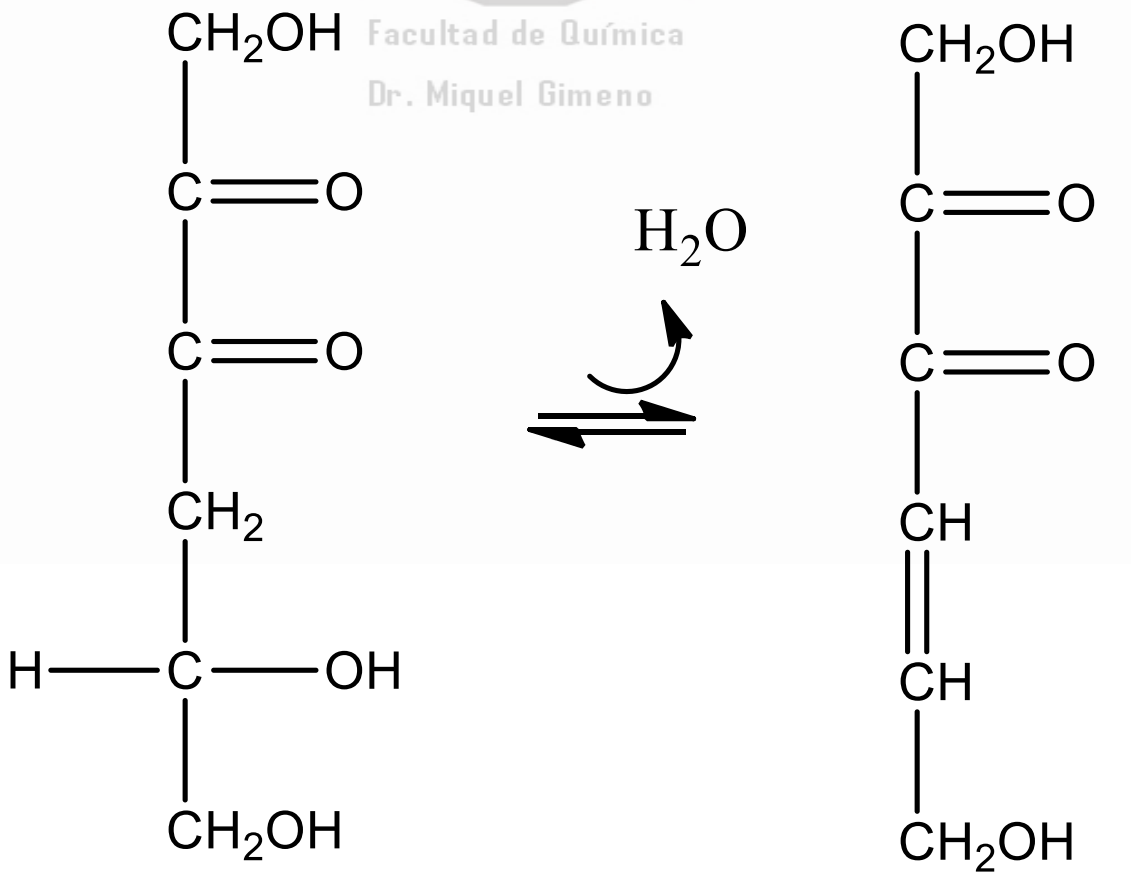


Trans. de prod. Heyns en medio básico o ácido a 1,2-dicarbonilo



Posible deshidratación adicional desde 3-deoxisona para formar compuesto más estable

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



α,β-insaturado

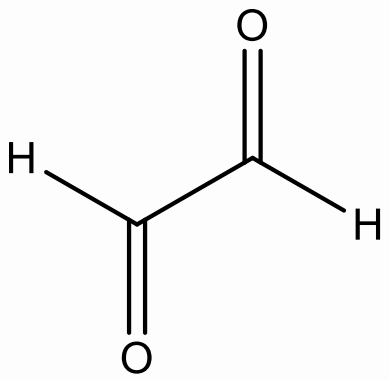
Los glioxales

- Especies muy reactivas en alimentos.
- También se forman de la oxidación lipídica y de procesos fermentativos.
- Reaccionan con aminoácidos y proteínas, entre otros.
- Por si mismos pueden contribuir a aromas, sabores y toxicidades.
- En nuestro caso son moléculas (segmentos) que construyen (precursores) de heterociclos.

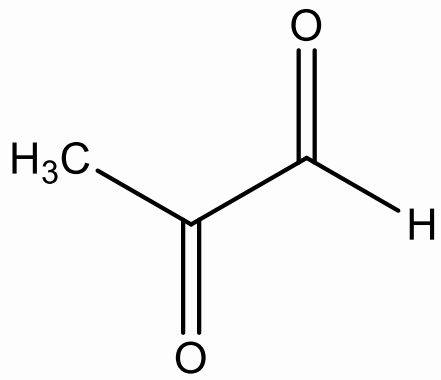
Formación de glioxales desde alfa-dicarbonilos

GLIOXALES: Sustancias que se producen en alimentos y que tienen alta reactividad. Son precursores de heterociclos , entre otros.

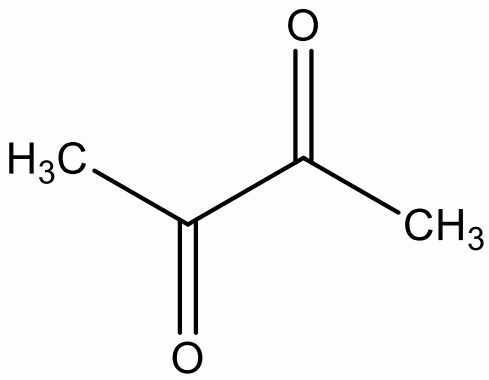
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Glioxal



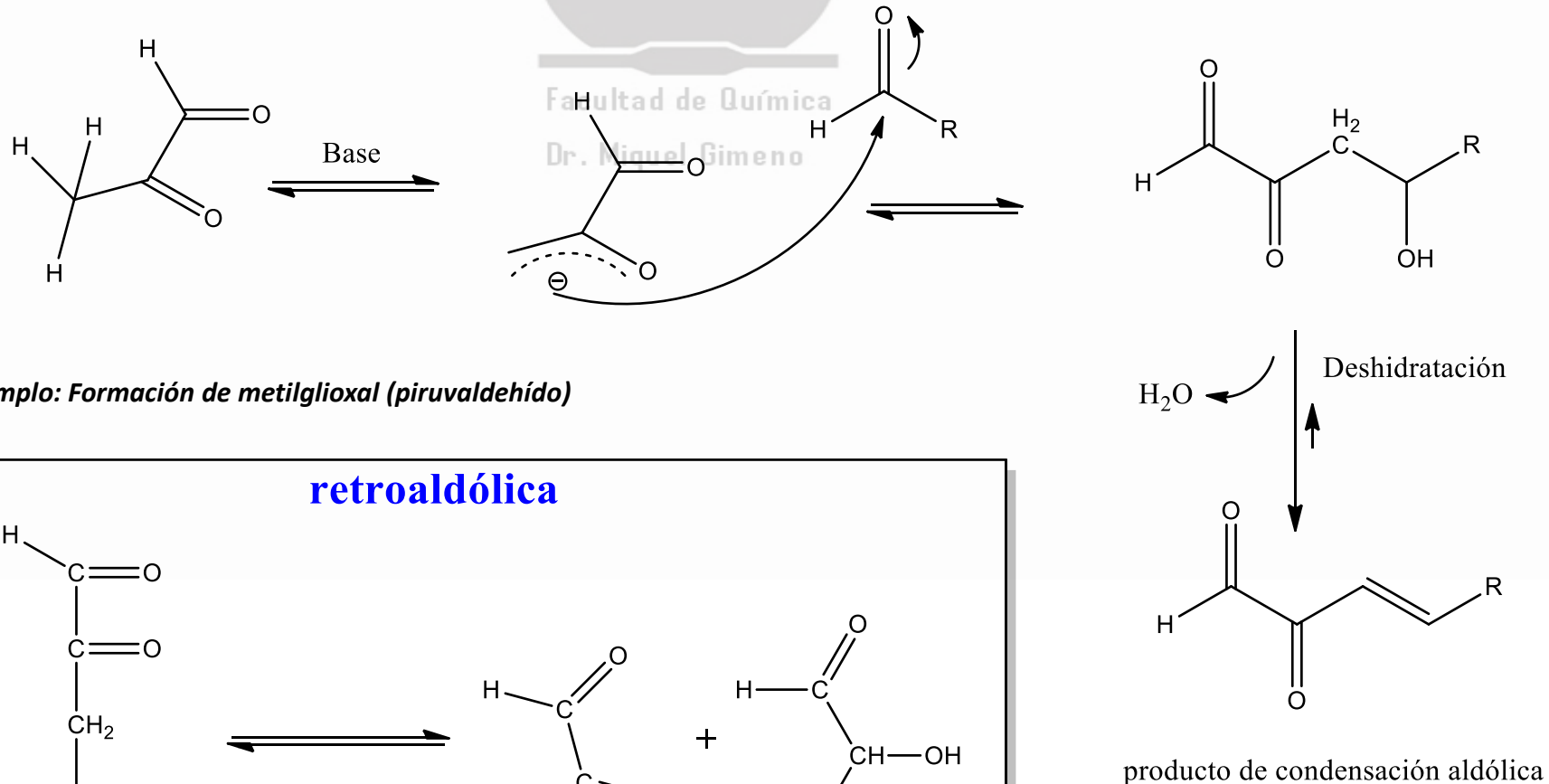
Metilglioxal
Piruvaldehído



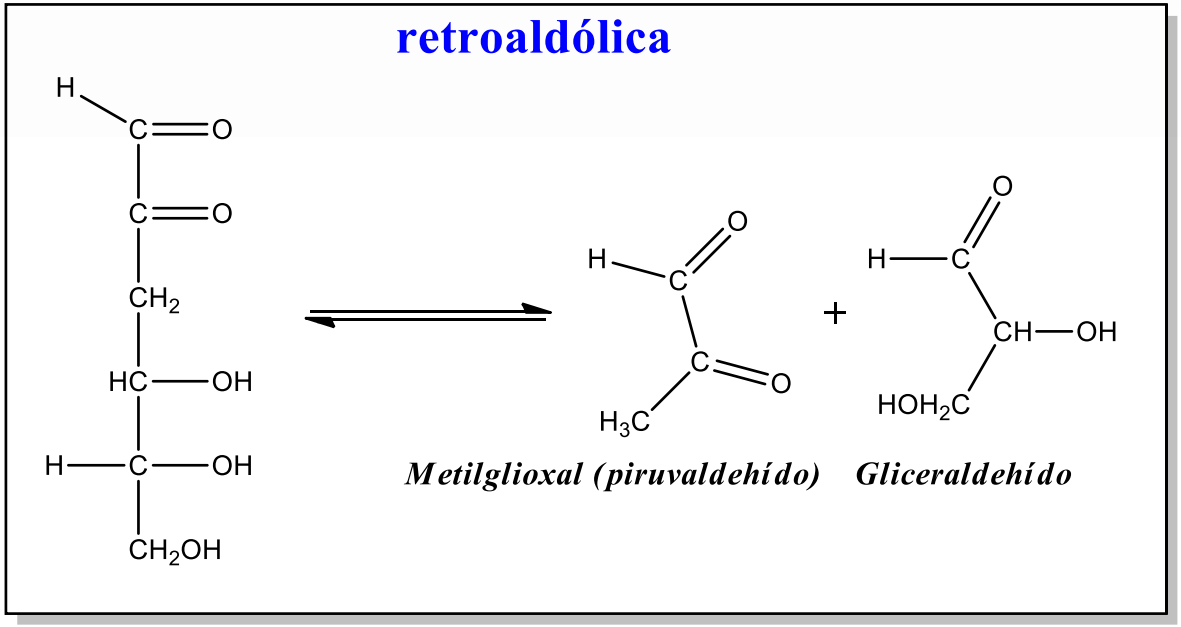
Dimetilglioxal

También llamado diacetilo, se forma en fermentaciones de alimentos.
Se encuentra en alimentos o alguno de sus componentes que hayan pasado por un proceso fermentativo (Ej. cerveza), o bien, ha sido añadido como aditivo (Ej. mantequillas).
No hay evidencia clara de formación de diacetilo por calentamiento (ver más adelante el apartado de dehidroreductonas).

La reación aldólica es reversible



Ejemplo: Formación de metilglioxal (piruvaldehído)

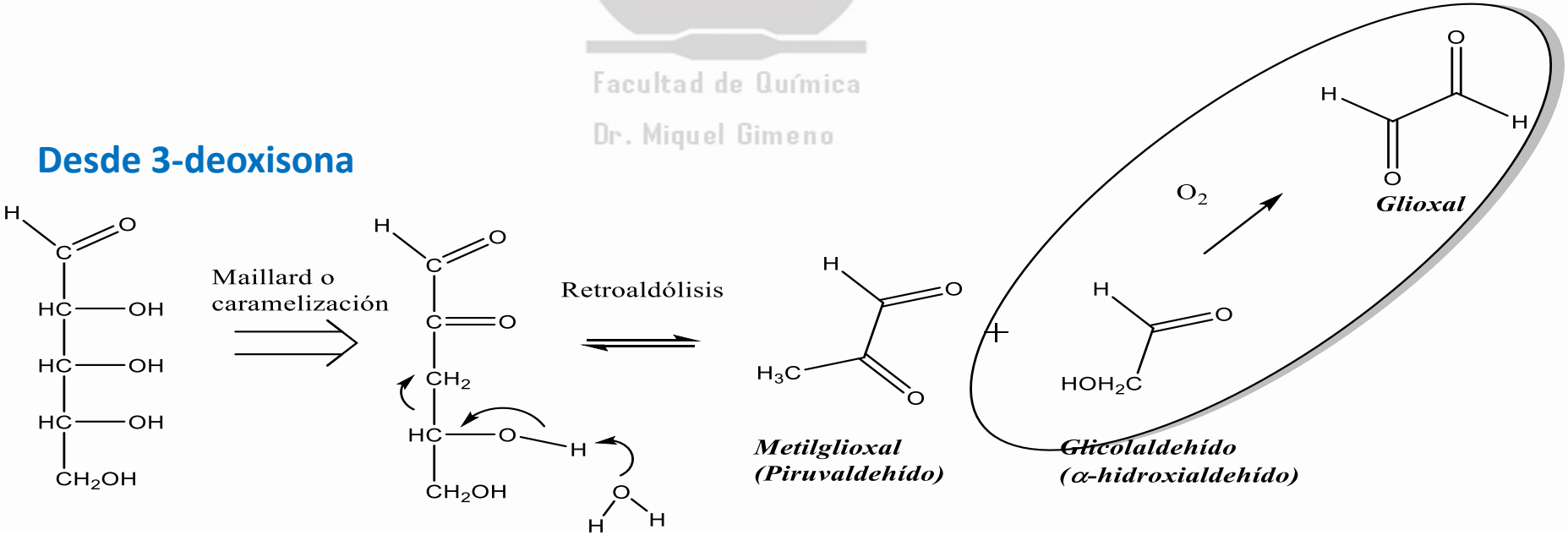


En química de alimentos esto se conoce como fragmentaciones.
En medio ácido no son favorecidas las fragmentaciones de azúcares

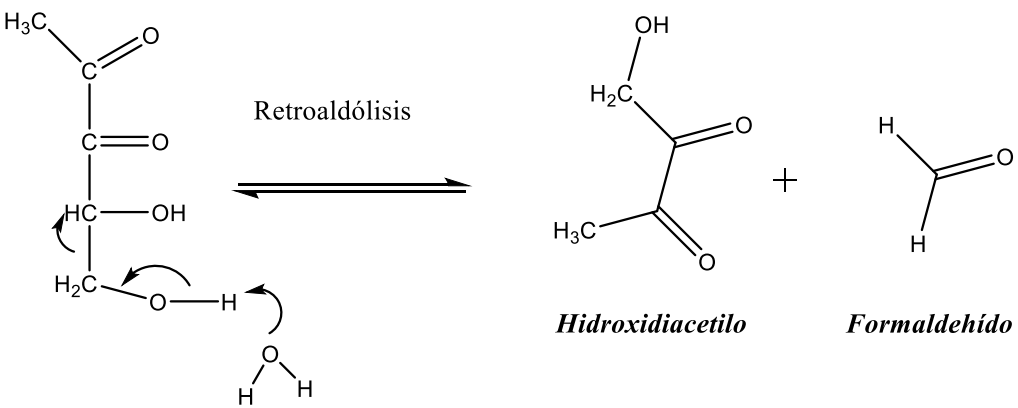
Retroaldólica a partir de dicarbonilo desde medio básico

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Desde 3-deoxisona



¿podría ser desde 1-deoxisona?

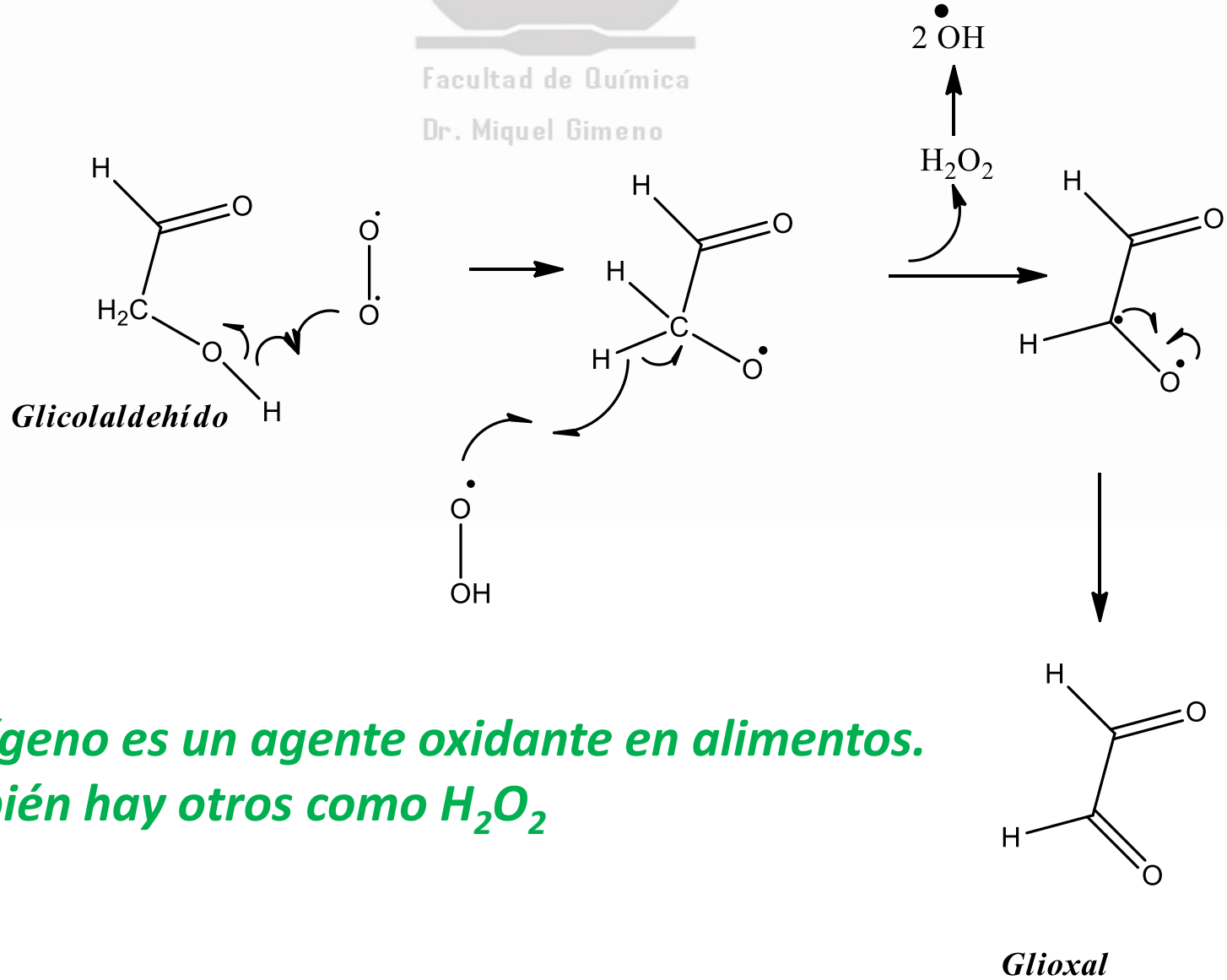


Podría explicar la formación de CH_2O pero el grupo OH en C4 me desestabiliza el grupo saliente enolato

En química de alimentos esto se conoce como fragmentaciones. Recuerden que en medio ácido no suelen haber fragmentaciones de azúcares

Formación del glioxal desde glicolaldehído

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



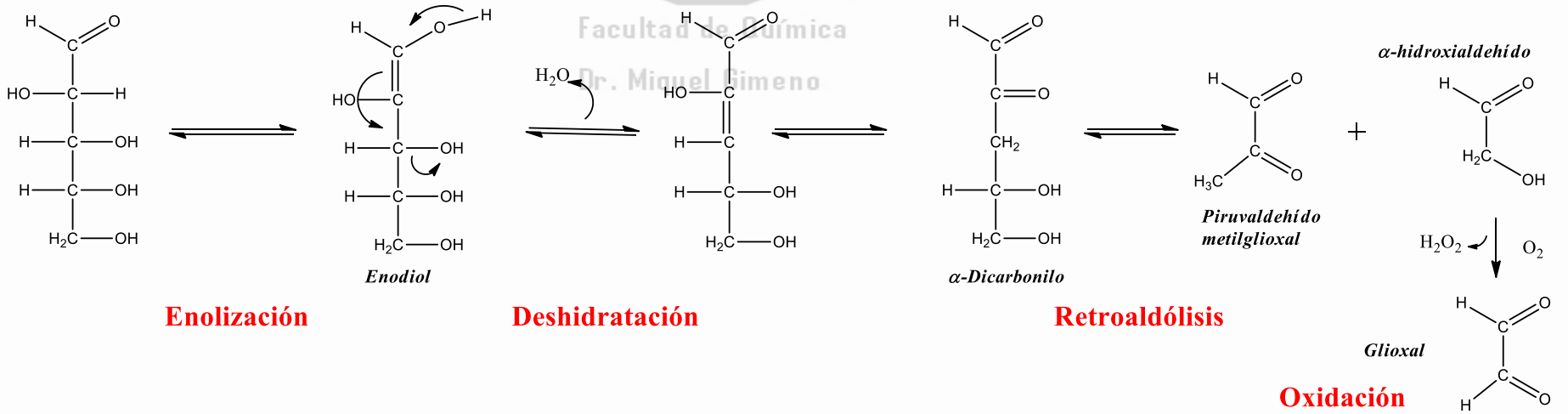
El oxígeno es un agente oxidante en alimentos. También hay otros como H_2O_2

Resumen simplificado desde aldopentosa

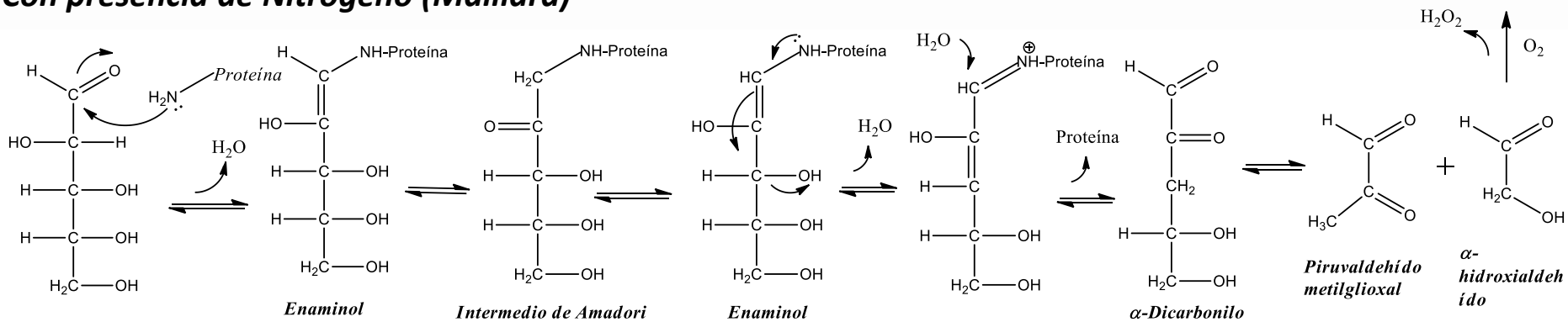
Formación de glioxales y α-hidroxialdehído (glicolaldehído)

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Sin presencia de Nitrógeno (caramelización)

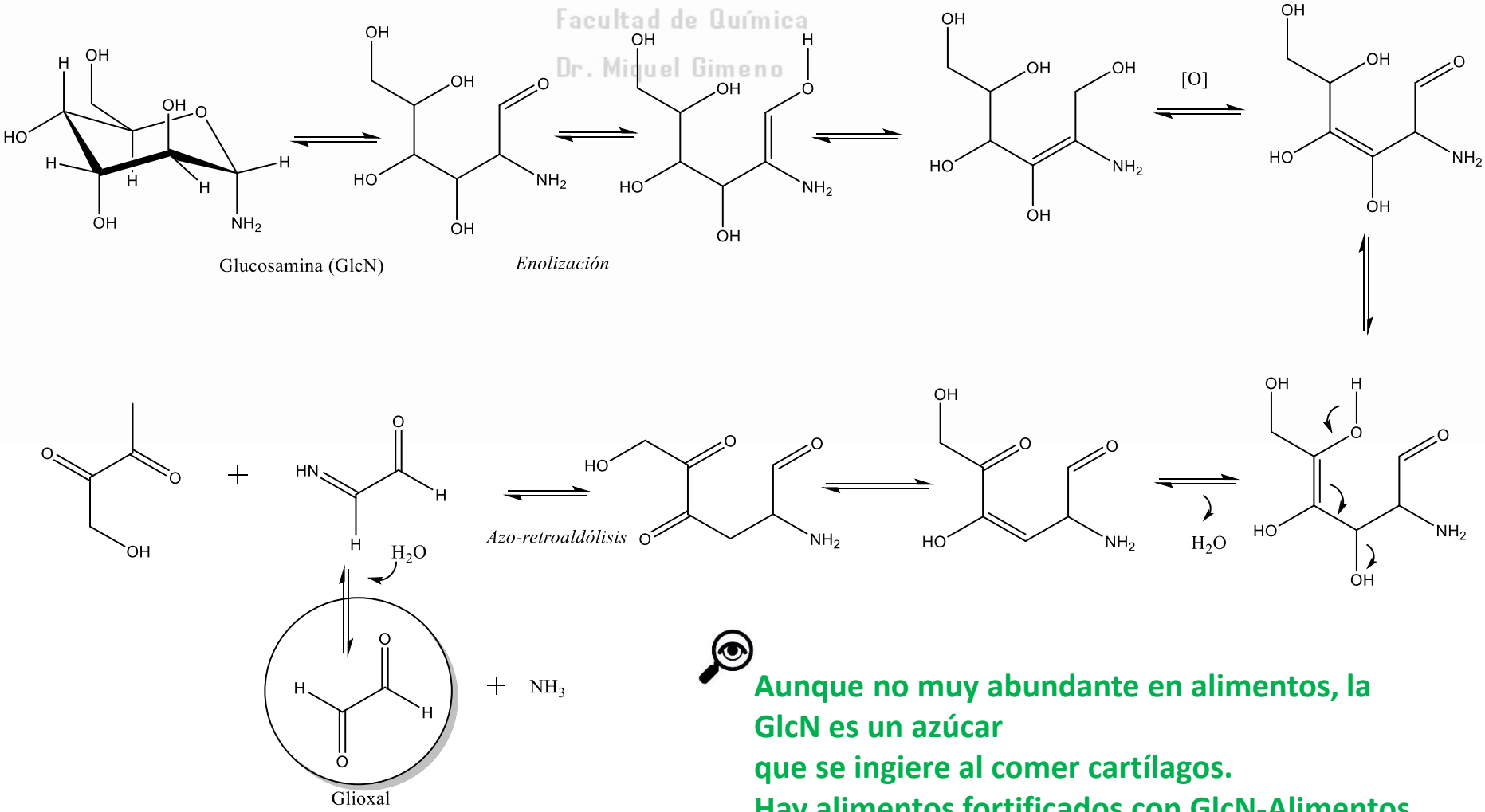


Con presencia de Nitrógeno (Maillard)



Estudios recientes proponen la ruta a glioxal desde la glucosamina

Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

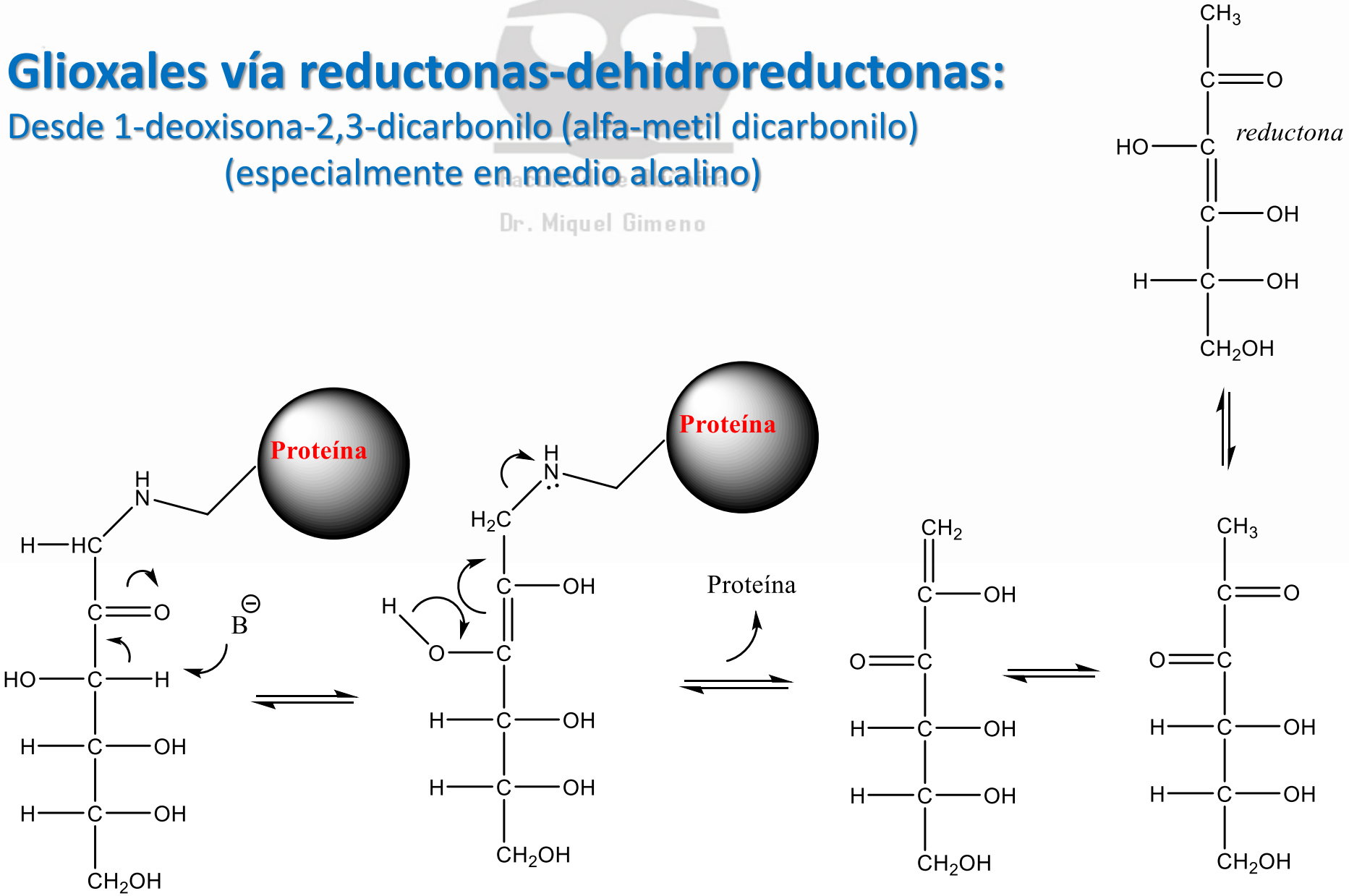


Aunque no muy abundante en alimentos, la GlcN es un azúcar que se ingiere al comer cartílagos.
Hay alimentos fortificados con GlcN-Alimentos funcionales

Glioxales vía reductonas-dehidroreductonas:

Desde 1-deoxisona-2,3-dicarbonilo (alfa-metil dicarbonilo) (especialmente en medio alcalino)

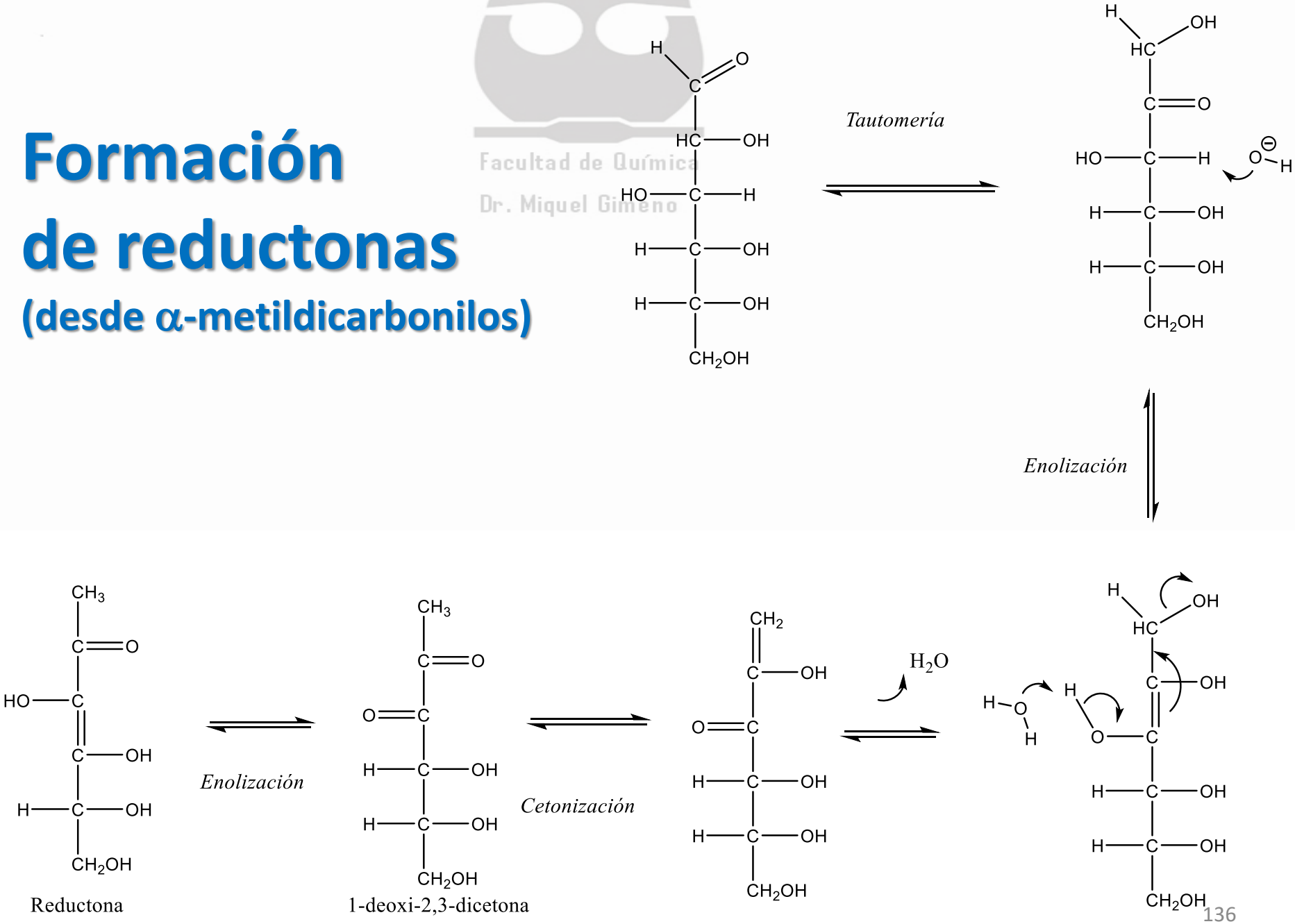
Dr. Miquel Gimeno



ENOLIZACIÓN

Formación de reductonas
(desde α-metildicarbonilos)

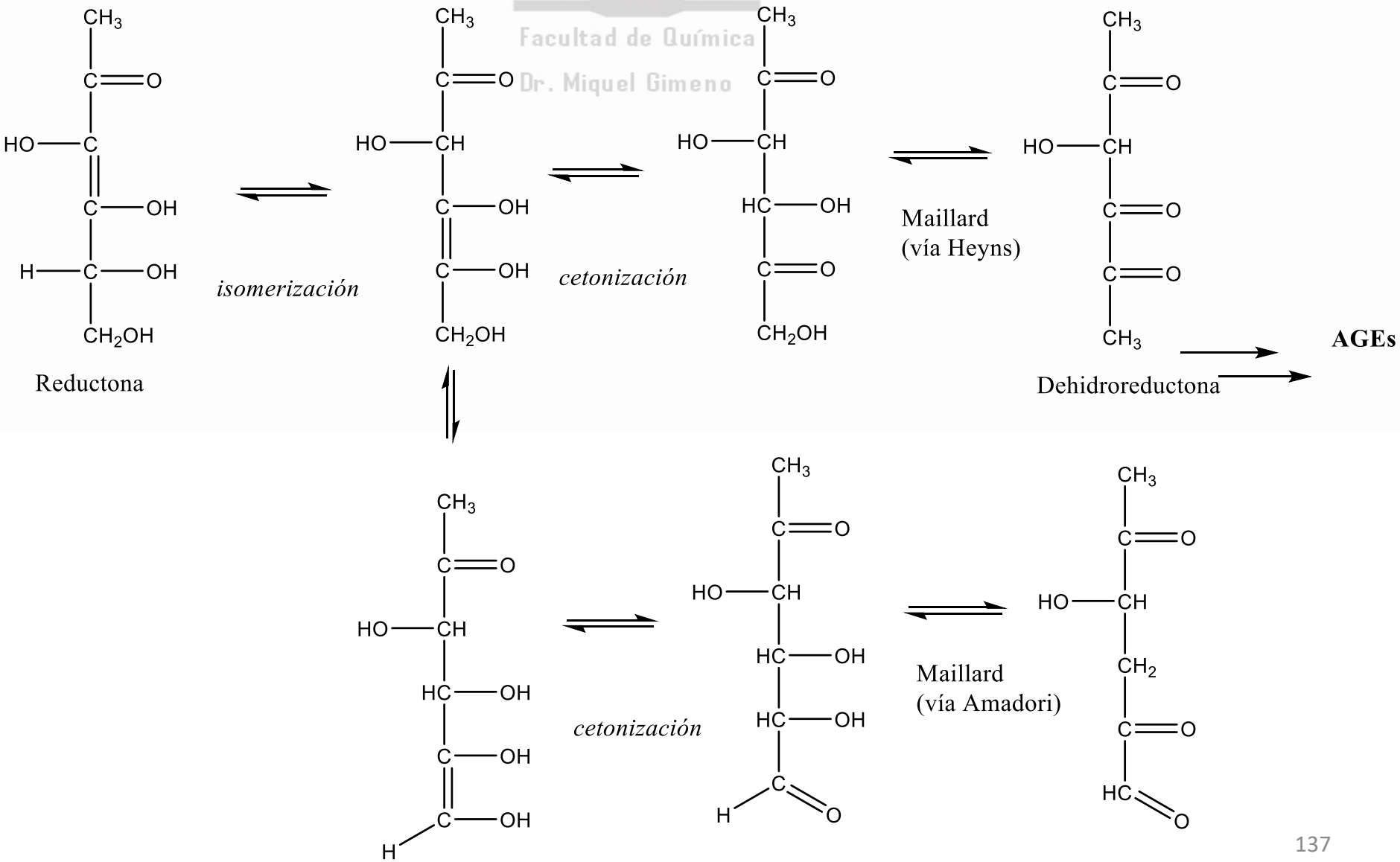
Facultad de Química
Dr. Miquel Giménez



De reductonas a tri-cetonas (dehidroreductonas)

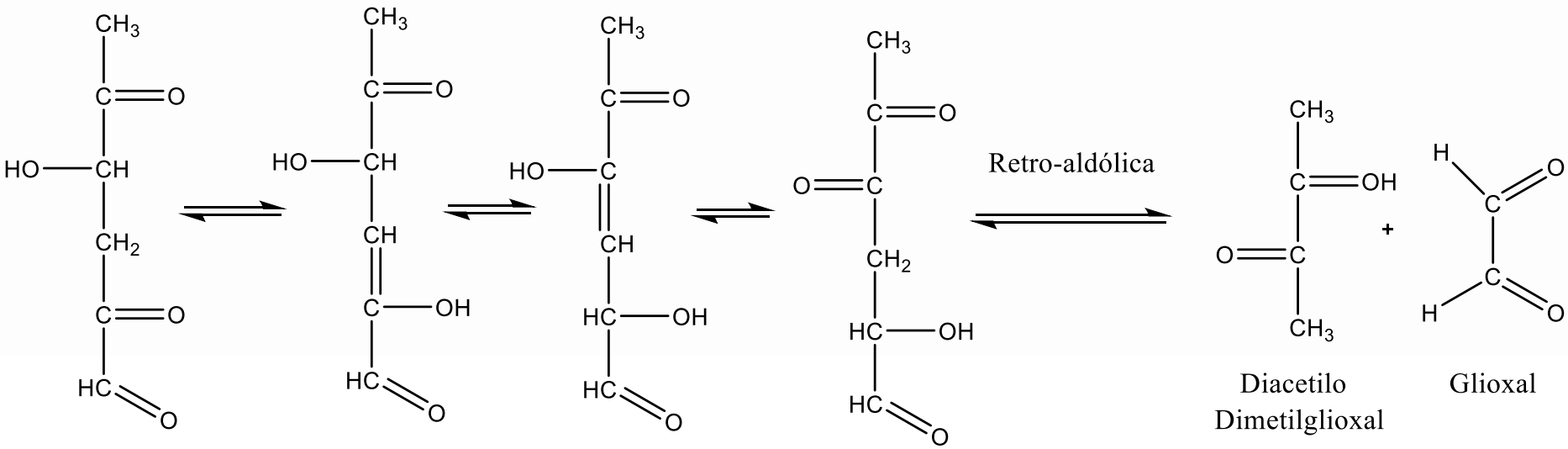
Las reductonas pueden seguir transformándose a tricetonas, que son compuestos muy reactivos.

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



La retroaldólisis de algunas formas de dehidroreductonas podría ser una posible ruta química a dimetilglioxal (diacetilo) y glioxal

Dr. Miquel Gimeno

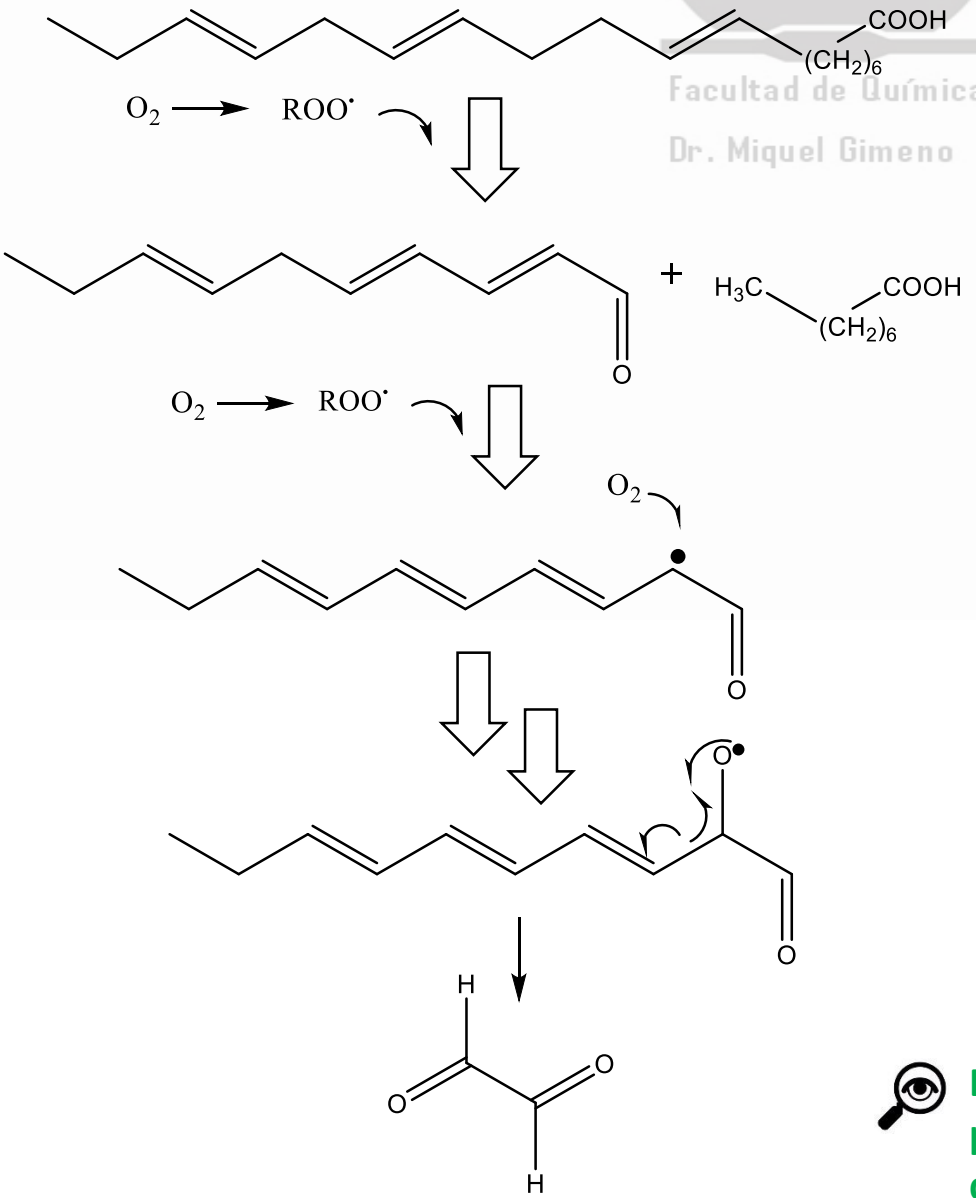


Dehidroreductonas

Es una mera hipótesis ya que la producción de dicetilo se conoce que es debida a procesos fermentativos con microorganismos conocidos.

Formación de glioxal desde oxidación lipídica de ácidos grasos

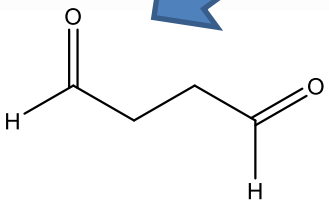
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

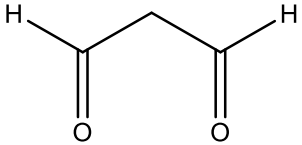


La oxidación lipídica de ácidos grasos da lugar a tantos otras moléculas reactivas y precursoras de heterocíclicos. Ejemplos:

succinaldehído / malondialdehído

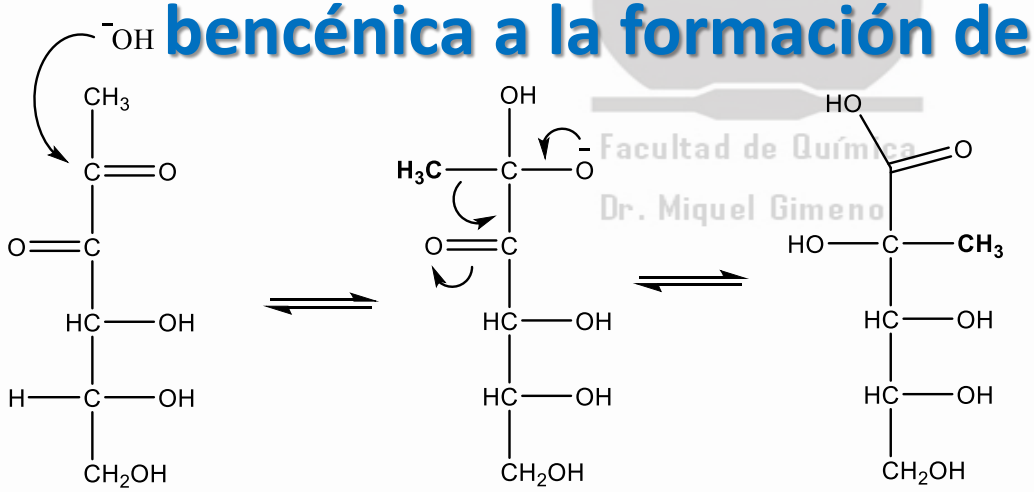
(1,4-dicarbonilo) (1,3-dicarbonilo)





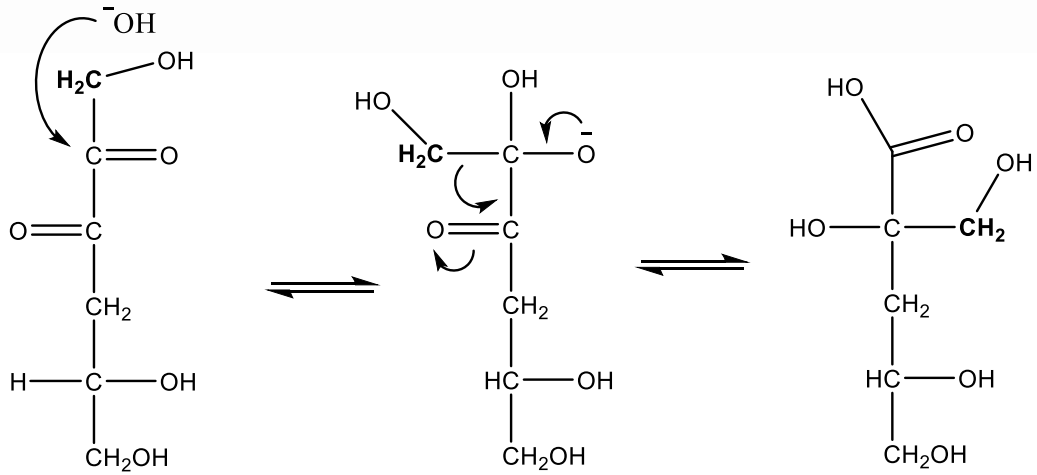
Estos compuestos bifuncionales también pueden alterar las propiedades nutrimentales de las proteínas por entrecruzamientos.

Otras reacciones de interés: La reacción de transposición bencénica a la formación de ácidos sacarínicos



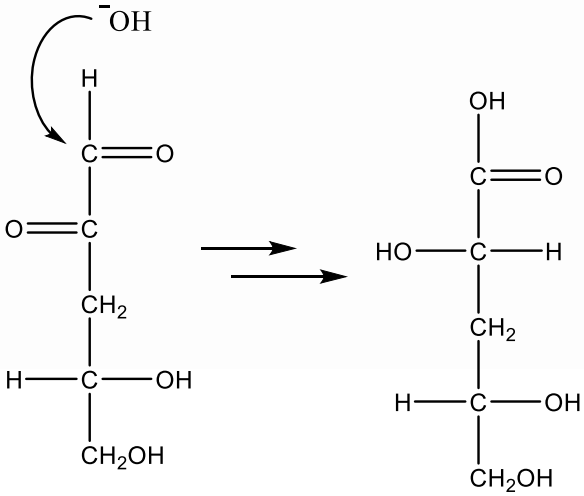
α-metildicarbonilo
desde intermedio de Heyns

ácido sacarínico



α-hidroximetildicarbonilo
desde intermedio de Heyns

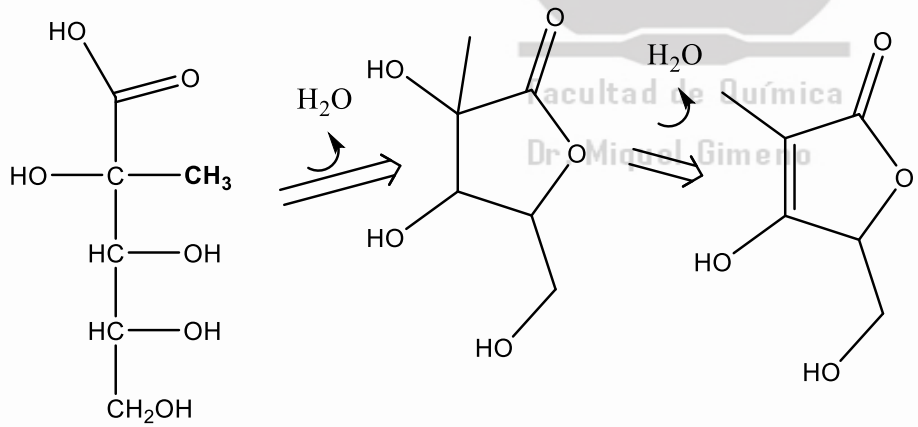
ácido isosacarínico



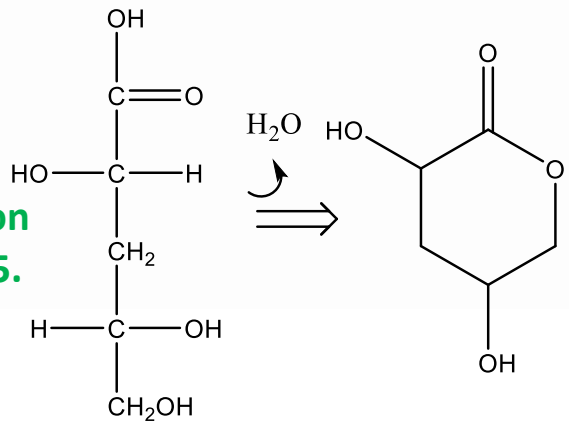
ácido metasacarínico

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

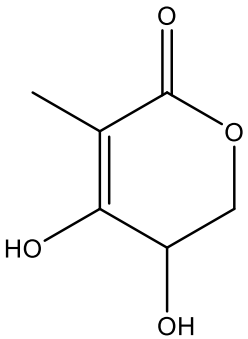
De ácidos sacarínicos a lactonas



ácido sacarínico

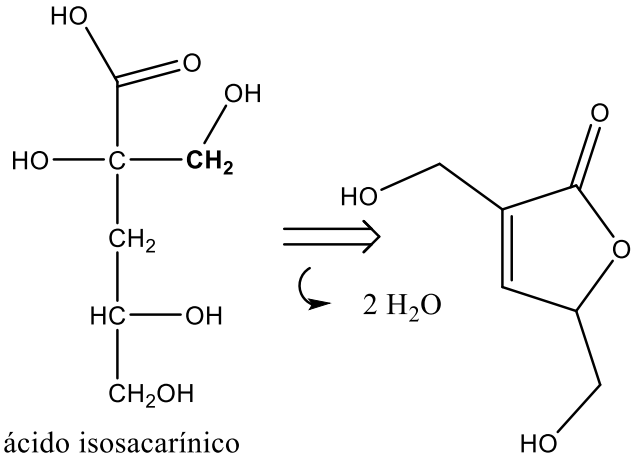


ácido metasacarínico



Lactonas contribuyen al sabor. Muchas son sintéticas y se usan como aditivo Ej. E-575.

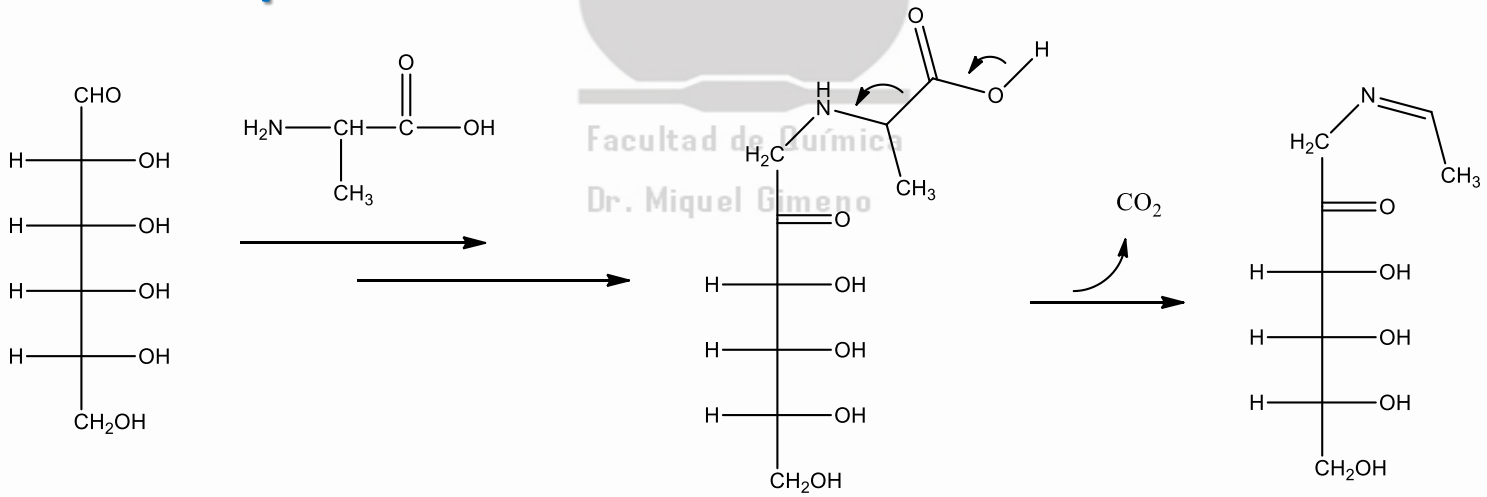
Oxidación térmica de ácidos grasos también produce lactonas.



ácido isosacarínico

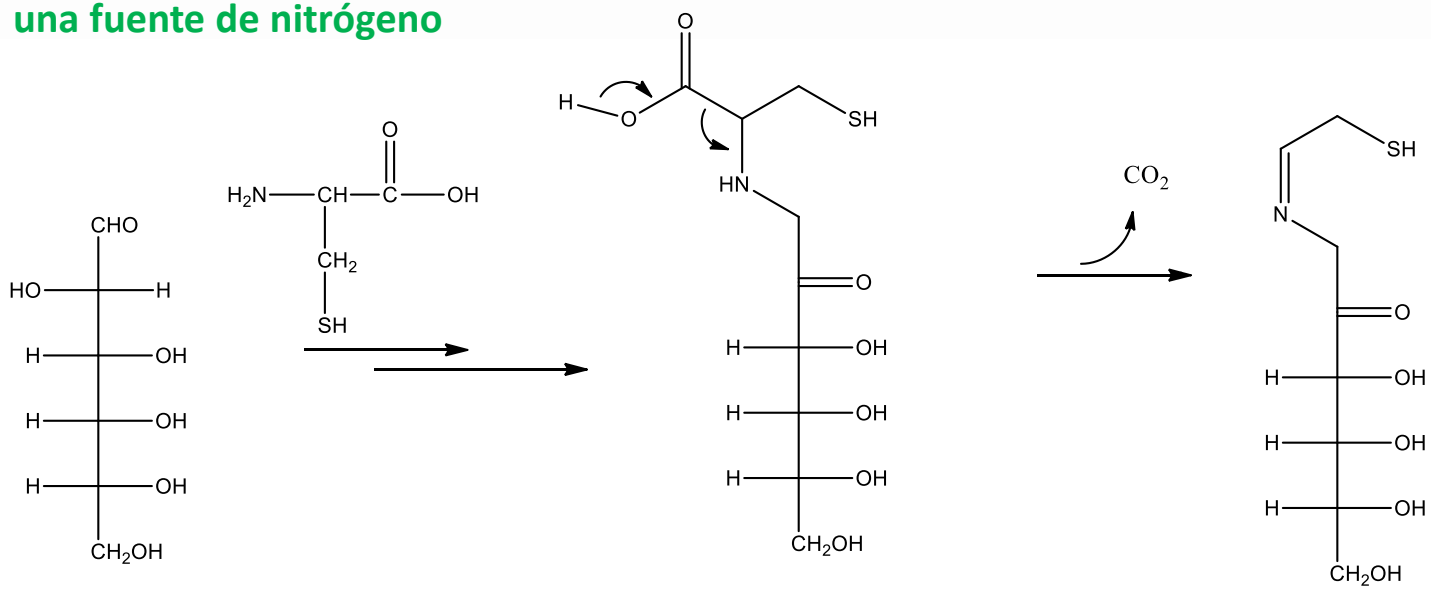
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

La reacción de Maillard también puede darse con aminoácidos los cuales pueden sufrir descarboxilación



Producto de Amadori

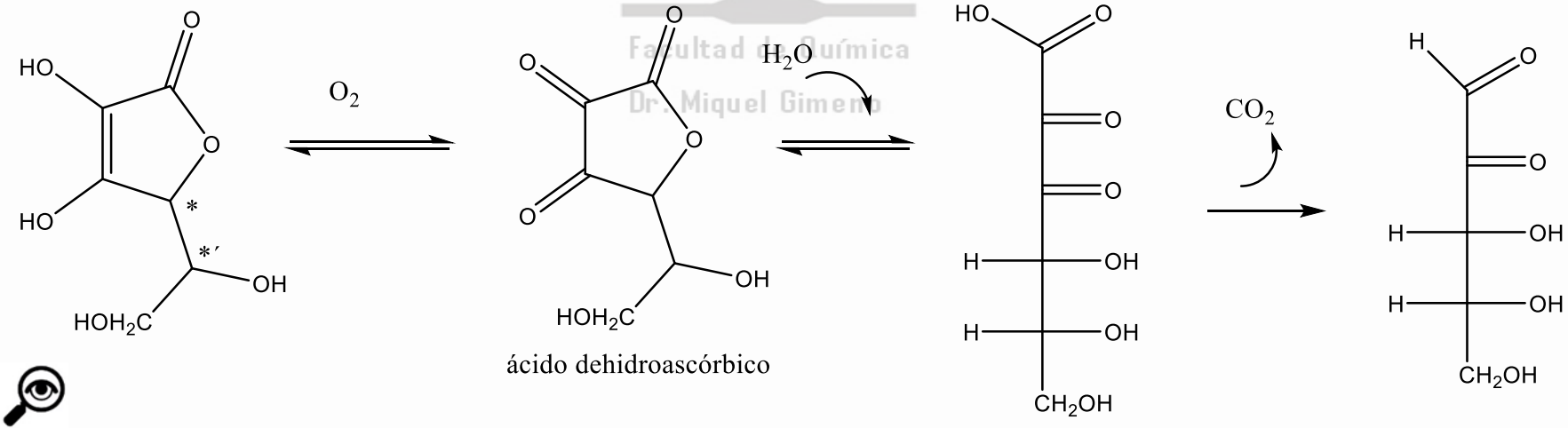
Maillard es la reacción de un sacárido con una fuente de nitrógeno



Producto de Amadori

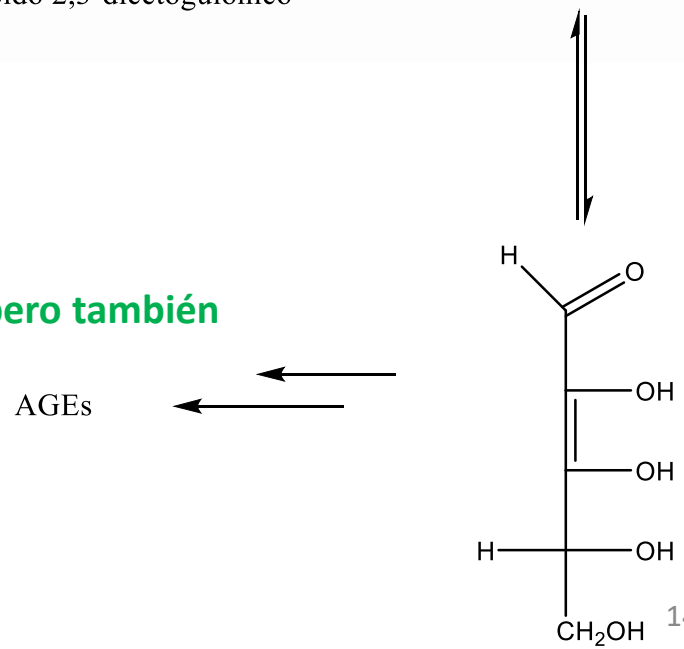
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Otras reacciones de interés: La oxidación de ácido ascórbico



Enantiómeros S* y R*´ es la vitamina C

ácido 2,3-dicetogulónico



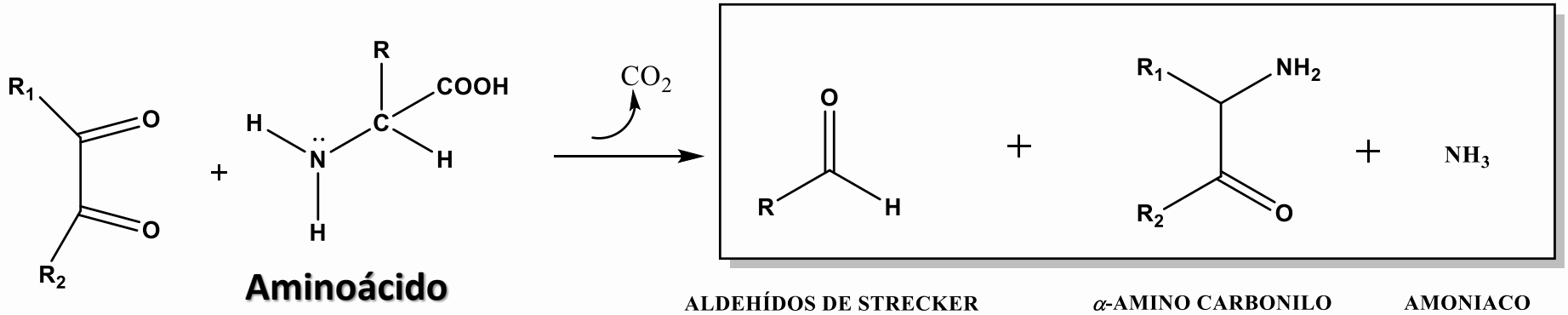
- Proceso mayormente influenciado por la oxidación, pero también influyen la temperatura y la a_W.
- Puede dar pardeamiento en alimentos.
- Los últimos pasos a AGEs son similares a los de las rutas de Maillard.

La degradación de Strecker

Formación de NH_3, H_2S, α-aminocarbonilos y aldehídos

- **Aminoácido reacciona con glioxales (También pueden ser cualquier alfa-dicarbonilo)**
- **Dependiendo del aminoácido puedo tener diferentes productos de degradación**

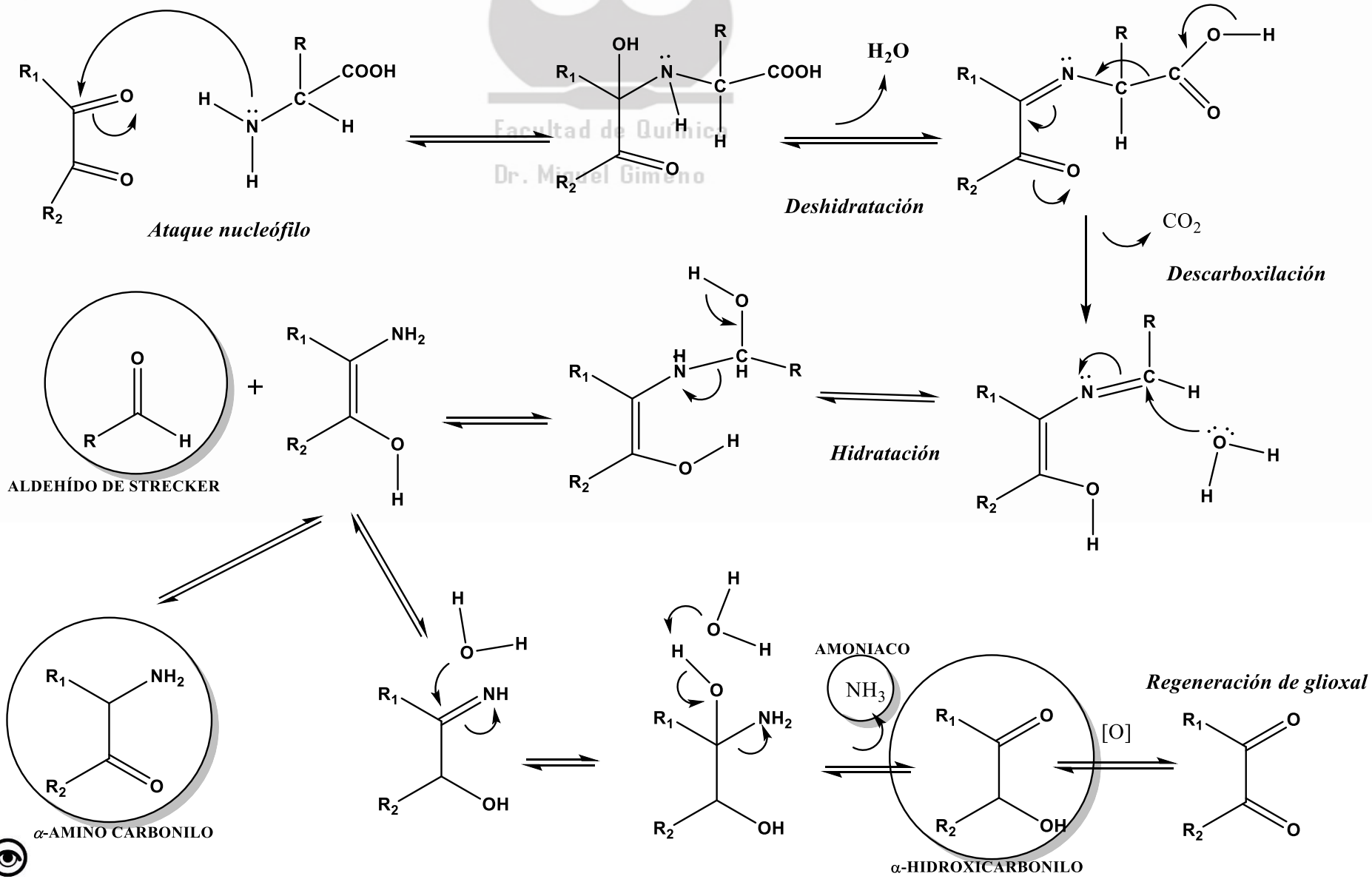
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



α-Dicarbonilo

La degradación de Strecker involucra un aminoácido porque necesitamos la presencia de un grupo carboxílico vecinal al amino!
Puede darse con cualquier alfa-dicarbonilo pero los glioxales son más reactivos.

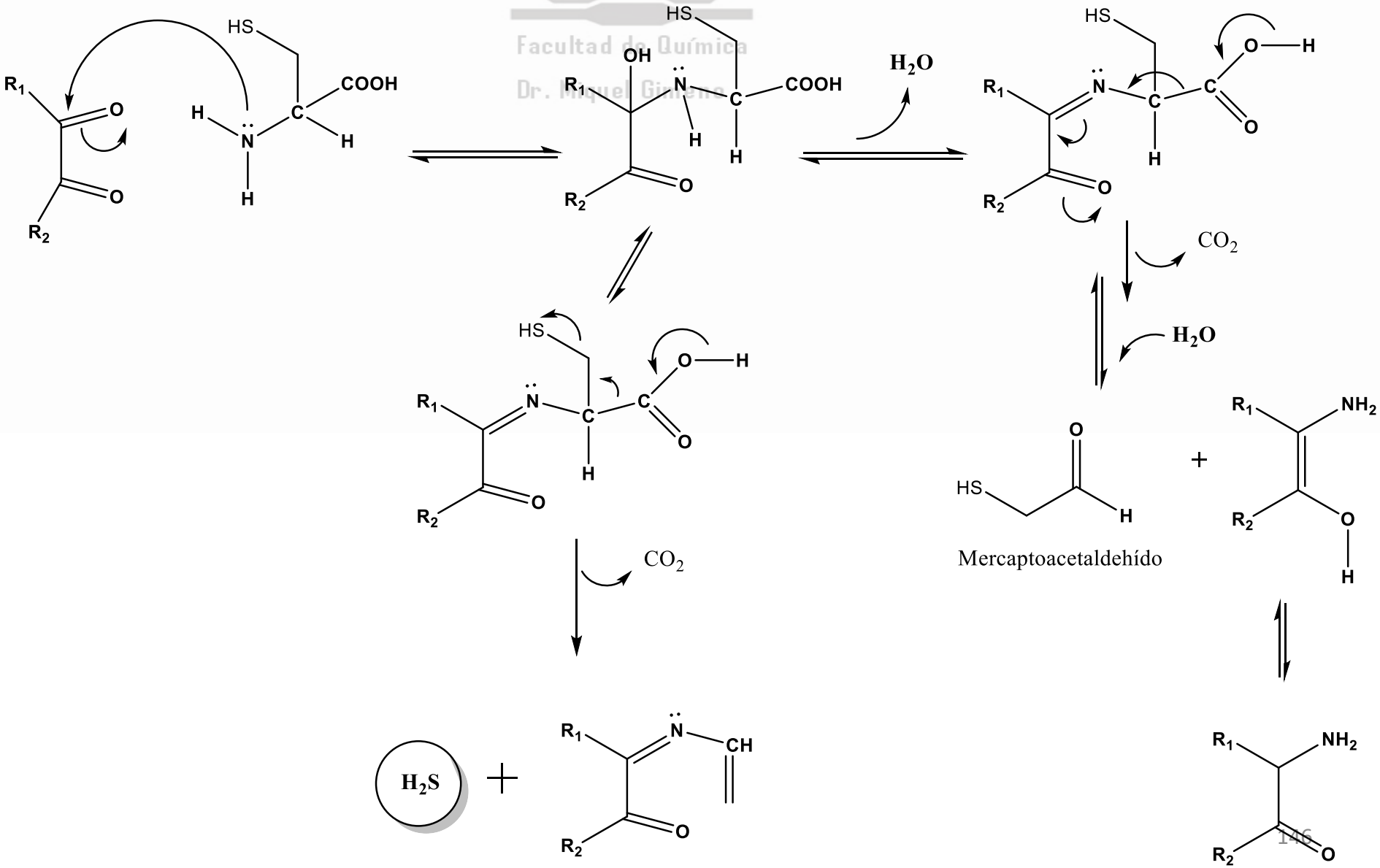
Mecanismo de degradación de Strecker



Facultad de Química
Dr. Miguel Giménez

Existen muchas otras degradaciones de AAs que dan amoniaco, por ejemplo, la hidrólisis de la glutamina, arginina o asparagina en medio alcalino, o bien por el mismo calentamiento. Es posible también en almacenamiento prolongado a bajo a_w. La reactividad del NH_3 es muy importante en Maillard.

Posible mecanismo de degradación de Strecker de cisteína a través de β-eliminación para producir H_2S

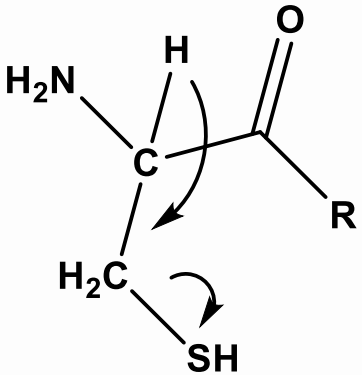


Facultad de Química
Dr. Miquel Gimbernat

Formación de H_2S y mercaptanos por termodegradación directa de aminoácidos (β-eliminación; T > 200 ºC)

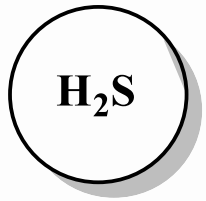
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Cisteína

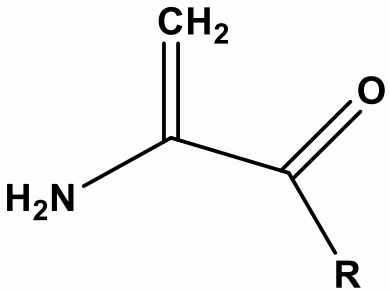


pH bajo

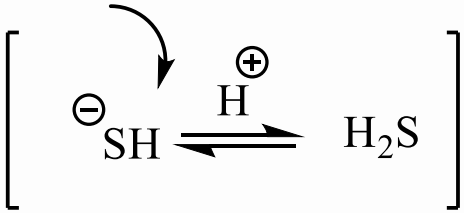
Alta Temperatura
(leche a 120 °C)



+

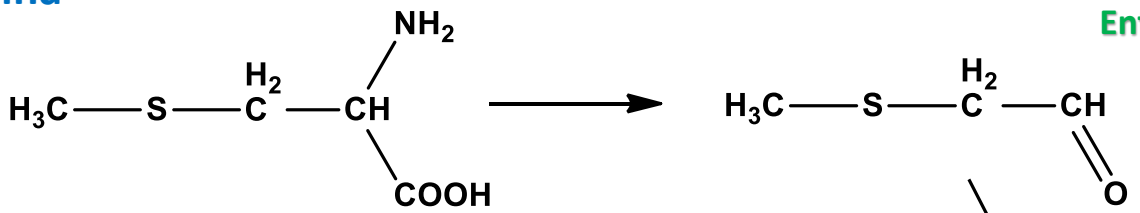


Dehidroalanina (DHA)

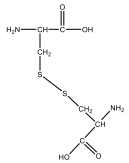


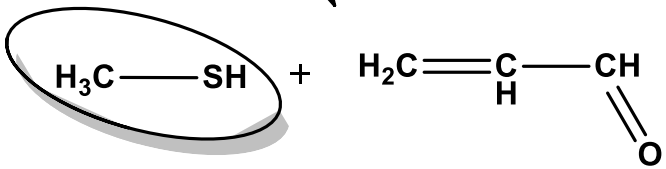
DHA es precursor de otras sustancias vía adiciones conjugadas 1,4 con nucleófilos laterales de aminoácidos (Ej. Lisinoalanina). Entrecruzamiento proteico.

Metionina



Desde cistina también se pueden producir S_2^{2-}; S_o; S_2^-

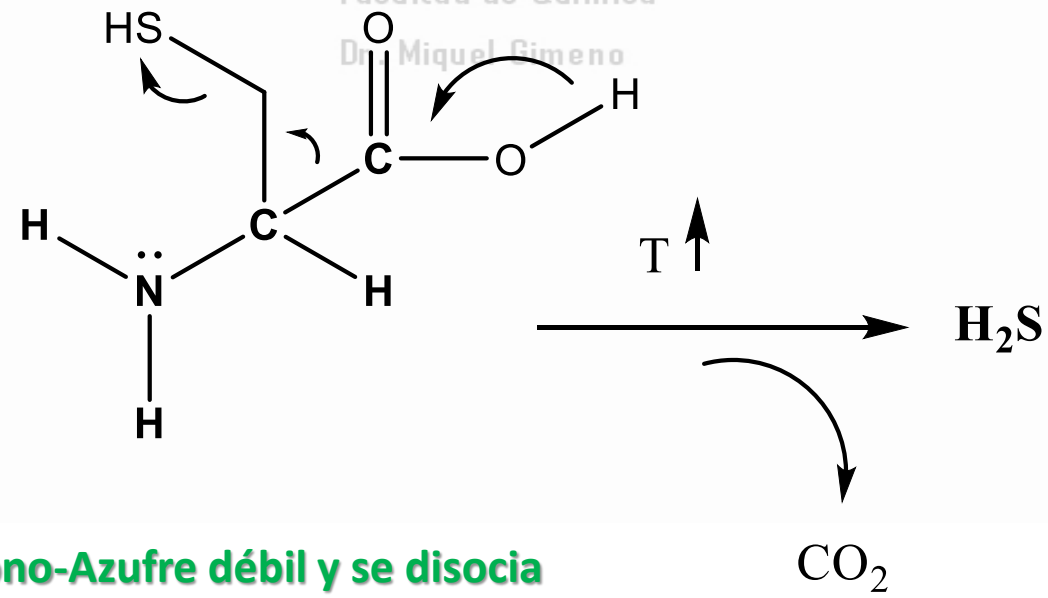




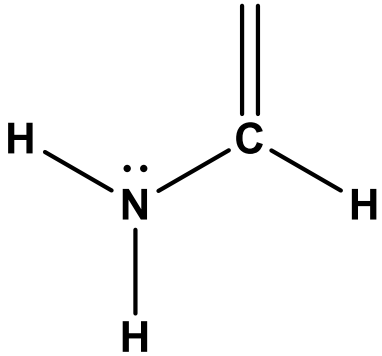
metilmercaptano

Descarboxilación directa de cisteína a H_2S

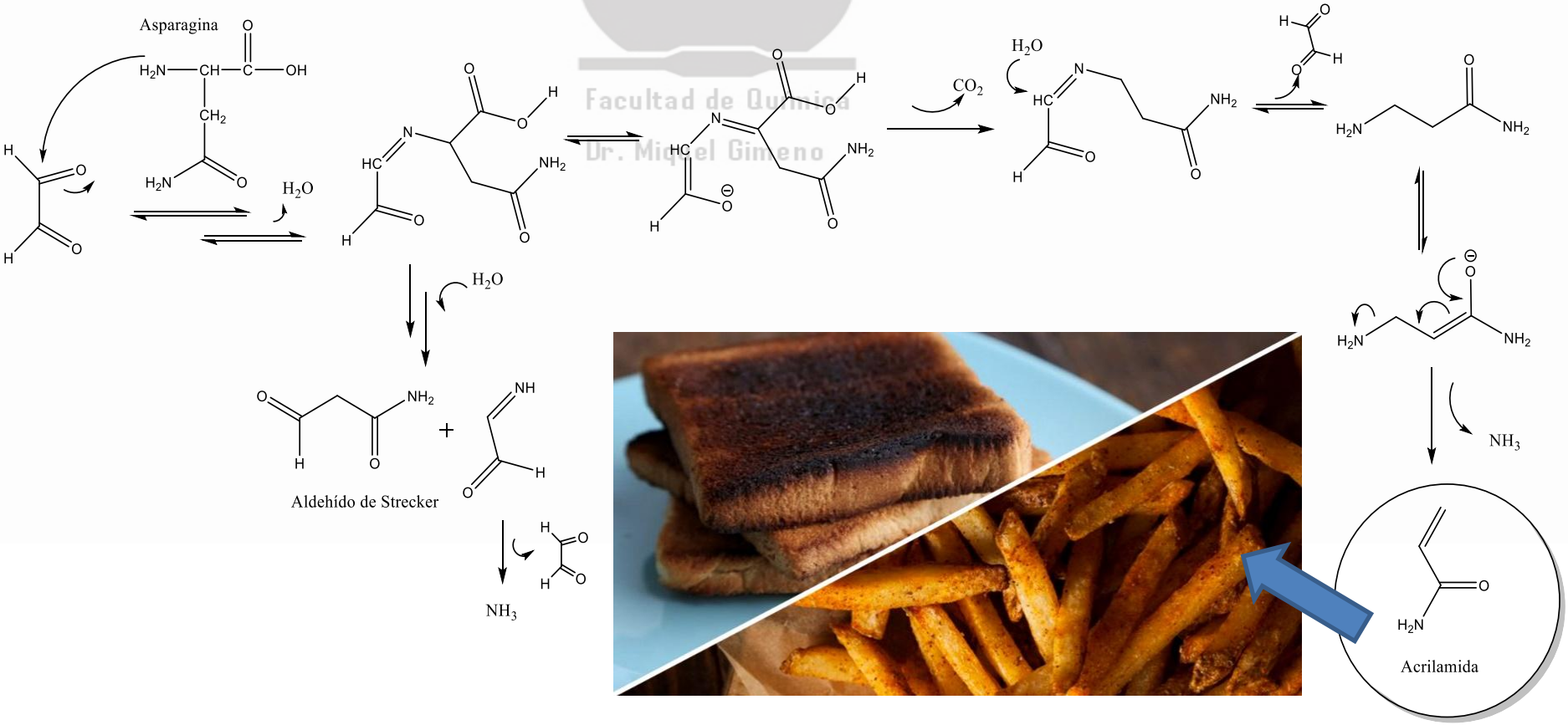
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Enlace Carbono-Azufre débil y se disocia



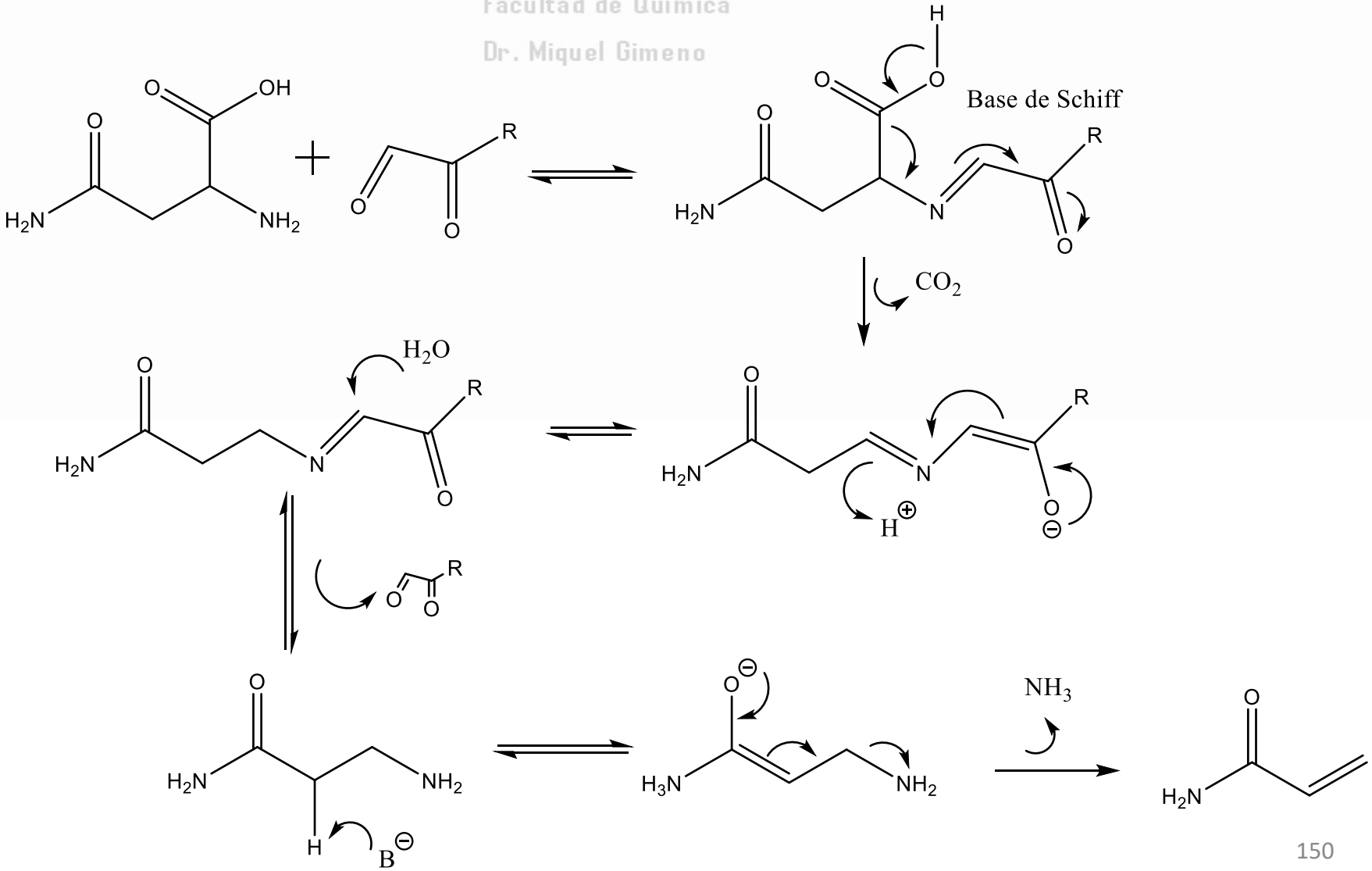
Formación de acrilamida desde asparagina (toxicidad en alimentos)



La acrilamida se produce en el tostado excesivo en alimentos que contienen almidón. Toxicidad asociada a cáncer

Formación de acrilamida desde asparagina mecanismo más simple

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



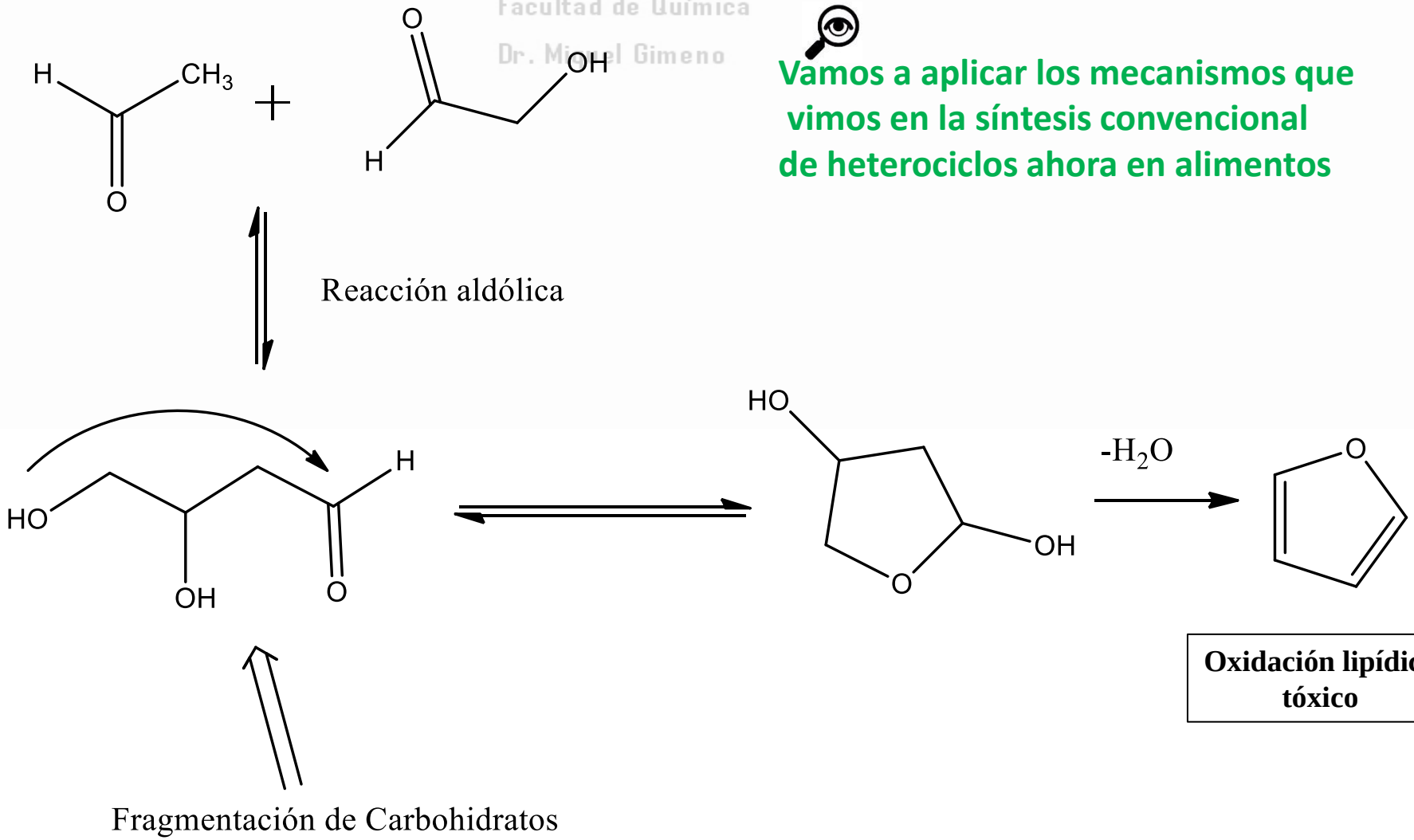
continuación:
Posibles rutas a pirroles, furanos y tiofenos EN ALIMENTOS

Revisión crítica de reportes científicos

Formación de furano

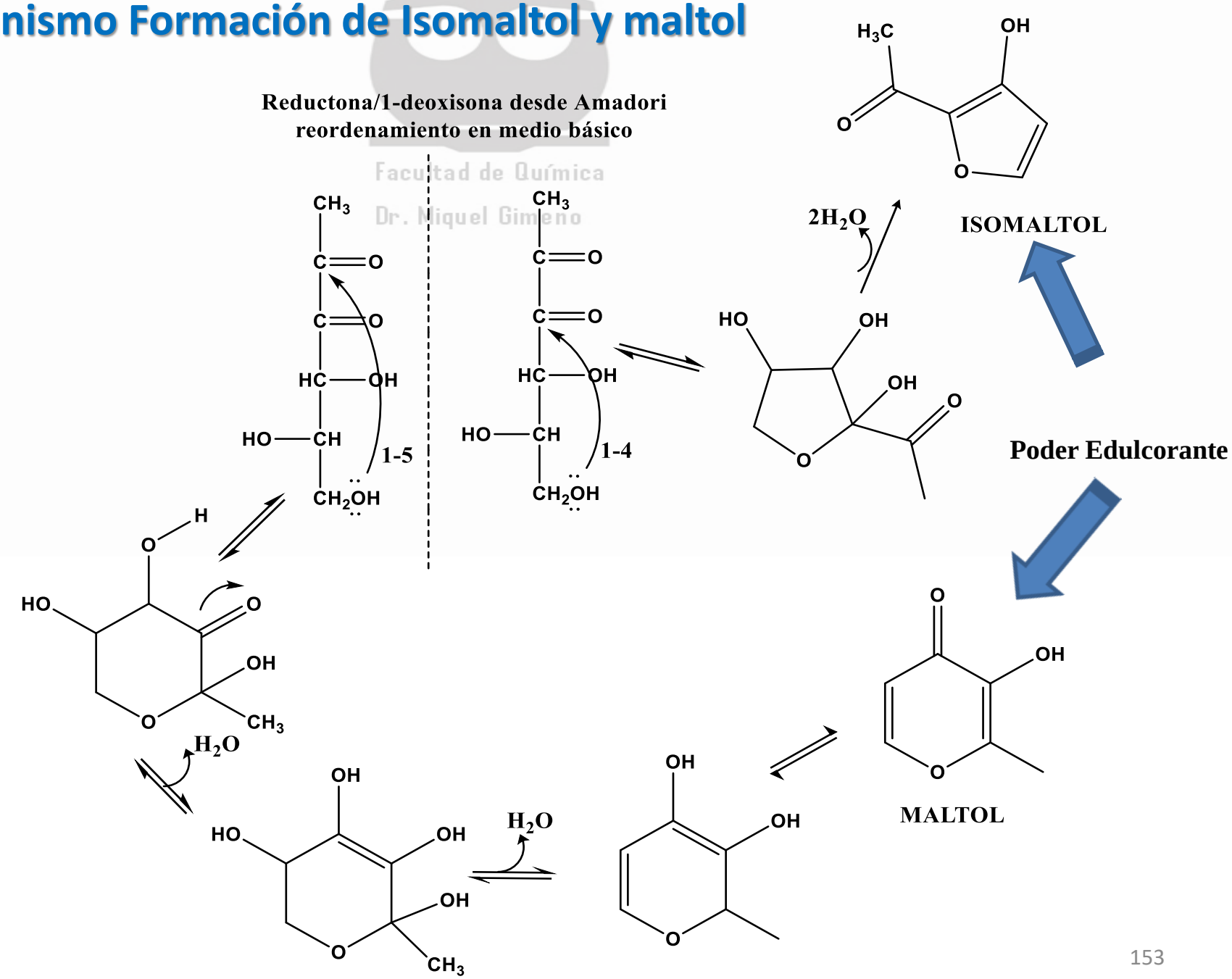
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Vamos a aplicar los mecanismos que vimos en la síntesis convencional de heterociclos ahora en alimentos



Oxidación lipídica tóxico

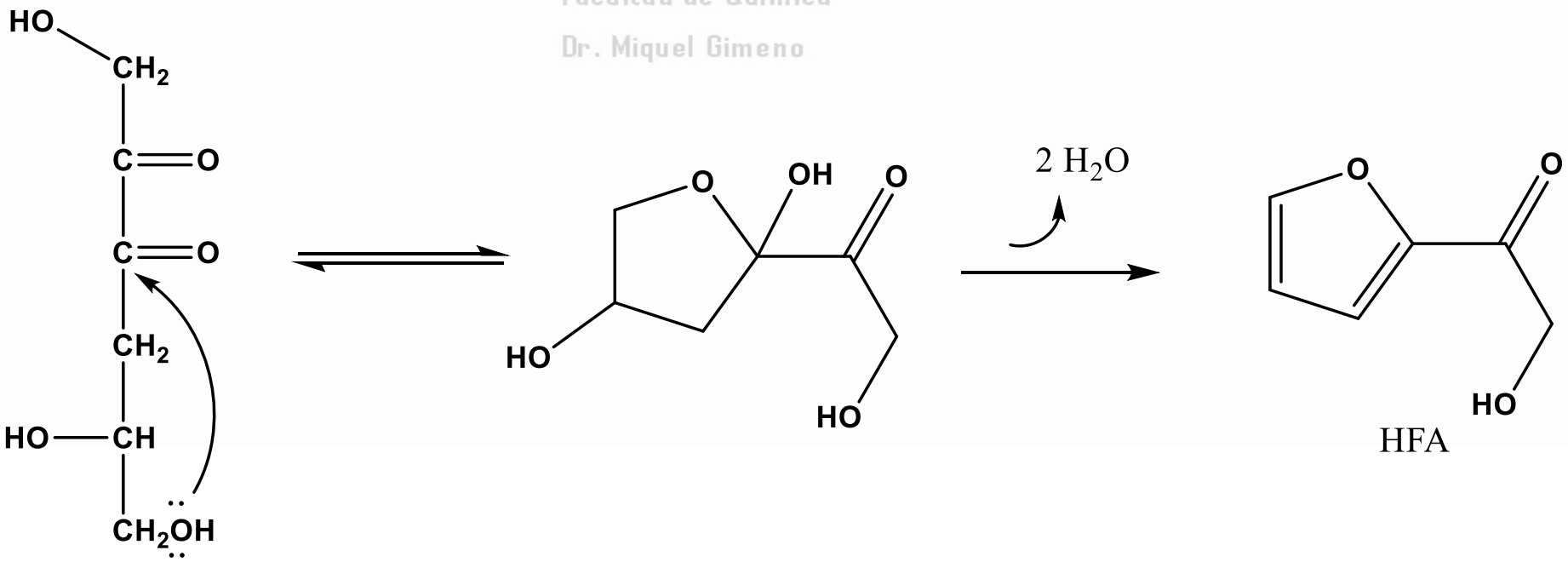
Mecanismo Formación de Isomaltol y maltol



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

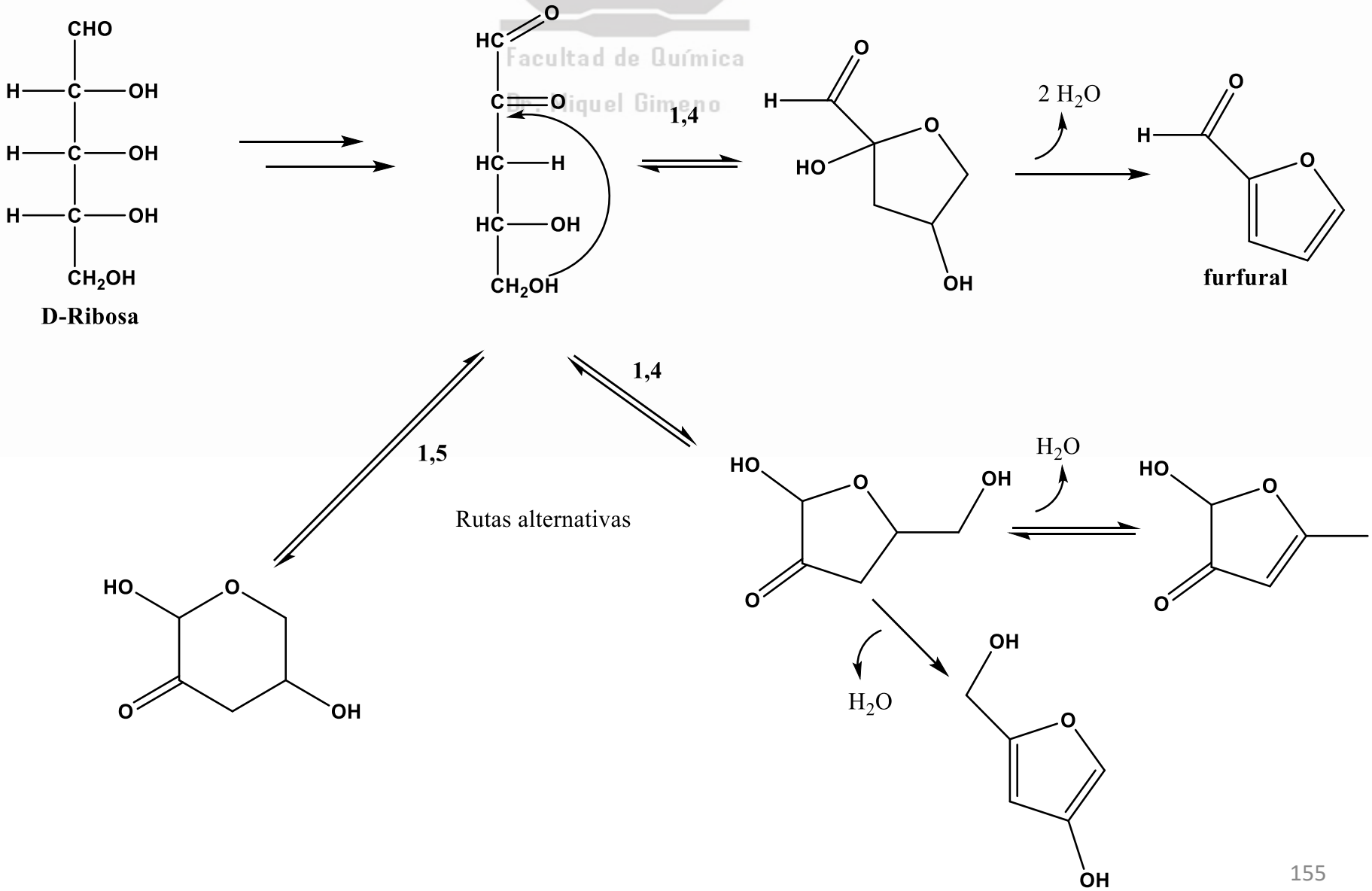
Mecanismo Formación de 2-hidroxiacetilfurano (HAF)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

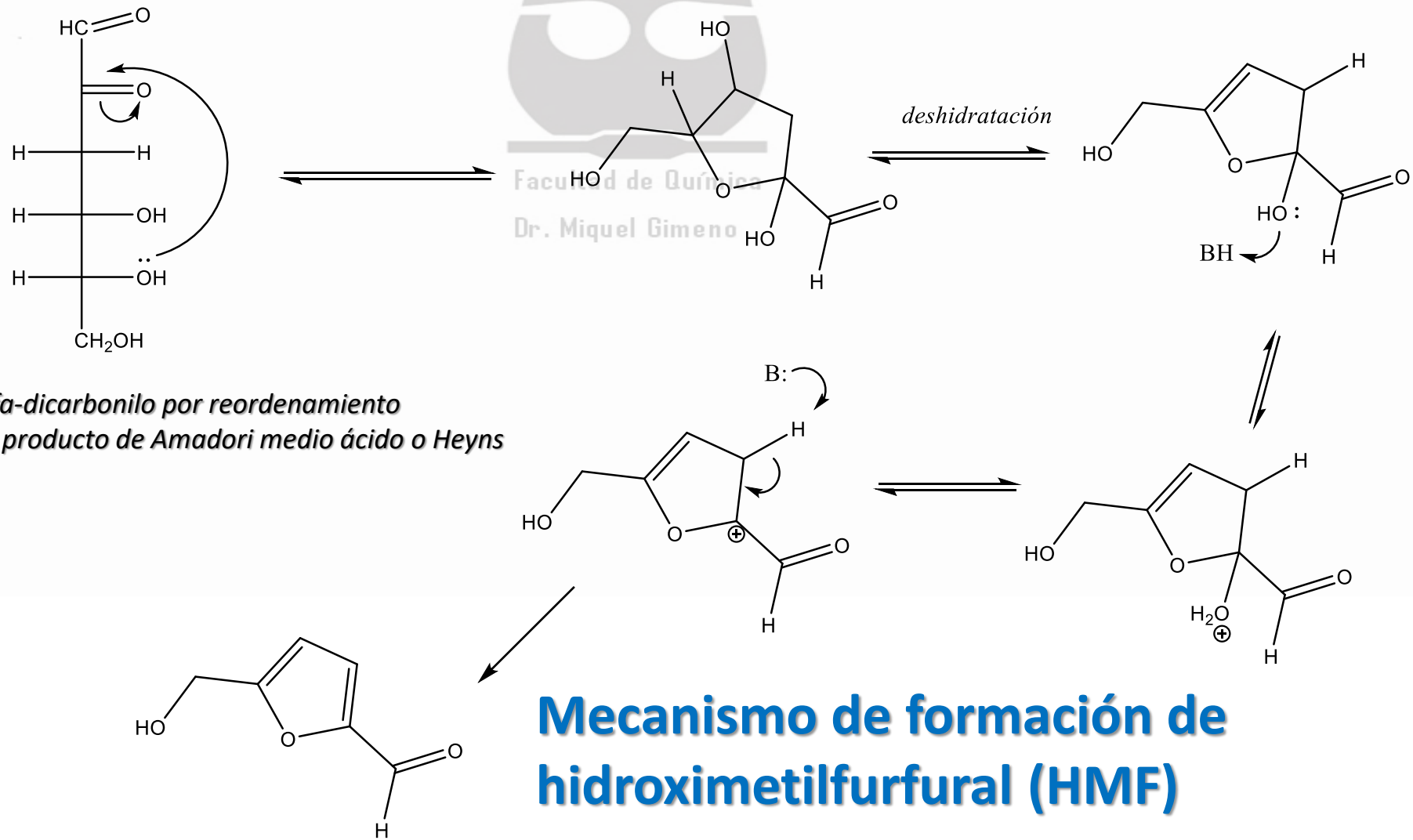


Los diferentes azúcares deshidratados o alfa-dicarbonilos formados al calentar alimentos crean toda una serie de furanos

Obtención de furfural desde pentosas



Facultad de Química
Miquel Gimeno



Alfa-dicarbonilo por reordenamiento de producto de Amadori medio ácido o Heyns

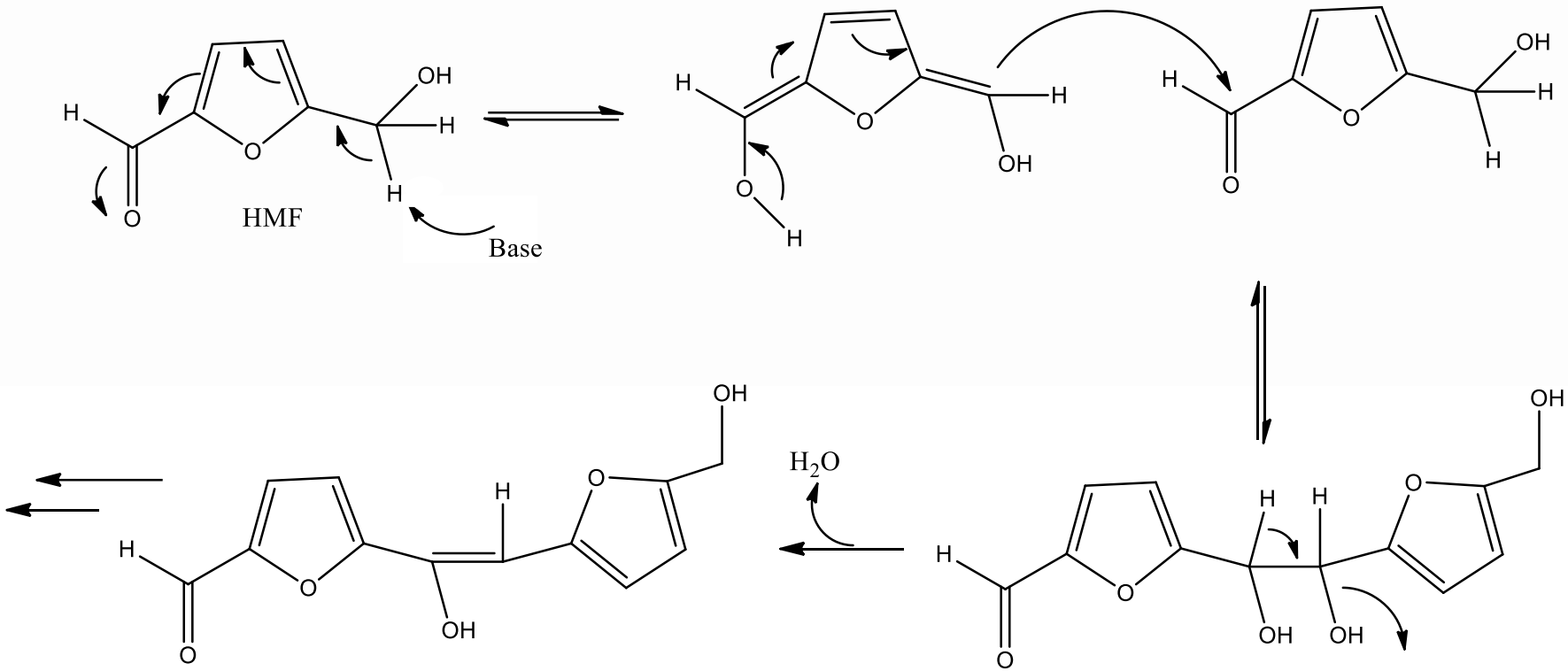
Mecanismo de formación de hidroximetilfurfural (HMF)

Compuesto tóxico (carcinógeno). Se encuentra en alimentos procesados

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

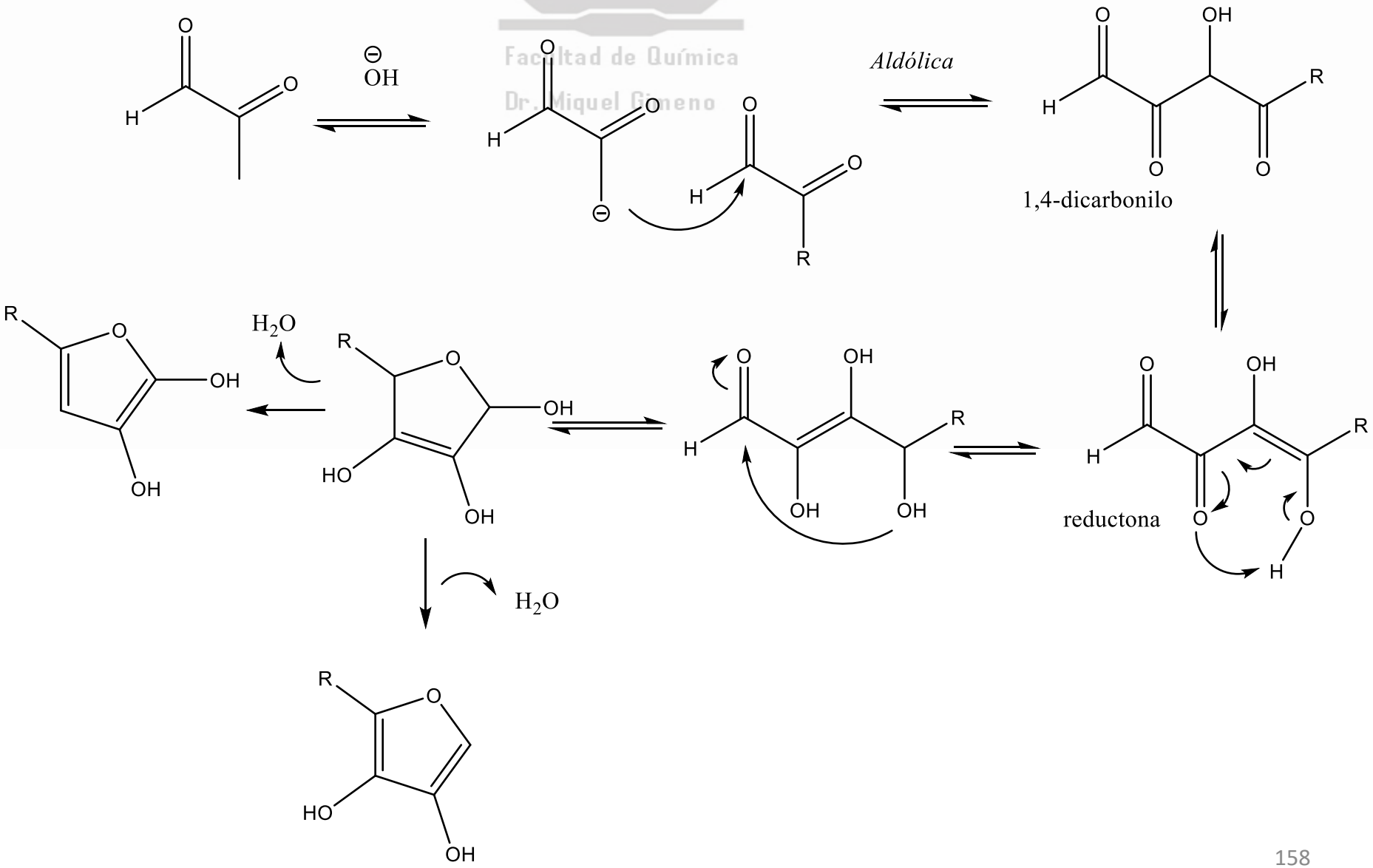
Polimerización de HMF (posible ruta a melanoidinas)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Color dorado, da color tostado a pan

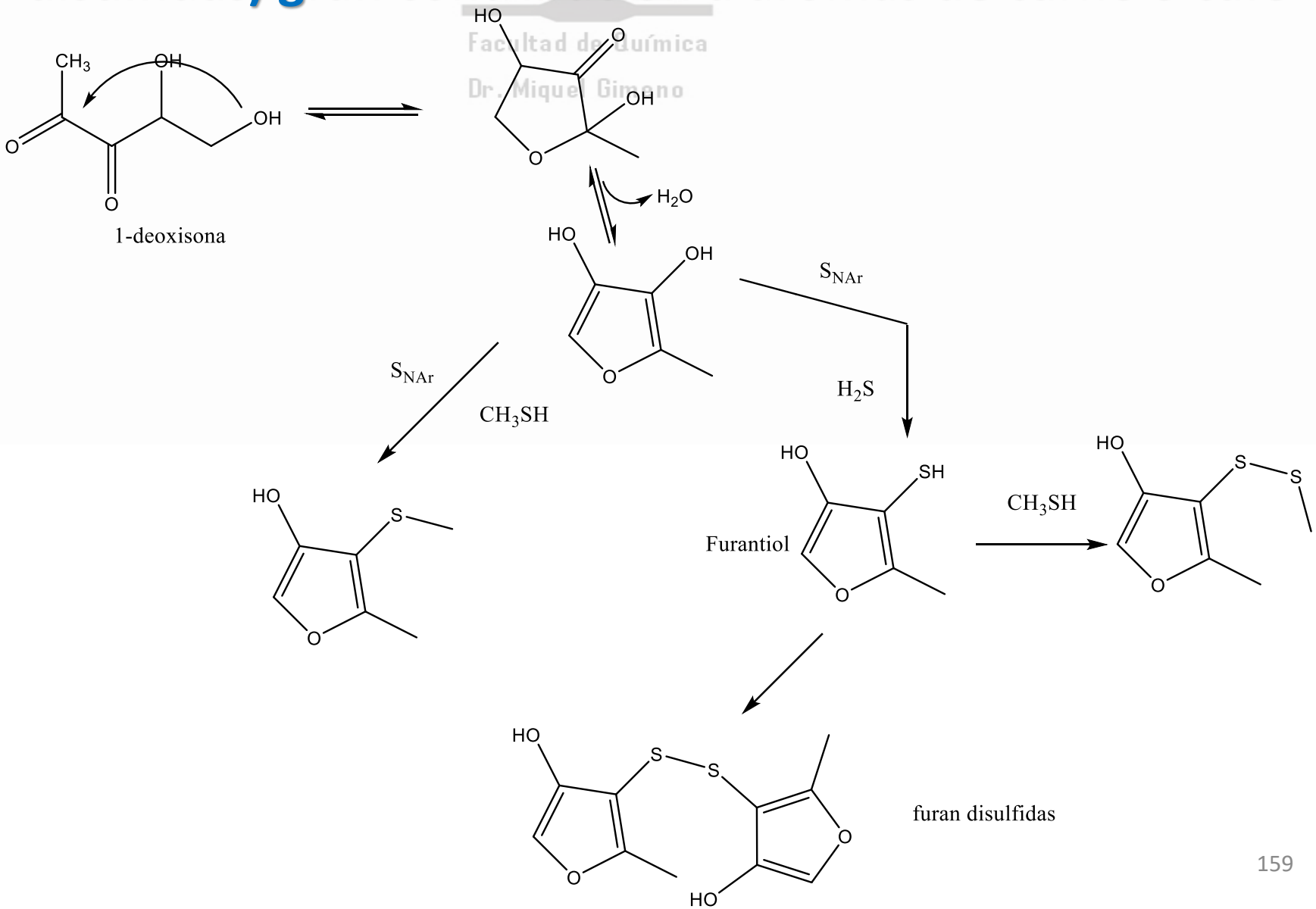
Los glioxales son más reactivos



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

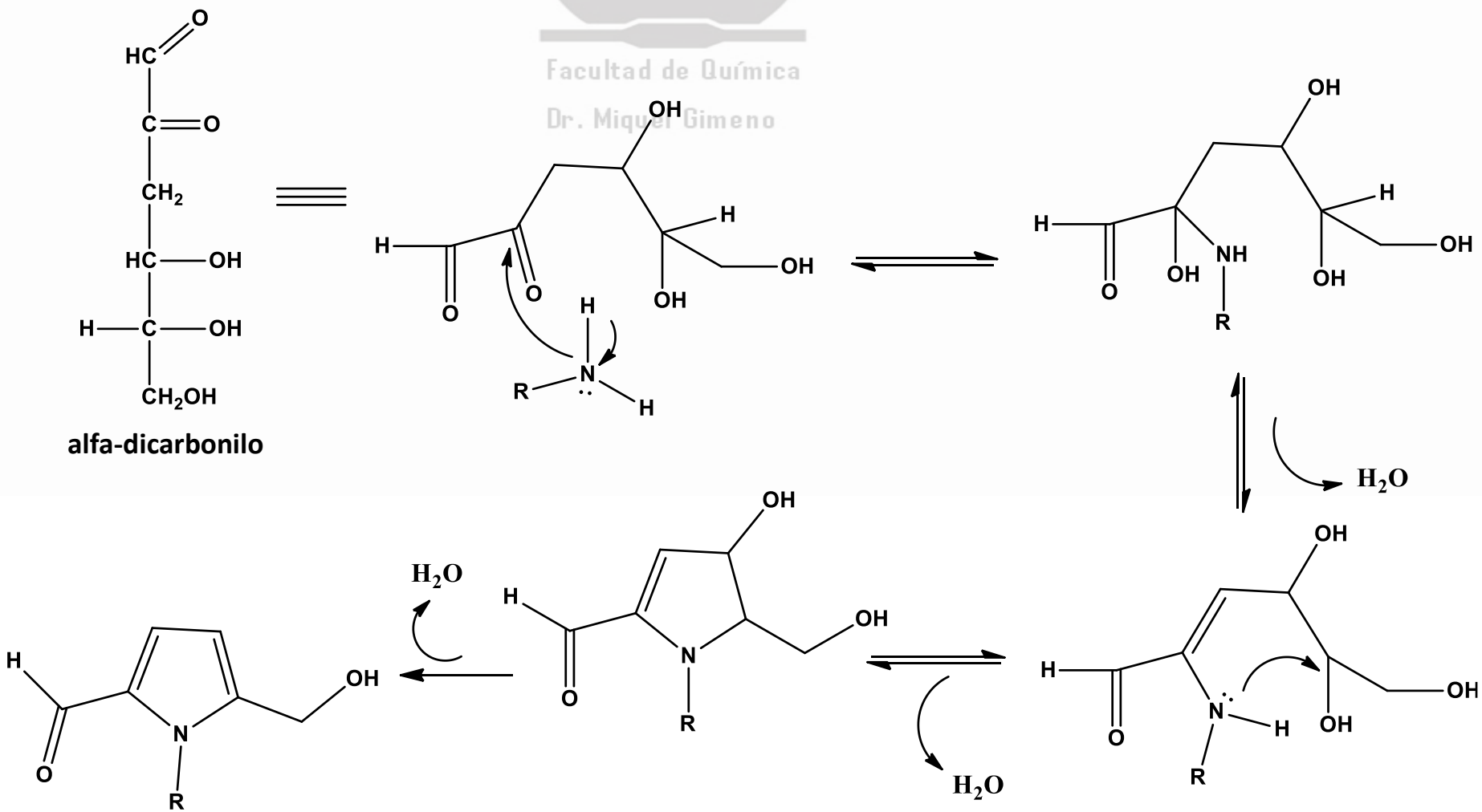
Rutas a furanos sulfurados (furantioles, sulfidas y disulfidas) gran contribución a aromas de carne o café

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Formación de pirroles

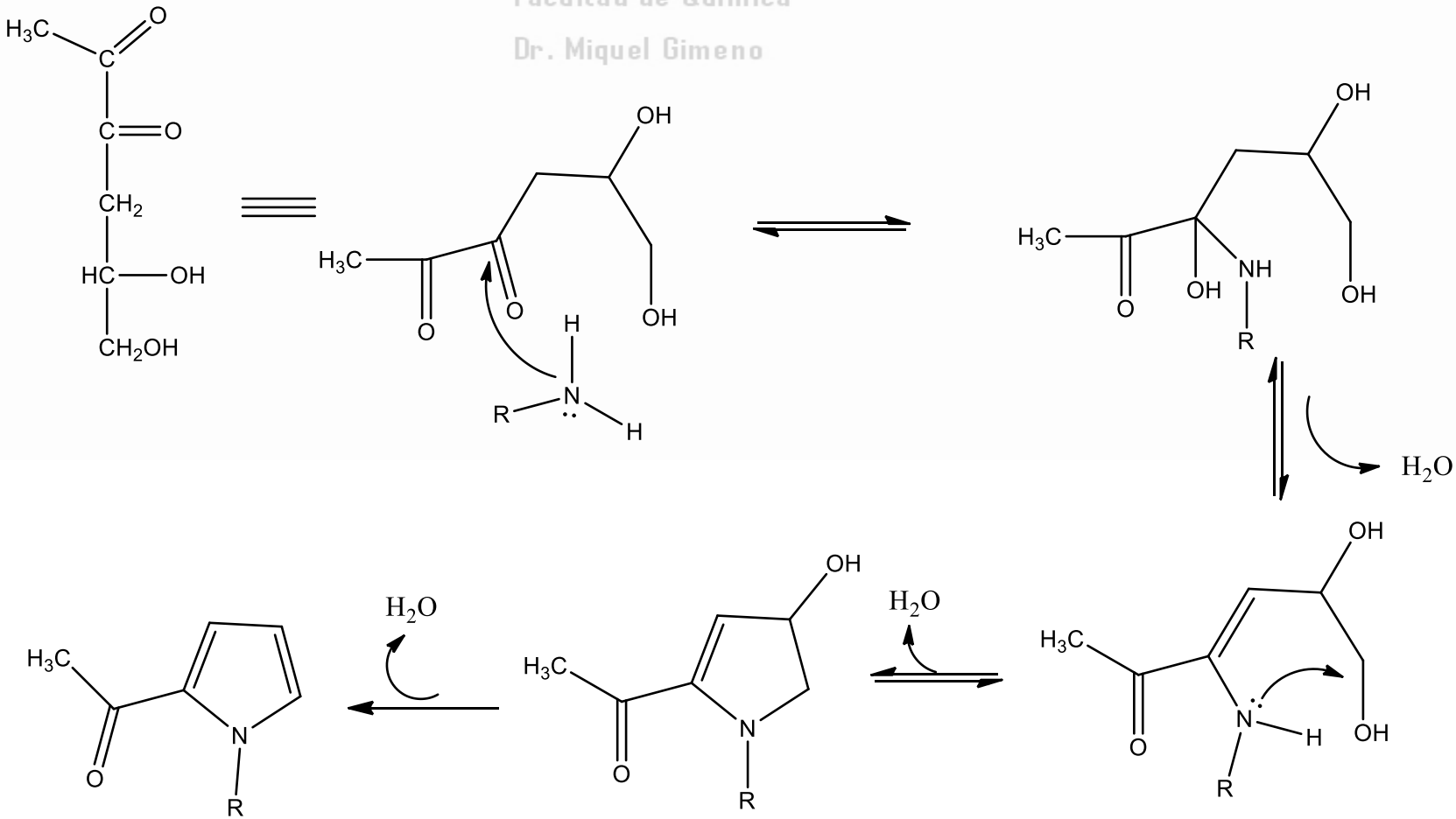
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



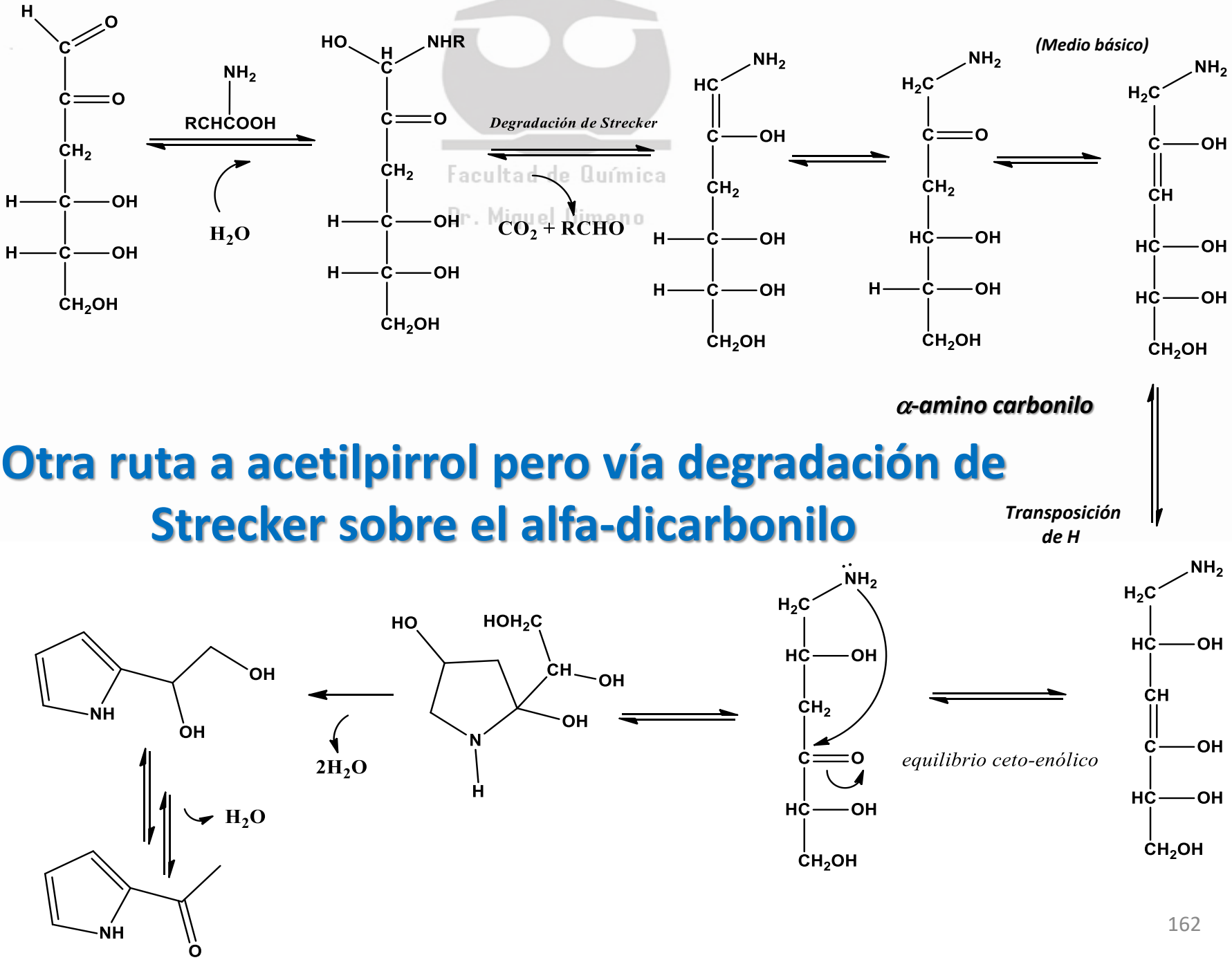
Contribución al color (amarillo)
Olores y sabores dulces, similares al HMF

Formación de pirroles

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Otra ruta a acetilpirrol pero vía degradación de Strecker sobre el alfa-dicarbonilo



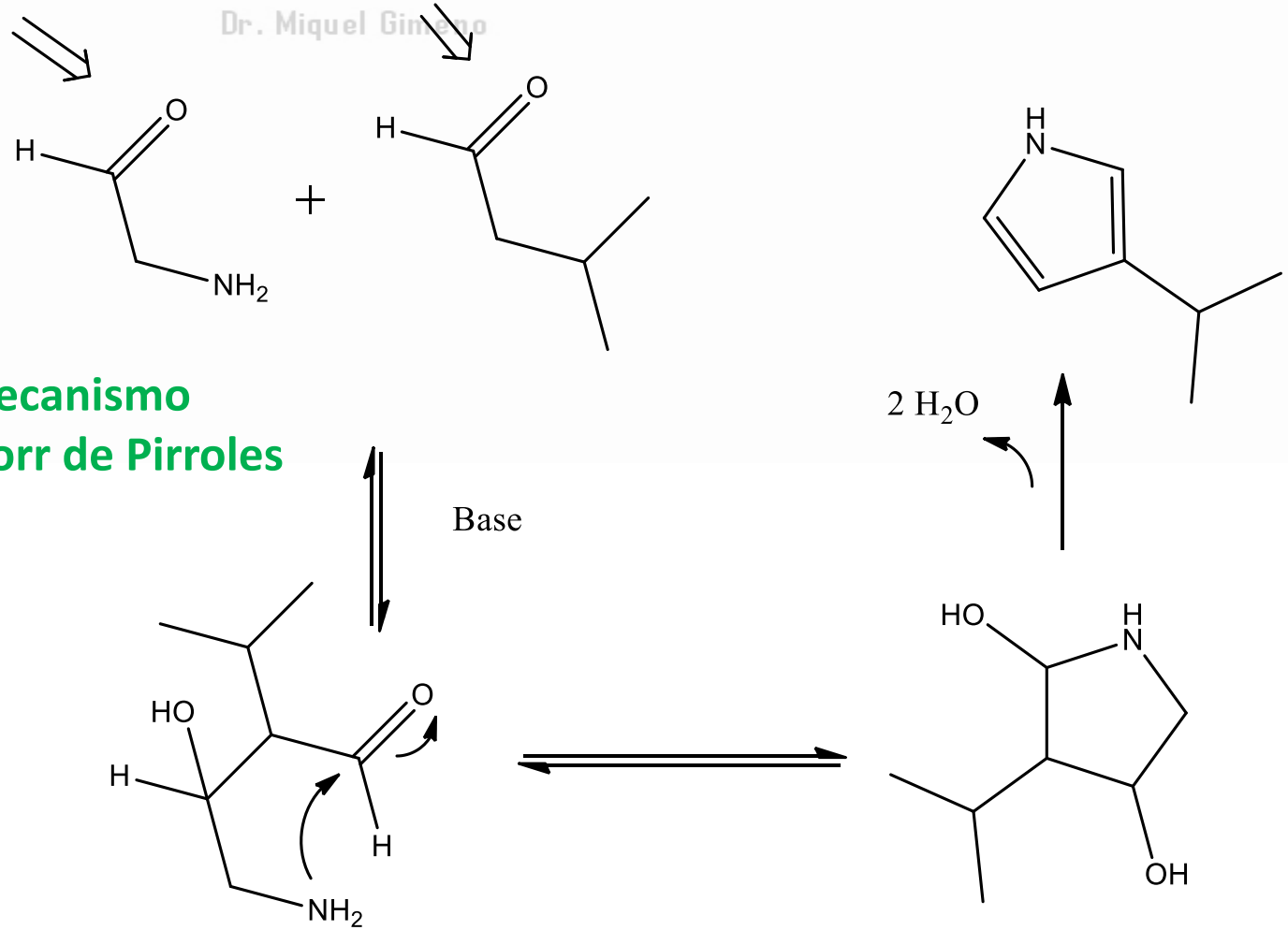
Facultad de Química
Dr. Miguel Vimono

Formación de pirroles

Facultad de Química
Dr. Miquel Ginesta

α-aminoacido de Strecker desde glioxal

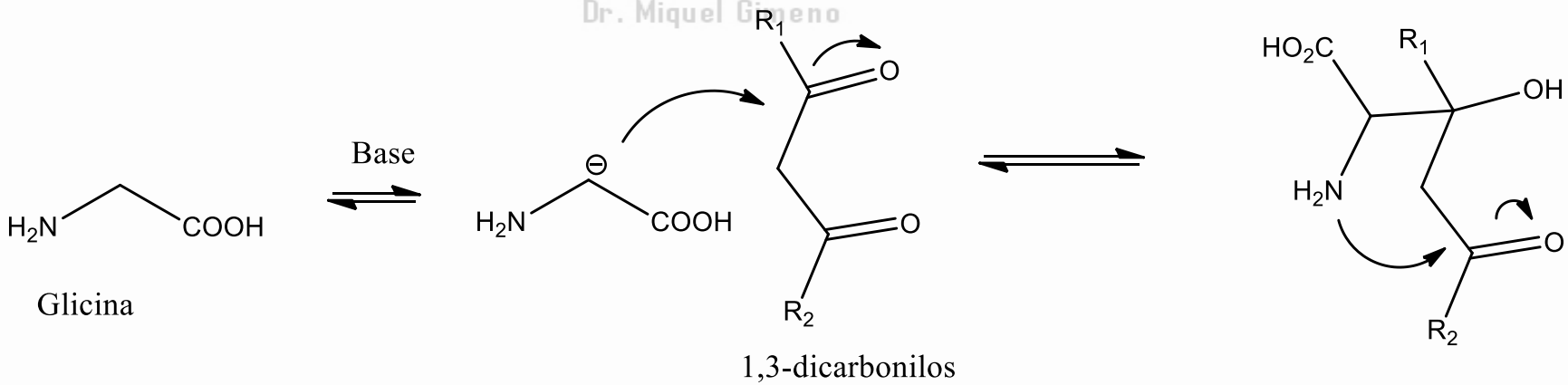
Aldehído de Strecker desde Leucina



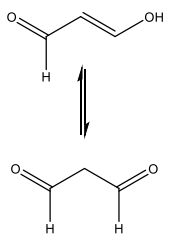
Siguiendo el mecanismo de la síntesis de Knorr de Pirroles

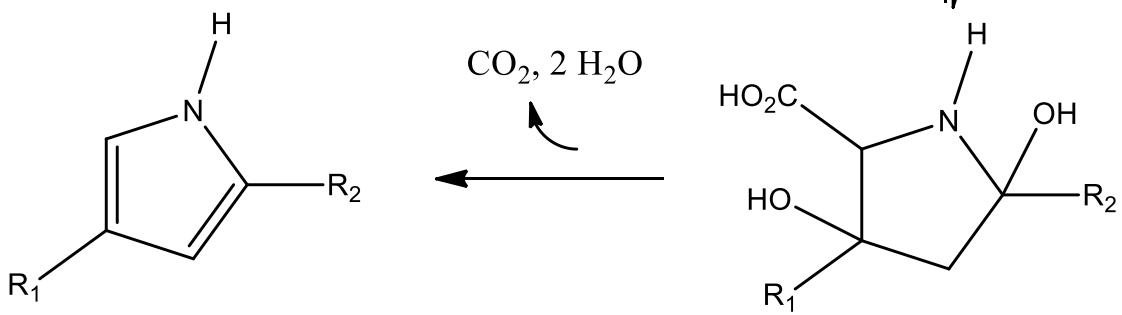
Síntesis de pirroles desde 1,3-dicarbonilos y aminoácidos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

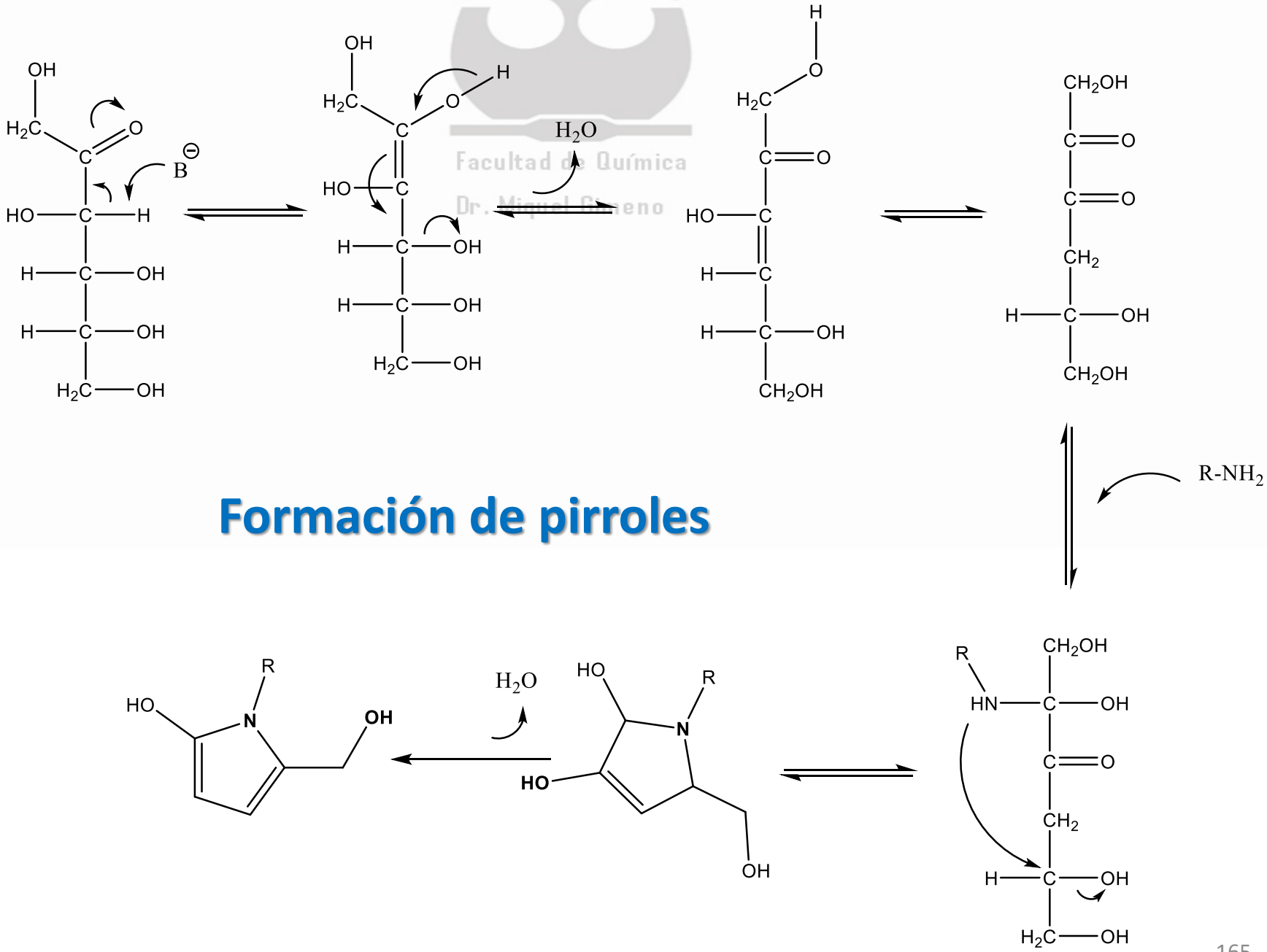


La oxidación lipídica en alimentos forma 1,3-dicarbonilos Ej: malondialdehído.





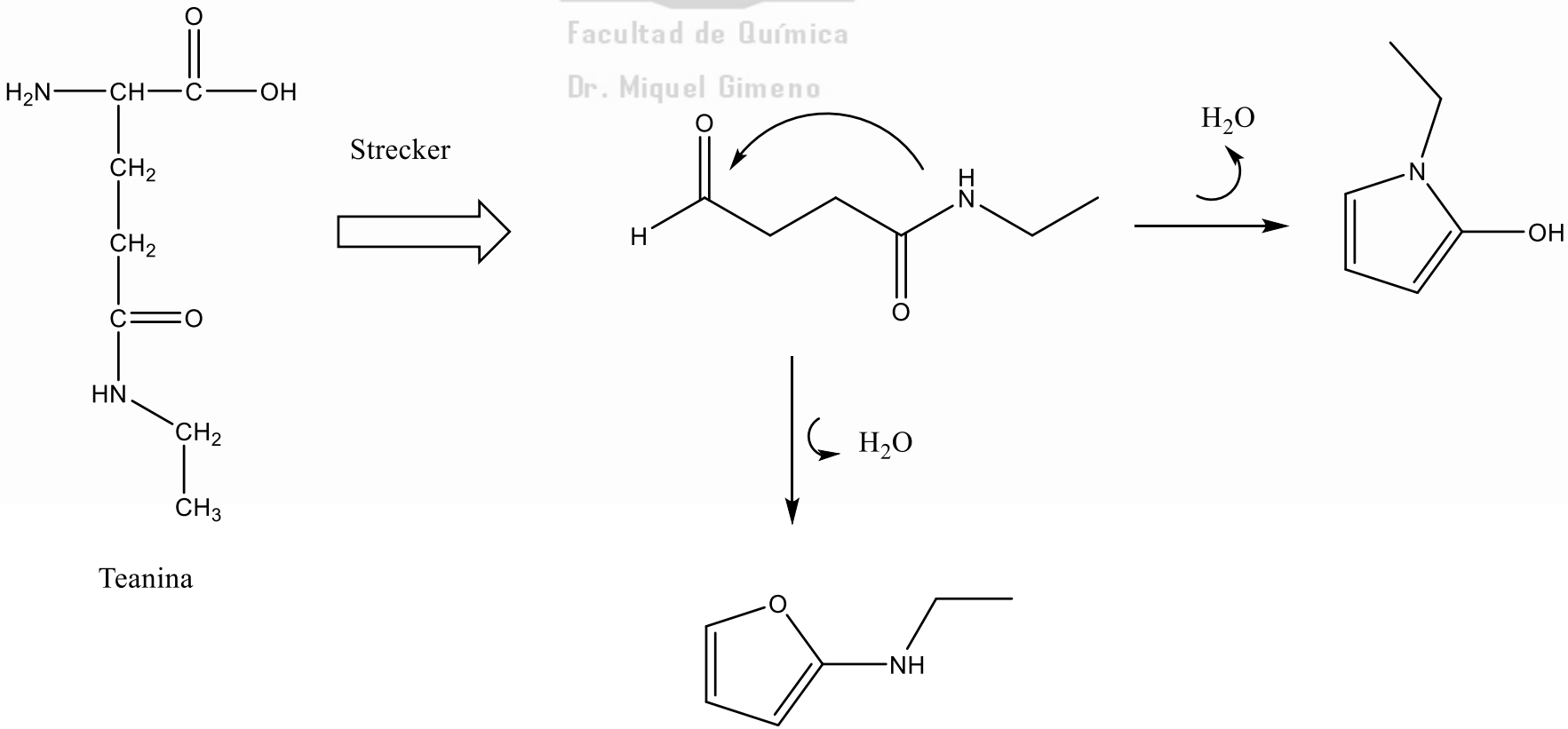
Formación de pirroles



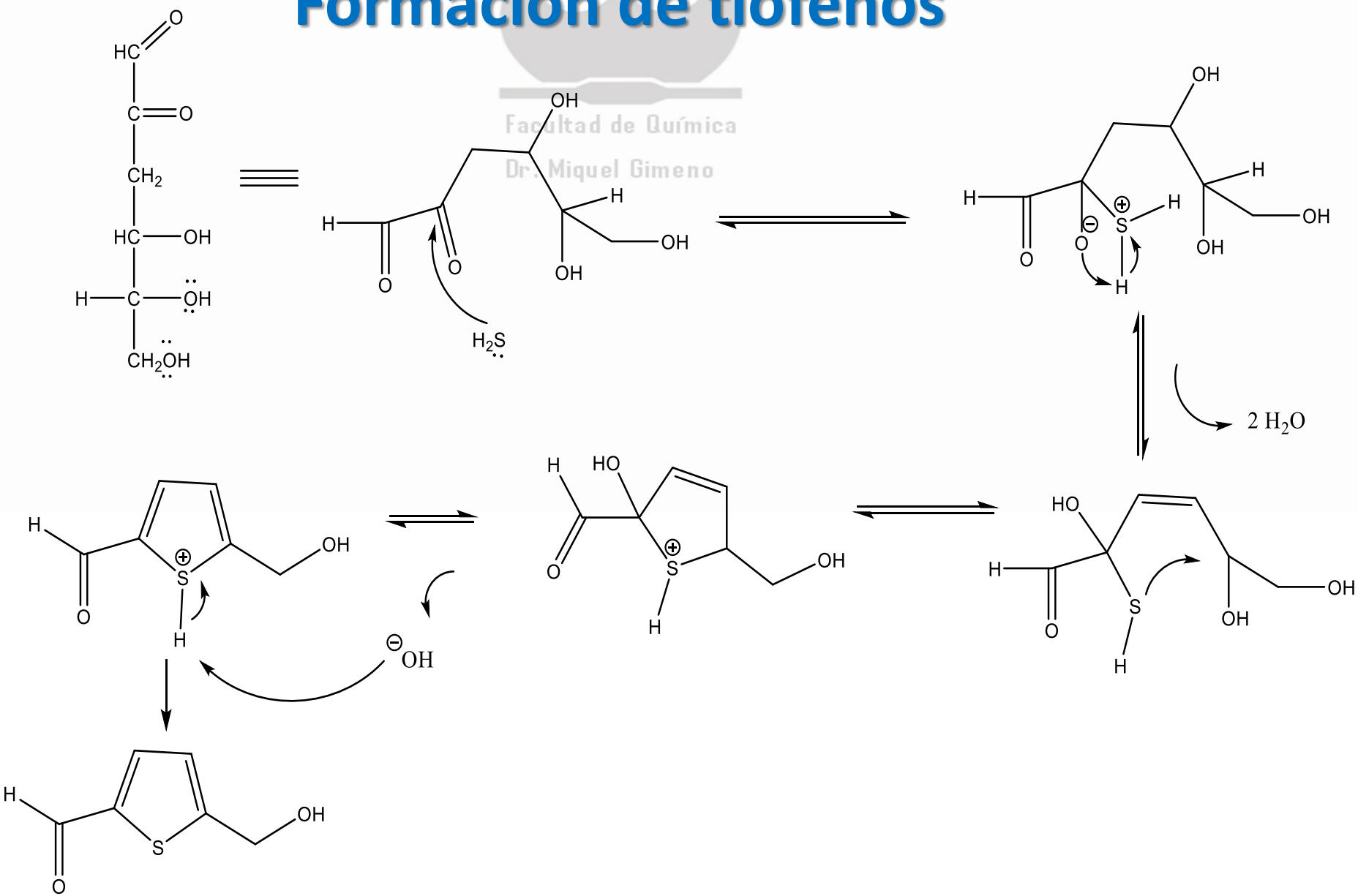
Facultad de Química
Dr. Miguel Cisneros

Formación de pirroles y furanos desde teanina

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



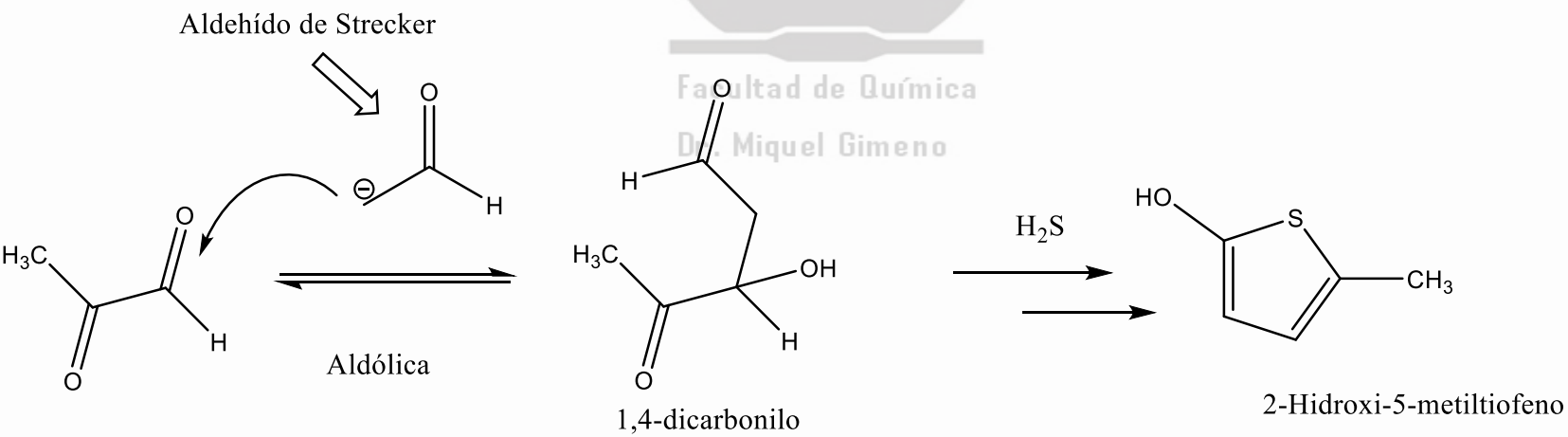
Formación de tiofenos

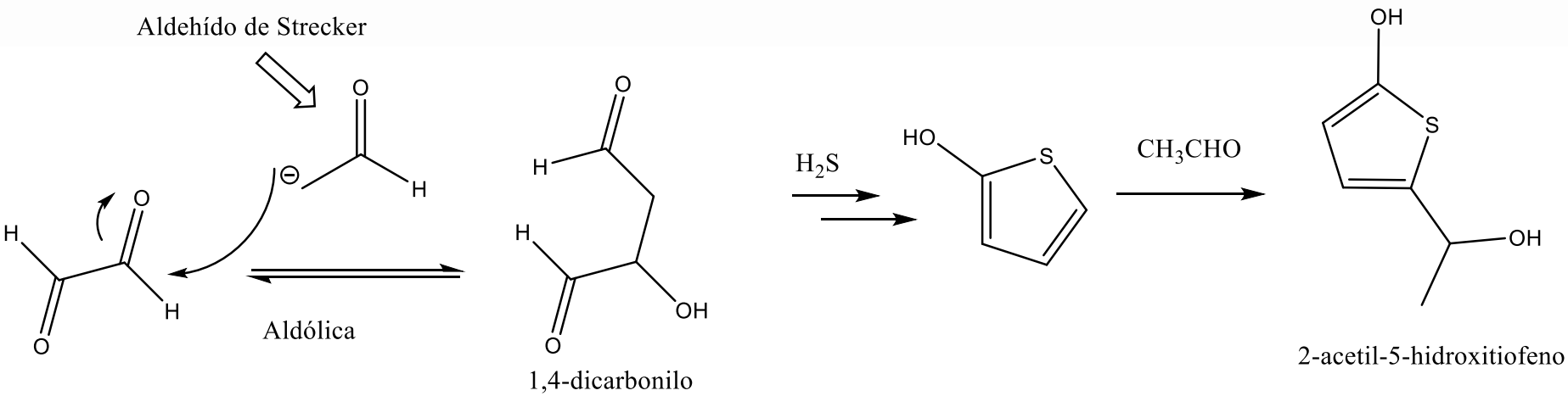


Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Formación de tiofenos desde glioxales

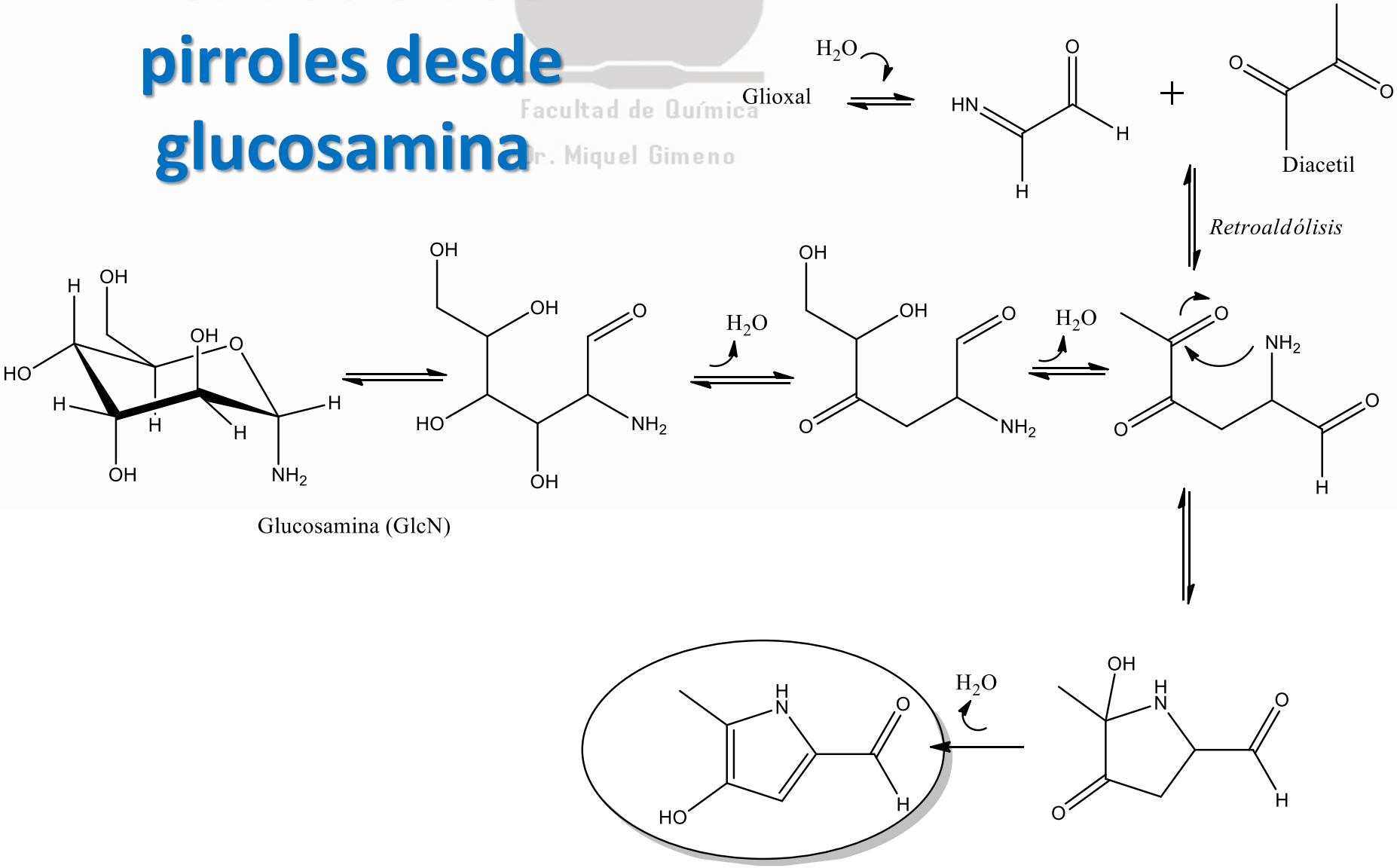
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno





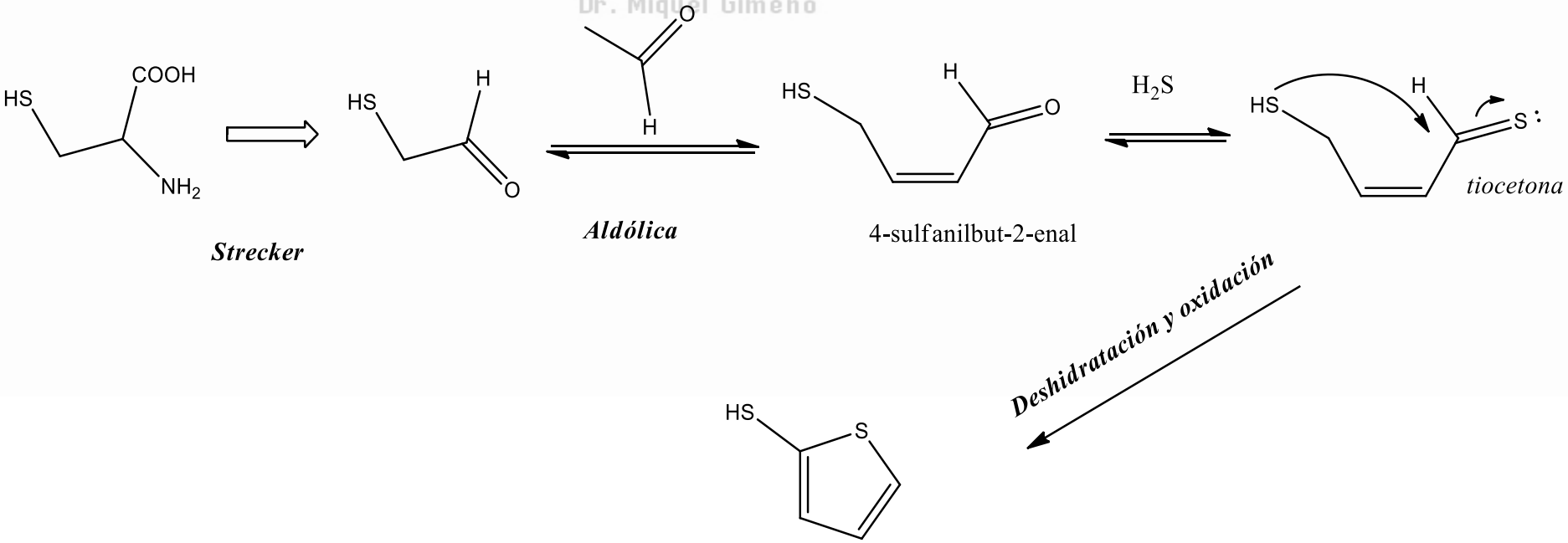
Formación de pirroles desde glucosamina

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



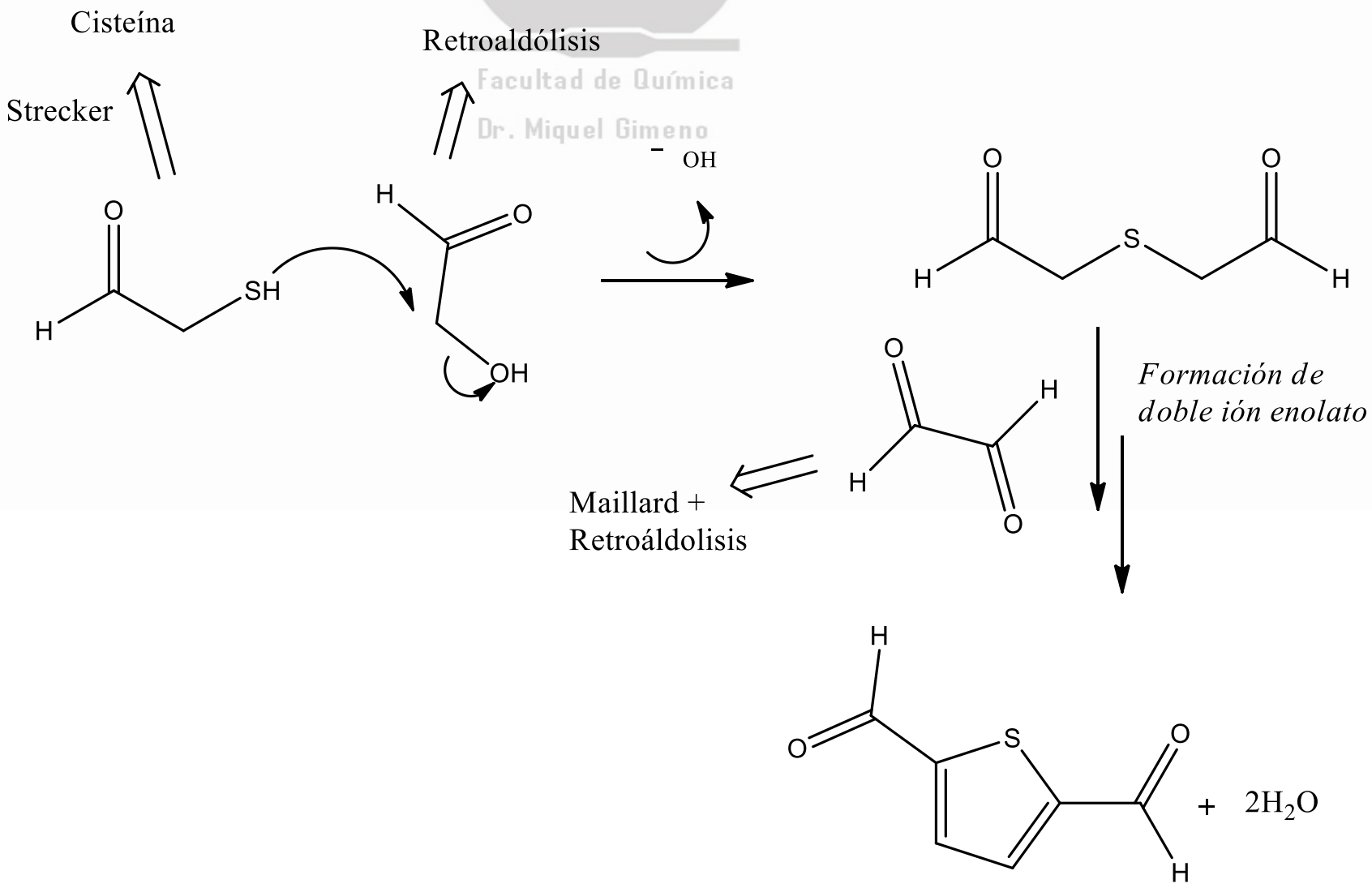
Ruta propuesta a 2-tioltiofeno desde cisteína vía Strecker

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

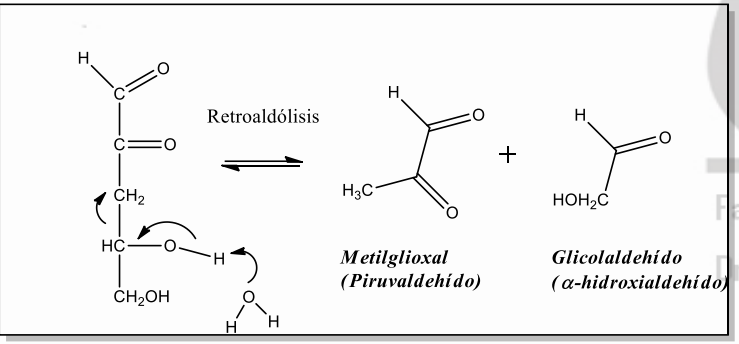


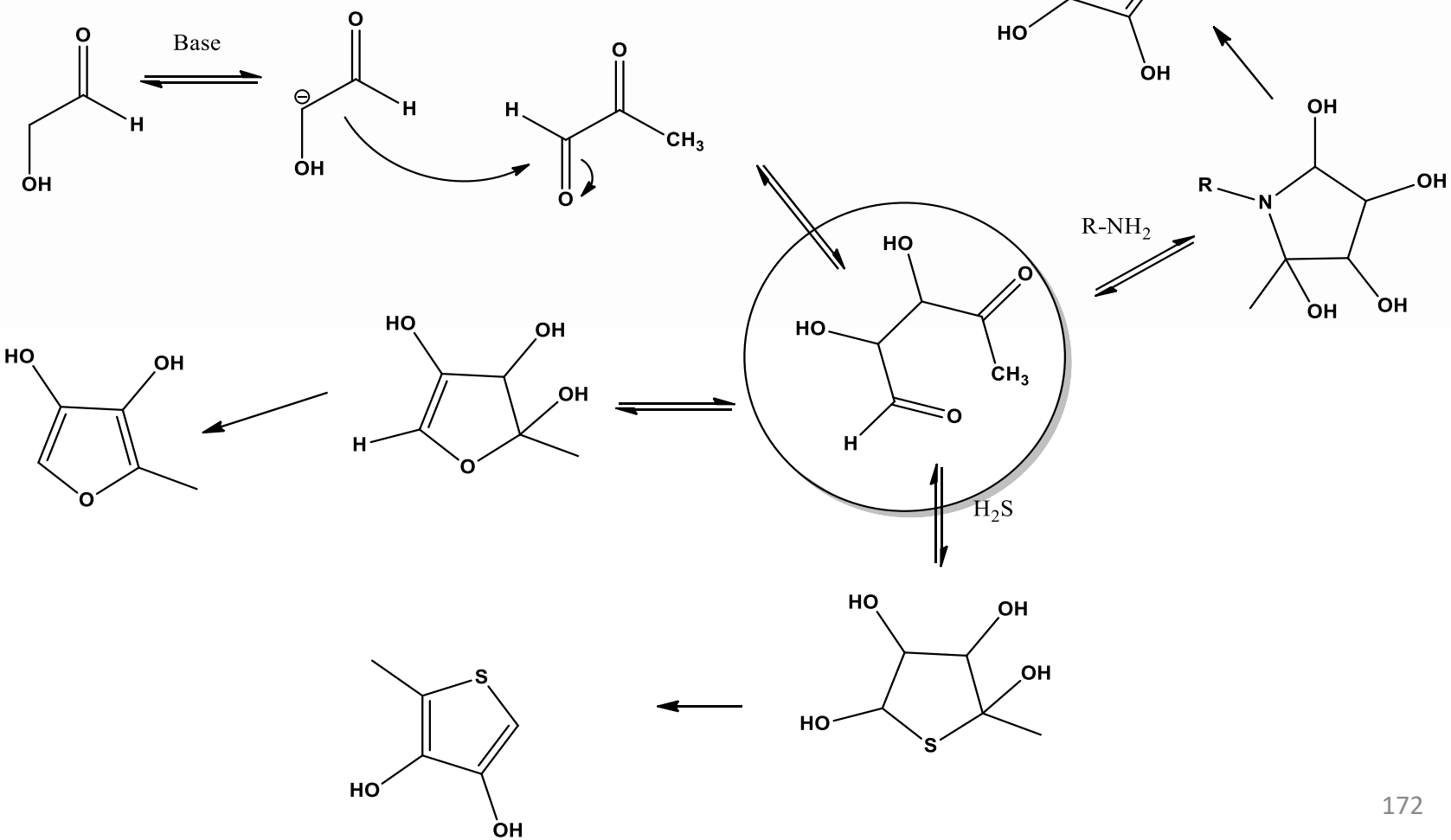
2-Tioltiofeno
(responsable de aromas en el cocido de la carne, entre otros)

Posible ruta vía reacción de tipo Hinsberg



Formación de heterociclos desde glioxales vía intermedio 1,4-dicarbonilo (reacción tipo Paal-Knorr)

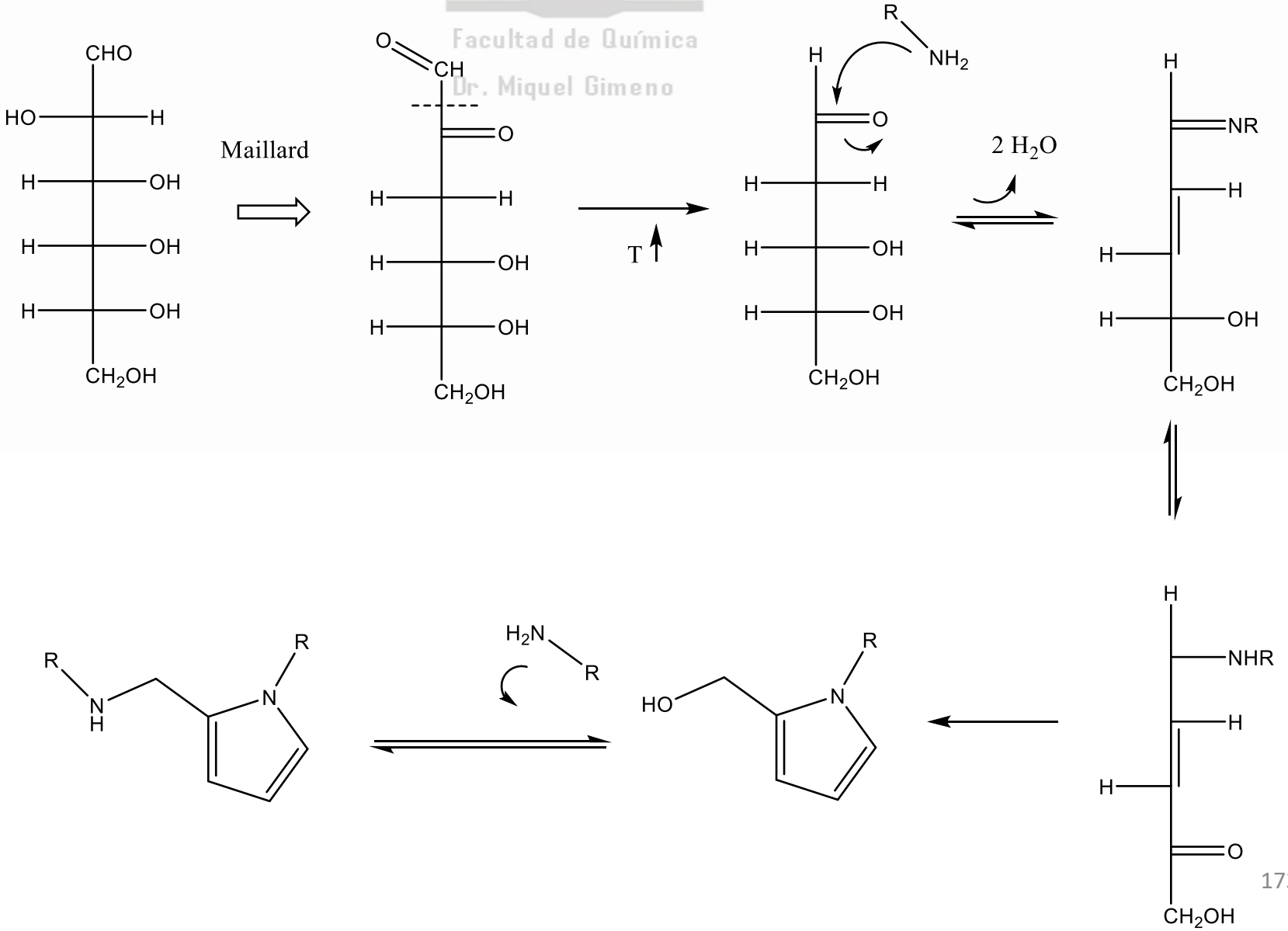




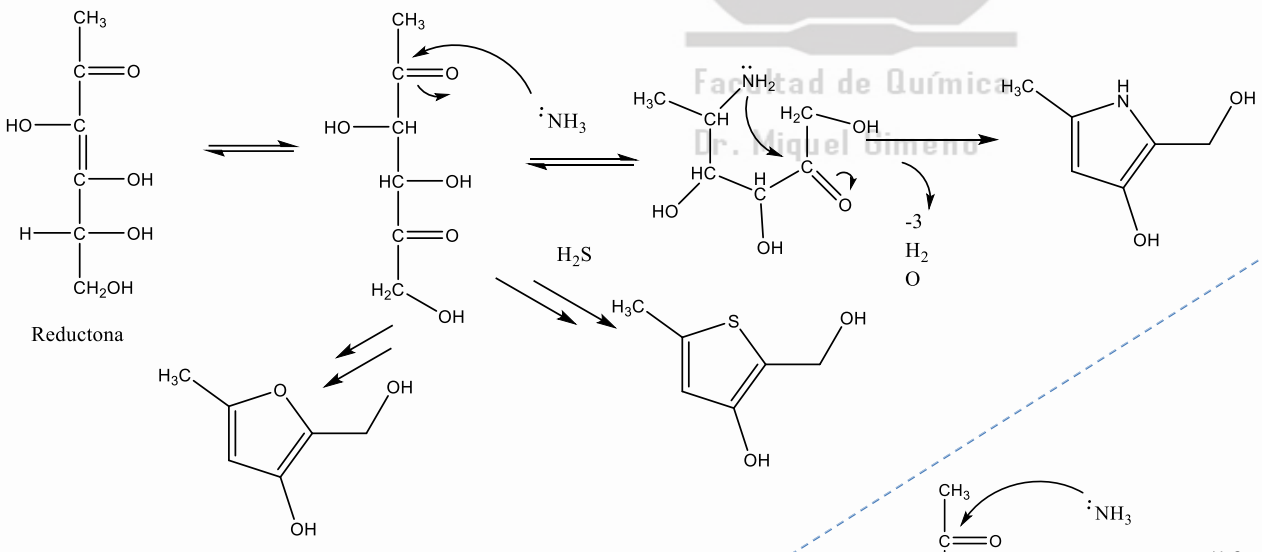
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

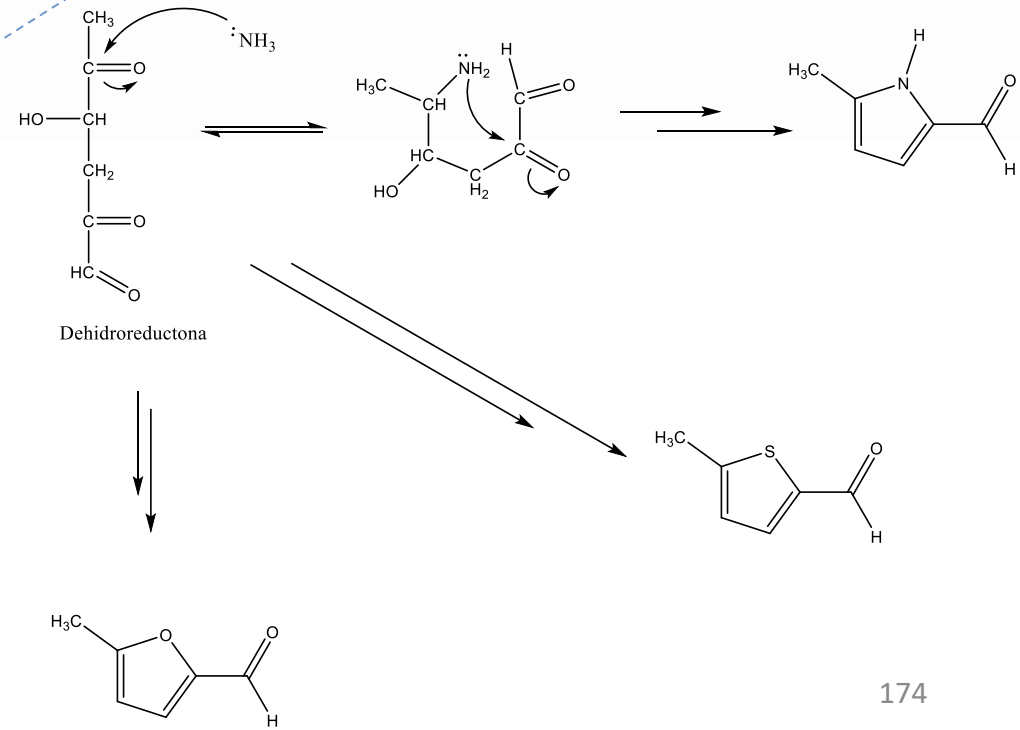
Fragmentación de alfa-dicarbonilos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



A partir de reductonas o dehidroreductonas

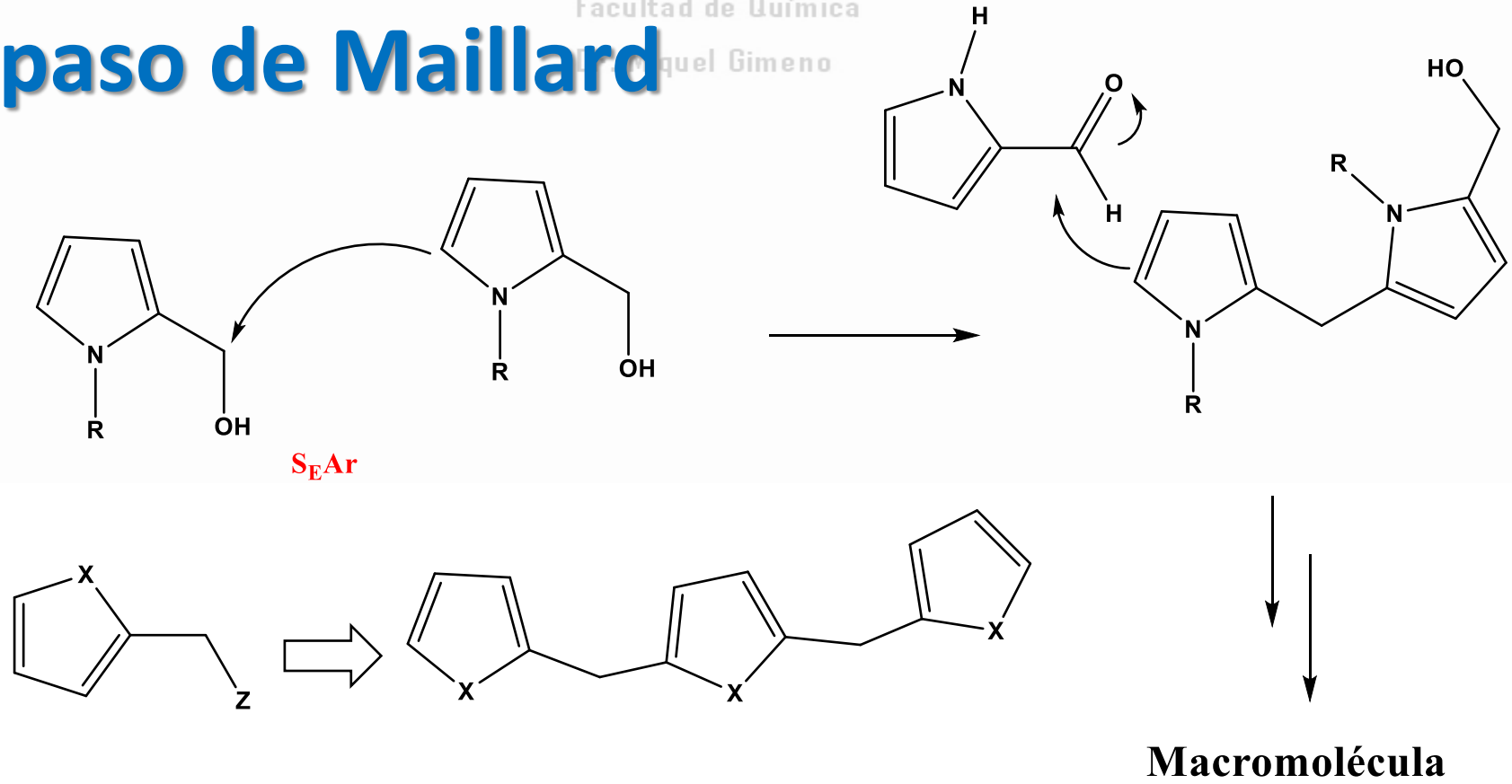




Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Formación de melanoidinas: El último paso de Maillard

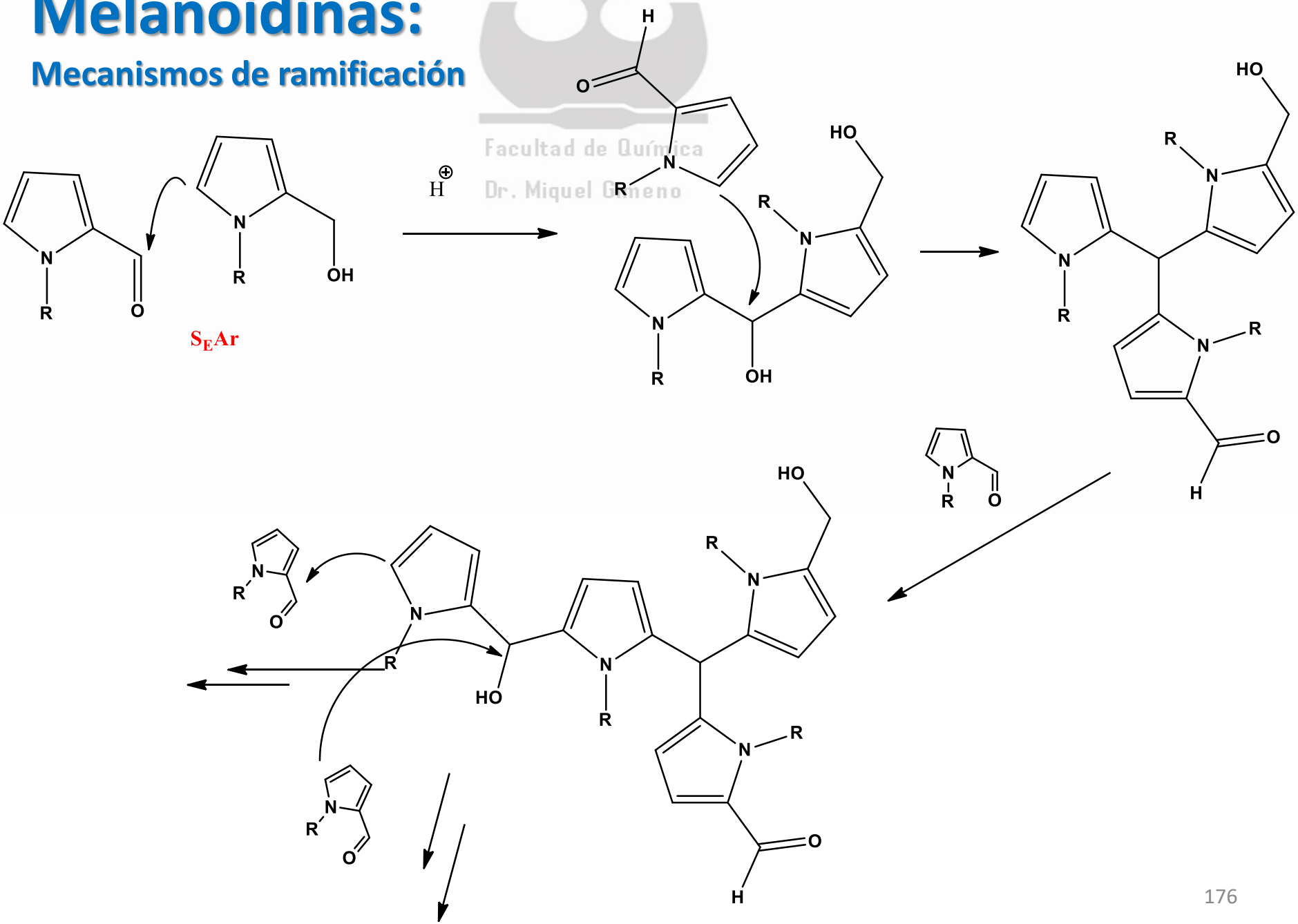
Facultad de Química
Dr. Raquel Gimeno



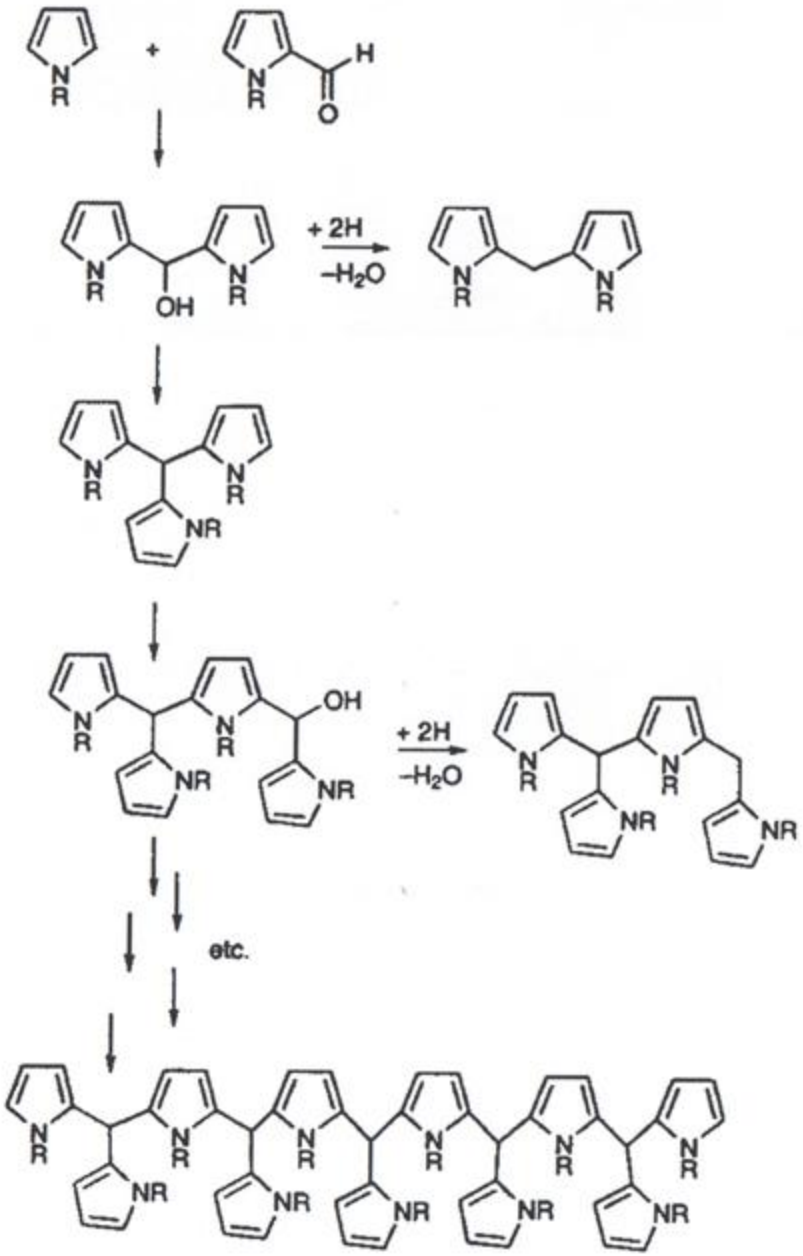
Es una sucesión de condensaciones vía adiciones electrófilas aromáticas a los anillos de pirrol. También pueden ser furanos o tiofenos en menor medida. Las estructuras moleculares pueden ser muy complejas. Tipo lineales y ramificadas. No necesariamente con base en heterociclos, pueden macromoléculas con estructuras moleculares muy variadas.

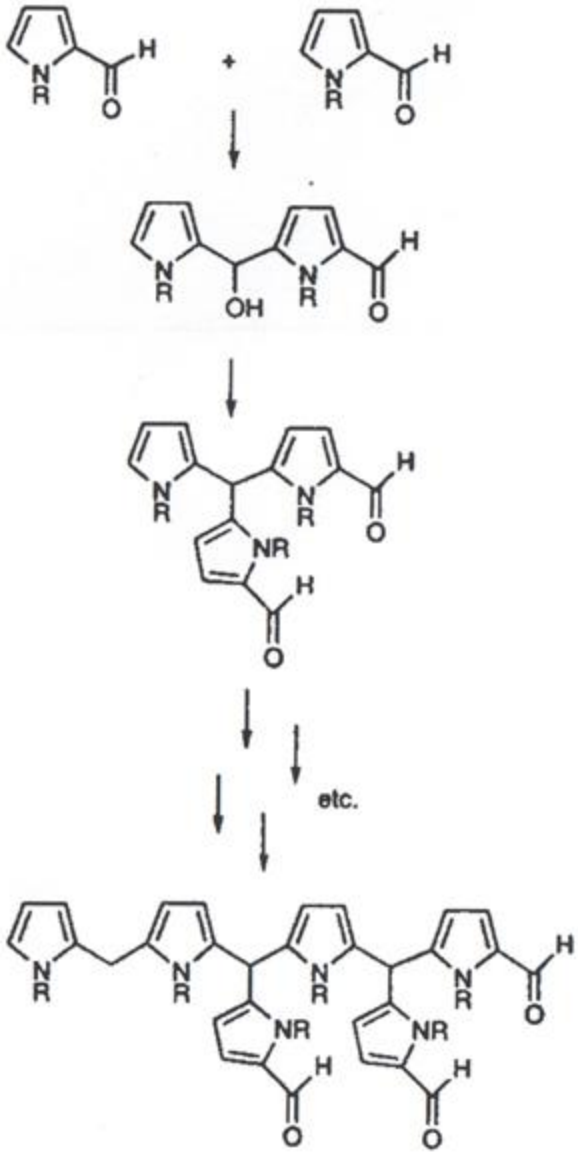
Melanoidinas:

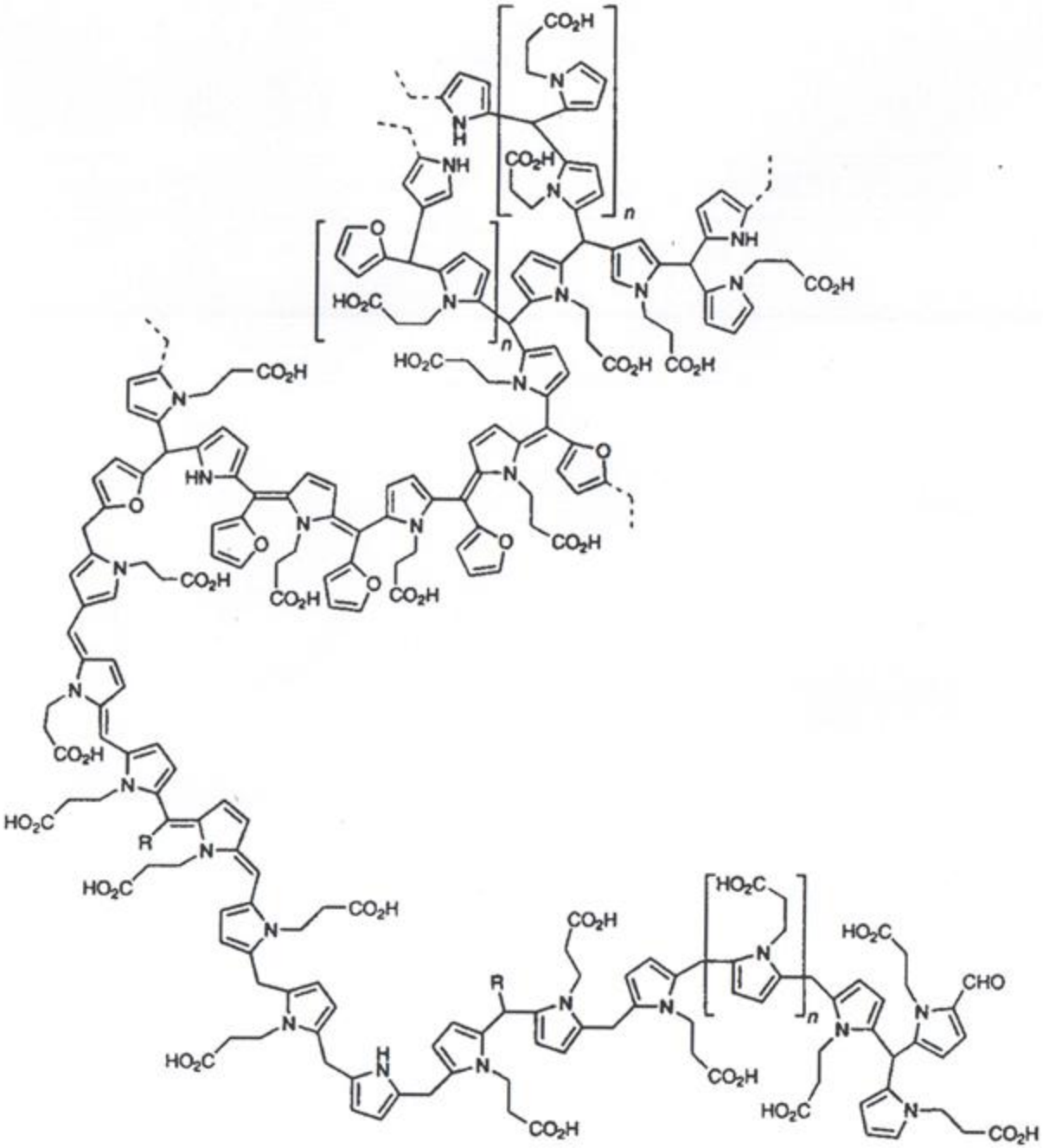
Mecanismos de ramificación



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno


+ 2H
–H2O
etc.

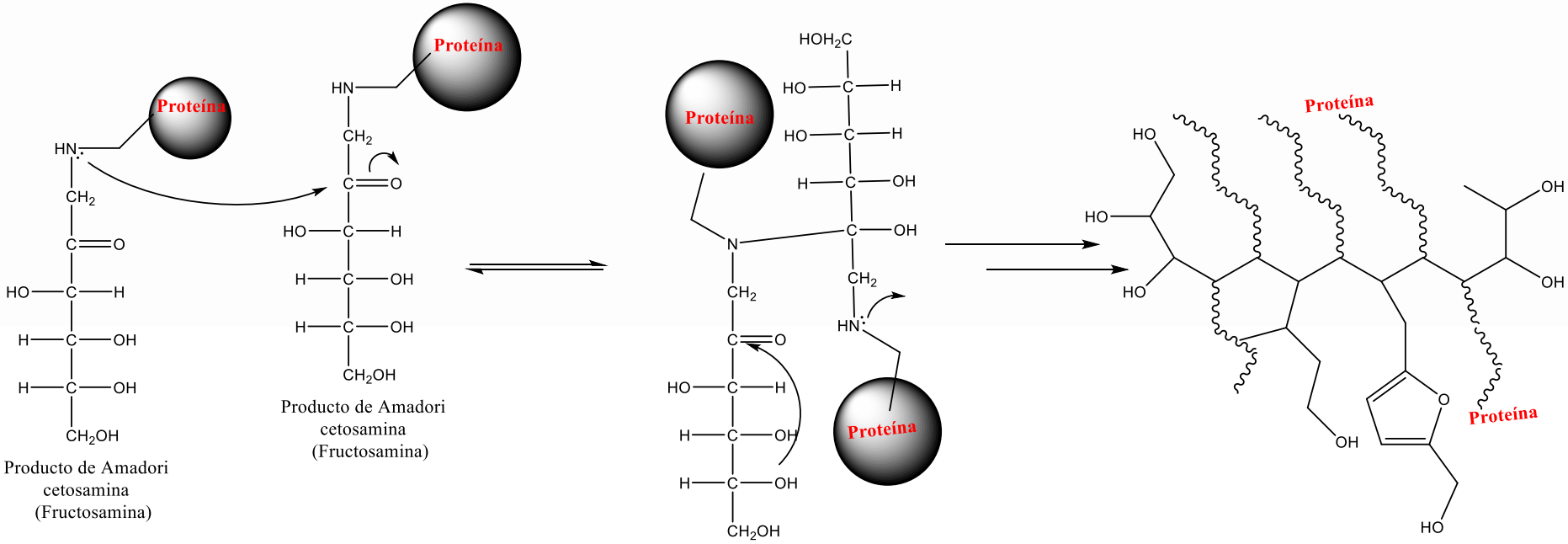

etc.


CO2H
N
NH
HO2C
O
HN
R
CHO
n

Formación de melanoidinas desde intermedios de Amadori

Las melanoidinas pueden tener estructuras macromoleculares muy complejas, no necesariamente constituidas estructuralmente solo de heterociclos aromáticos.

Dr. Miquel Gimeno



Las melanoidinas son polímeros de furanos, tiofenos, pirroles o cuerpos carbonados como dicarbonílicos, también pueden contener proteínas, entre otros segmentos moleculares.

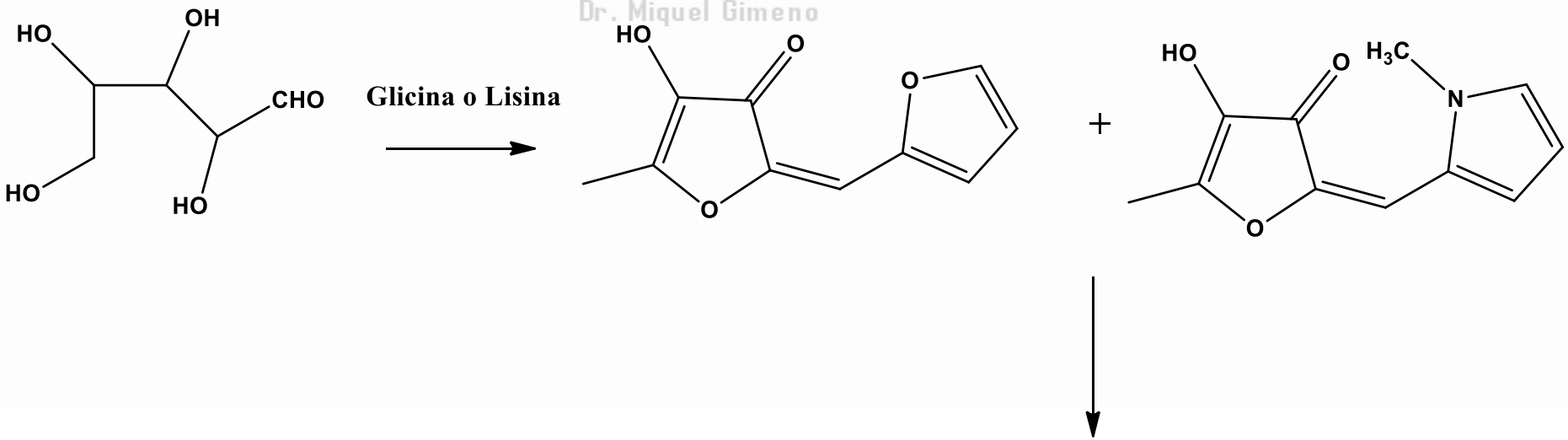
En los alimentos son los encargados de dar colores pardos característicos del tostado, el freído o el horneado.

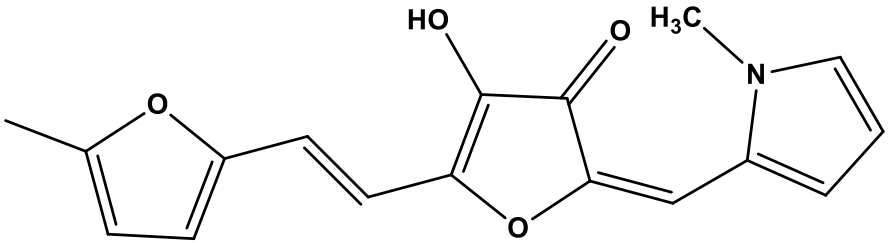
También se conocen como pigmentos.

Facultad de Química

Formación de compuestos cromóforos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

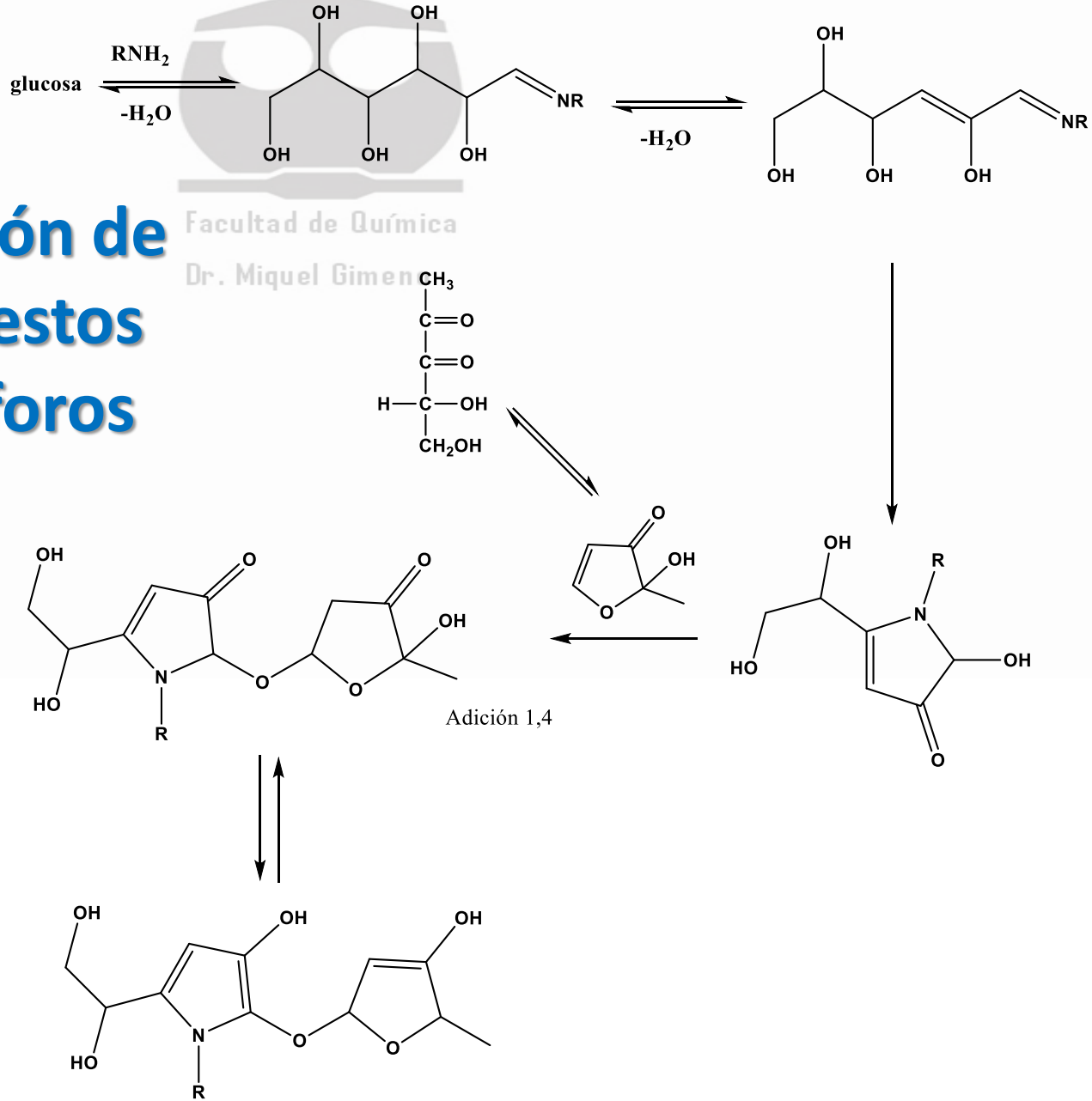




COMPUESTO COLORIDO

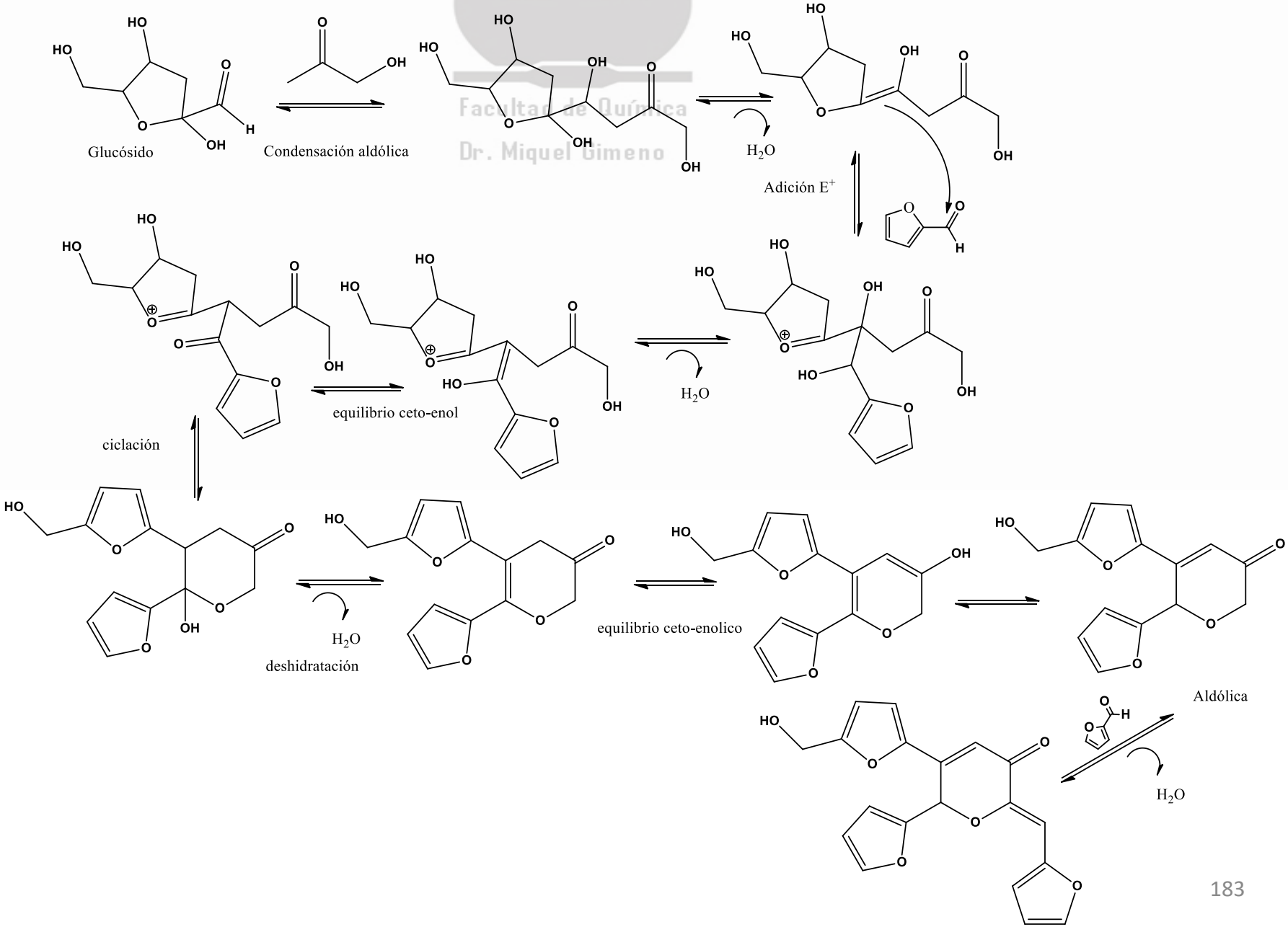
Formación de compuestos cromóforos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimenez



COMPUESTO COLORIDO

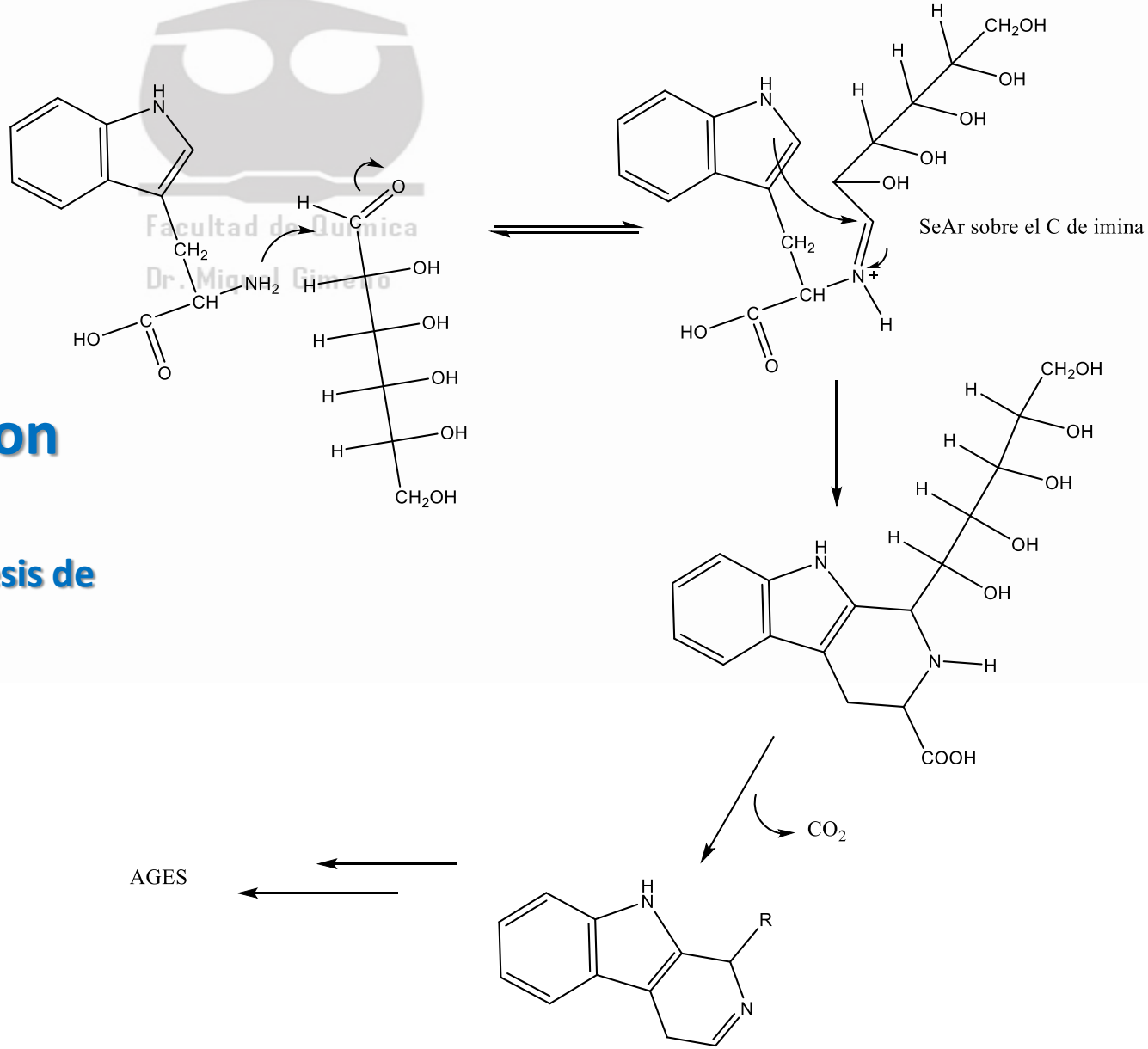
Moléculas con grupos cromóforos: color a los alimentos



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Reacciones con triptófano

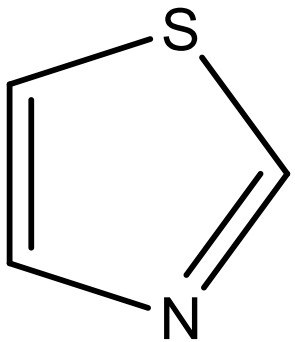
Mecanismo de la síntesis de Pictet-Spengler

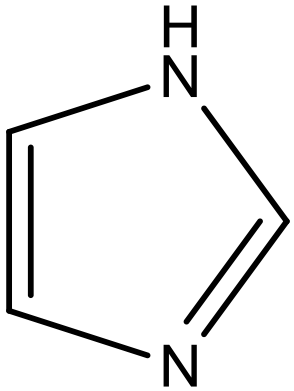


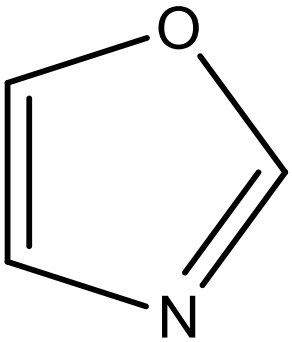
Los productos de la síntesis de Pictet–Spengler entre el triptófano y las aldosas se han identificado en productos alimenticios como la salsa de soja y la salsa cátsup.

ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON DOS HETEROÁTOMOS

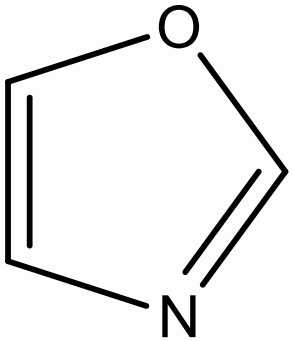
TIAZOLES, IMIDAZOLES Y OXAZOLES



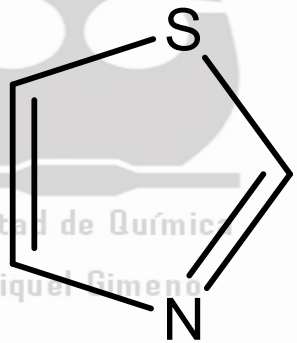




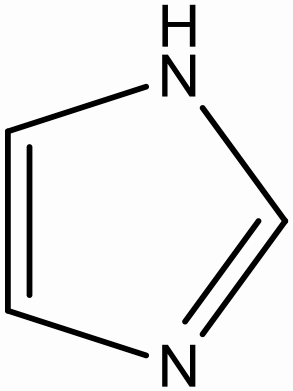
TODOS SON AROMÁTICOS



pKa = 0.8



pKa = 2.5



pKa = 7.1

Imidazol una base mucho más fuerte que tiazol y oxazol

Se conocen como 1,3-azoles

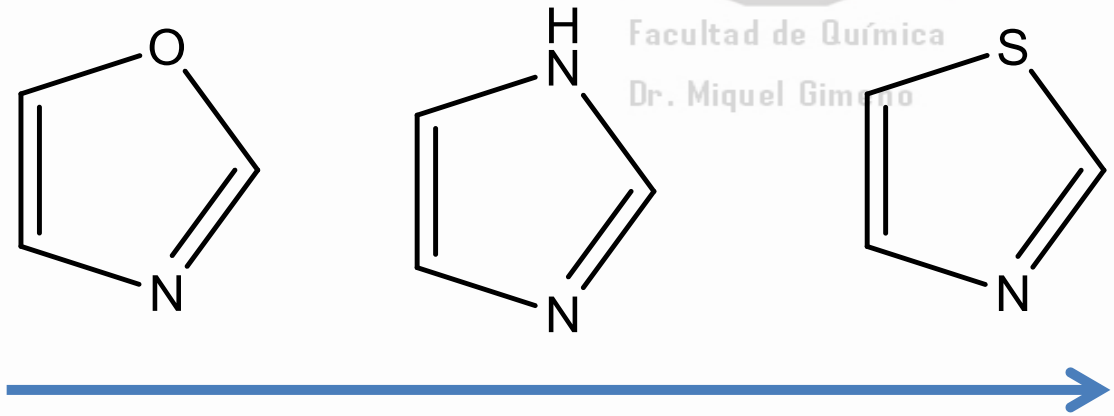
- **El imidazol es el más reactivo frente a reacciones de S_EAr por estabilidad del intermedio complejo-σ.**
- **En cuanto a tiazol y oxazol no hay un orden específico y depende de las condiciones de reacción.**
- **En el oxazol y tiazol los heteroátomos O y S son "tipo-pirrol" (electrones π contribuyen a la resonancia) mientras que N es "tipo-piridina" (el par no enlazado no contribuye a la resonancia).**
- **En imidazol uno de ellos es "tipo-pirrol" (posición 1) y otro "tipo-piridina" (hay equilibrio tautomérico).**

Aromaticidad

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

LA ELECTRONEGATIVIDAD DE LOS HETEROÁTOMOS

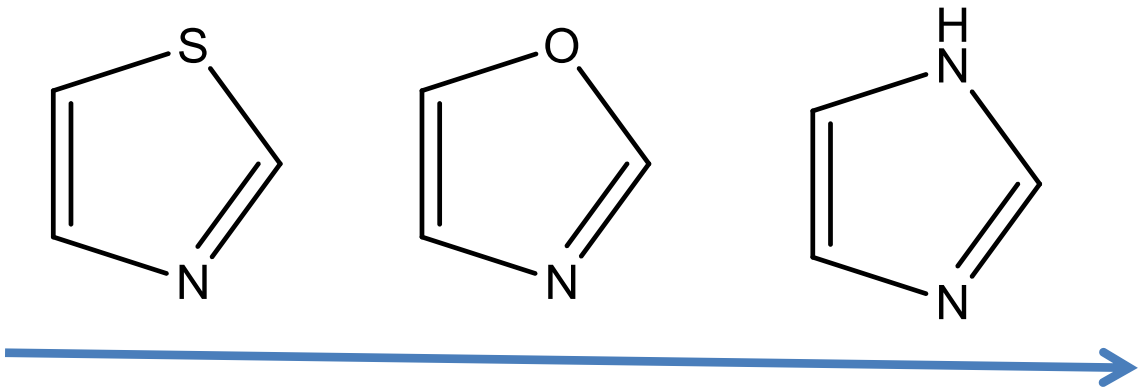
O (3.5) > N (3.1) > S (2.4)



- aromático

+ aromático

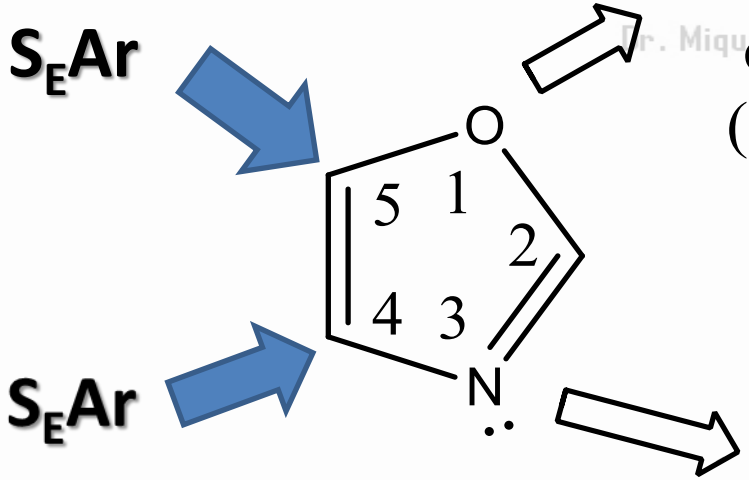
S_EAr



Estabilidad adicional del complejo-σ con nitrógeno

($N^+ > O^+ > S^+$)

OXAZOLES: el 1,3-oxazol



2 electrones no enlazados
contribuyen a la resonancia
(6 electrones de resonancia)

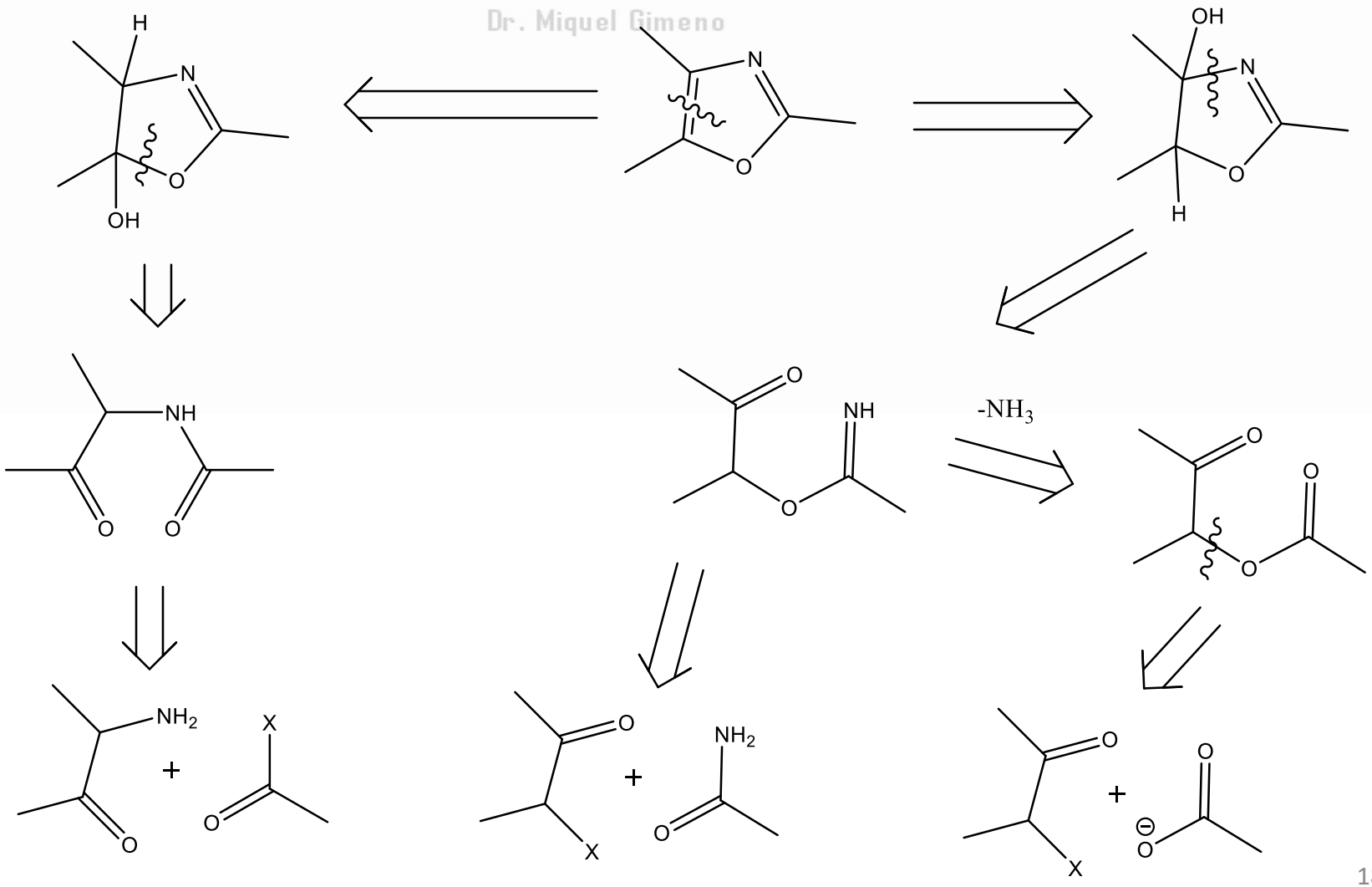
2 electrones no enlazados
NO contribuyen a la resonancia

- **S_EAr en posiciones 4 y 5**
- **Molécula plana**
- **Compuesto π-excesivo**
- **Átomo de N "tipo-piridina"**

Síntesis de oxazoles

Rutas retrosintéticas

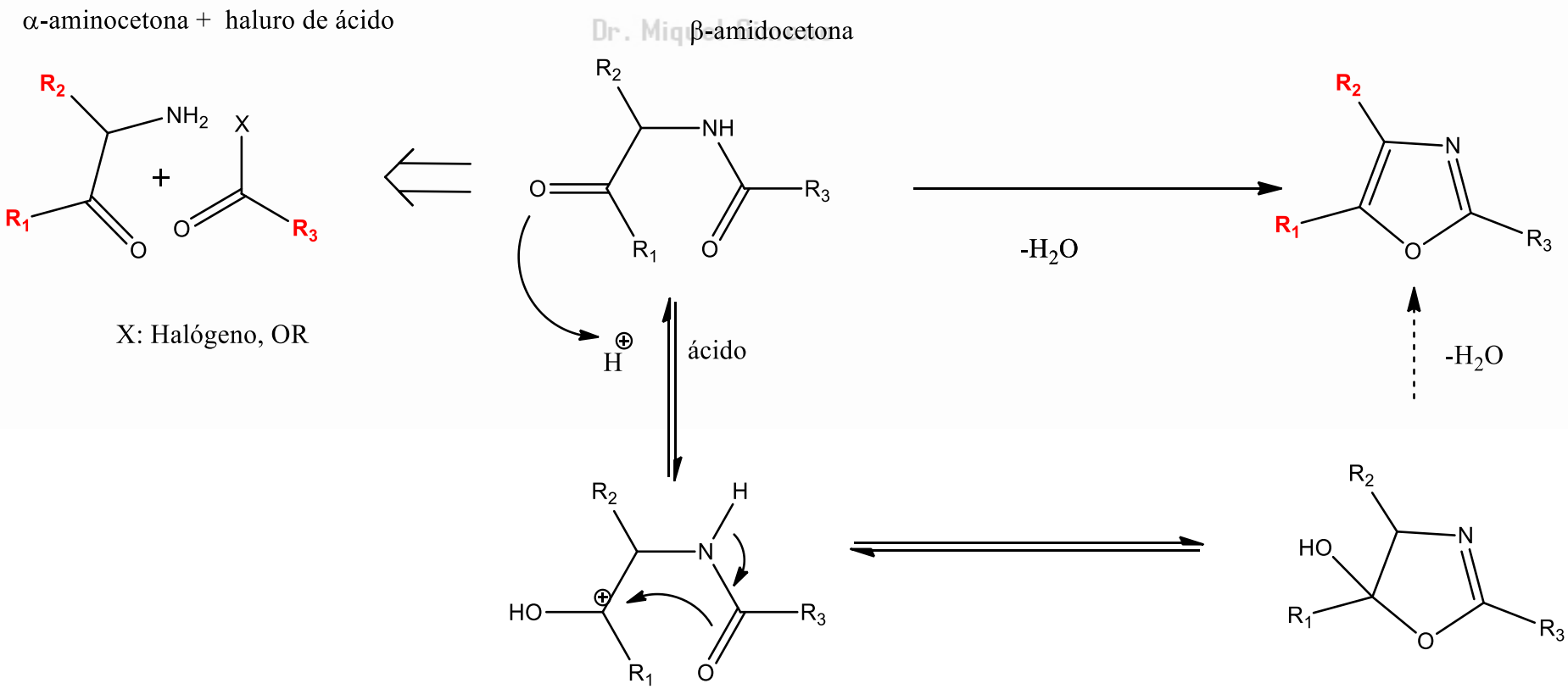
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Síntesis de Robinson-Gabriel

(partimos de α-aminocetonas)

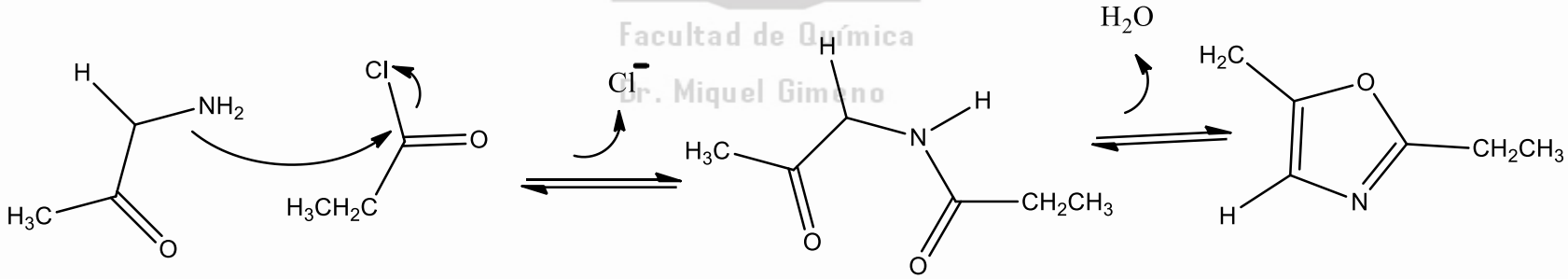
Facultad de Química
Dr. Miguel

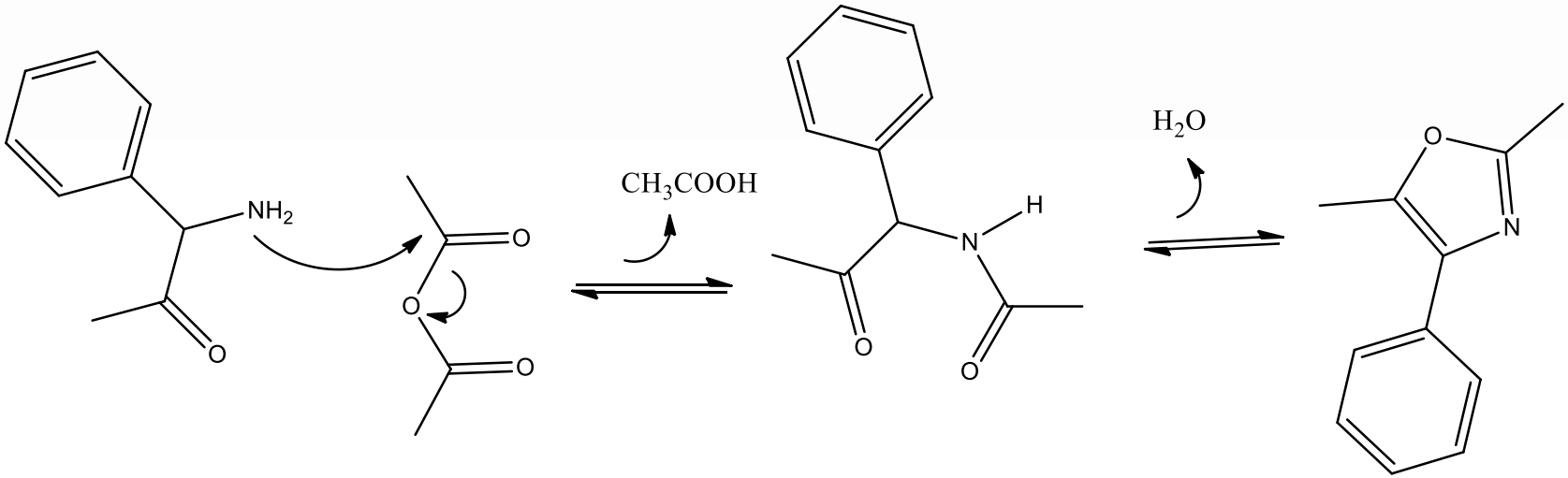


R_1 = alquíl, aril

Ejemplos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



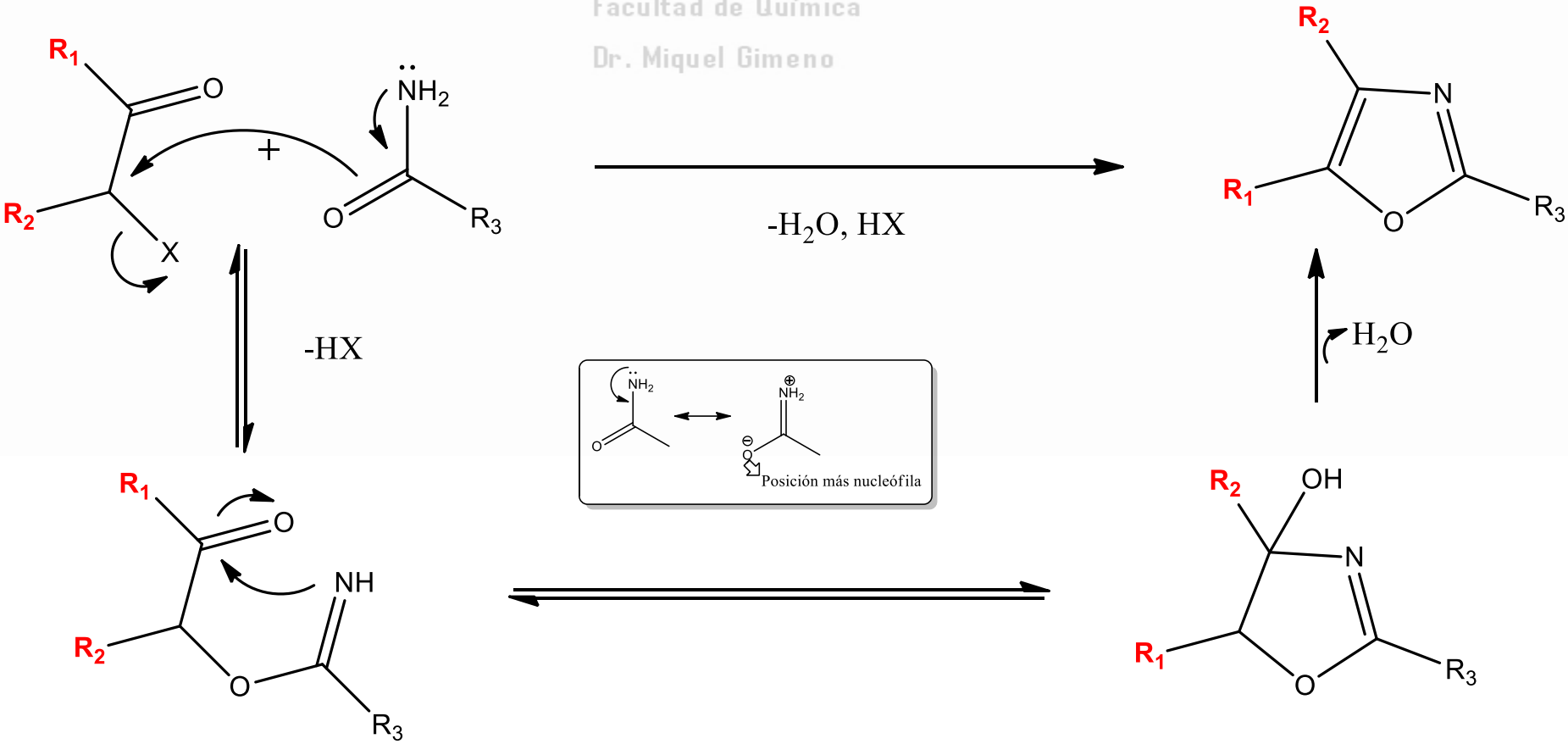


El primer paso es una "*sustitución nucleófila neta*" por ser carbonilos tipo 2

Síntesis de Blümlein-Lewy

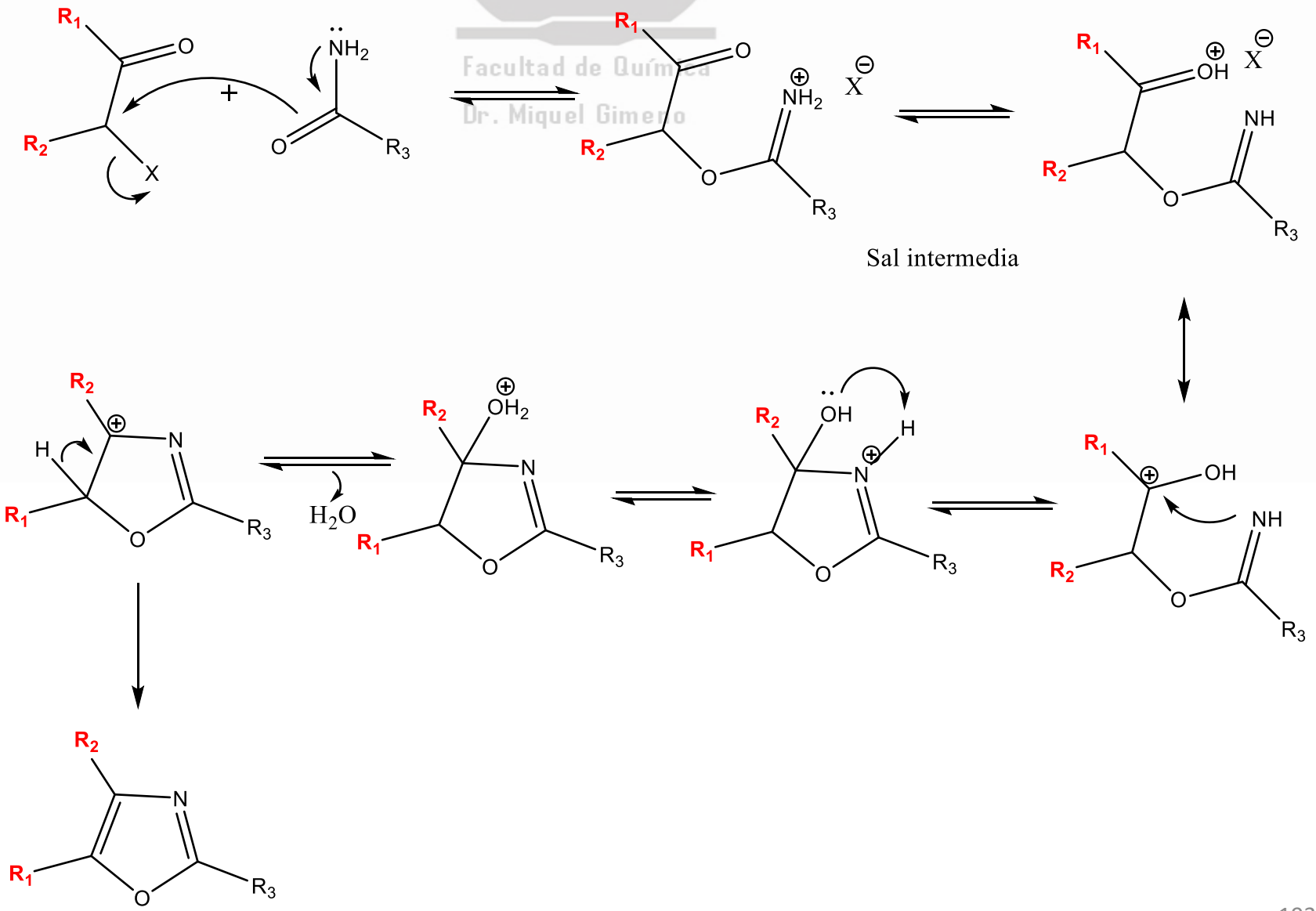
Partimos de una amida y un alfa-halocetona

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



La capacidad nucleofílica en el nitrógeno de amida NO es cómo la de una amina
¿Qué nos dice la retrosíntesis?

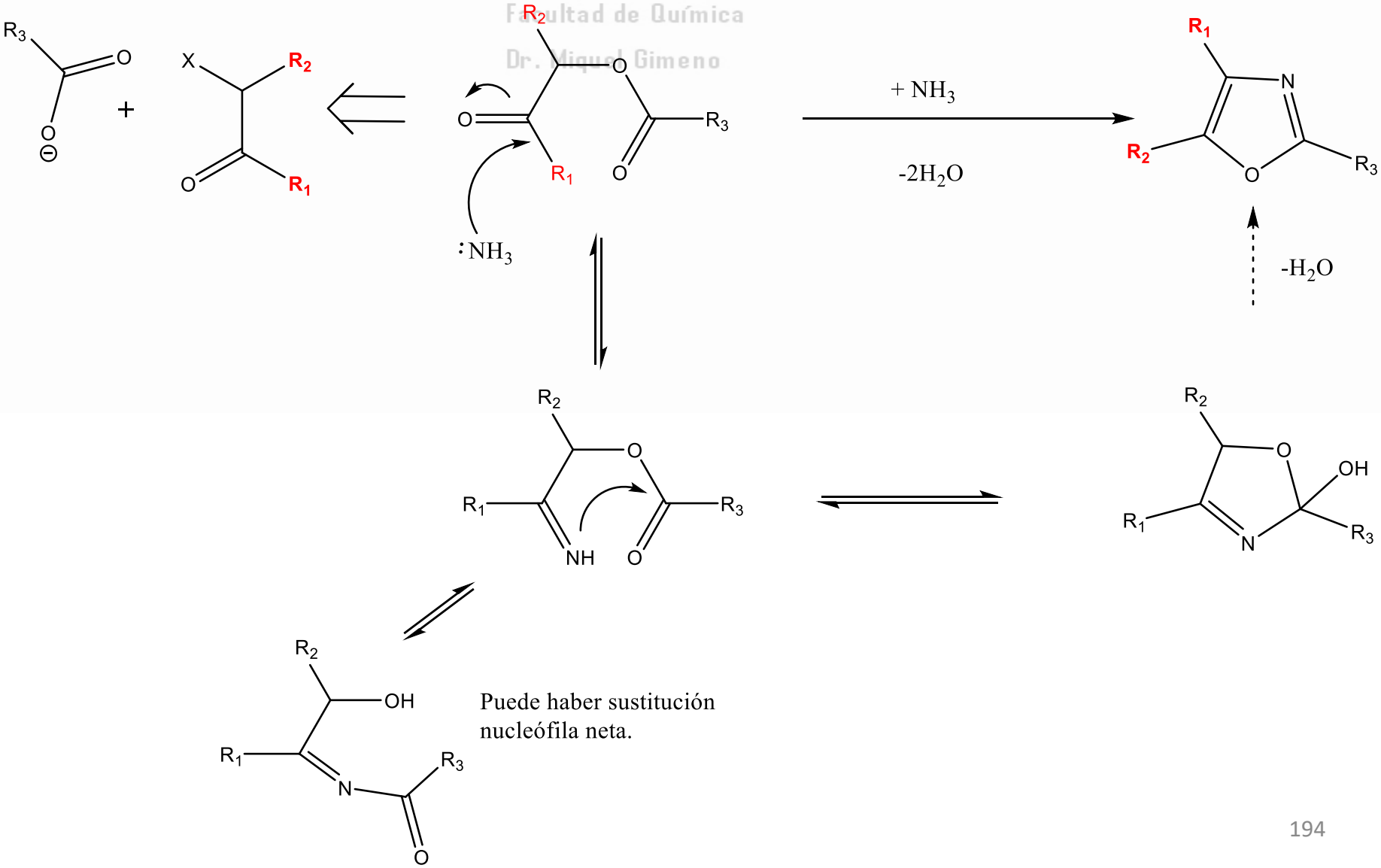
Mecanismo de Blümlein-Lewy ampliado



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Síntesis de oxazoles a partir de carboxilatos

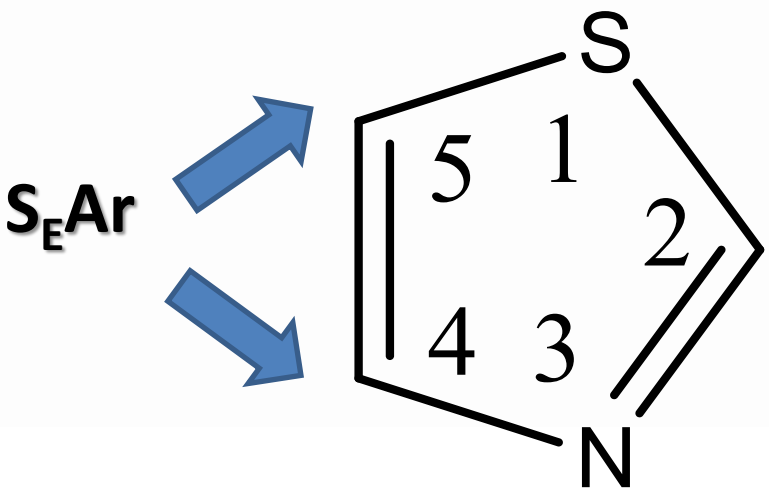
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno



Puede haber sustitución nucleófila neta.

TIAZOLES: 1,3-TIAZOL

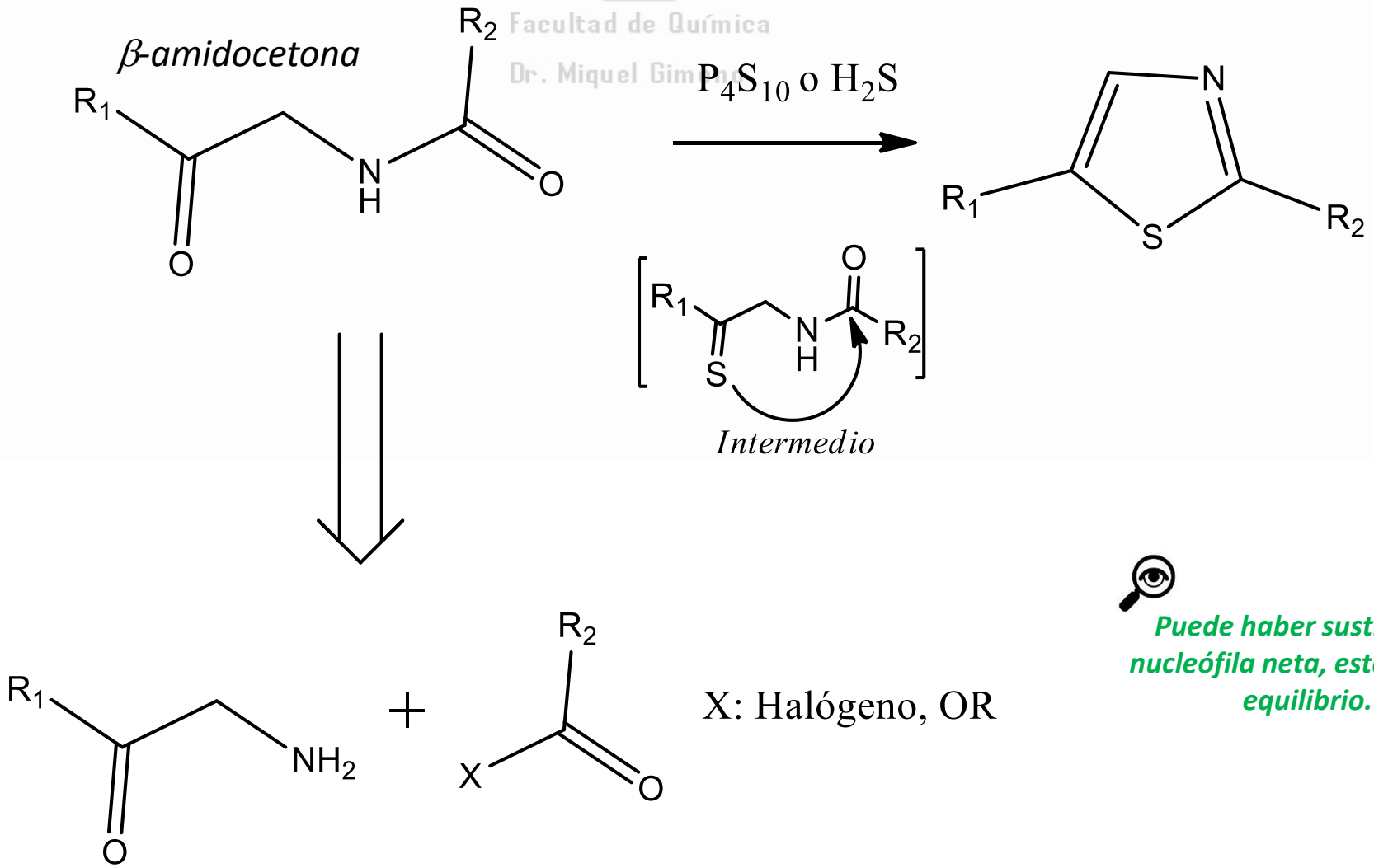
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



- **Compuesto π-excesivo**
- **La S_EAr comparando tiazol y oxazol es controversial**
  NO hay una regla fija y depende del Electrófilo

Síntesis de Robinson-Gabriel

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimpera

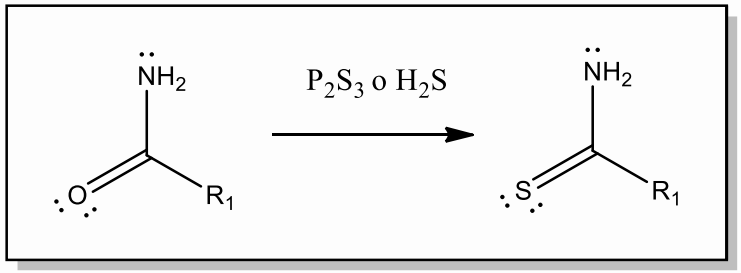


Puede haber sustitución nucleófila neta, estamos en equilibrio.

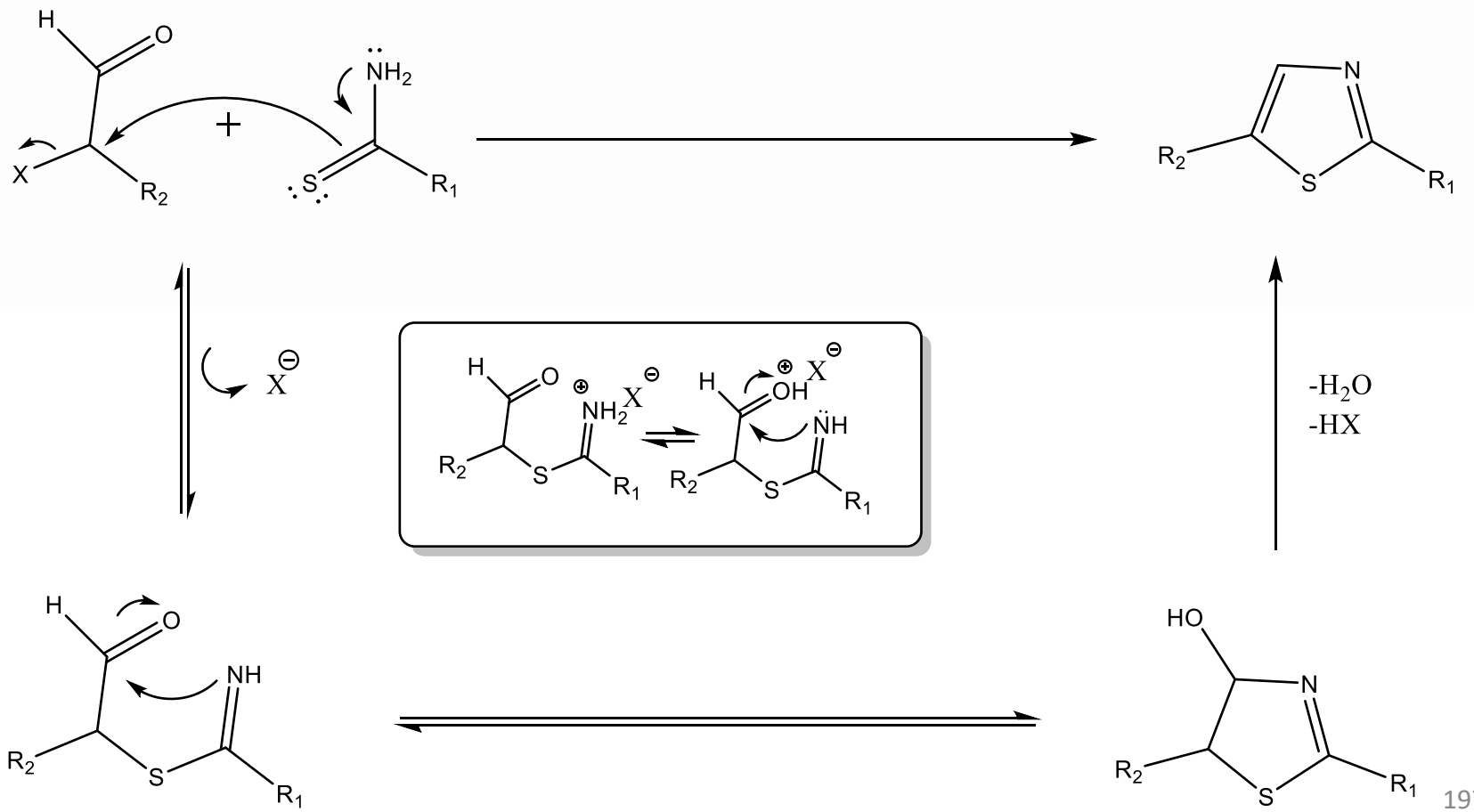
Métodos de síntesis de tiazol

Síntesis de Hantzsch

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



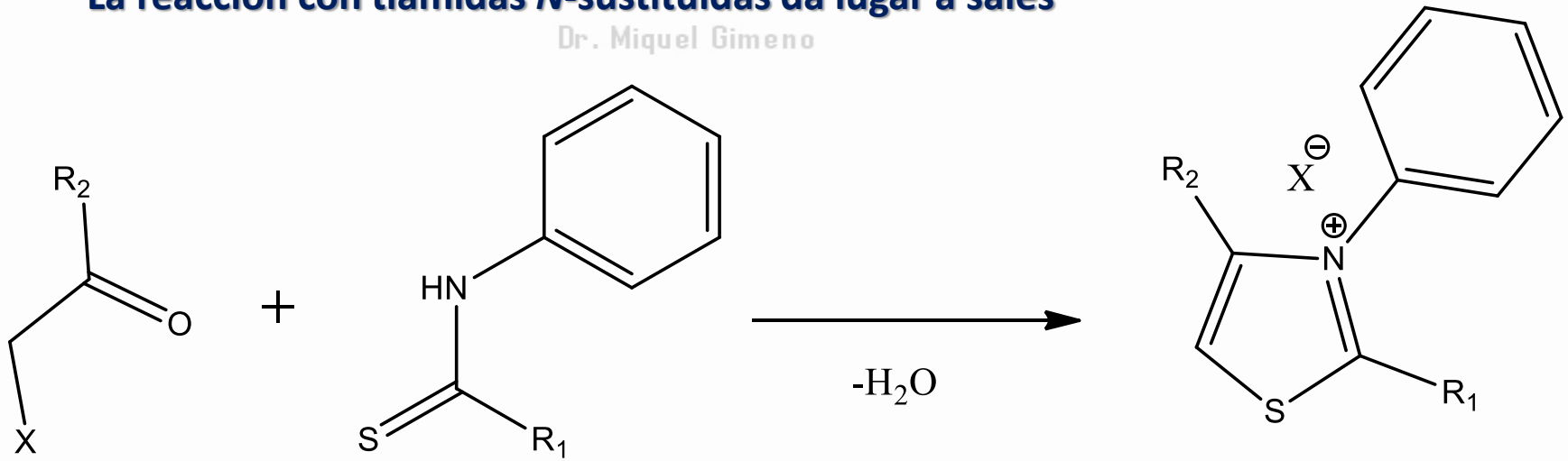
carbonilos con grupo saliente en α + tiamidas

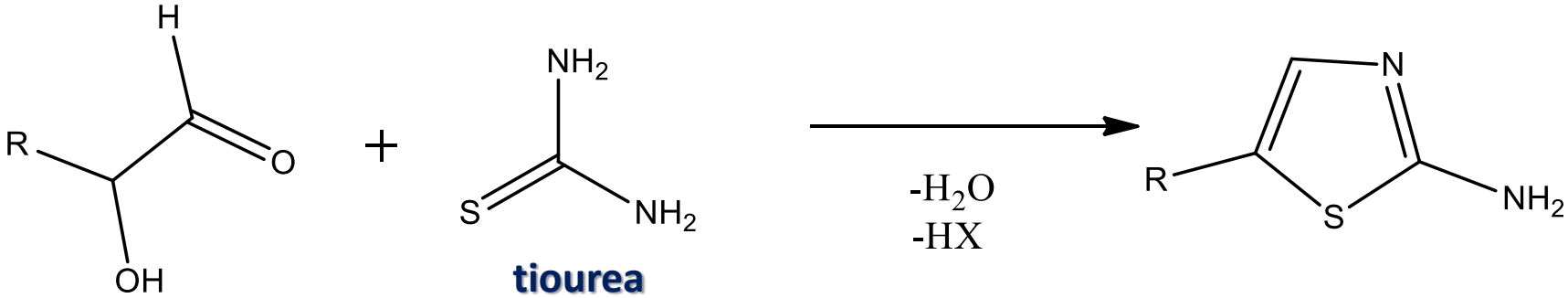


Síntesis de Hantszch de tiazoles

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

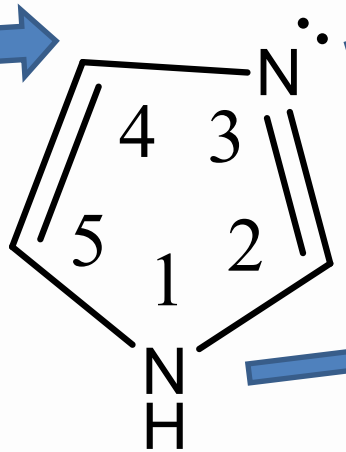
La reacción con tiamidas *N*-sustituidas da lugar a sales





Imidazol

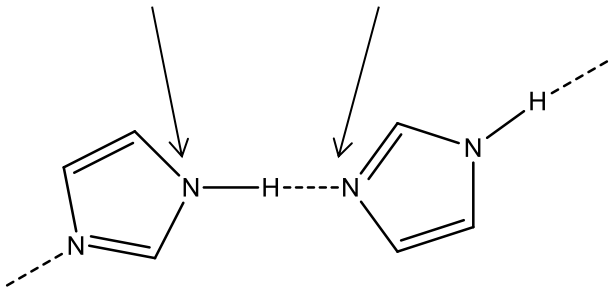
S_EAr



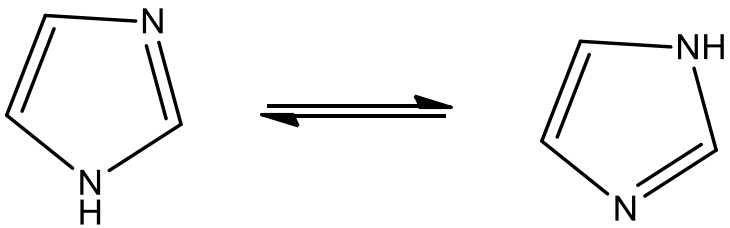
Heteroátomo tipo piridina. Los e⁻ no contribuyen a la aromaticidad. Carácter básico.

Heteroátomo tipo pirrol. Los 2 e- contribuyen a la aromaticidad.

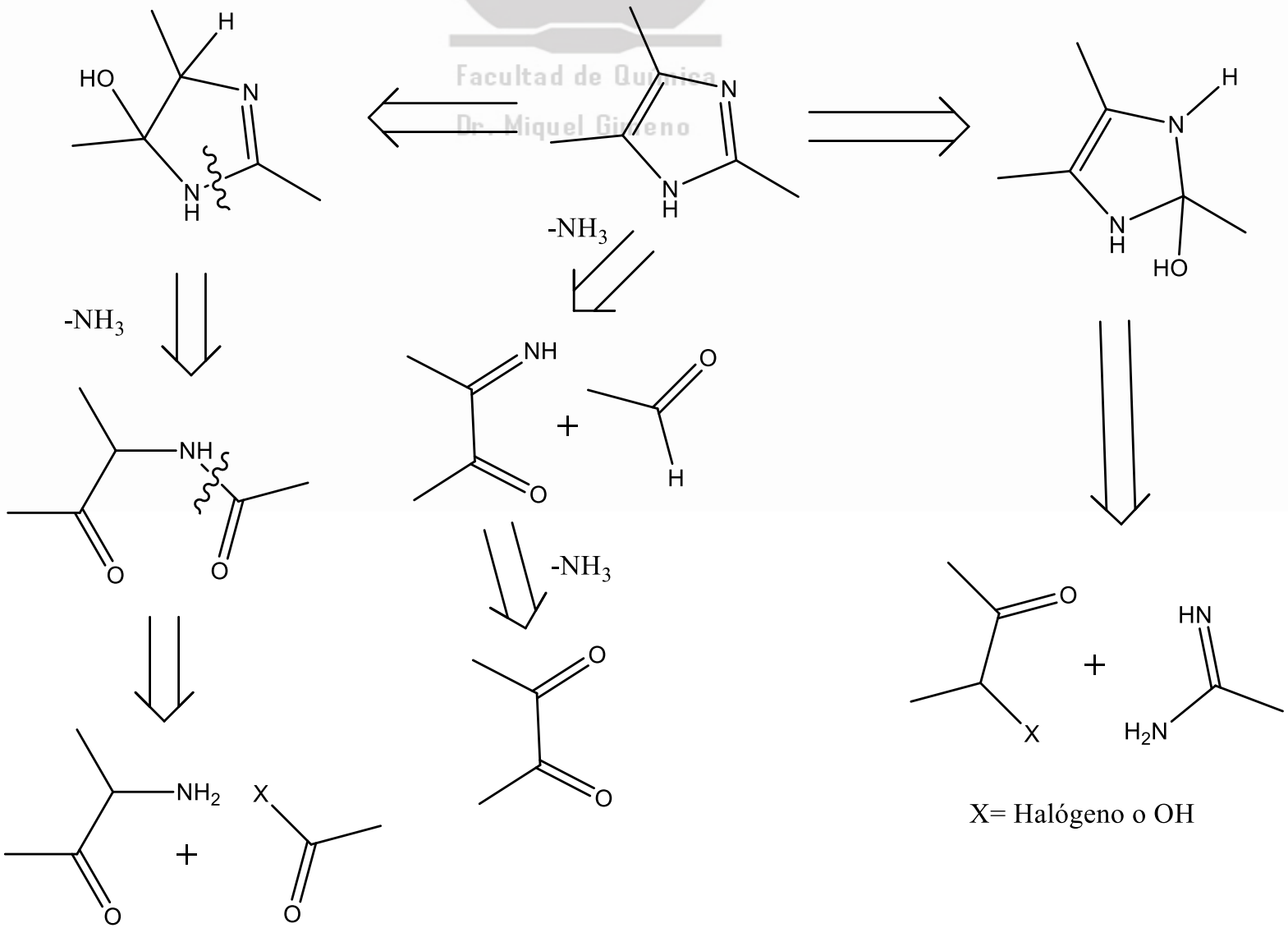
Forma puentes de hidrógeno.
Dualidad <u>donador</u> y <u>aceptor</u> de enlaces de hidrógeno



Tiene equilibrio
(Tautomerismo anular)



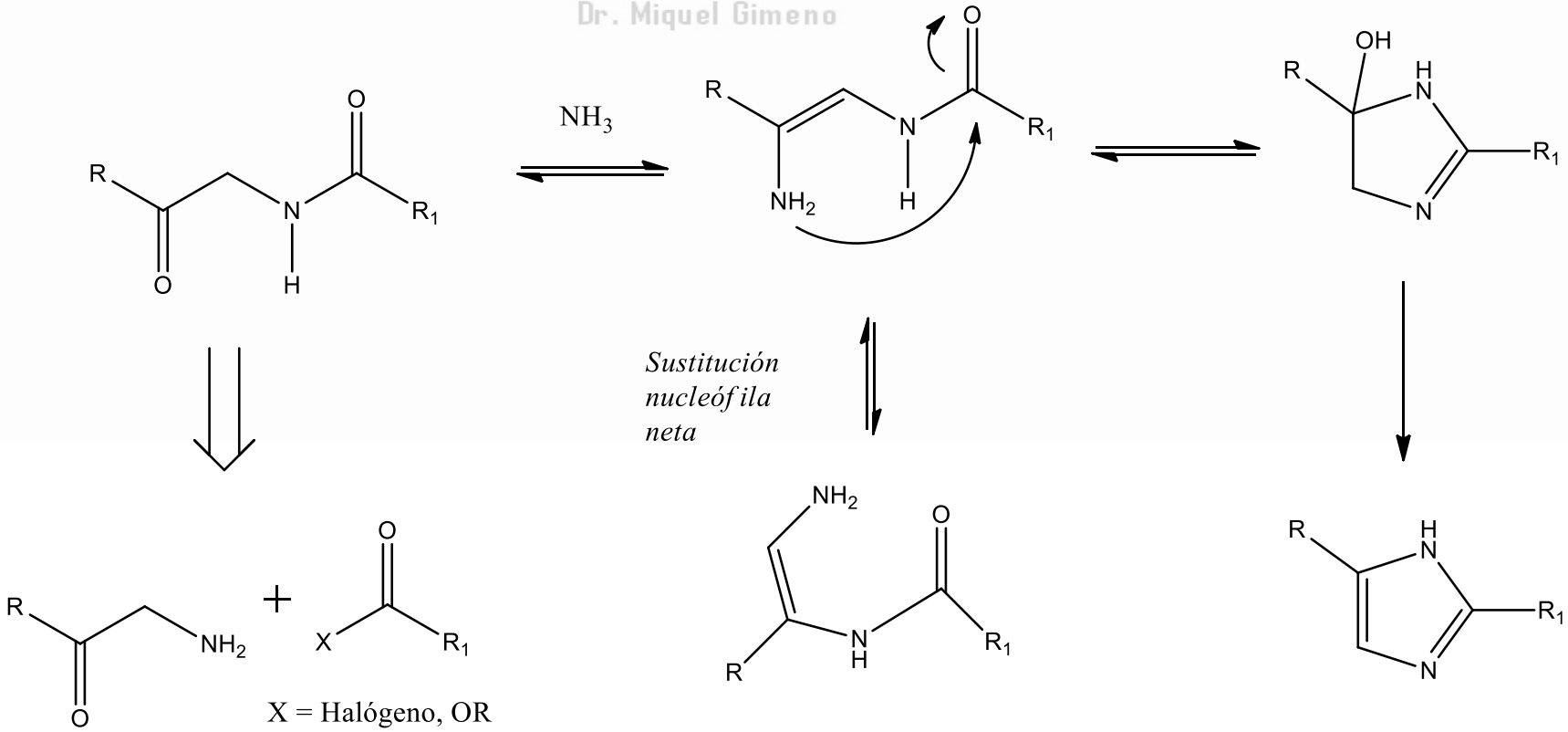
Síntesis de imidazoles. Ruta retrosintética



Facultad de Química
Dr. Miquel Gisbeno

Síntesis de Robinson-Gabriel de imidazoles

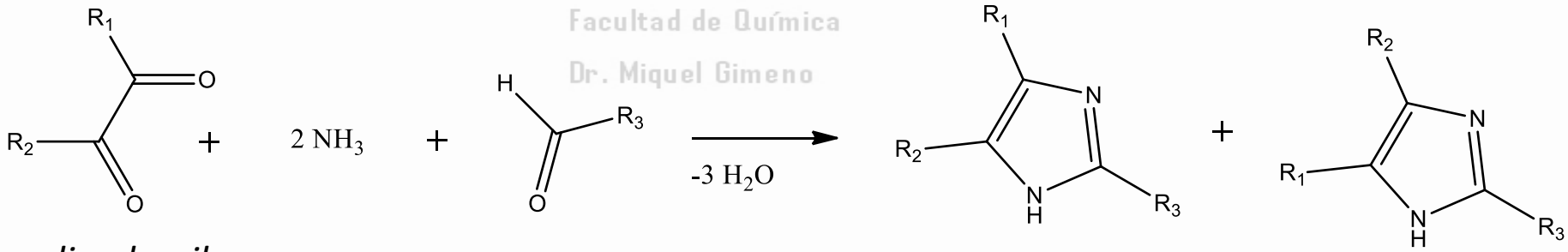
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Al igual que en tiazoles, la síntesis de Gabriel está algo comprometida para imidazoles por el mecanismo competitivo de sustitución nucleófila neta. Aunque $^{-}$NR no es tan buen grupo saliente, es decir, no es una base débil.

Síntesis de imidazoles a partir de segmentos. Ruta de la glioxalina. Conocida como síntesis de Debus-Radziszewski.

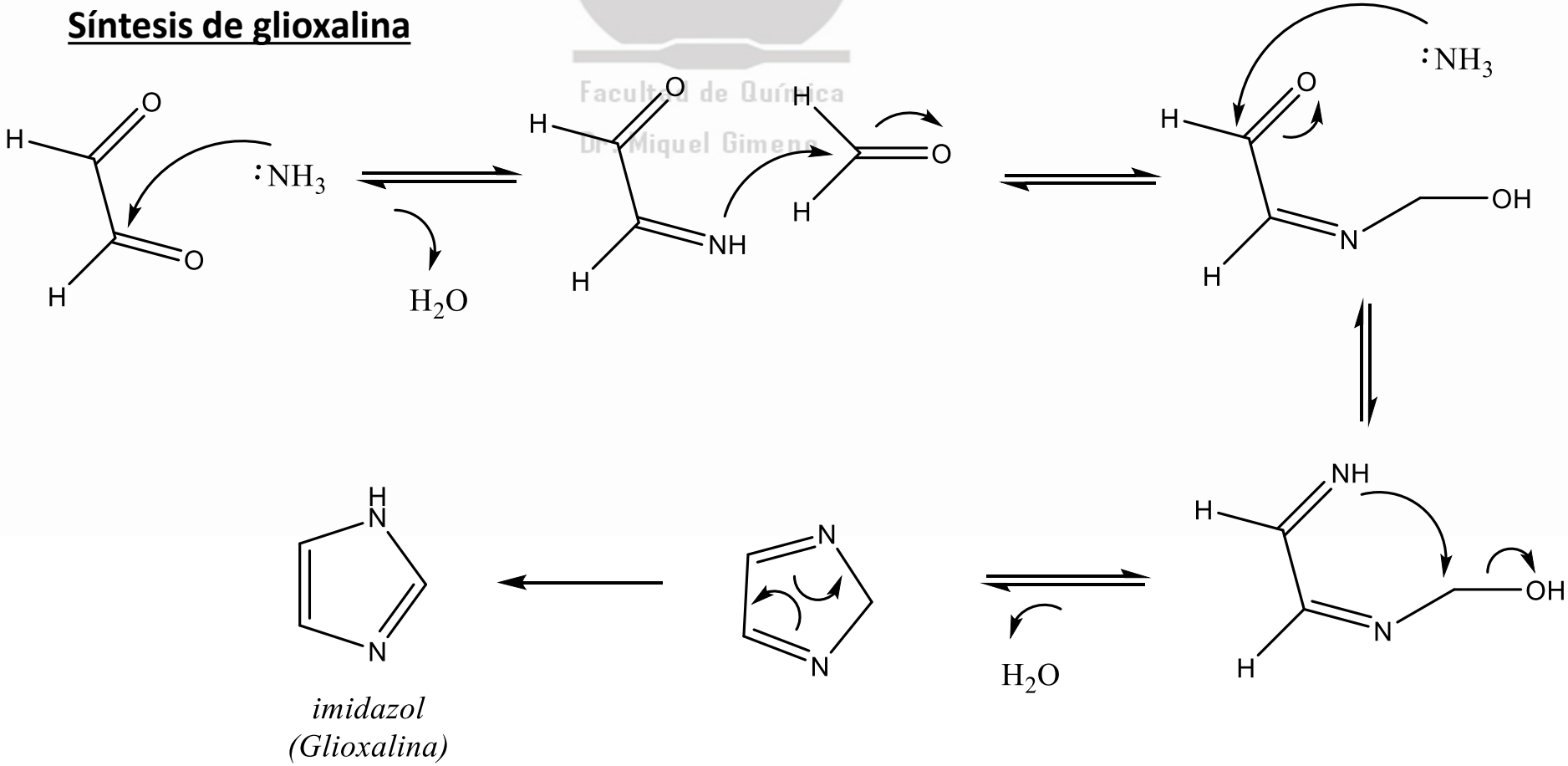
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



α-dicarbonilo

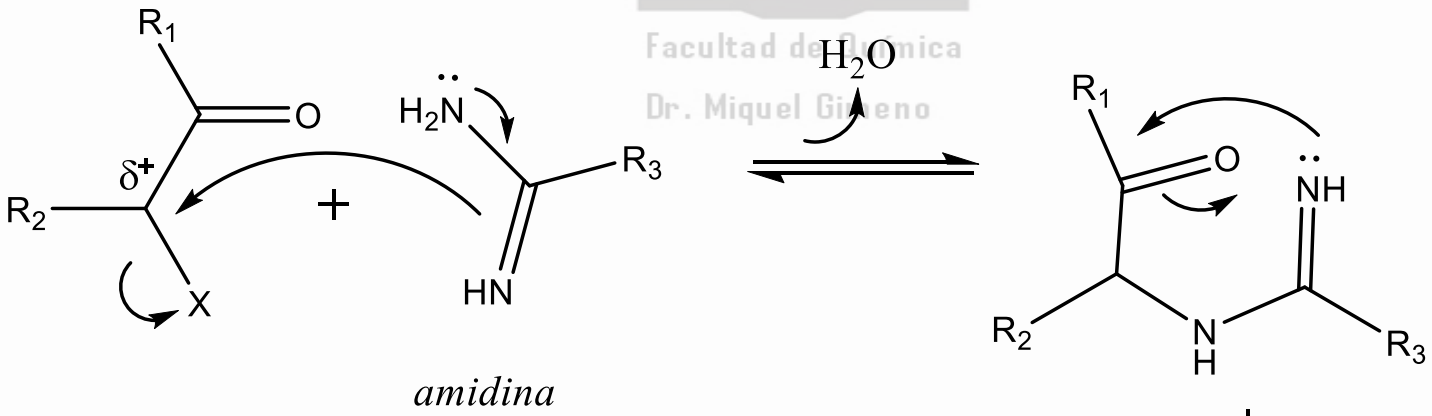
Esta ruta se demostró por primera vez usando GLIOXAL, AMONIACO y FORMALDEHÍDO y al producto se le llamó glioxalina (imidazol)

Síntesis de glioxalina

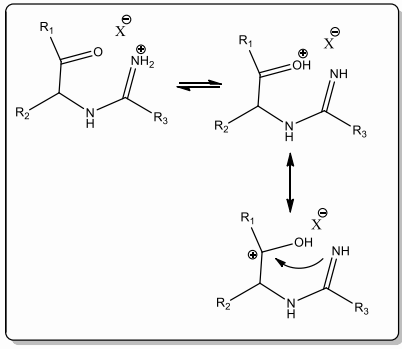


Esta ruta podría explicar la síntesis química de imidazoles al calentar alimentos a partir de alfa-dicarbonilos, aldehídos y amoniaco o aminas

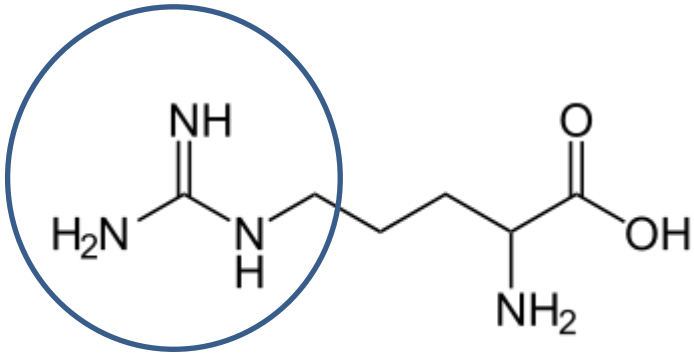
Síntesis de imidazoles a partir de amidinas



amidina



- **La síntesis de amidinas en el laboratorio no es sencilla.**
- **La arginina podría ser un precursor amidina en alimentos debido a su grupo guanidino.**

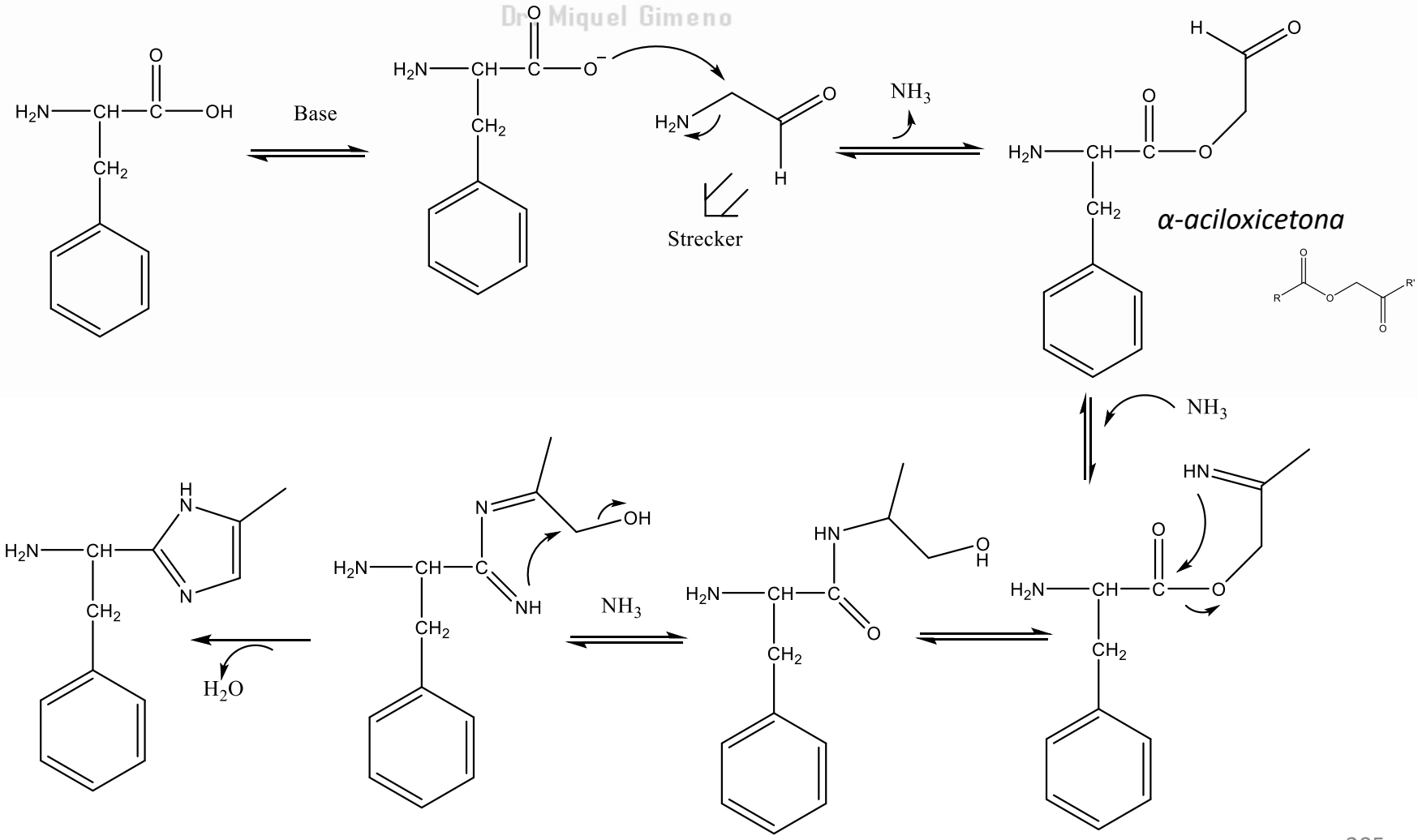


La *L*-arginina es un aminoácido no esencial. Importante para la actividad del sistema inmune.
La *L*-arginina se encuentra en la carne roja, en la carne de aves y los productos lácteos.

Síntesis de imidazoles por heterociclación de Davidson

Formación de α-aciloxicetonas y posterior adición de amoniaco a la ciclación

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Facultad de Química

Dr. Miquel Gimeno

Posibles rutas hacia Tiazoles, imidazoles y oxazoles EN ALIMENTOS

Taller de revisión crítica de artículos científicos

Azúcares + proteínas/aminoácidos

Ruta de Maillard

***N*-glicosilaminas o *N*-fructosilaminas**

Intermedio de Amadori (aldosa)
Intermedio de Heyns (cetosa)

Alfa-dicarbonilos

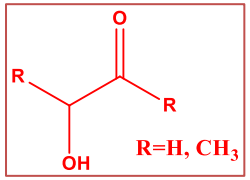
Ruta sin nitrógeno (caramelización)

Ruta desde la Degradación de lípidos

Dialdehídos (1,2, 1,3 1,4 y 1,5)
Gliceroles
β-Cetoésteres

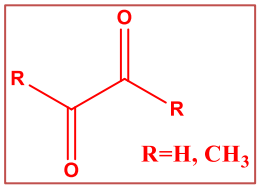
Retro-aldólisis

α-Hidroxicarbonilos



(+ Acetaldehídos)

1,2-dicarbonilos (GLIOXALES)

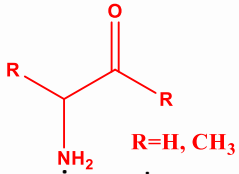


(+ Gliceroaldehídos)

Degradación de Strecker y directa

aminoácidos

Aldehídos
NH_3, NHR



α-aminocetonas

CH_3SH, H_2S

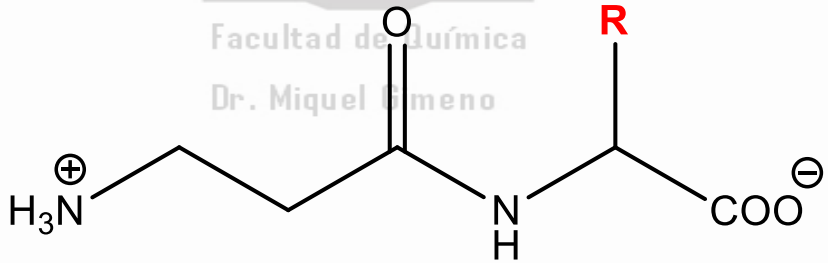
Furanos, Pirroles, Tiofenos, Azoles, Piridinas, Pirazinas

Química alimentos 1

Facultad de Química
Dr. Miguel Gómez

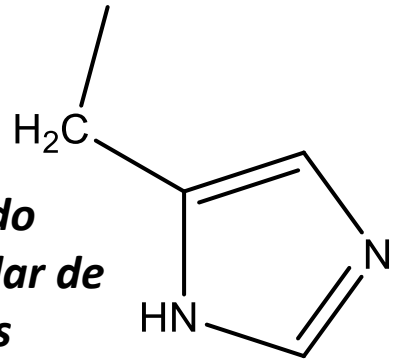
Histidina fuente natural de imidazoles: Dipéptidos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



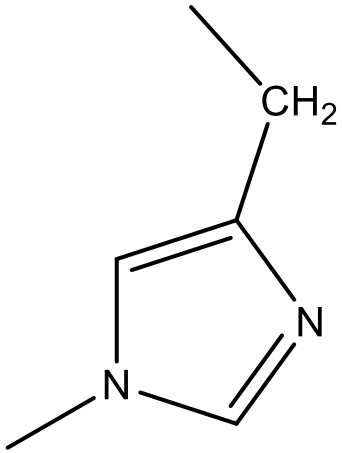
***β*-alanina enlazada con *L*-histidina**

R:

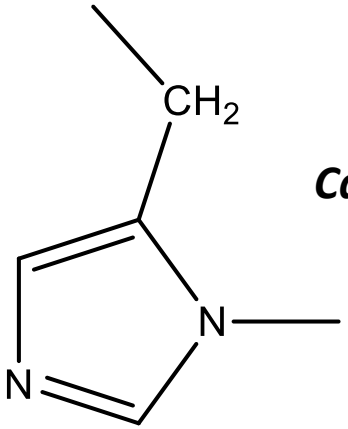


Tejido Muscular de res

Carnosina



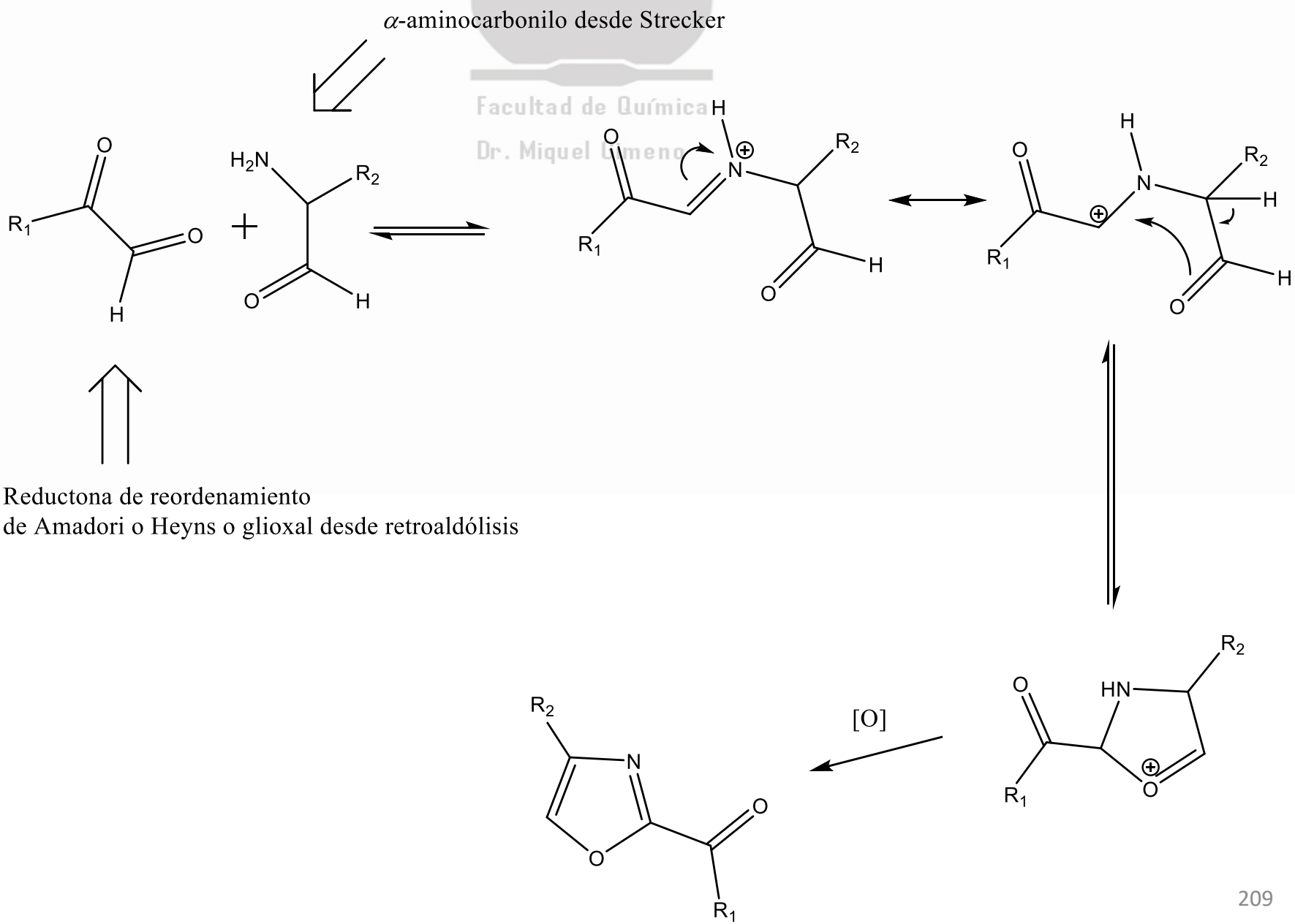
Balenina



Carne de pollo

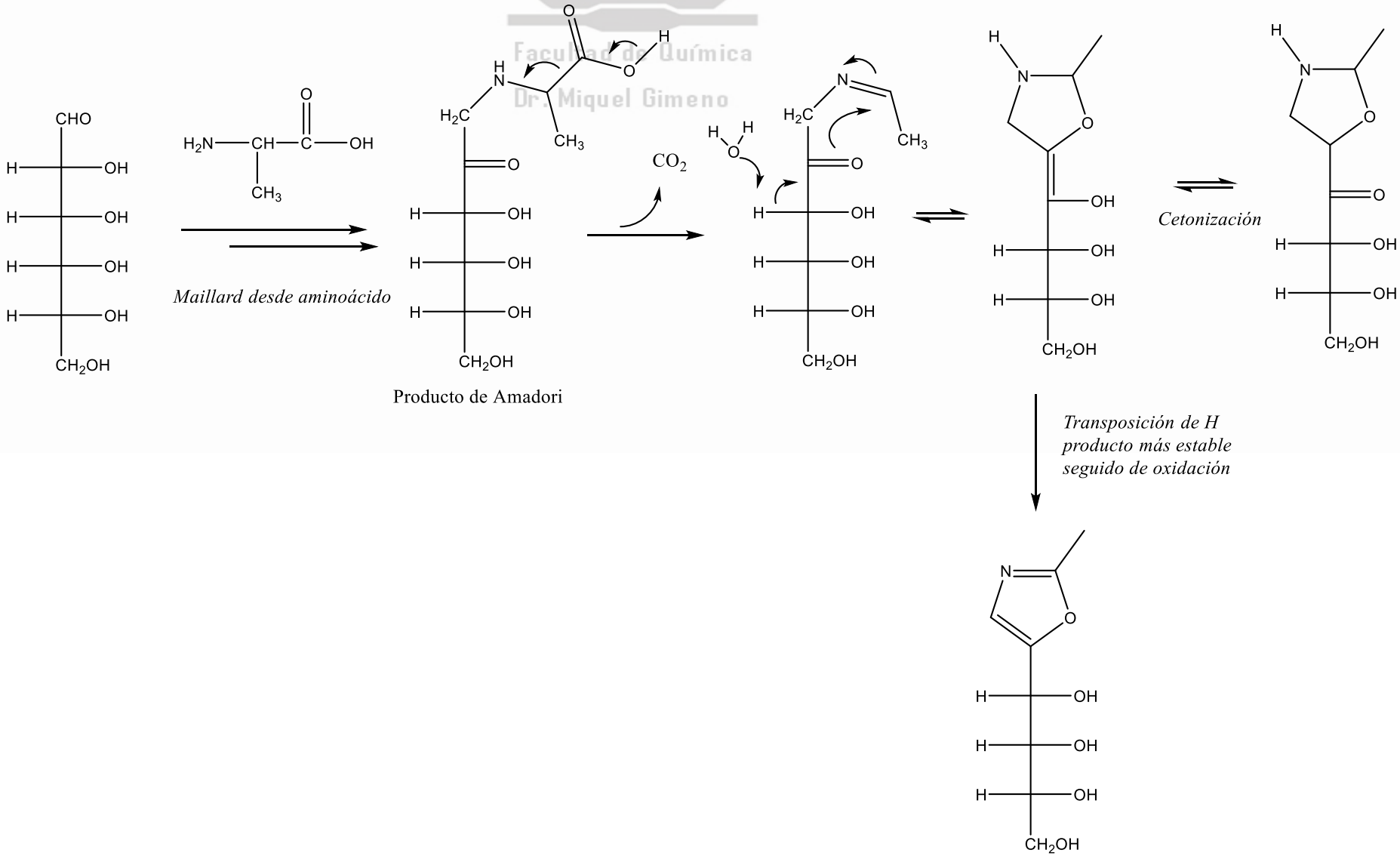
Anserina

Rutas a oxazoles propuestas: Revisión crítica



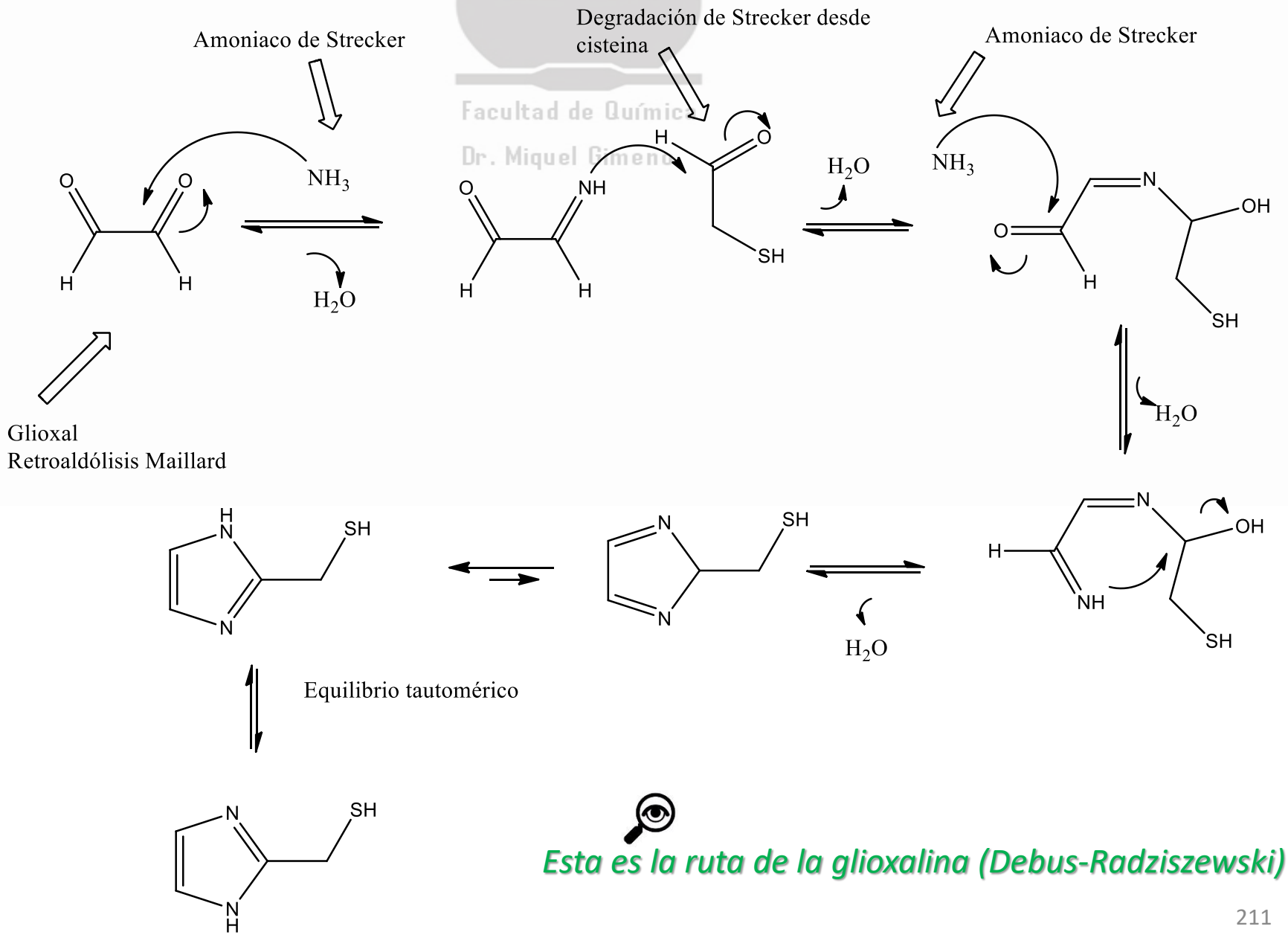
Facultad de Química
Dr. Miquel Llemen

Rutas a oxazoles propuestas: Maillard desde aminoácido, descarboxilación y ciclación intramolecular.



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

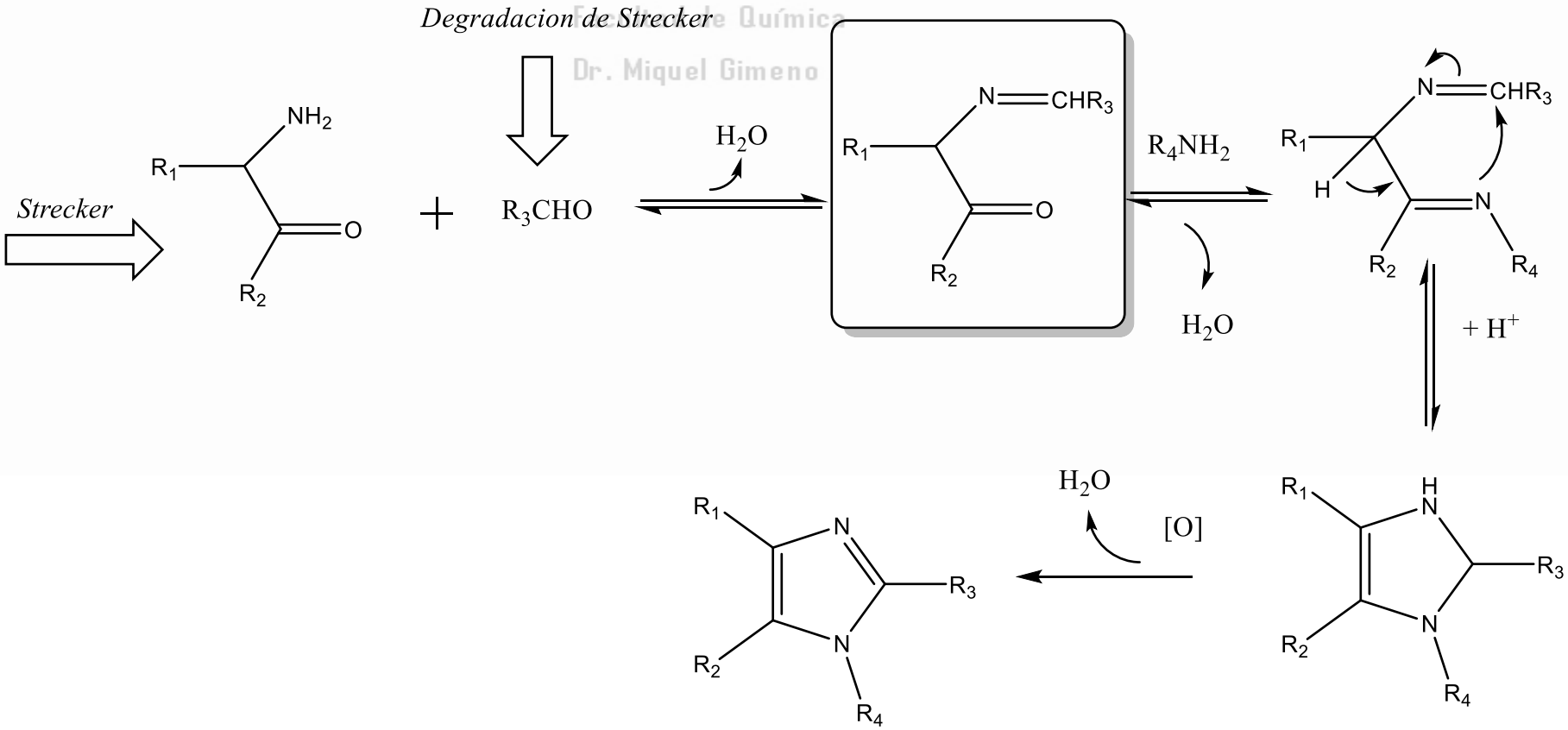
Rutas a oxazoles propuestas: revisión crítica



Esta es la ruta de la glioxalina (Debus-Radziszewski)

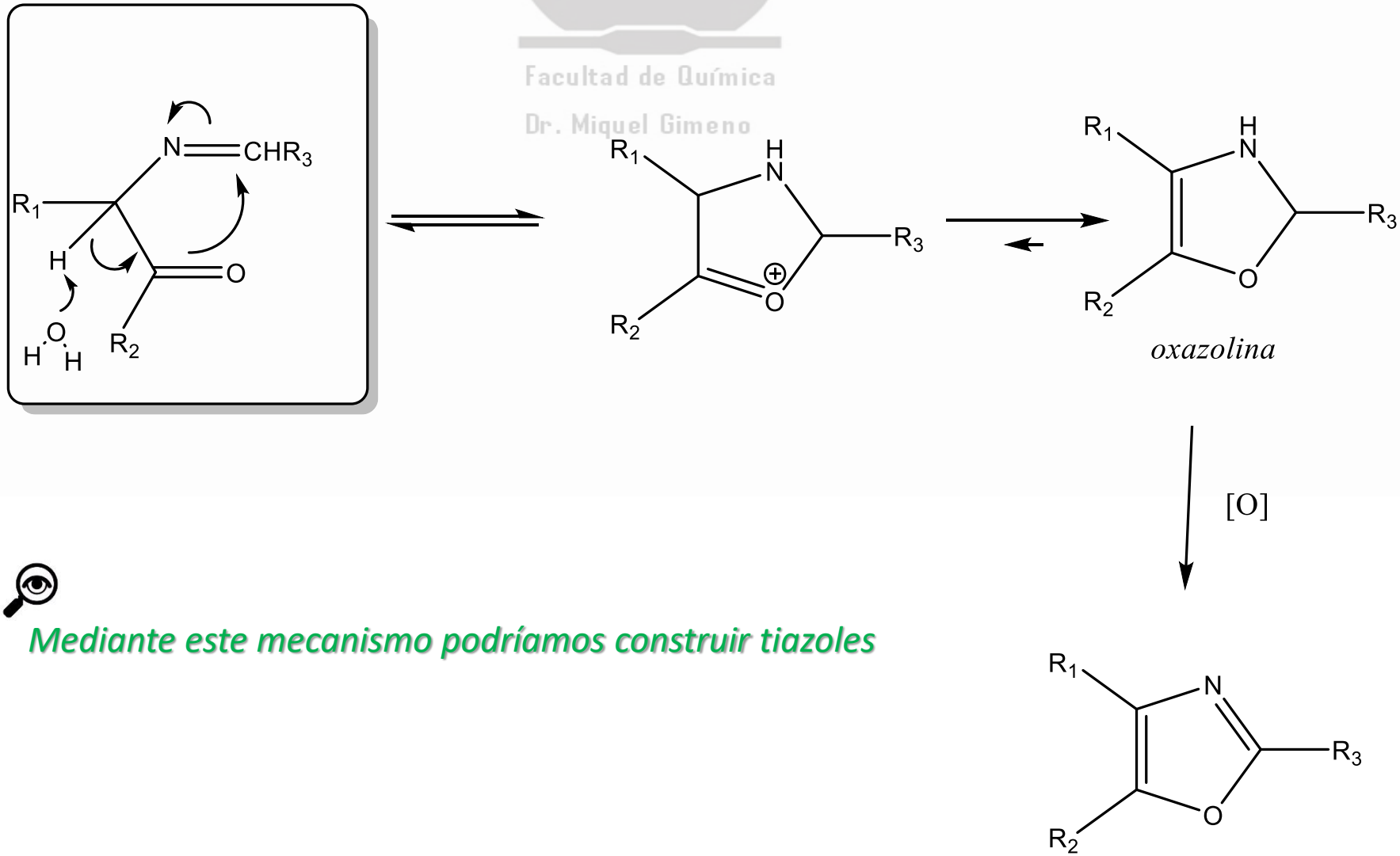
Formación de imidazoles *y* oxazoles

Facultat de Química
Dr. Miquel Gimeno



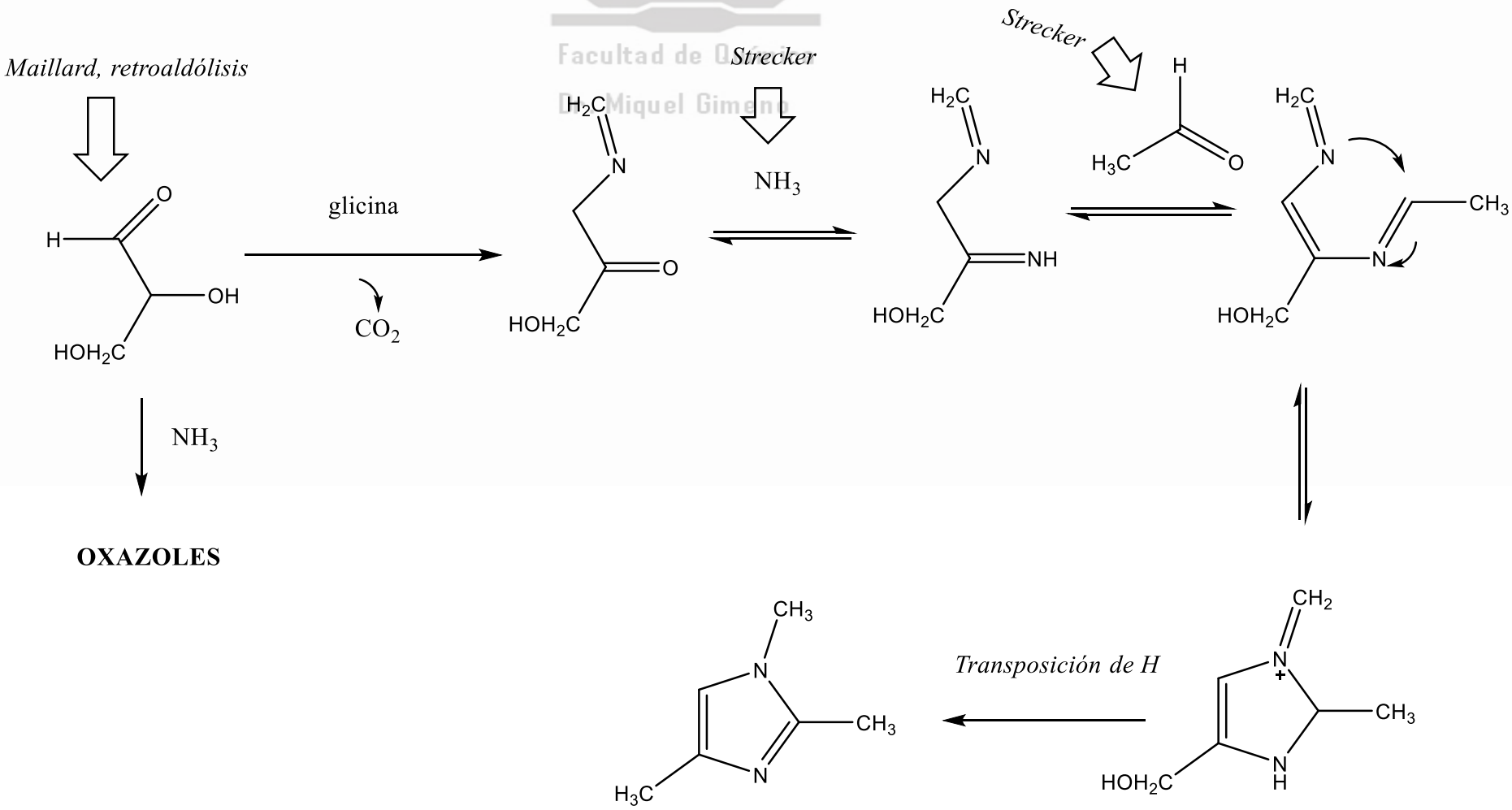
Formación de imidazoles *y* oxazoles

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

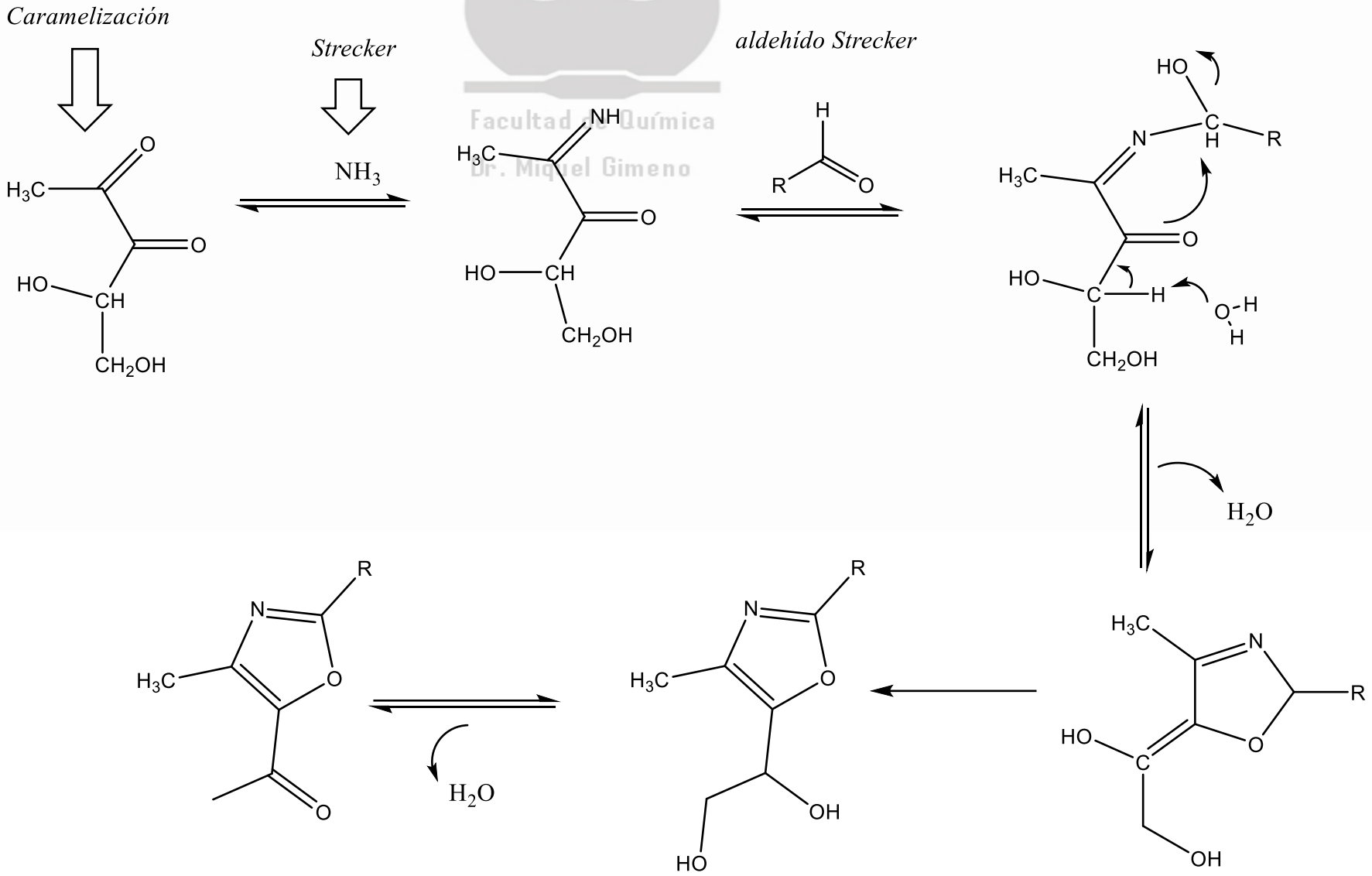


Mediante este mecanismo podríamos construir tiazoles

Ruta por ataque nucleófilo de glicina



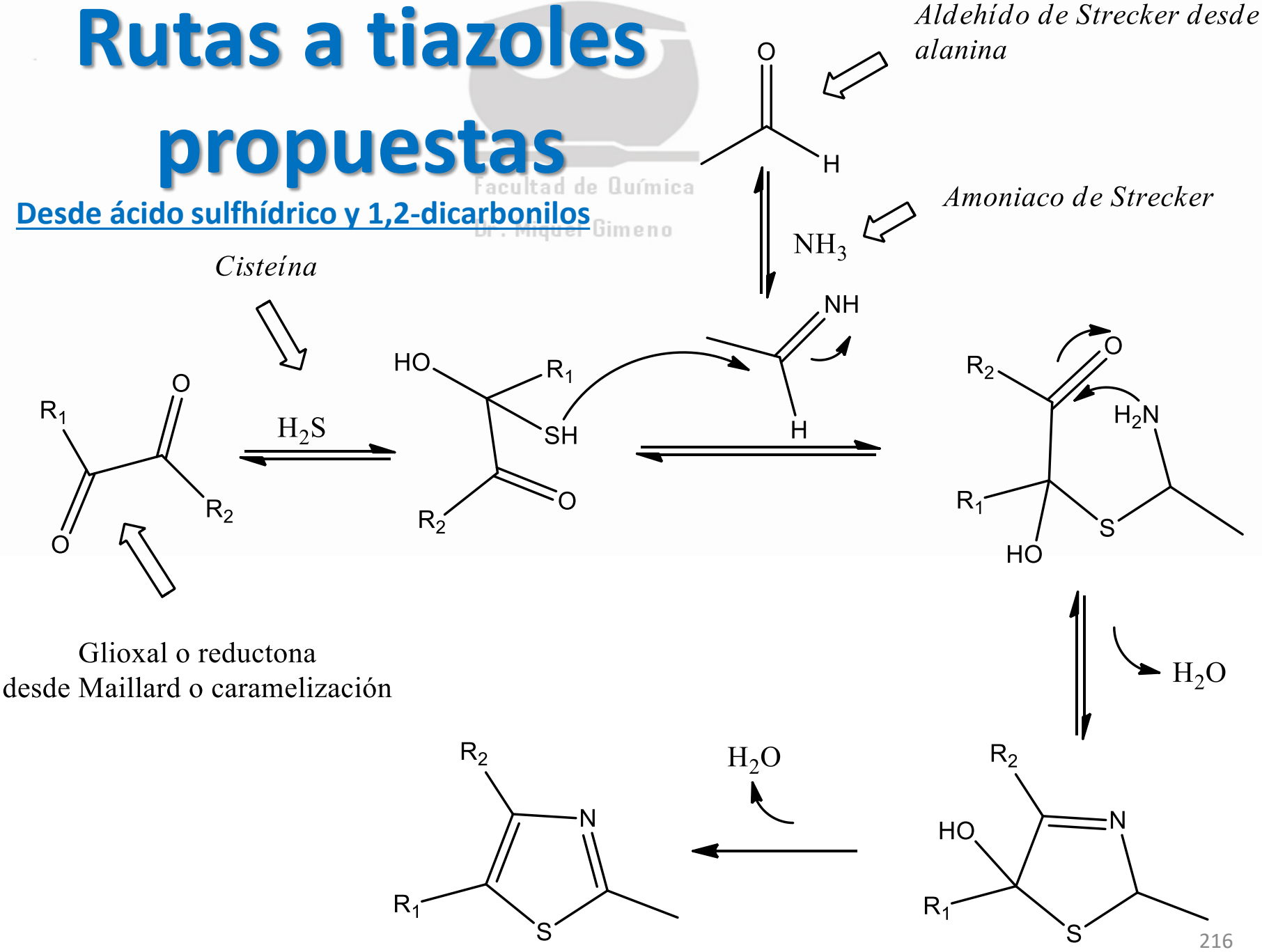
Desde dicarbonilo/NH_3/aldehído de Strecker



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Rutas a tiazoles propuestas

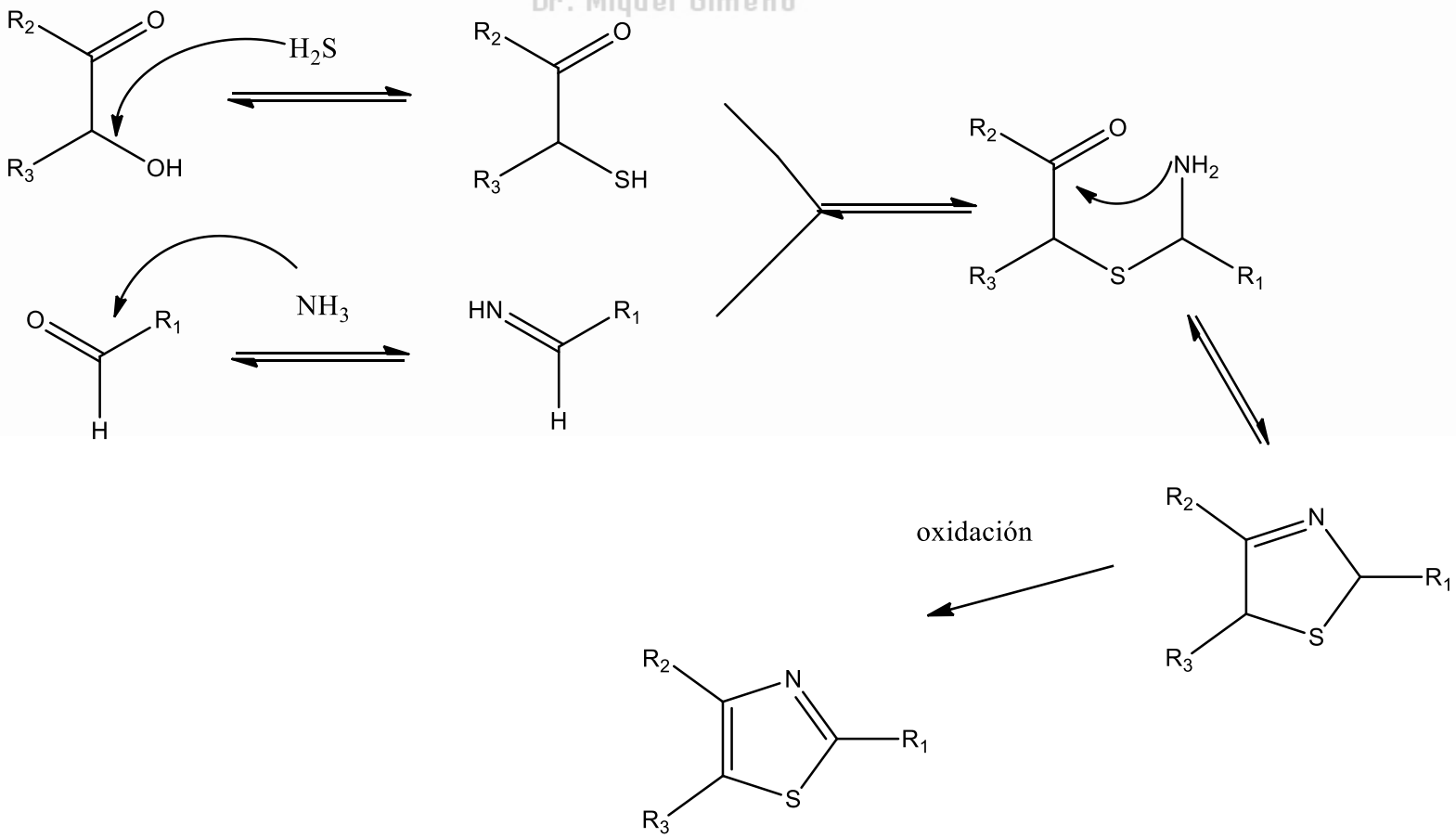
Desde ácido sulfhídrico y 1,2-dicarbonilos



Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

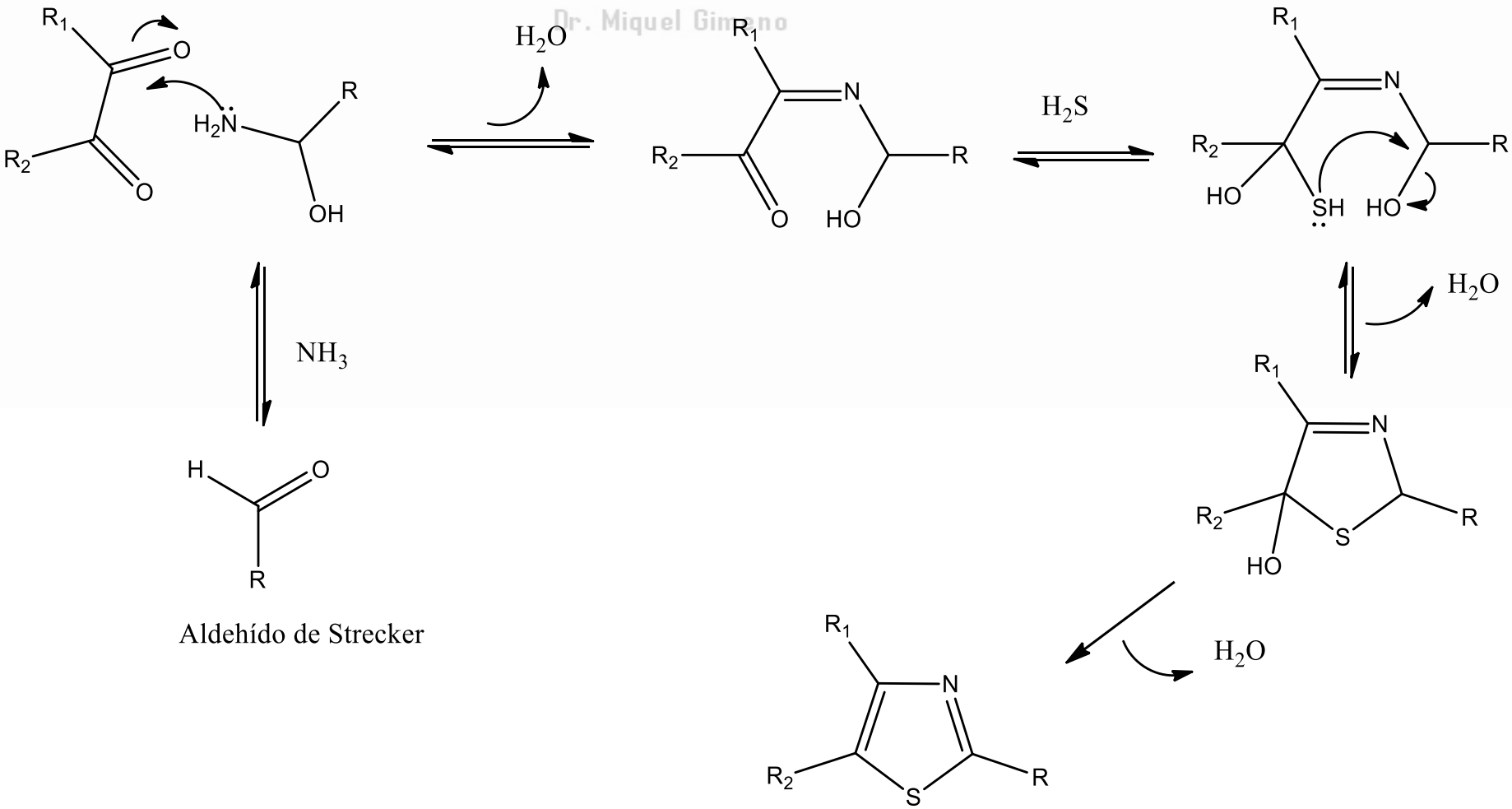
Rutas a alquiltiazoles desde α-hidroxilcarbonilos y aldehídos, con la presencia de NH_3 y H_2S

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

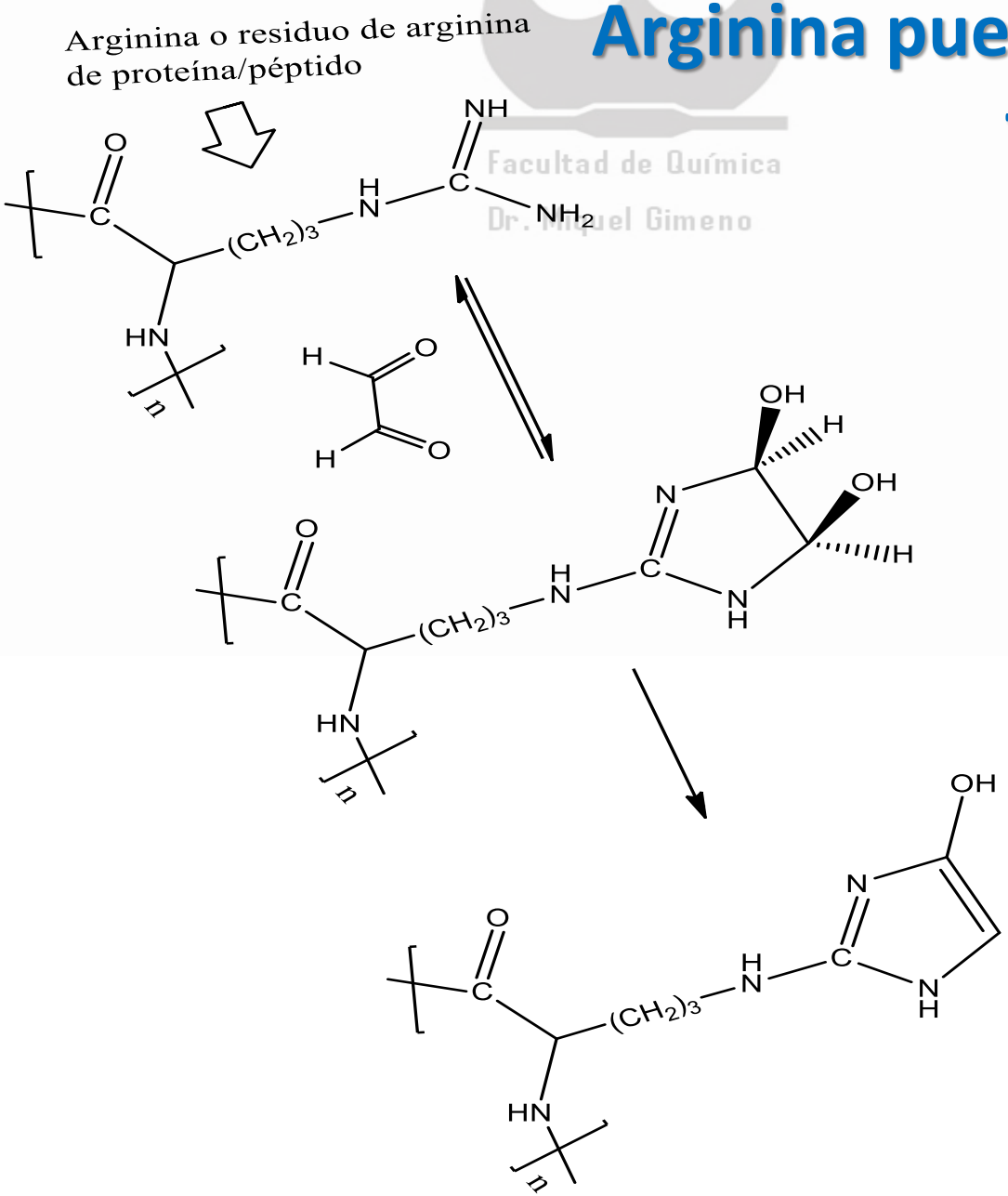


Ruta propuesta en presencia de aldehído y H_2S de Strecker con 1,2-dicarbonilos o glioxales

Facultad de Química
Dr. Miquel Giménez

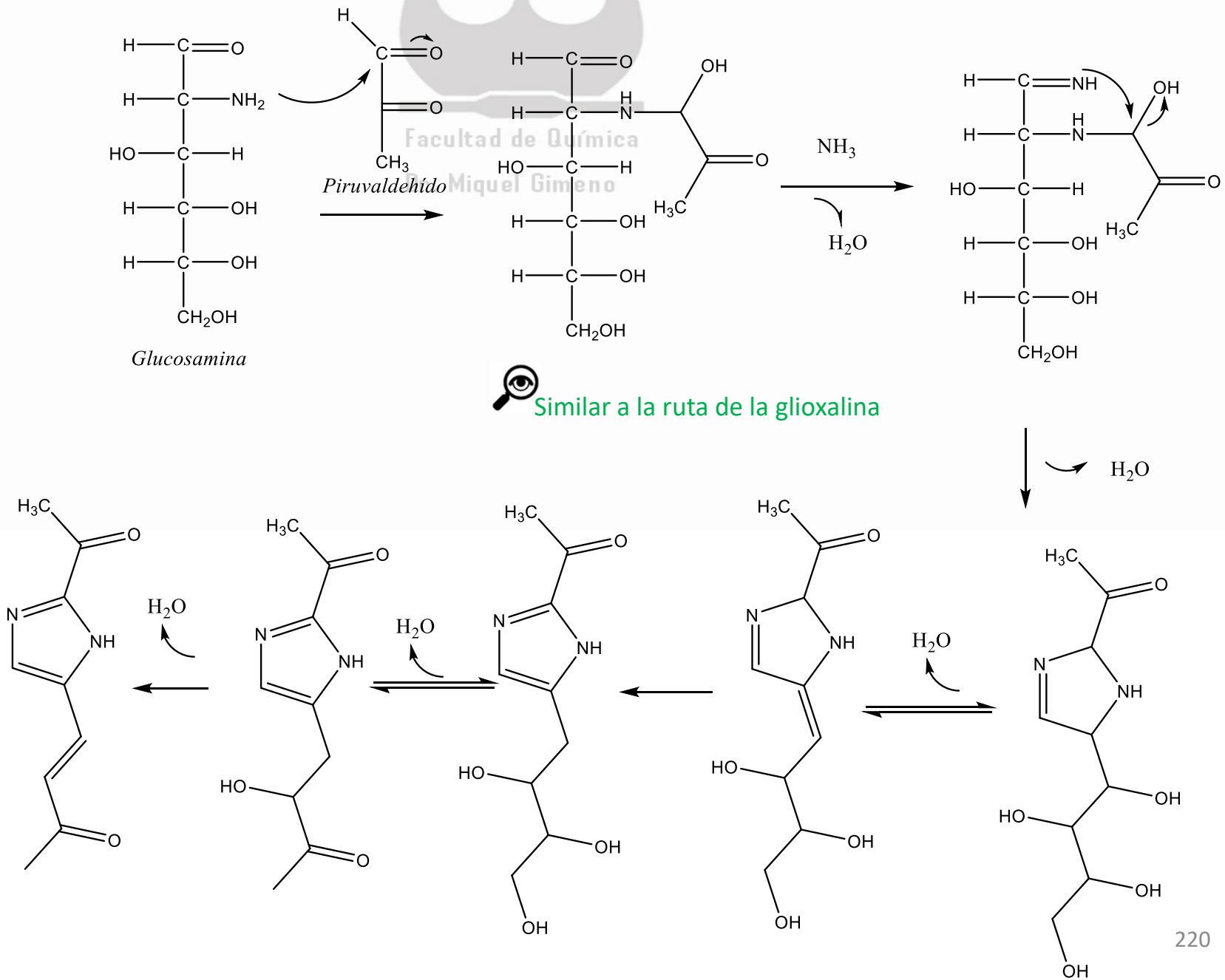


Arginina puede ser fuente de imidazoles

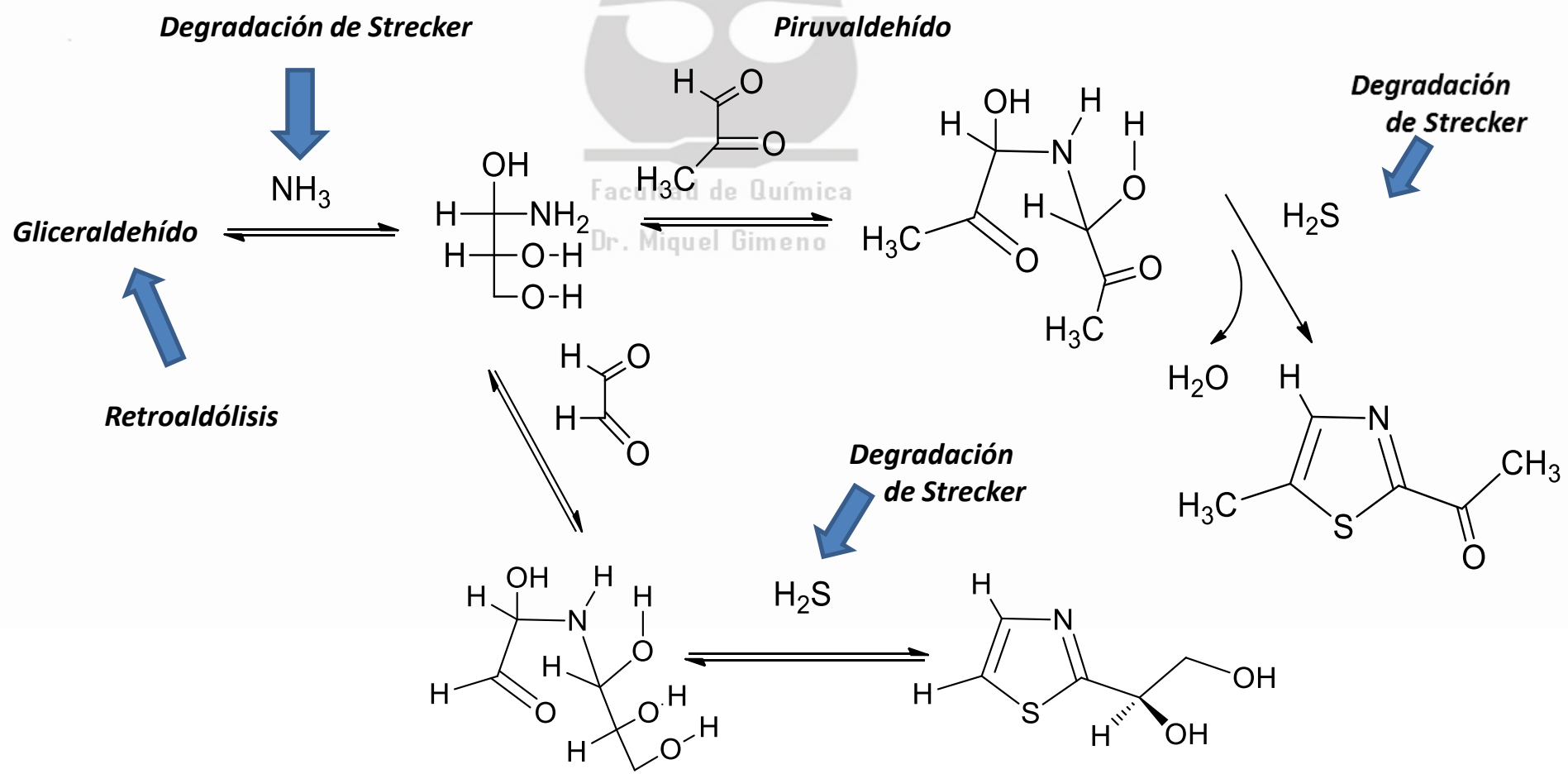


Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Glucosamina puede ser fuente de imidazoles



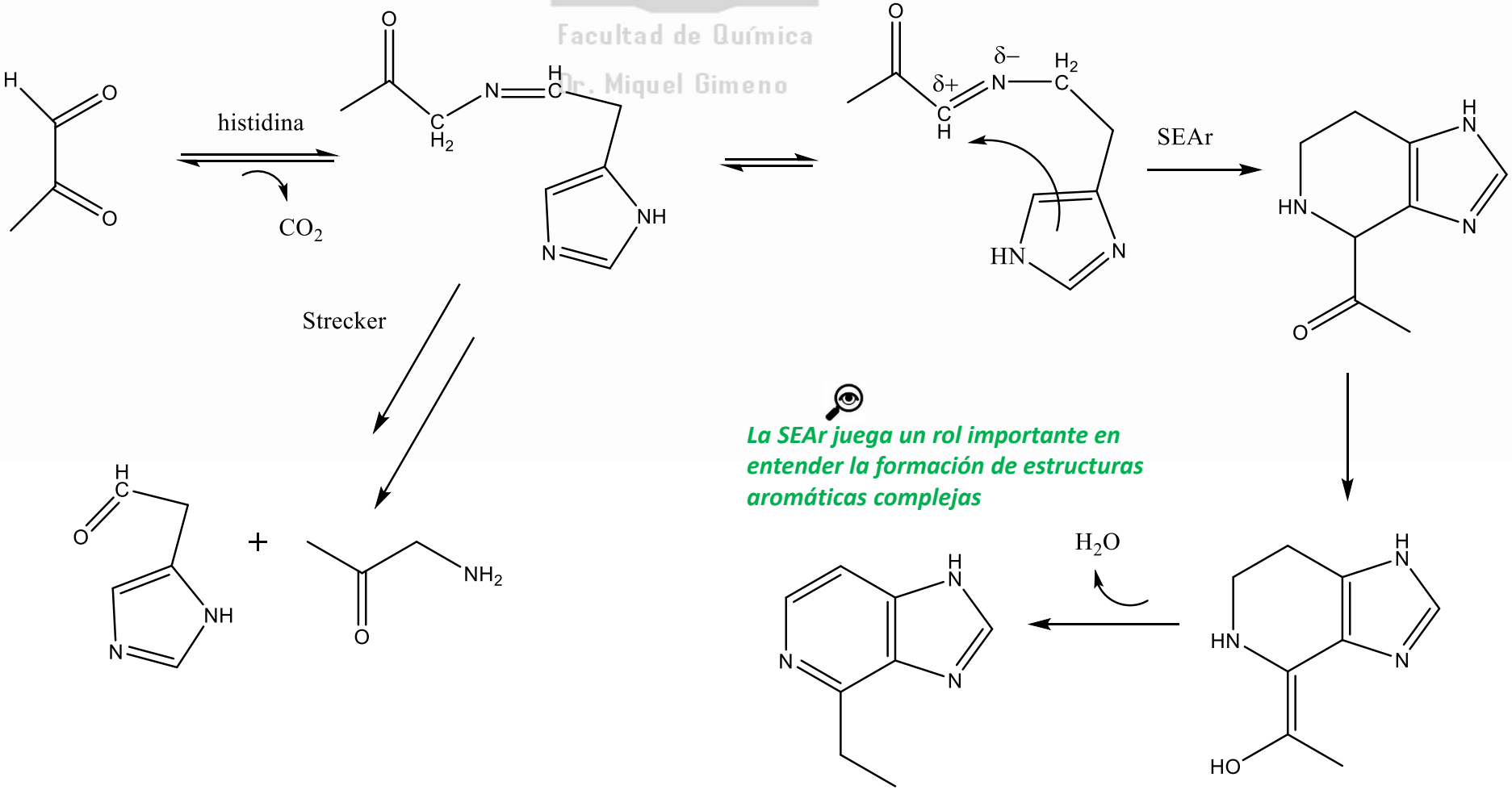
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Hay muchas combinaciones posibles!, se tienen evidencias pero los sistemas reales de alimentos al calentarse son muy complejos

Los heterociclos en estructuras de anillos condensados

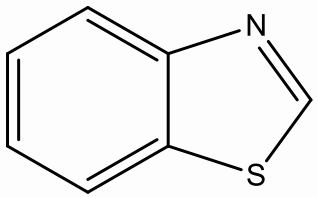
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



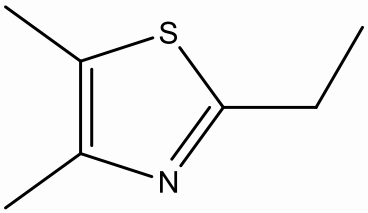
La SEAr juega un rol importante en entender la formación de estructuras aromáticas complejas

Ejemplos de tiazoles detectados en alimentos

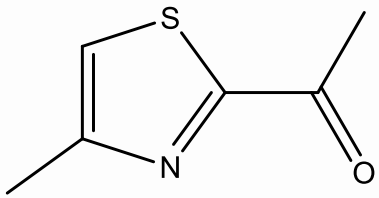
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Benzotiazol
(Se detectó en concentrado deleche esterilizada, asociado con pudrimiento, sospecha residuos de plásticos, gomas)

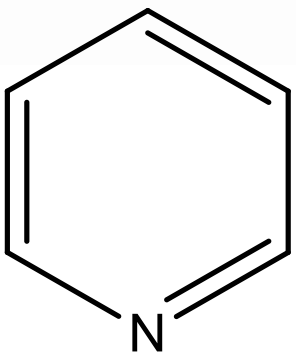


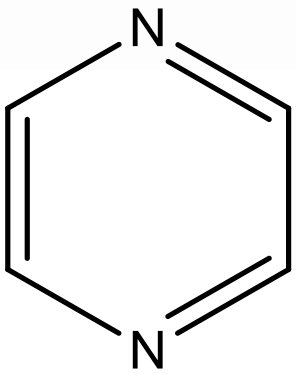
2-etyl-4,5-dimetiltiazol
(Café tostado, aroma a nuez, coco)

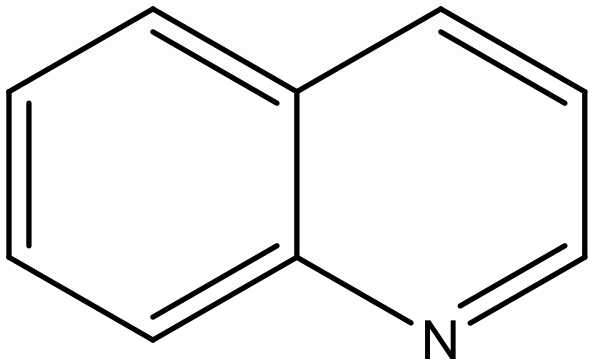


2-acetil-4-metiltiazol
(café tostado)

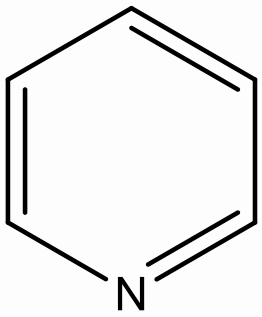
Anillos heterocíclicos de 6 miembros







Piridina



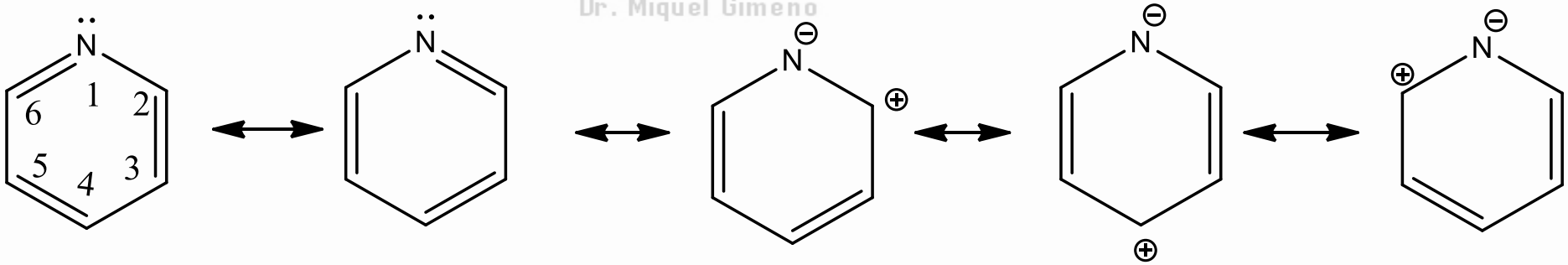
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

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

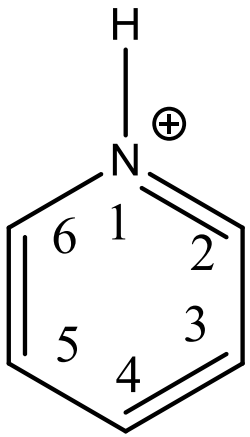
Ejemplos: Belladona, nicotina, te negro, en procesado de alimentos Ej.: Pollo frito.

PIRIDINA

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

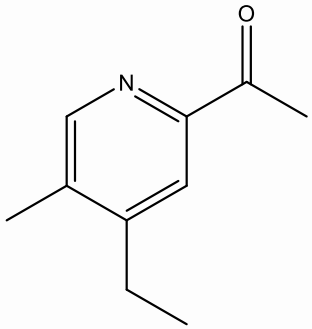


- **Es una molécula plana. Estructura cercana al benceno.**
- **Es soluble en agua y en ácidos.**
- **Es π-deficiente. S_EAr poco favorecida.**
- **Par no enlazante no contribuye a la resonancia.**
- **Adición E^+ sobre el átomo de nitrógeno si es favorecida.**
- **Es más favorable a la S_NAr que el benceno.**
- **pKa es 5.20. Protonación es posible. Ion piridinio.**

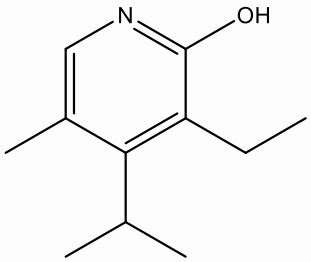


Nomenclatura

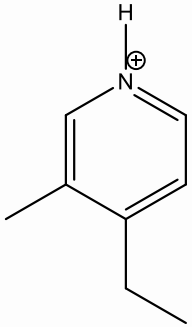
La posición 1 se asigna al heteroátomo, el resto se asignará dependiendo de los sustituyentes, pero existen muchos nombres comunes no IUPAC



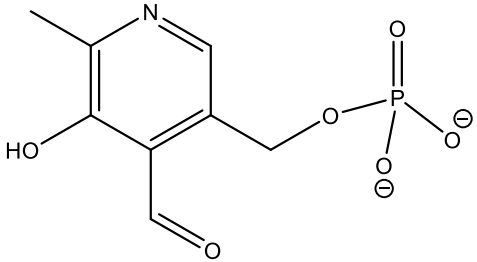
2-Acetil-4-etil-5-metilpiridina



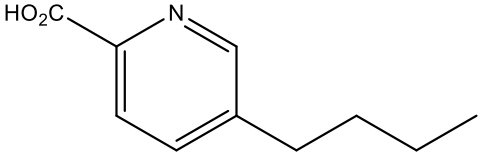
3-Etil-2-hidroxi-5-metil-4-isopropilpiridina



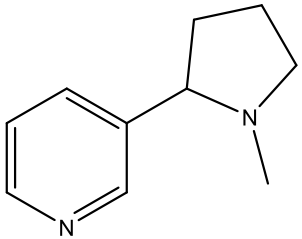
Ion 4-etil-3-metilpiridinio



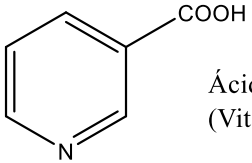
Fosfato de piridoxal
(Vitamina B6)



Ácido fusárico
(micotoxina)

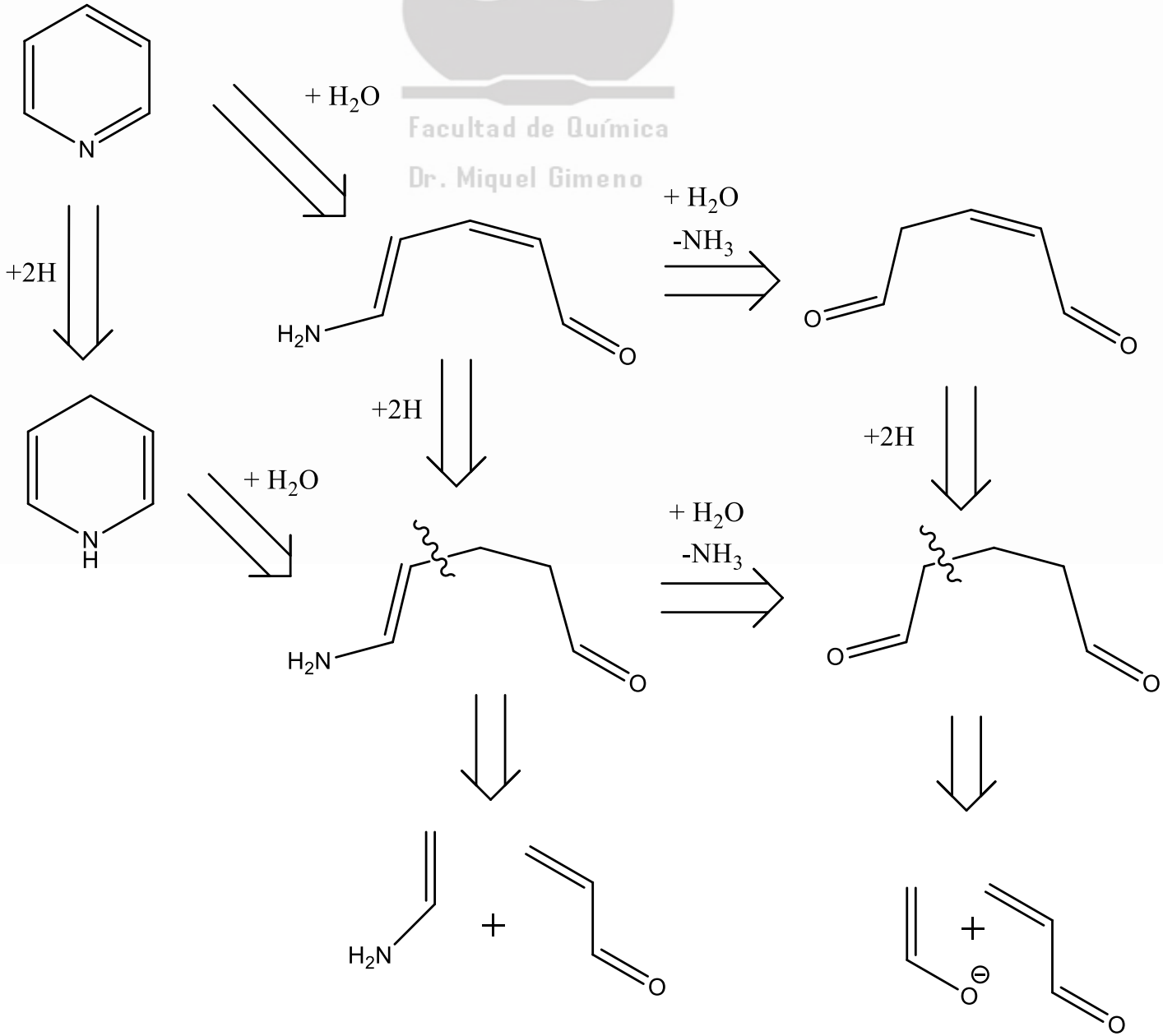


Nicotina
(compuesto natural de plantas)



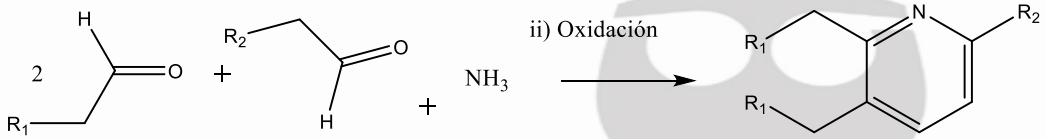
Ácido nicotínico
(Vitamina B3; niacina)

Algunas rutas de retro-síntesis de piridinas



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

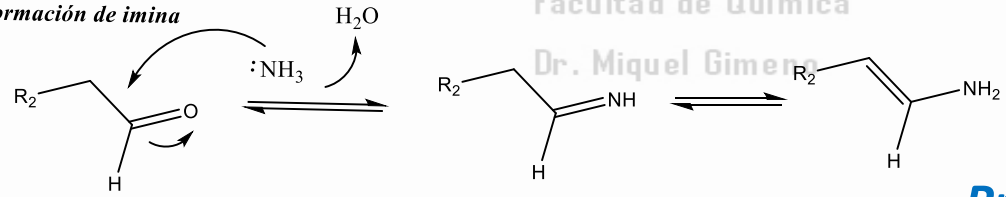
Síntesis de Chichibabin



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

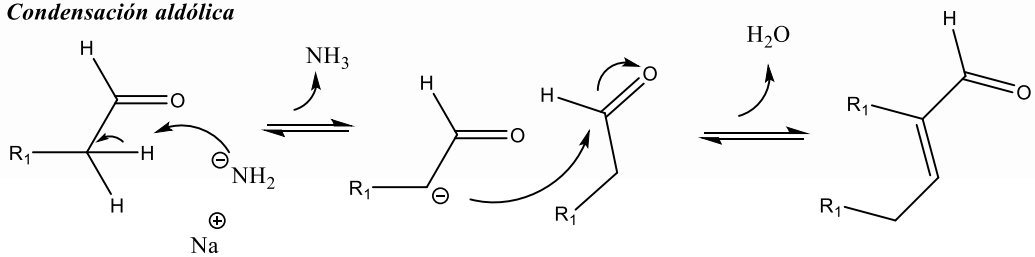
Mecanismo

Formación de imina

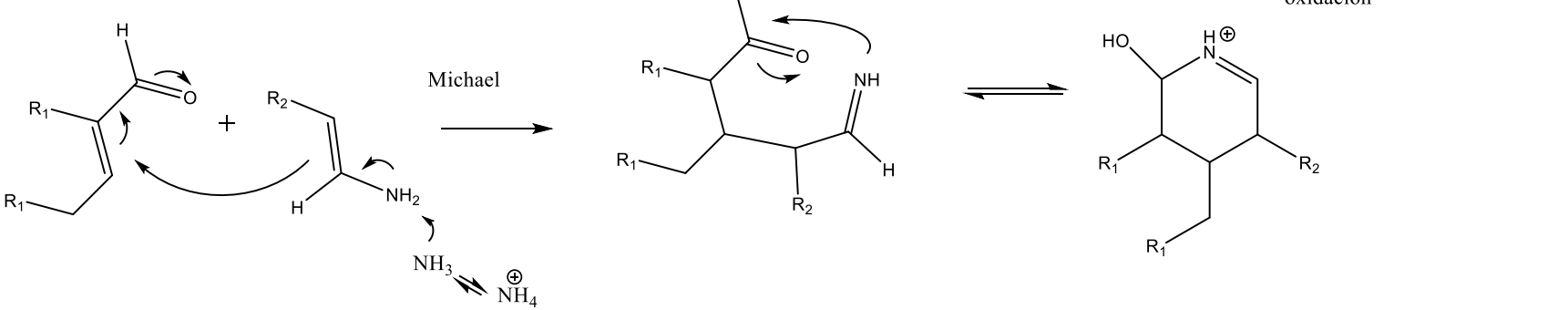


Primera síntesis industrial de piridina y derivados (rendimientos bajos en general)

Condensación aldólica

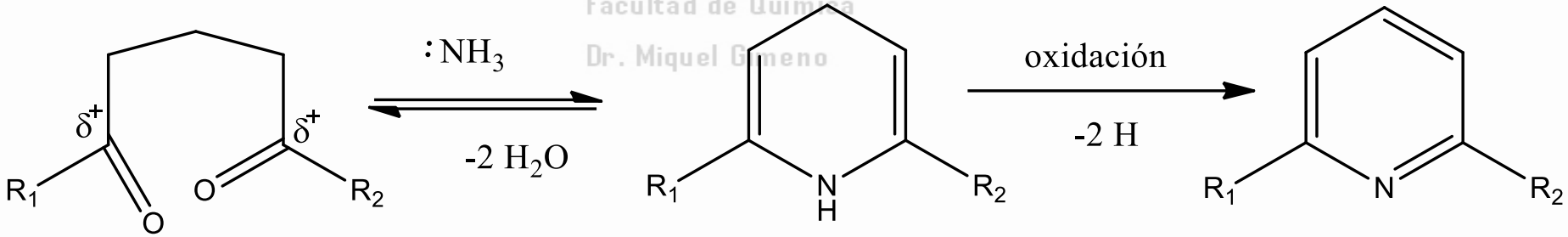


Ciclación



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

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



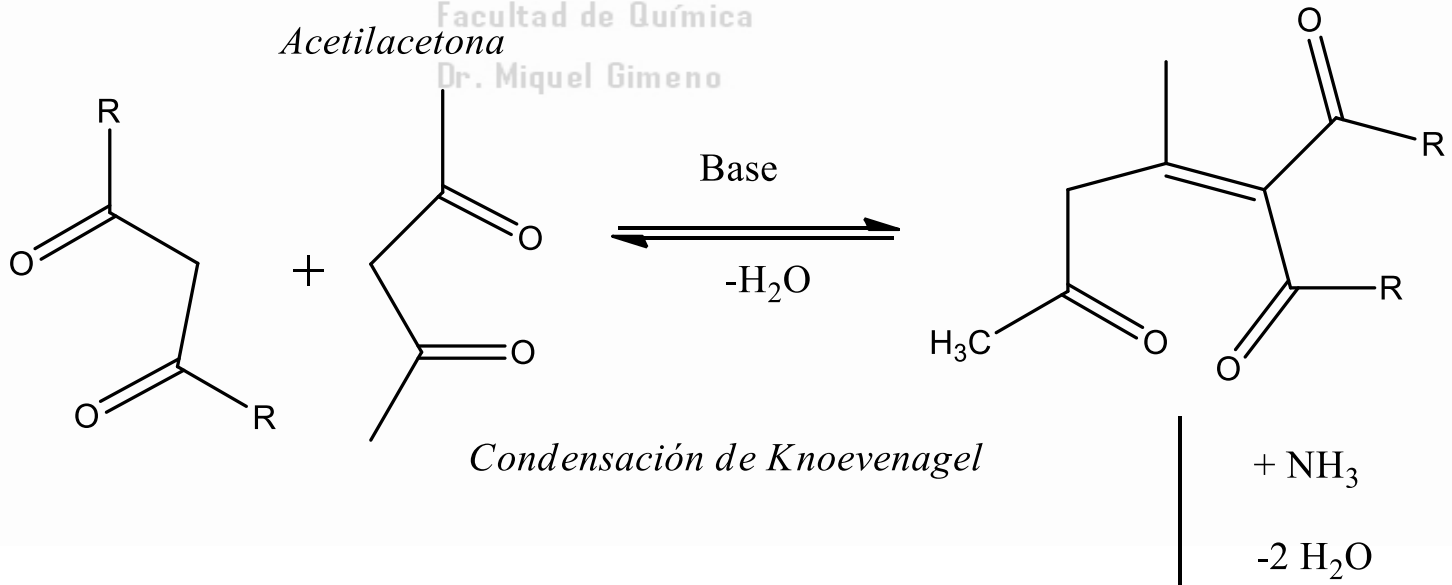
Agentes oxidantes más comunes:

$FeCl_3$
$NaNO_2$ /ác. acético
HNO_3

Es difícil encontrar 1,5-dicarbonilos comerciales a excepción del glutaraldehído.
En alimentos podría ser que se forme de la oxidación lipídica.

Ciclocondensación de 1,3-dicetonas (β-dicarbonilos) en presencia de amoniaco

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



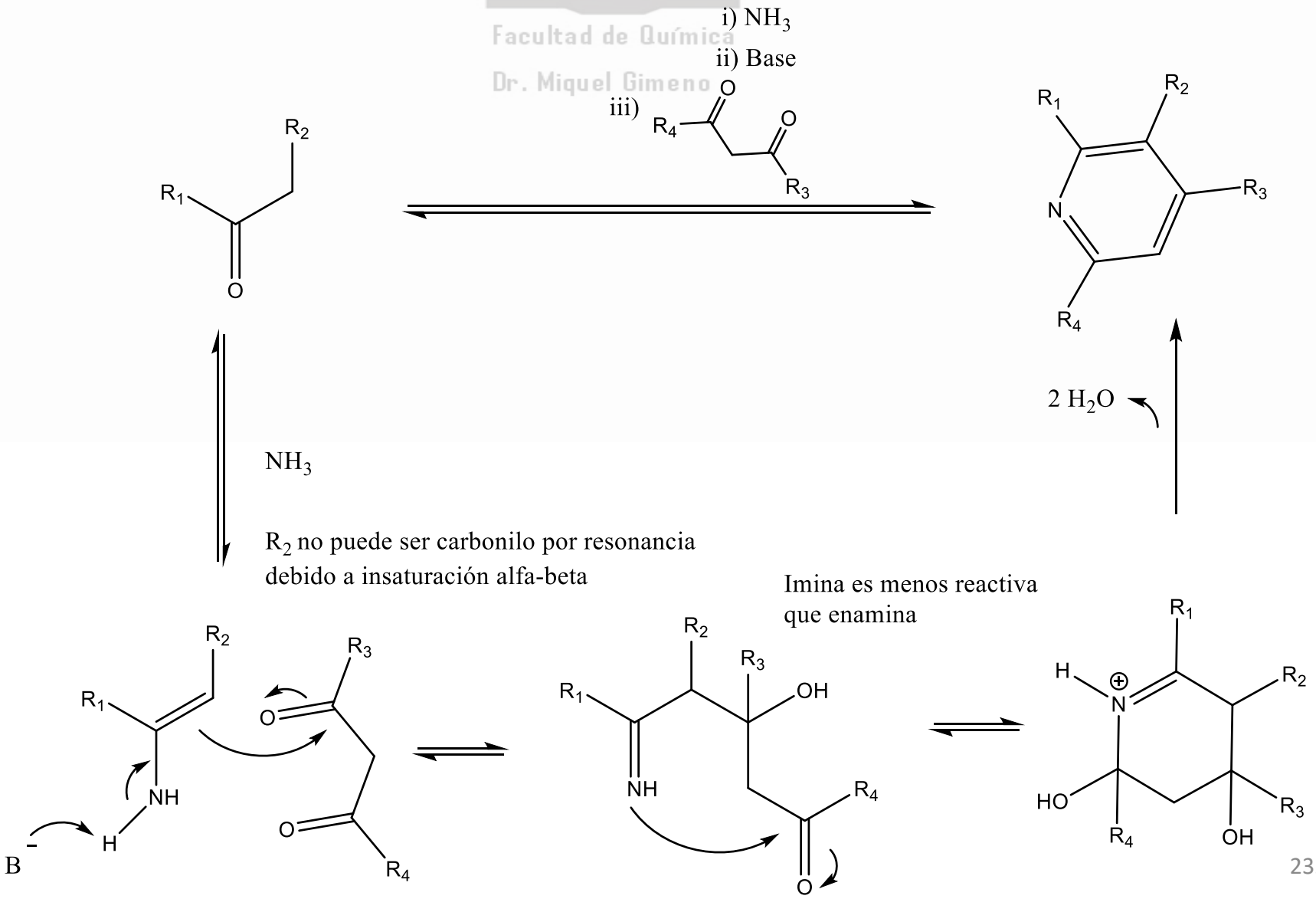
Usado en la síntesis e acetil piridinas (en meta)

Uno de los dos reactivos podría ser un carbonilo enolizable pero los rendimientos serían peores

R = CH_3 75%

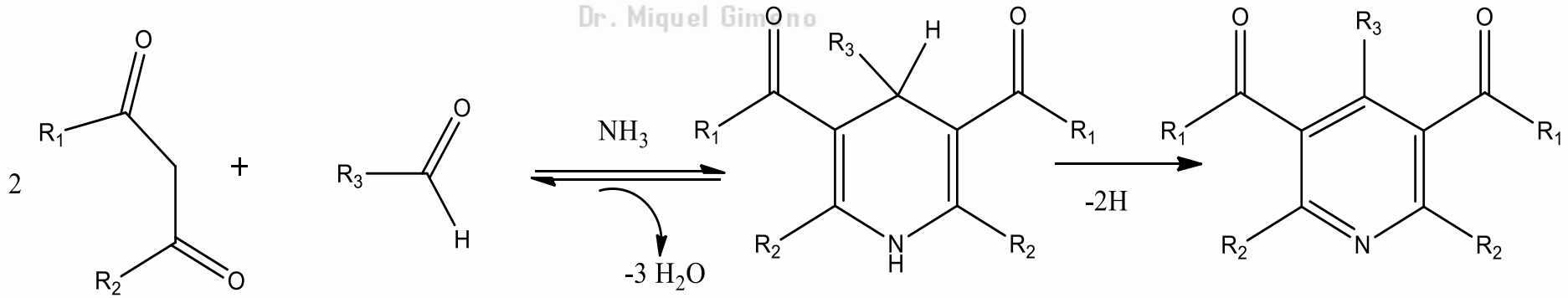
Otra posible ruta: Reacción entre cetona/aldehído con amoniaco y posterior condensación con 1,3-dicarbonilo

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Síntesis de Hantzsch

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

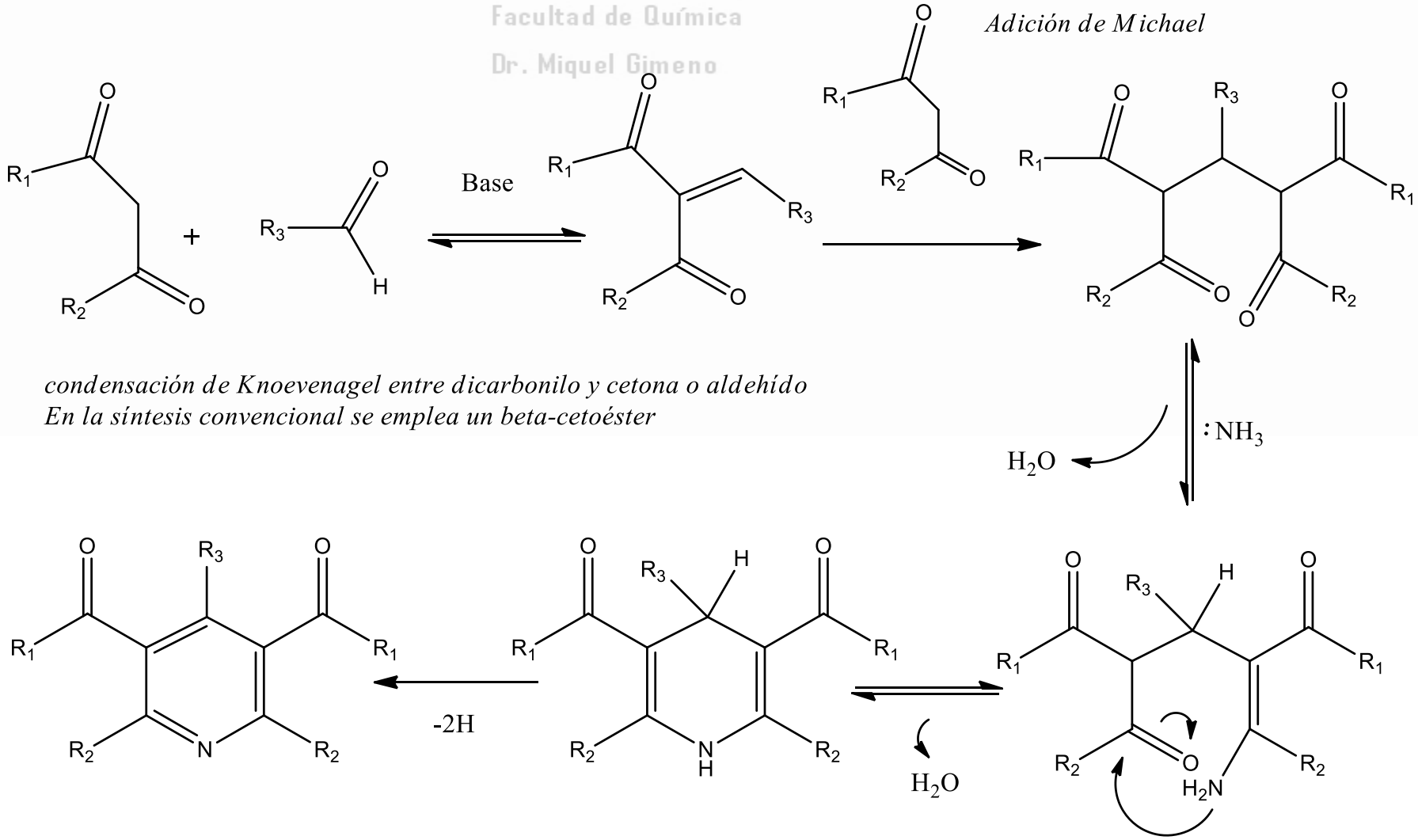


R1 = alquil, ester
R2, R3 = alquil, aril, H

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

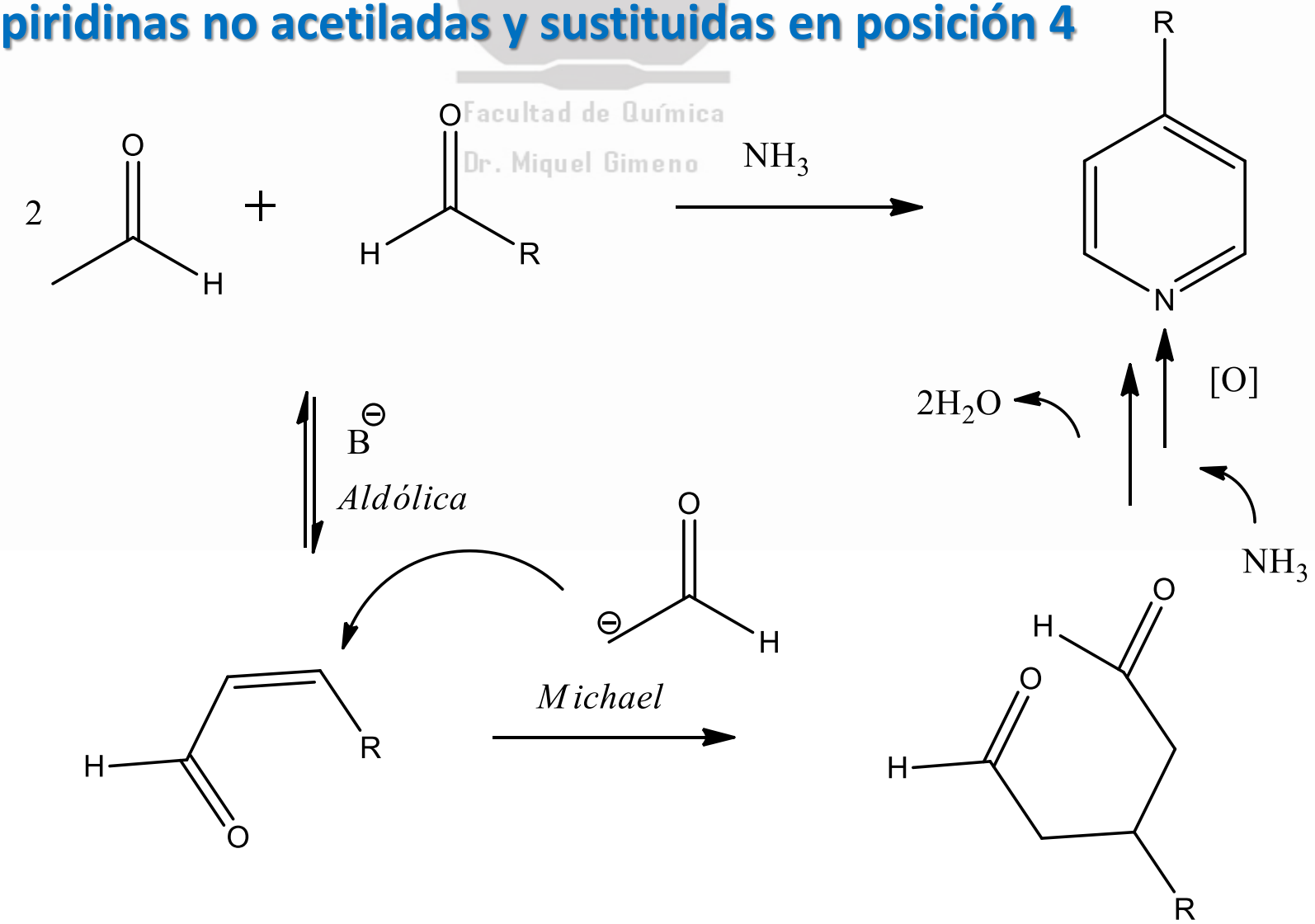
Mecanismo de Hantzsch para la síntesis de piridinas

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Mecanismo de Hantzsch con acetaldehído en la síntesis de piridinas no acetiladas y sustituidas en posición 4

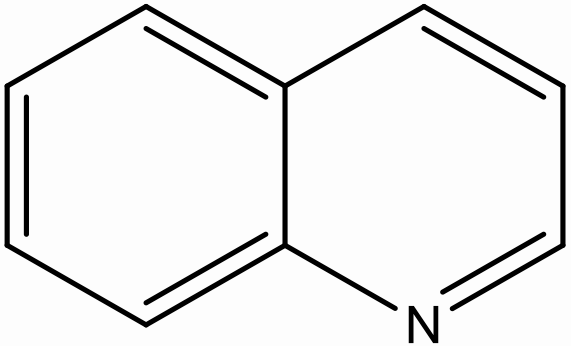
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

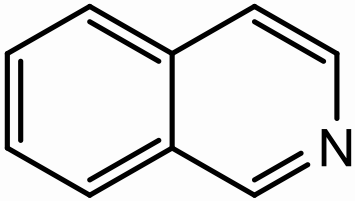


La facilidad de la reacción dependerá del grupo R. Efecto estérico en la reacción de Michael.
En alimentos podríamos pensar en la reacción de acetaldehído con formaldehído en presencia de amoniaco para producir a la piridina, reconocida como de alta toxicidad en alimentos.

QUINOLINAS

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



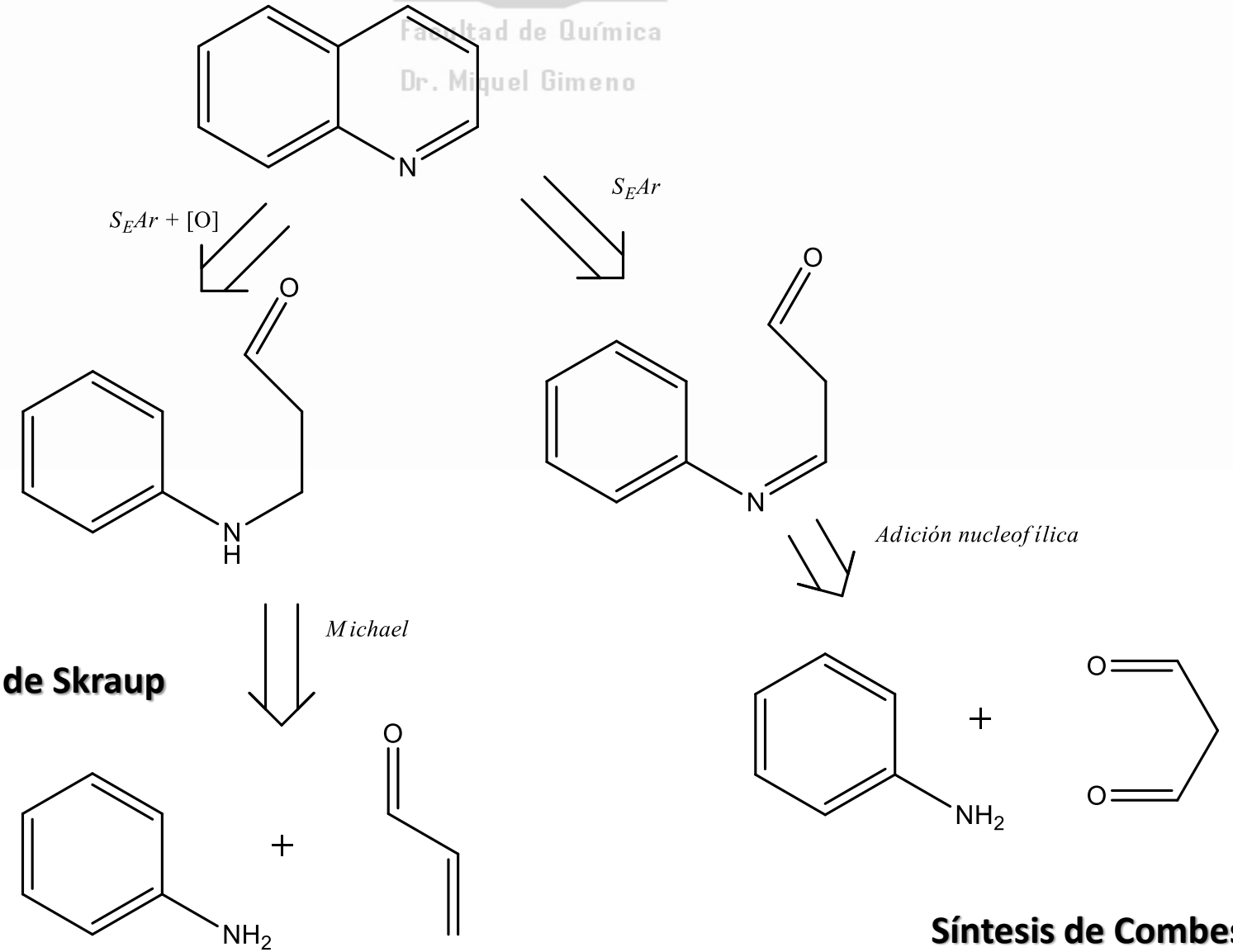


Isoquinolina

- **Son aromáticos/resonancia**
- **La protonación/acilación tiene lugar sobre el N al igual que en el caso de piridinas**
- **S_EAr en anillo bencénico mayormente por ser más activado (más rico en electrones; el N tiene efecto electroatrayente desactivador del anillo piridinoide)**
- **S_NAr más rápida que con piridina debido a la estabilización por conjugación en los anillos fusionados de los productos de adición (Quinolina (C2 y C4); Isoquinolina (C1 y C3)**

Retrosíntesis de quinolinas similar a la piridina con la inclusión del anillo bencénico en la posición adecuada

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



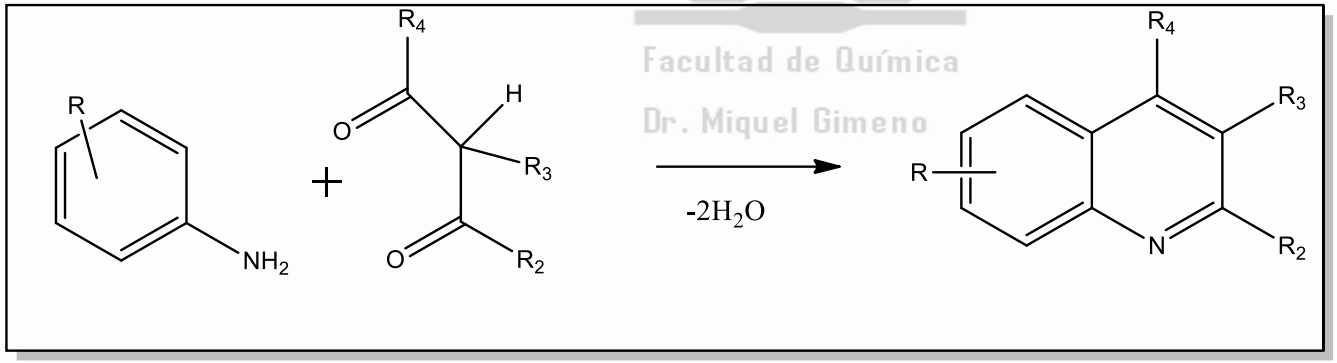
Síntesis de Skraup

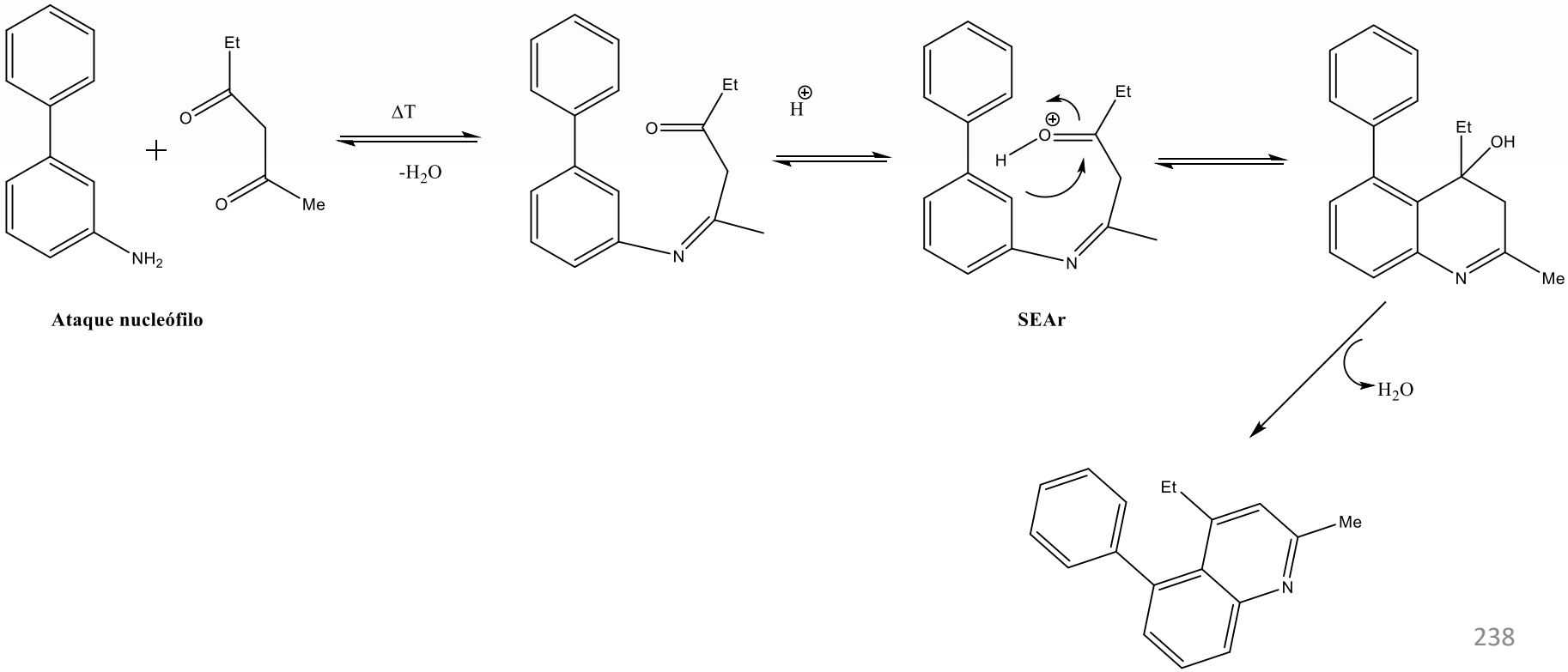
Síntesis de Combes

Síntesis de Combes

Reacción de arilaminas y 1,3-dicarbonílicos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno





Ataque nucleófilo

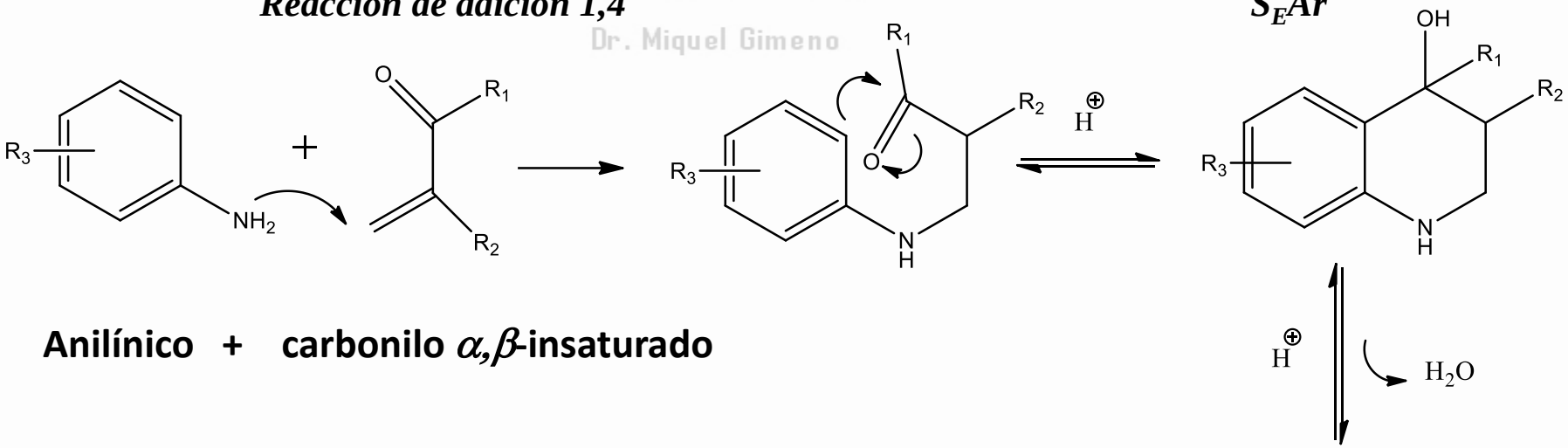
SEAr

Síntesis de Skraup y Doebner-Miller

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

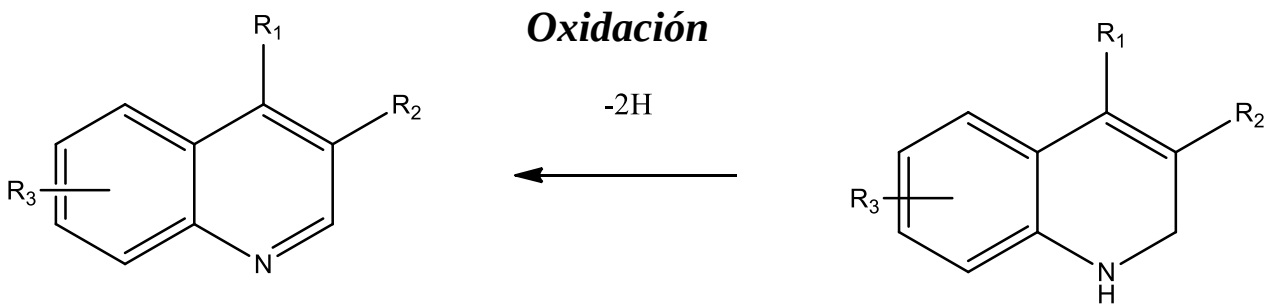
Reacción de adición 1,4

S_EAr

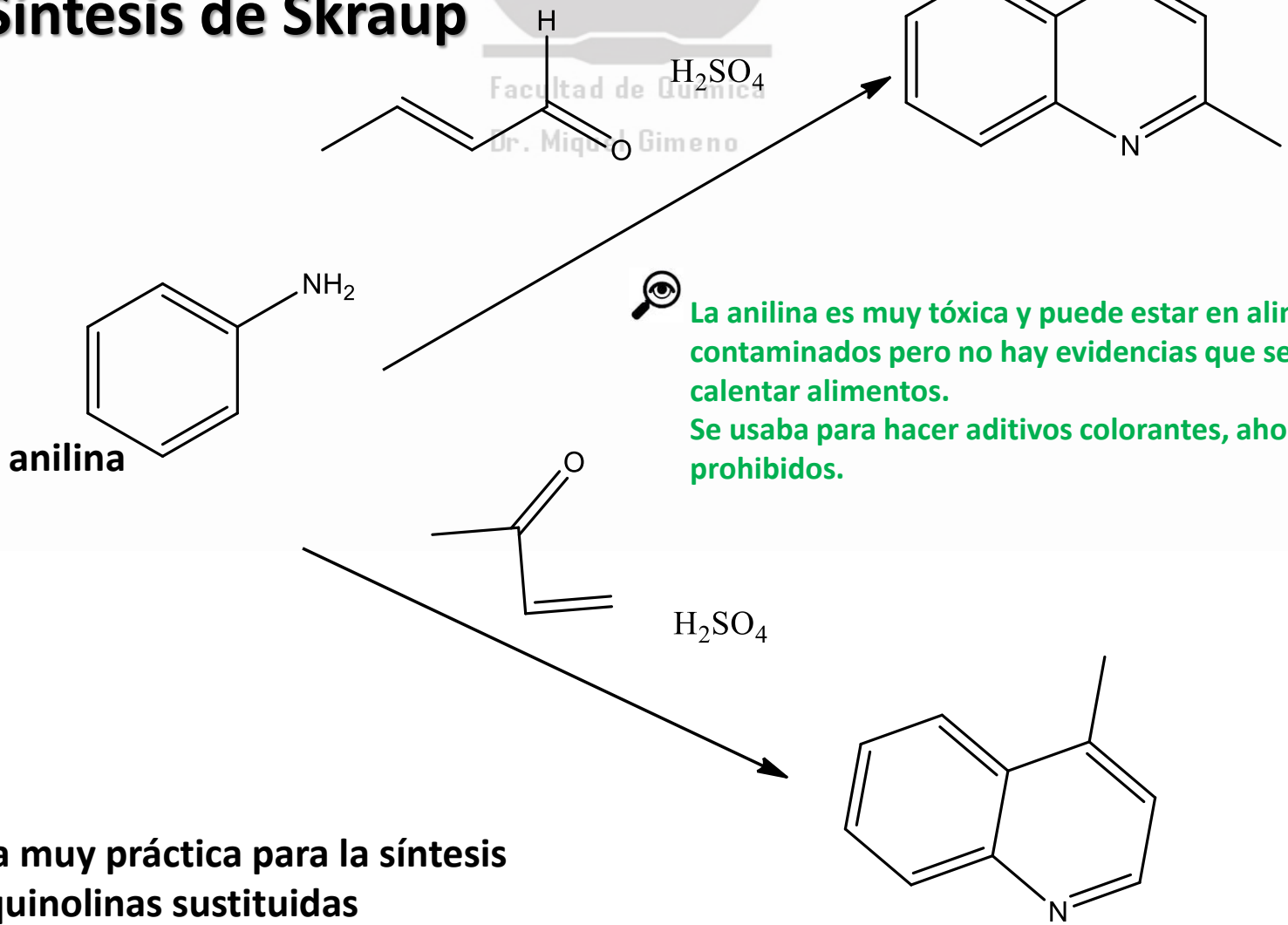


Anilínico + carbonilo α,β-insaturado

Oxidación



Síntesis de Skraup



La anilina es muy tóxica y puede estar en alimentos contaminados pero no hay evidencias que se forme al calentar alimentos.
Se usaba para hacer aditivos colorantes, ahora estos están prohibidos.

Ruta muy práctica para la síntesis de quinolinas sustituidas

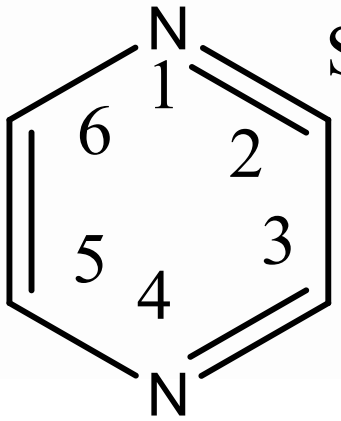
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

PIRAZINAS

Dr. Miquel Gimeno

Heteroátomos tipo-piridina

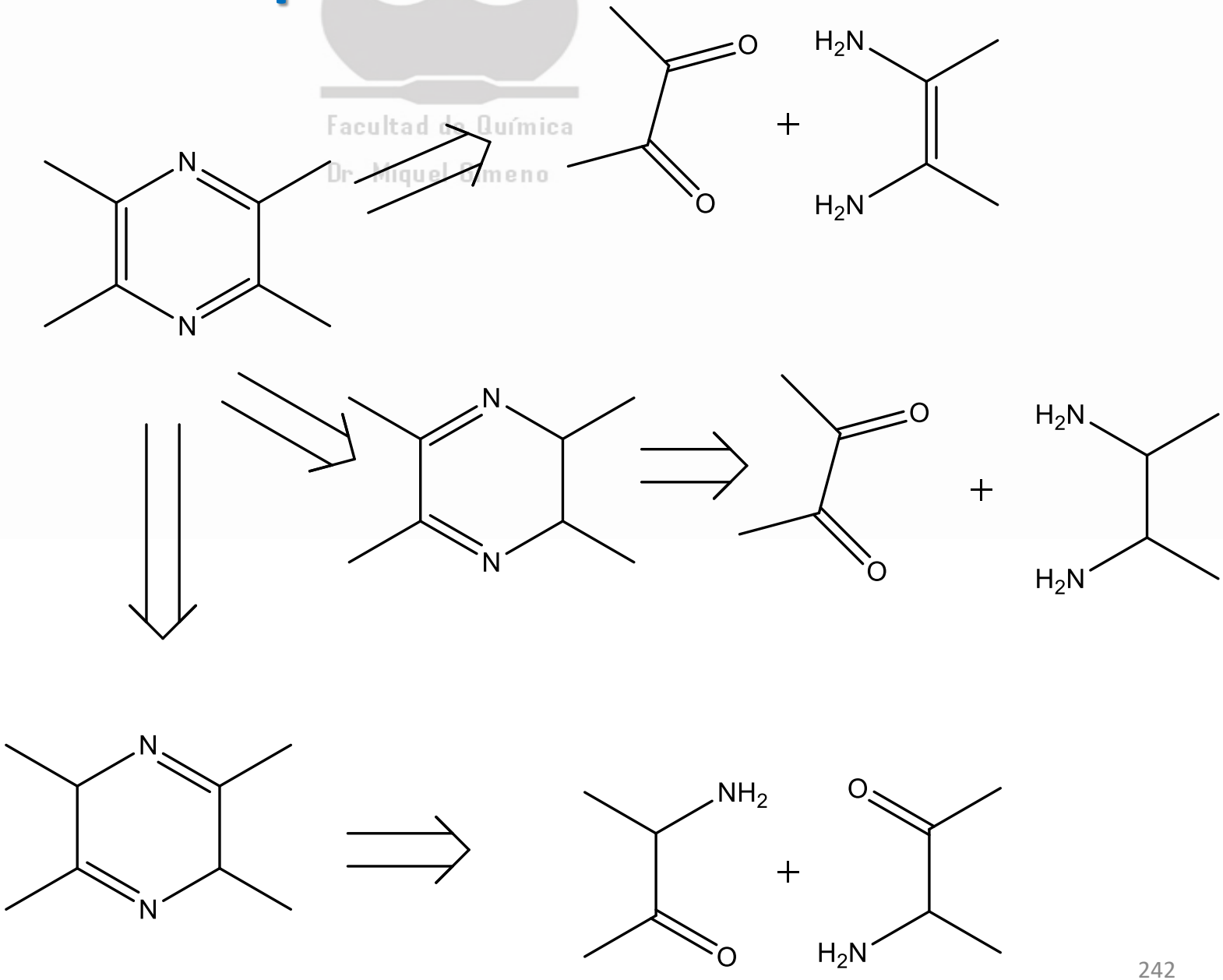
Sus electrones no participan en la resonancia



Muy usadas en aditivos alimentarios. Especialmente la metil, dimetil y trimetil pirazinas.

- **Molécula plana.**
- **No muy buenas para la S_EAr mejor si hay un electrodonador.**
- **Adición E^+ a los nitrógenos.**
- **Pares no enlazantes no contribuyen a la resonancia.**

Retrosíntesis a pirazinas

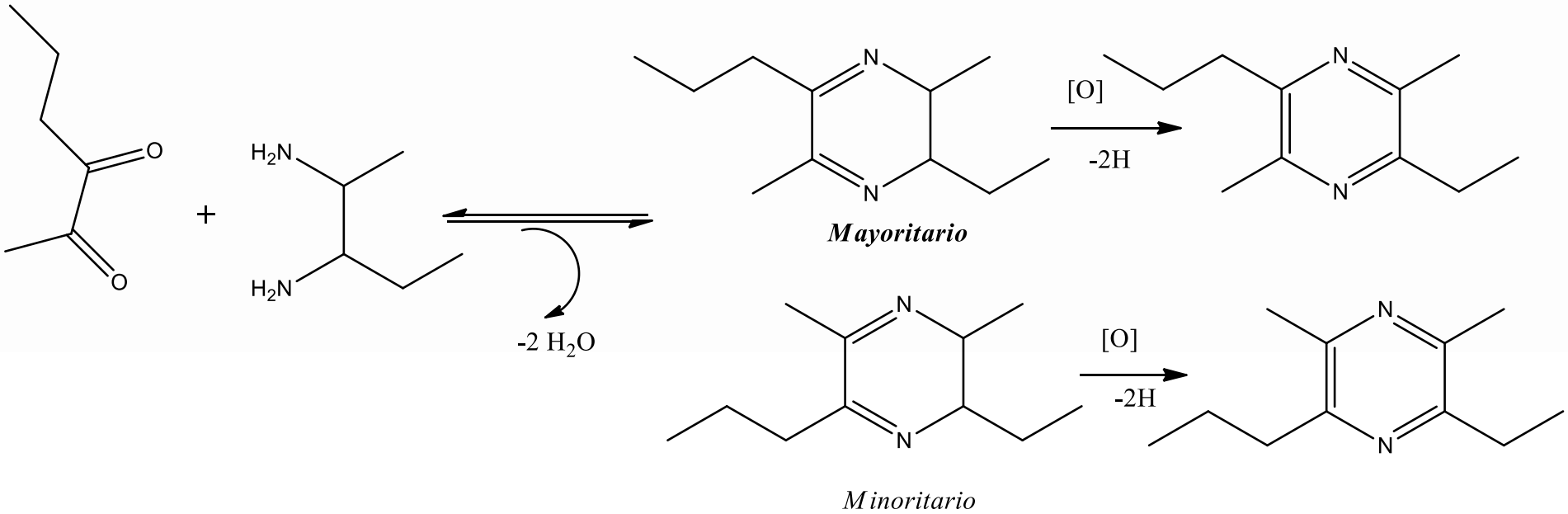


Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Condensación de 1,2 dicarbonilos y 1,2-diaminas seguido de oxidación (efecto estérico en la formación del producto mayoritario)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Si se trabaja con compuestos asimétricos se obtienen mezclas pero prevalecen los efectos estéricos en cuanto a productos mayoritarios



Agentes oxidantes más comunes en está reacción:

CuO

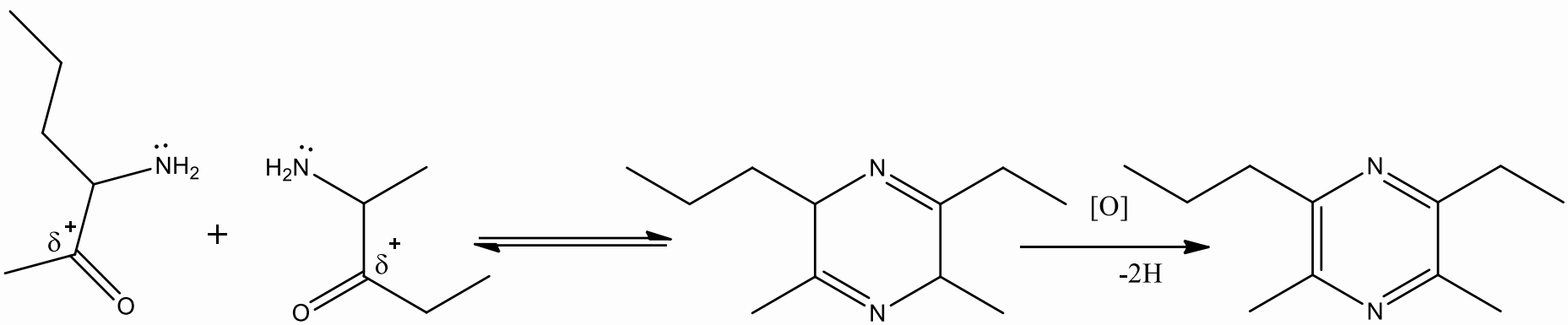
MnO_2 en KOH/EtOH

$FeCl_3$

HNO_3/acético

Condensación de α-aminocarbonilos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

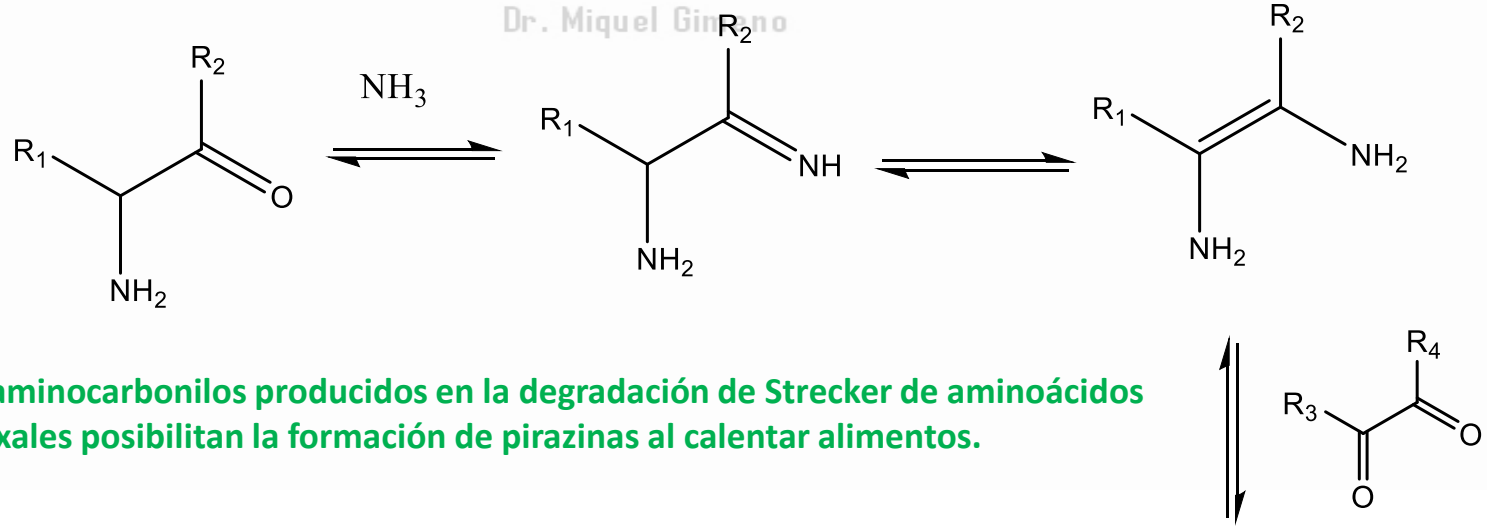


Solo es posible una estructura molecular, no hay mayoritario/minoritario en esta condensación doble

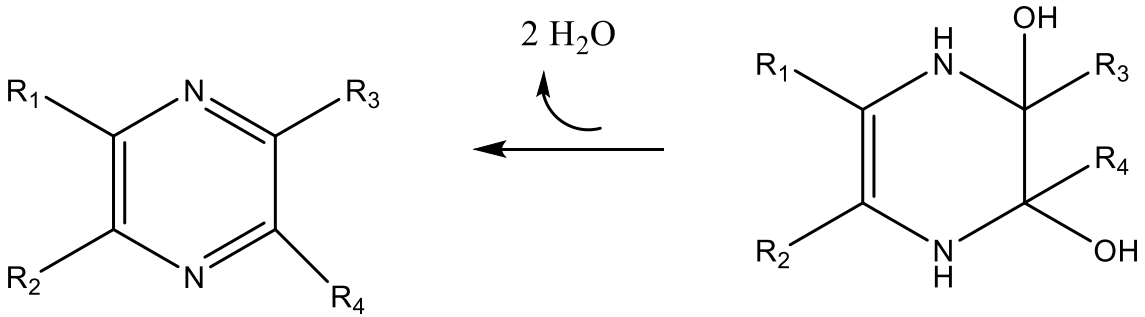
Los alfa-aminocarbonilos producidos en la degradación de Strecker de aminoácidos posibilitan la formación de pirazinas al calentar alimentos.

Condensación de alfa-endiaminas y alfa-dicarbonilos

Facultad de Química
Dr. Miquel Giménez



Los alfa-aminocarbonilos producidos en la degradación de Strecker de aminoácidos y los glioxales posibilitan la formación de pirazinas al calentar alimentos.



Las posiciones de R_1...R_4 dependerán de efectos estéricos

DIHIDROPIRAZINA

Facultad de Química

Dr. Miquel Gimeno

Posibles rutas a anillos de 6 miembros EN ALIMENTOS

Azúcares + proteínas/aminoácidos

Ruta de Maillard

***N*-glicosilaminas o *N*-fructosilaminas**

Intermedio de Amadori (aldosa)
Intermedio de Heyns (cetosa)

Alfa-dicarbonilos

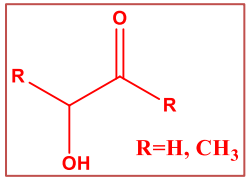
Ruta sin nitrógeno (caramelización)

Ruta desde la Degradación de lípidos

Dialdehídos (1,2, 1,3 1,4 y 1,5)
Gliceroles
β-Cetoésteres

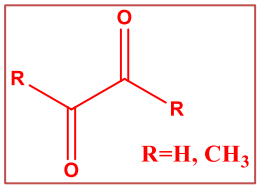
Retro-aldólisis

α-Hidroxicarbonilos



(+ Acetaldehídos)

1,2-dicarbonilos (GLIOXALES)

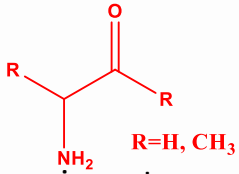


(+ Gliceroaldehídos)

Degradación de Strecker y directa

aminoácidos

Aldehídos
NH_3, NHR



α-aminocetonas

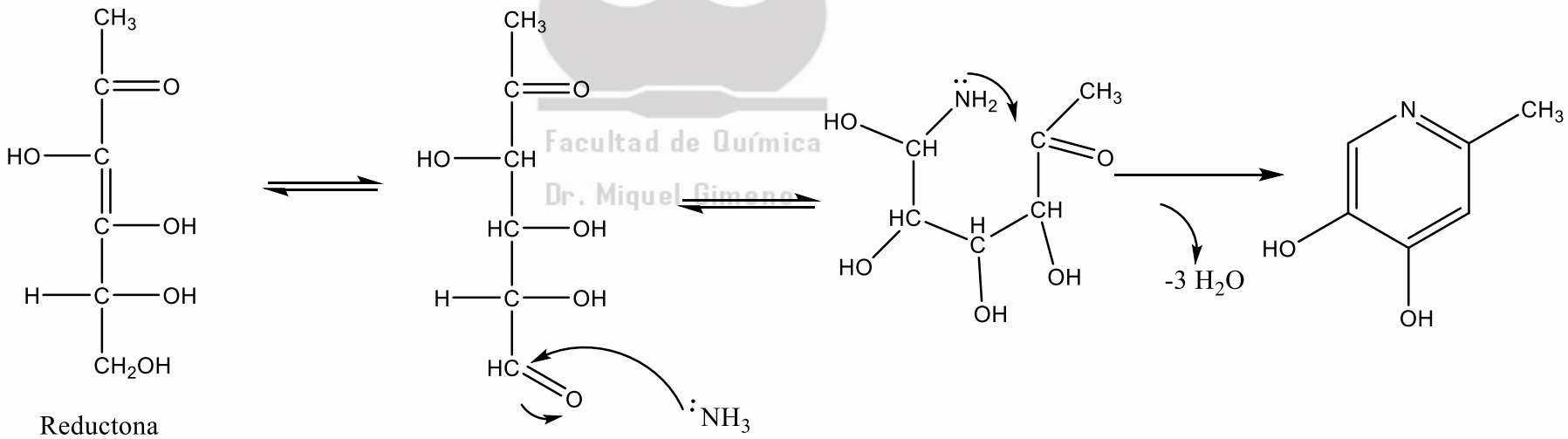
CH_3SH, H_2S

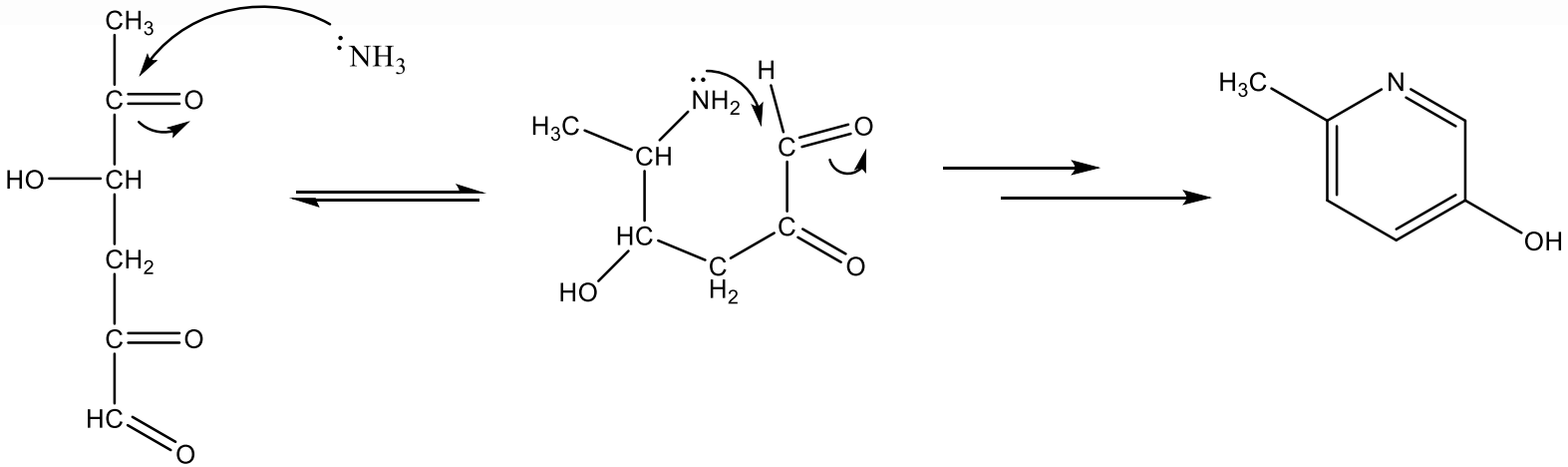
Química alimentos 1

Furanos, Pirroles, Tiofenos, Azoles, Piridinas, Pirazinas

Facultad de Químic
Dr. Miguel Gi

Rutas a piridinas en alimentos a partir de reductonas y dehidroreductonas

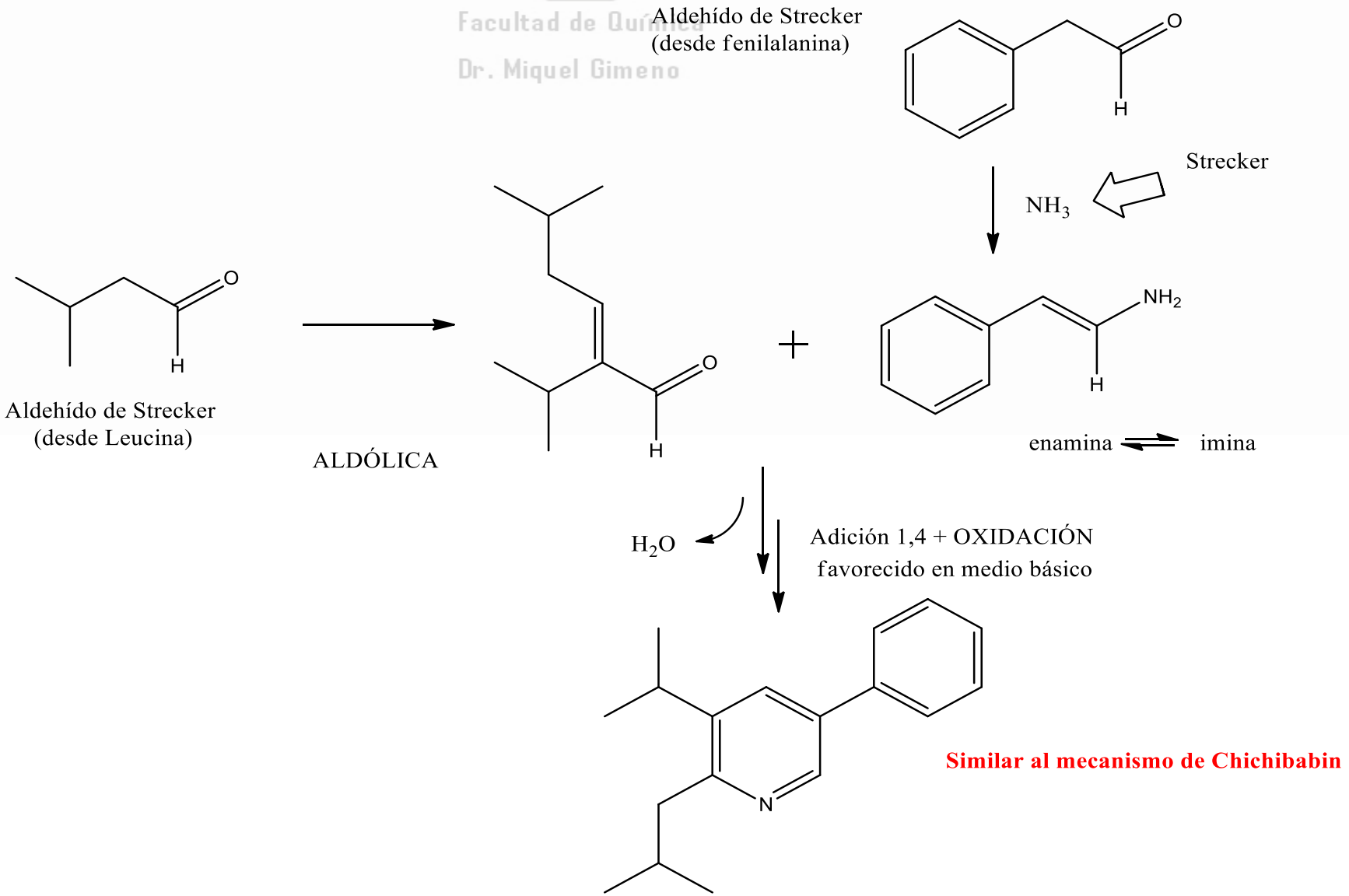




Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

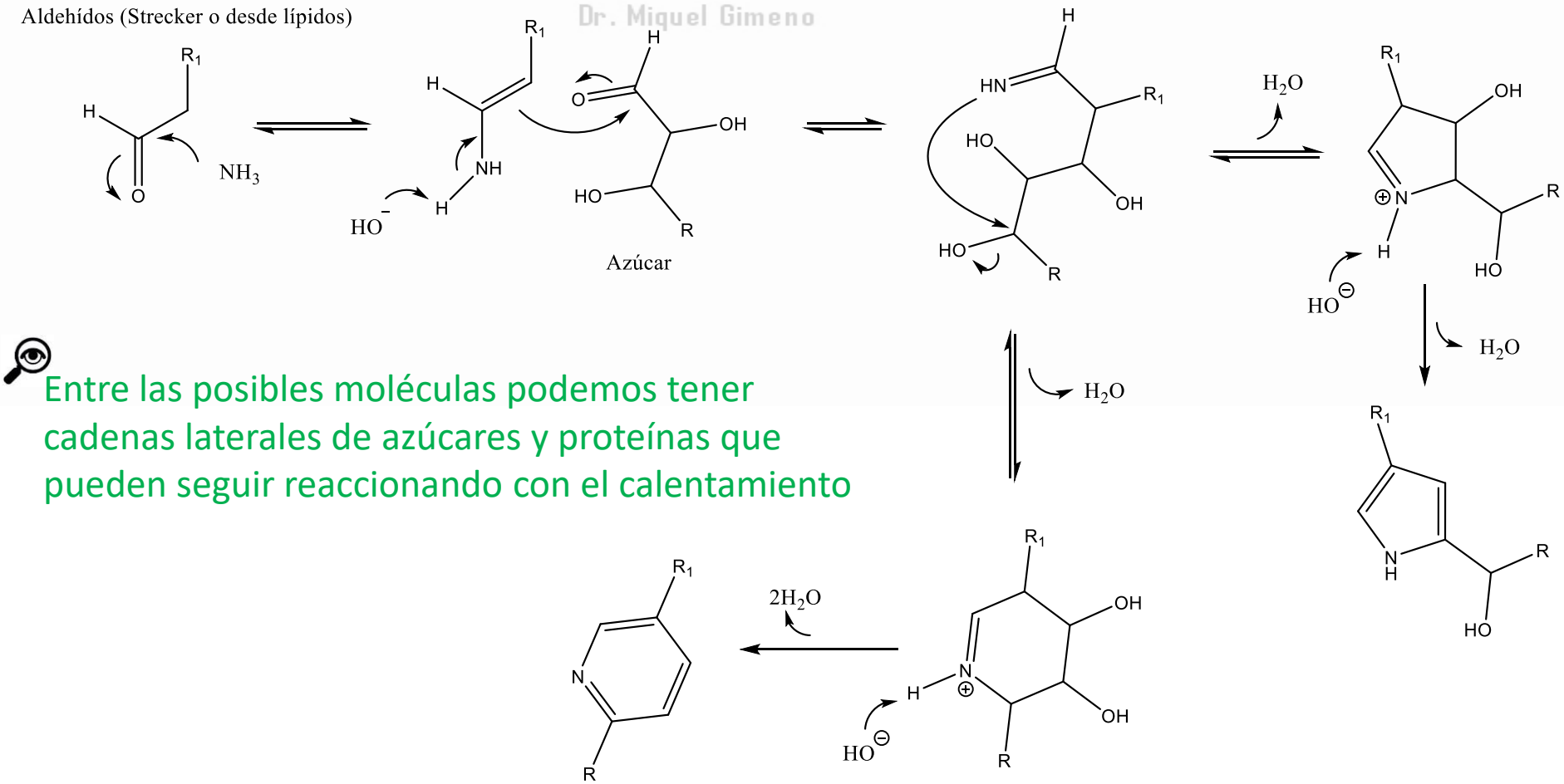
Condensación de aldehídos (de Strecker o desde la oxidación lipídica) en presencia de amoniaco

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Condensación de aldehídos en presencia de amoniaco y azúcar

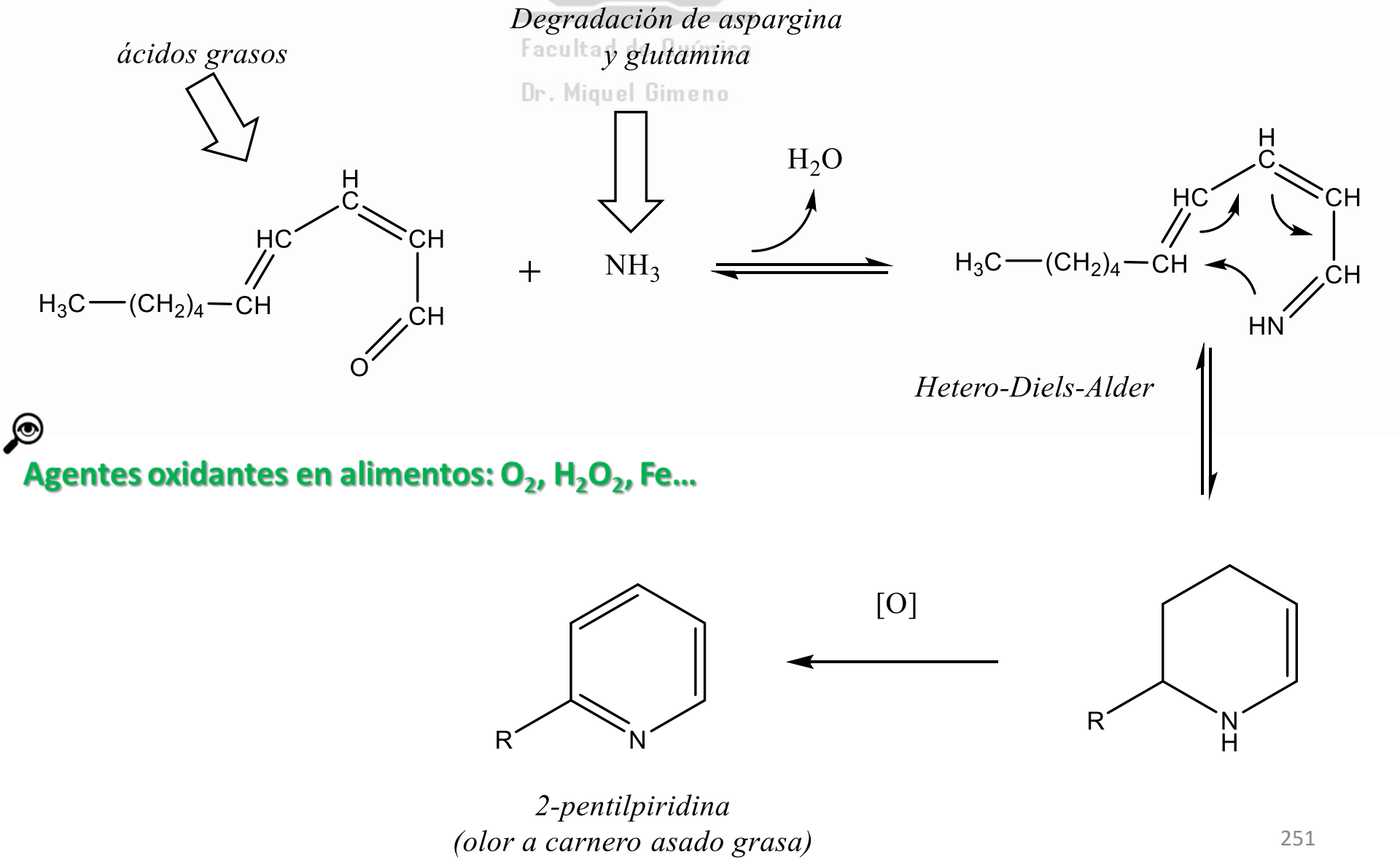
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



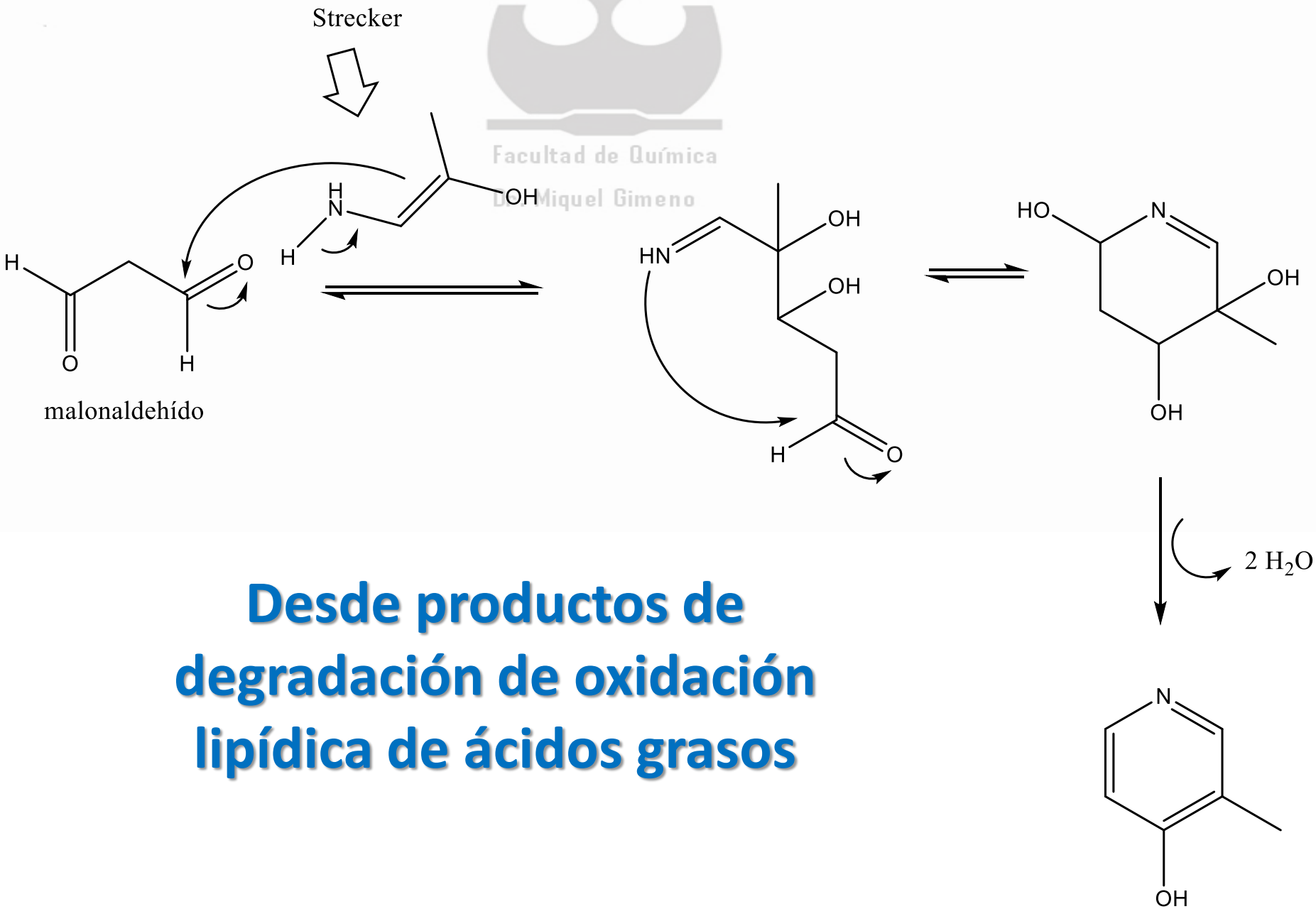
Entre las posibles moléculas podemos tener cadenas laterales de azúcares y proteínas que pueden seguir reaccionando con el calentamiento

Desde productos de degradación de oxidación lipídica de ácidos grasos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Agentes oxidantes en alimentos: O_2, H_2O_2, Fe…

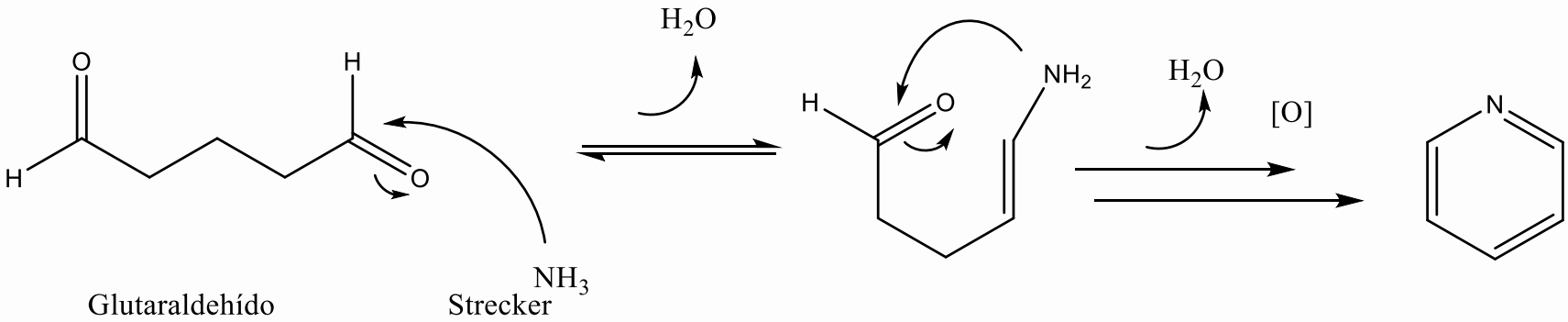


Desde productos de degradación de oxidación lipídica de ácidos grasos

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Desde glutaraldehído….

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

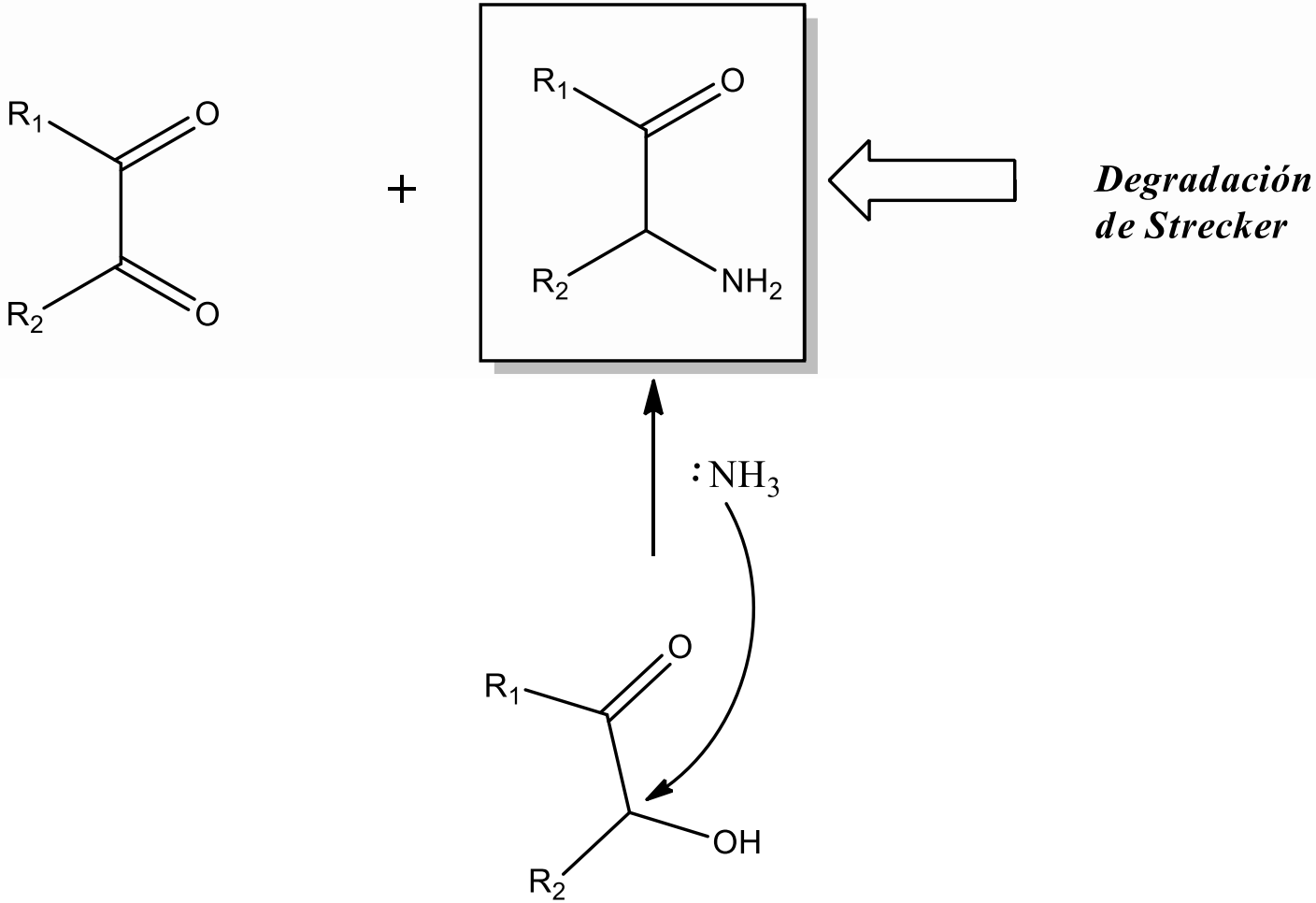


Atención a la implicación de glutaraldehído como desinfectante de amplio espectro utilizado en la industria alimentaria contra virus, bacterias, mohos pero Ojo! es tóxico!

Rutas a pirazinas

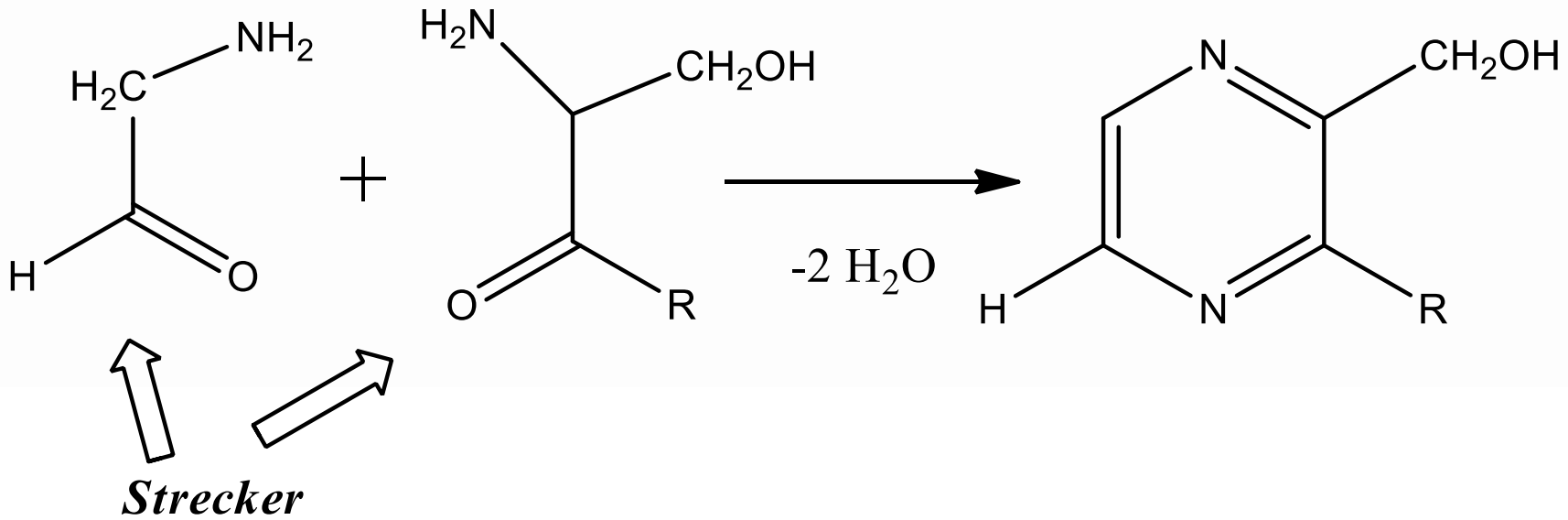
Las rutas más probables se basan en autocondensación de 2 moléculas (intermedios de Maillard)

tipo α-aminocarbonilo



Condensación de α-aminocetonas provenientes de la degradación de Strecker

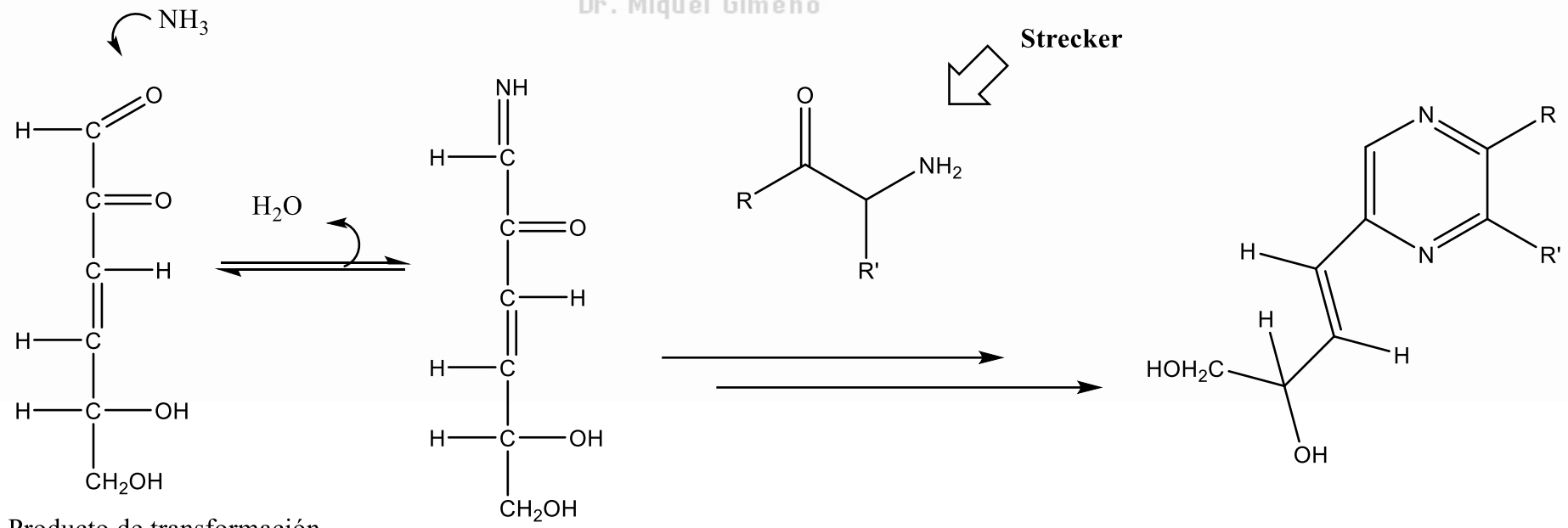
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Es importante mencionar que los intermedios justo anteriores a estas pirazinas, **las dihidropirazinas**, son compuestos de interés debido a su capacidad antioxidante

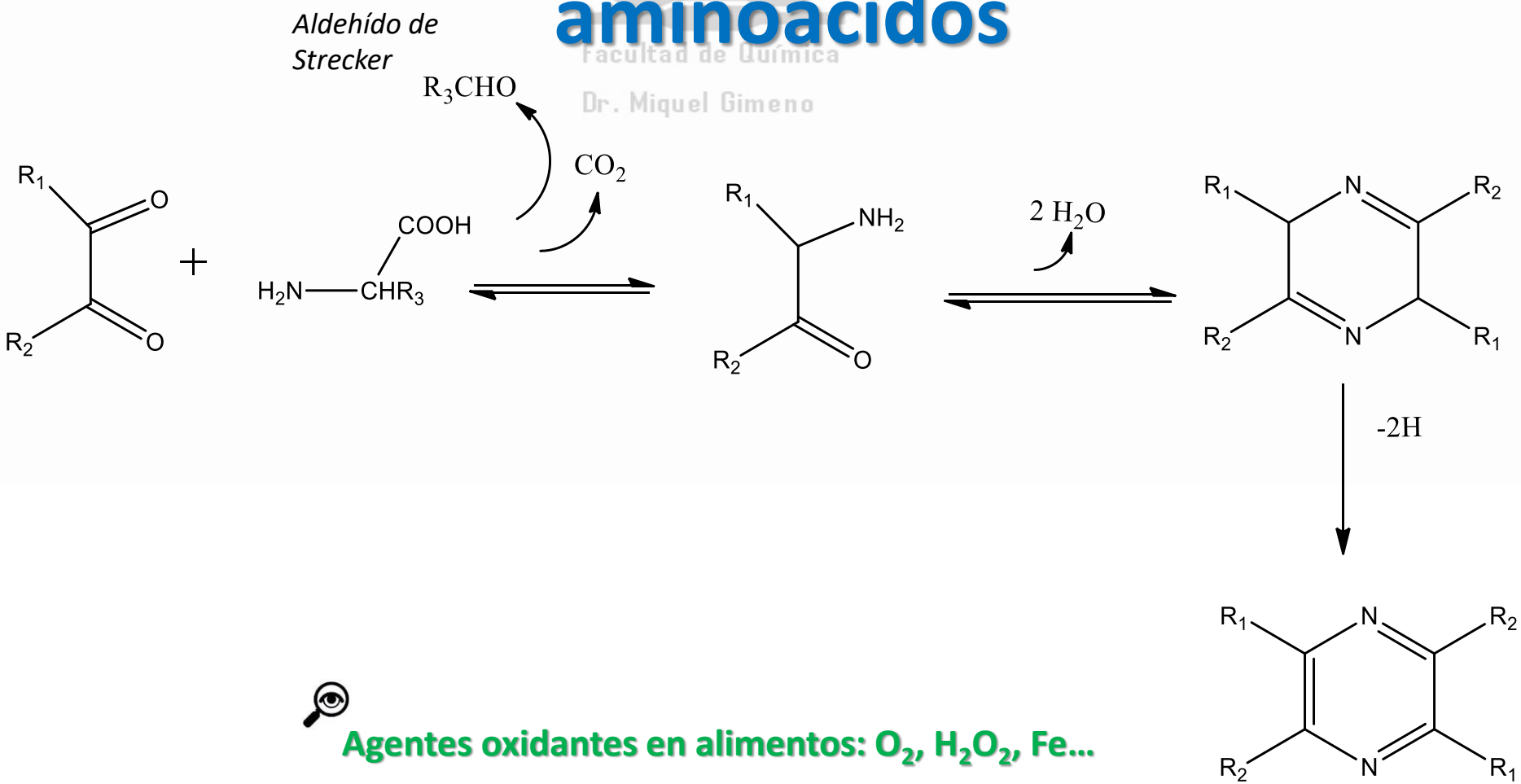
Condensación de α-aminocetonas provenientes de la degradación de Strecker con enaminol de la ruta de Maillard

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Pirazinas desde degradación de aminoácidos

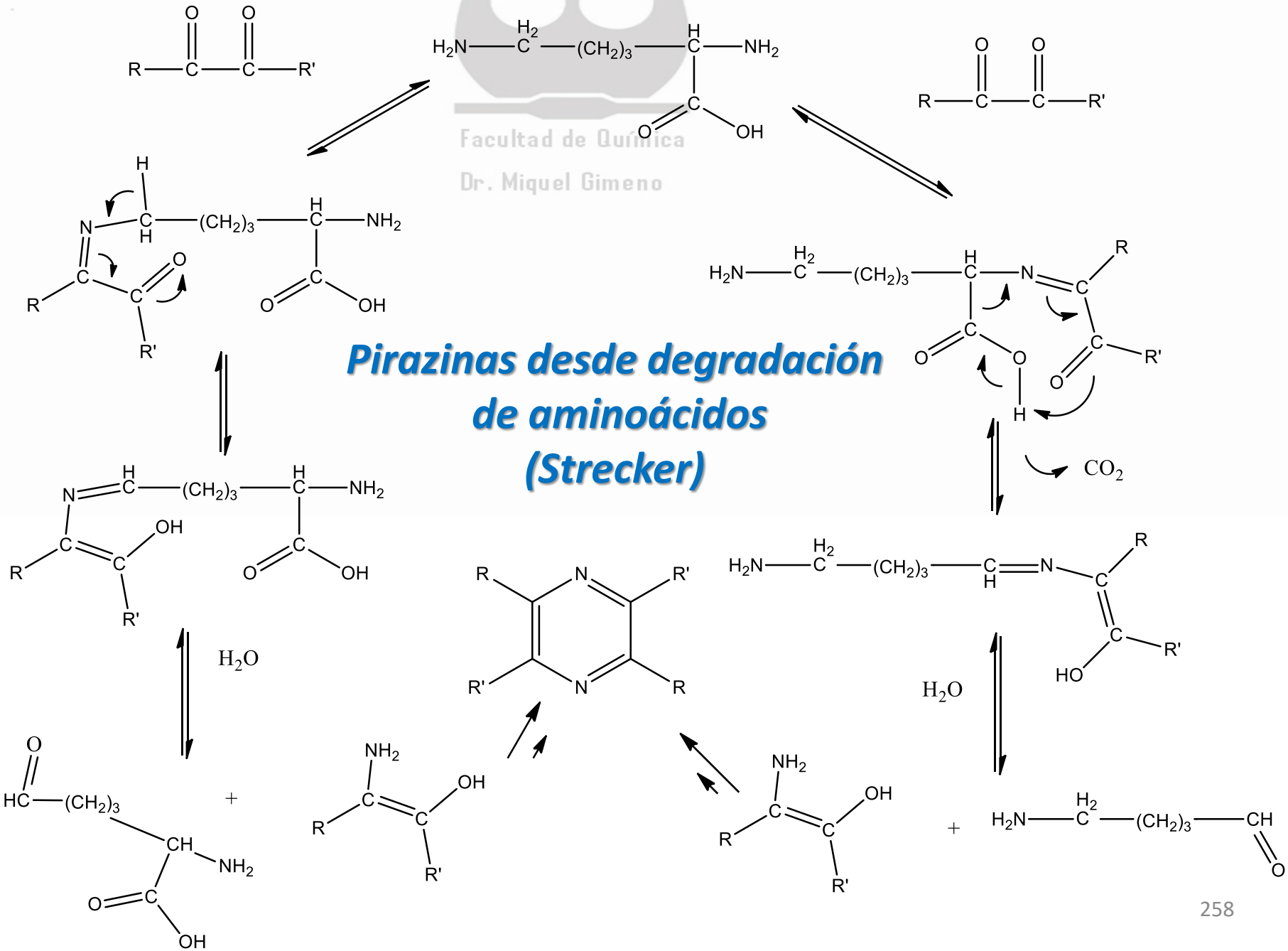
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Agentes oxidantes en alimentos: O_2, H_2O_2, Fe…

1,2-dicarbonilo: glioxálicos, reductonas

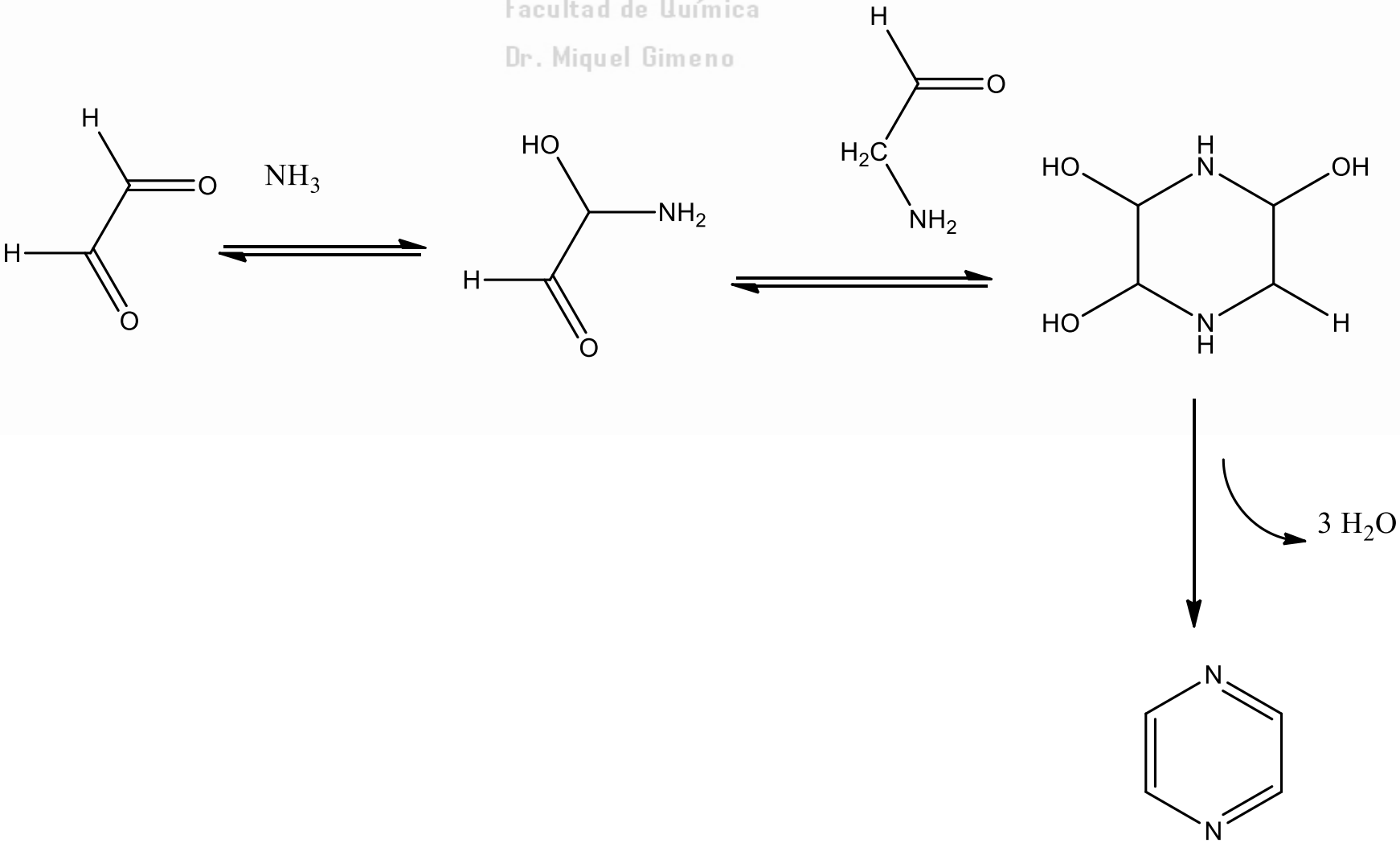
lisina



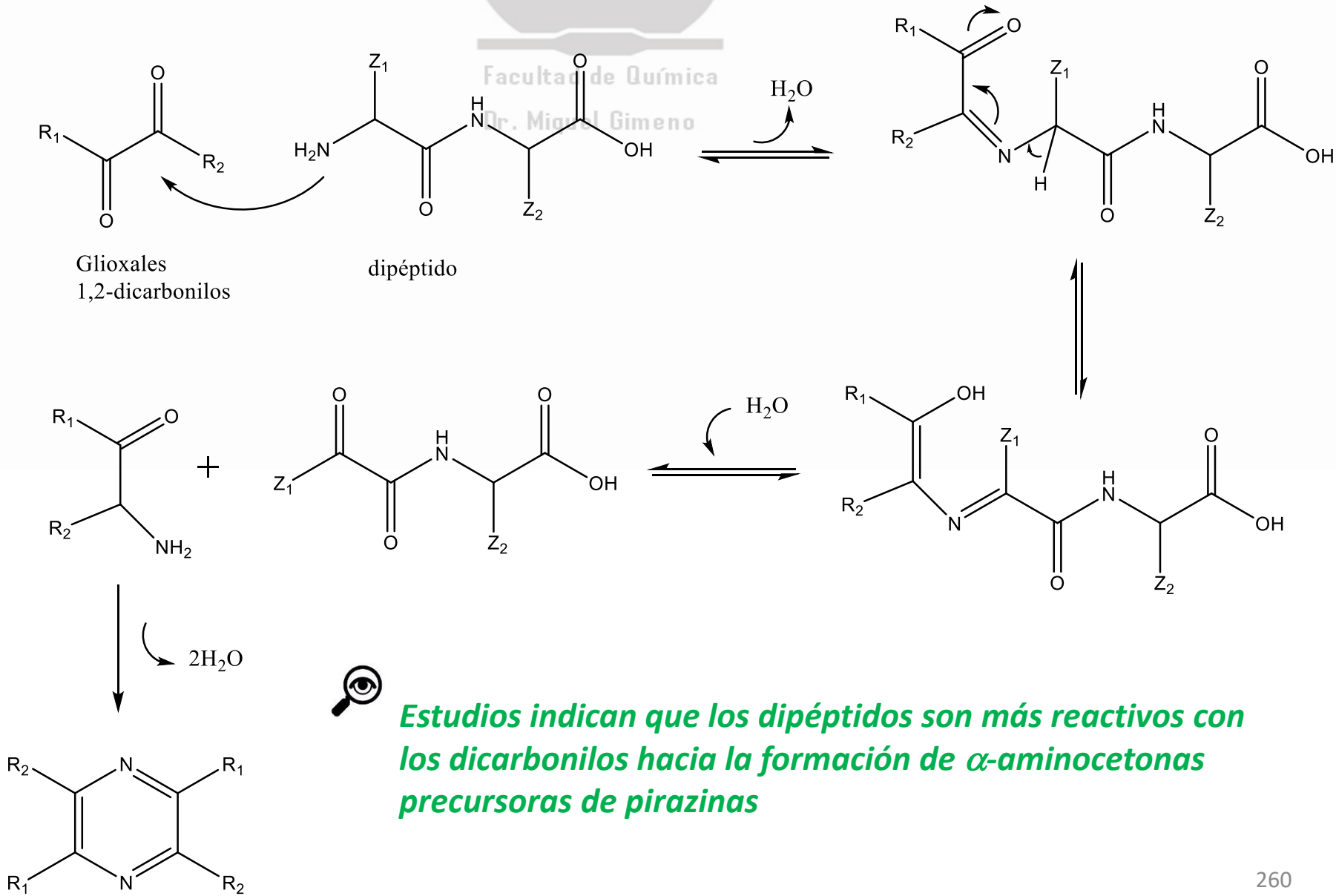
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Pirazina desde glioxal con reacción con amoniaco y α-aminocarbonilo de Strecker

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Rutas a pirazinas desde dipéptidos

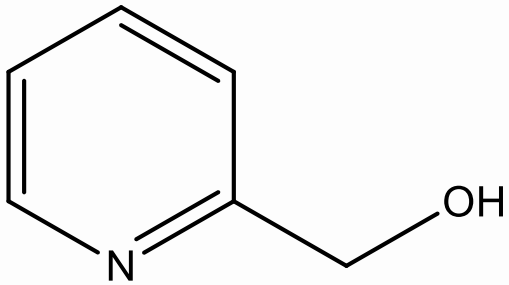


Estudios indican que los dipéptidos son más reactivos con los dicarbonilos hacia la formación de α-aminocetonas precursoras de pirazinas

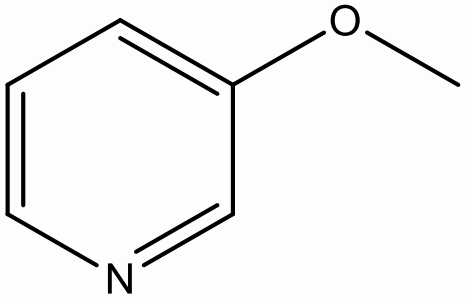
Alquilpiridinas detectadas en café tostado

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

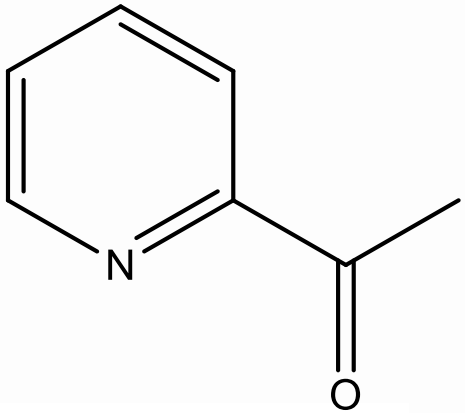
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Sabor jarabe mohoso



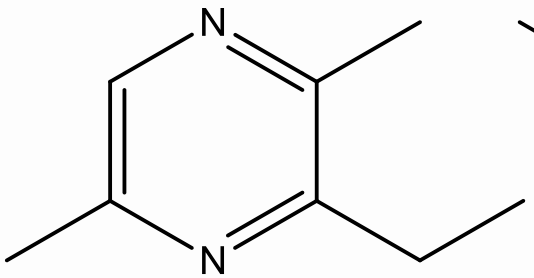
Volátiles identificados en el tostado



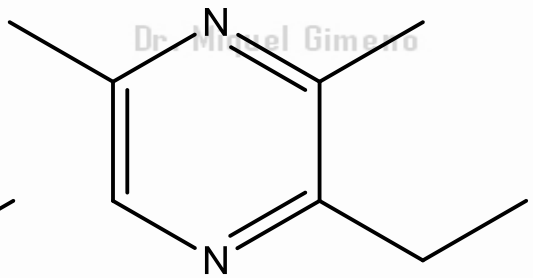
Olor mazorca, pan, tabaco, galleta

Pirazinas detectadas en cacahuate tostado

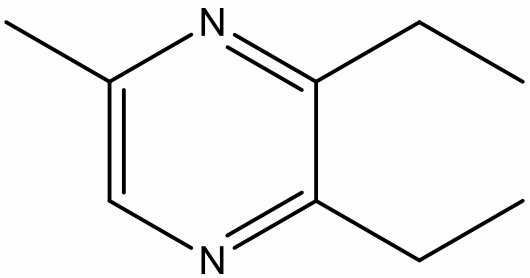
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno



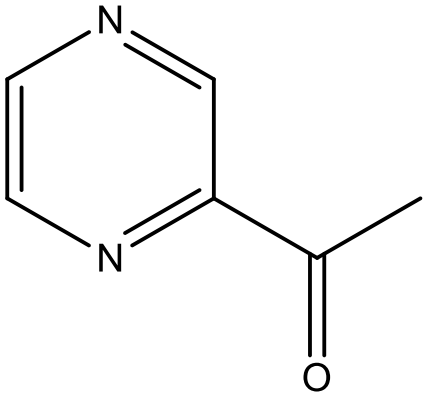
3-Etil-2,5-dimetilpirazina



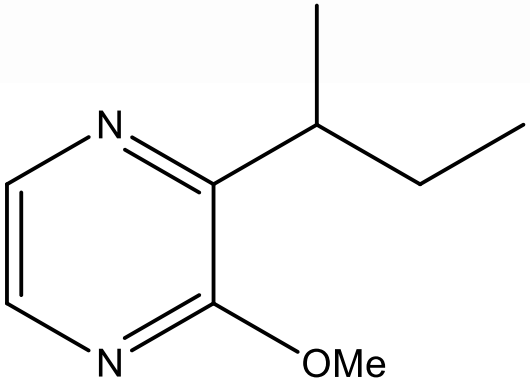
2-Etil-3,5-dimetilpirazina



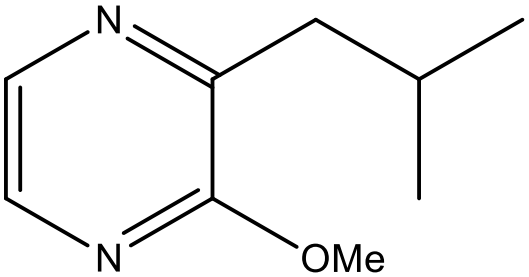
2,3-Dietil-5-metilpirazina



1-(Pirazin-2-il)etanona



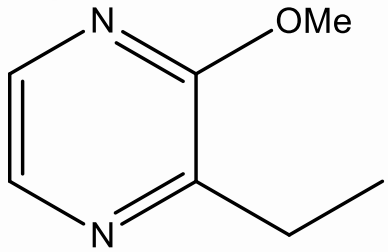
2-*sec*-Butil-3-metoxipirazina



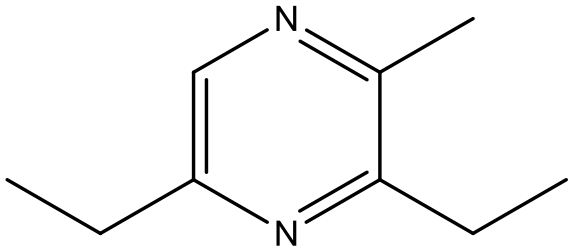
2-Isobutil-3-metoxipirazina

Pirazinas detectadas en tubérculos (papa)

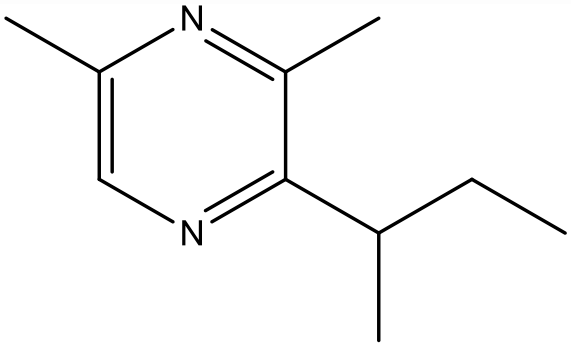
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



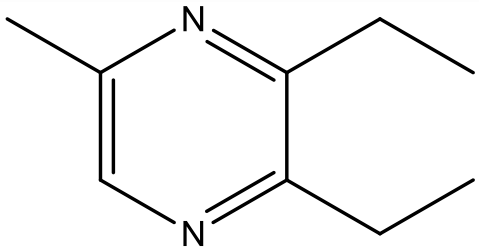
2-etil-3-metoxipirazina



3,5-dietil-2-metilpirazina

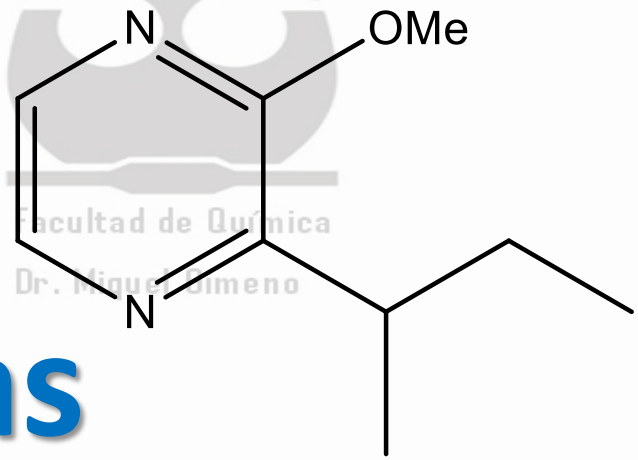


2-*sec*-butil-3,5-dimetilpirazina

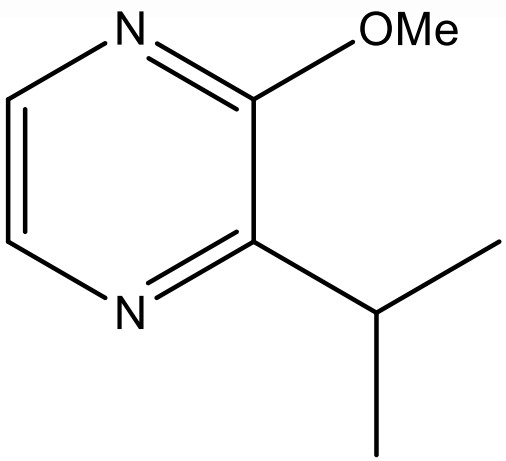


2,3-dietil-5-metilpirazina

Detectadas en chile



2-*sec*-butil-3-metoxipirazina



2-isopropil-3-metoxipirazina

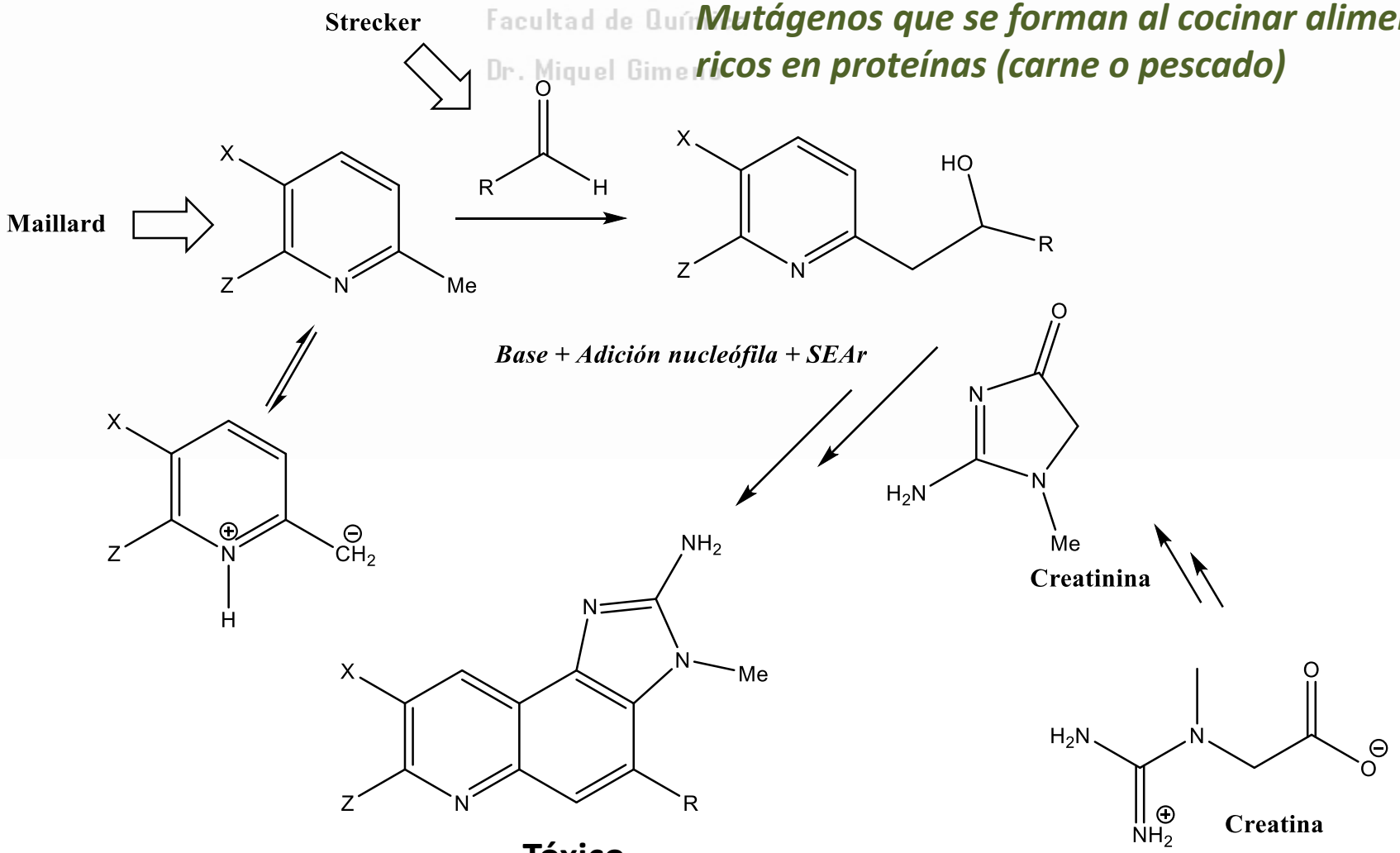
ANEXO 1:

Aminas heterocíclicas con estructuras moleculares de anillos aromáticos fusionados

- **Se conocen también como *aminas térmicas*.**
- **Se producen en el calentamiento de carnes y pescados, frituras, entre otras.**
- **Presentan actividad biológica y toxicológica.**
- **Implicaciones en la toxicidad en los alimentos.**
- **Pueden ser cancerígenas.**

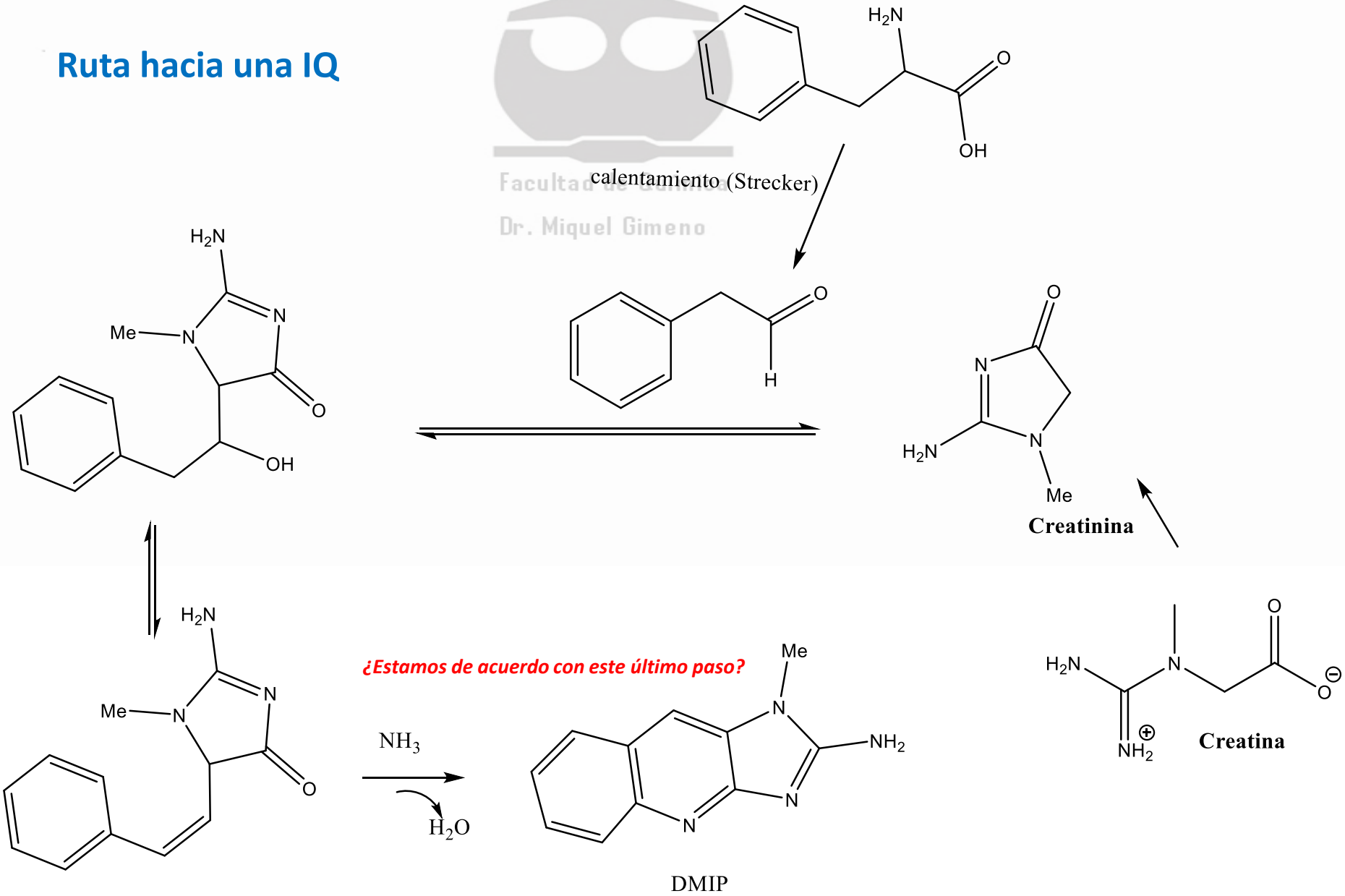
Rutas a imidazo-quinolinas (IQ) y imidazo-quinoxalinas (IQx)

"Aminas térmicas"
Mutágenos que se forman al cocinar alimentos ricos en proteínas (carne o pescado)



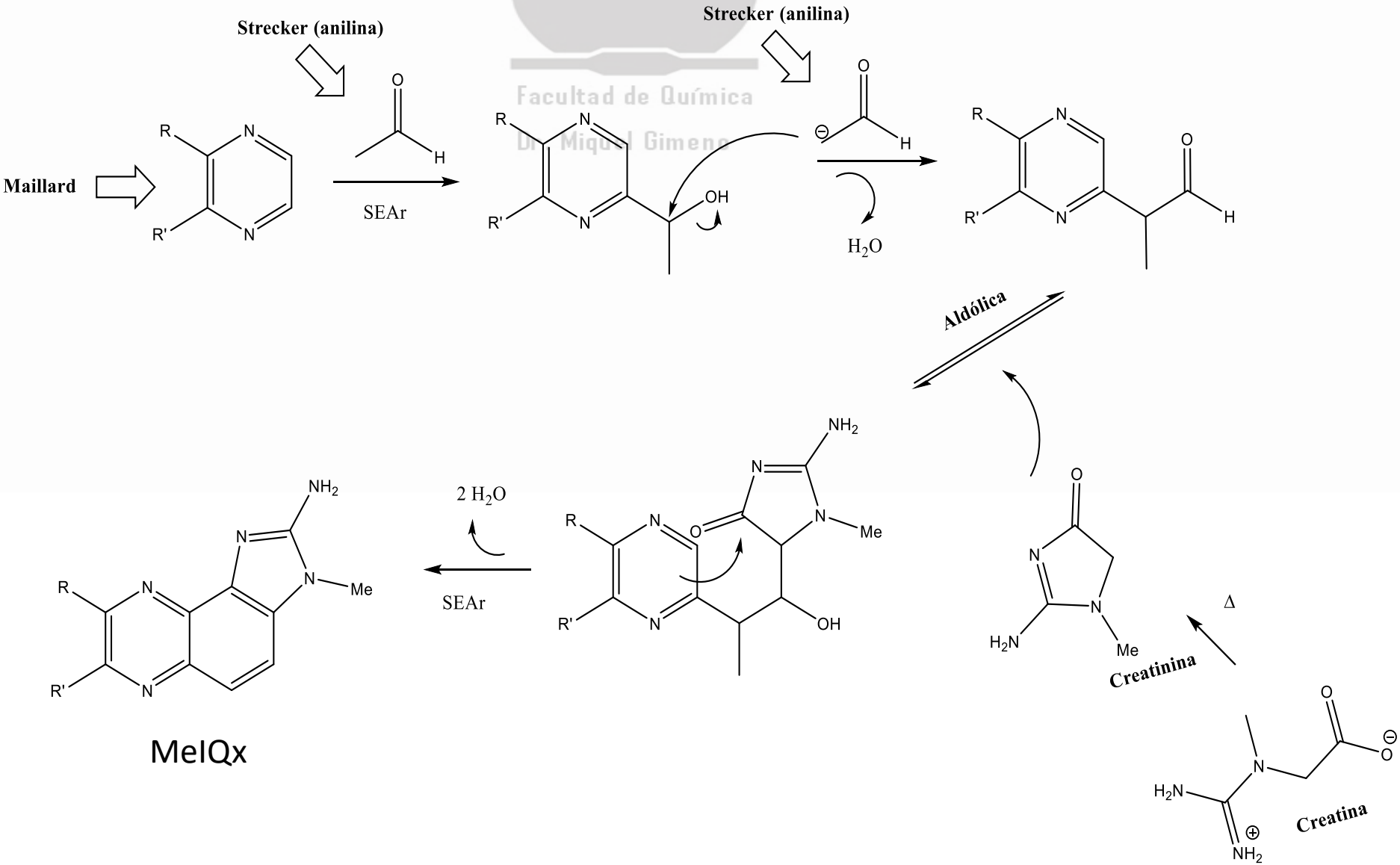
Tóxico
Familia de imidazoquinolinas (IQ)

Ruta hacia una IQ



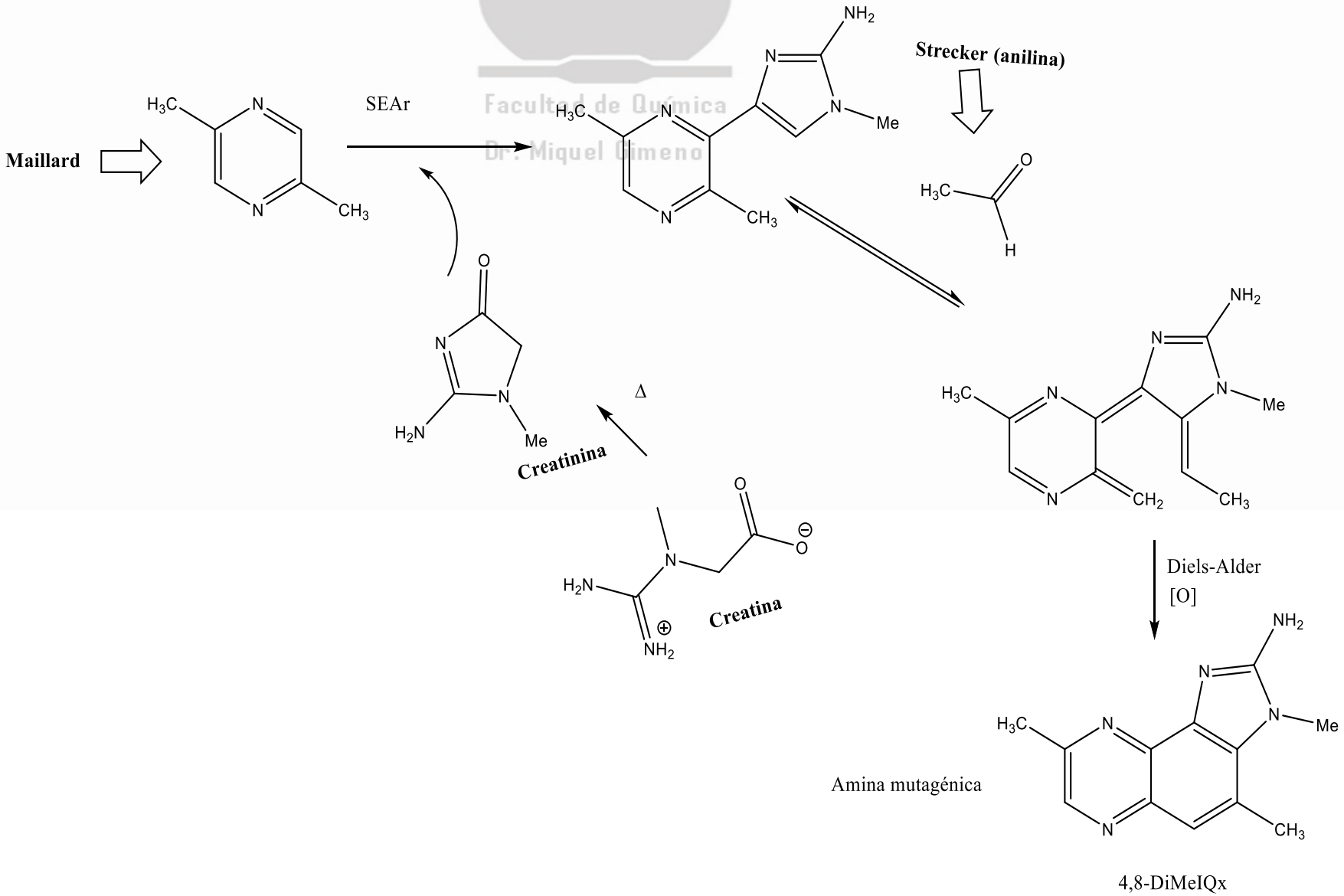
POTENCIAL CARCINOGÉNICO
SE PRODUCE AL CALENTAR CARNE

Ruta a IQx



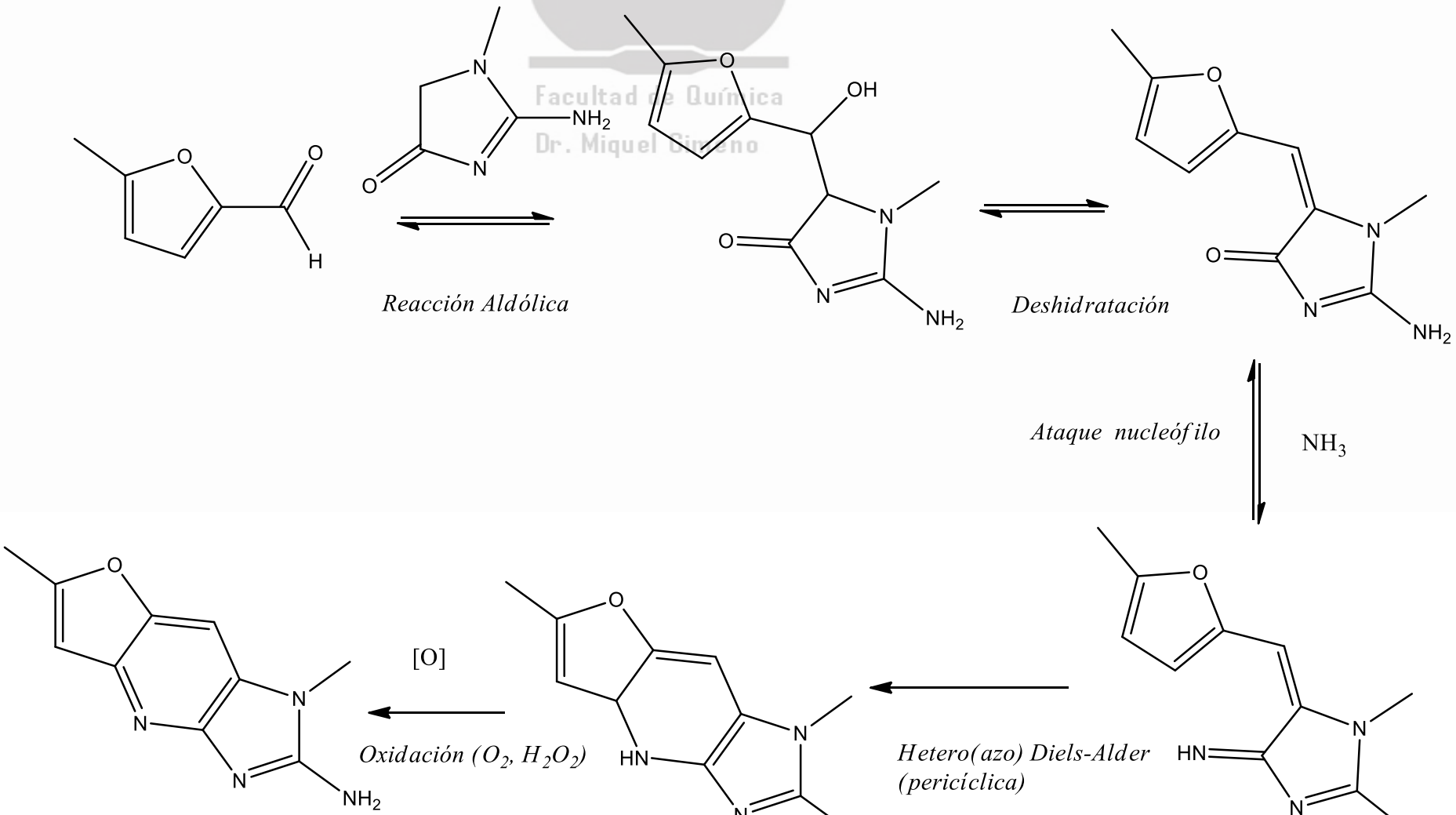
Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

Rutas a IQx



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

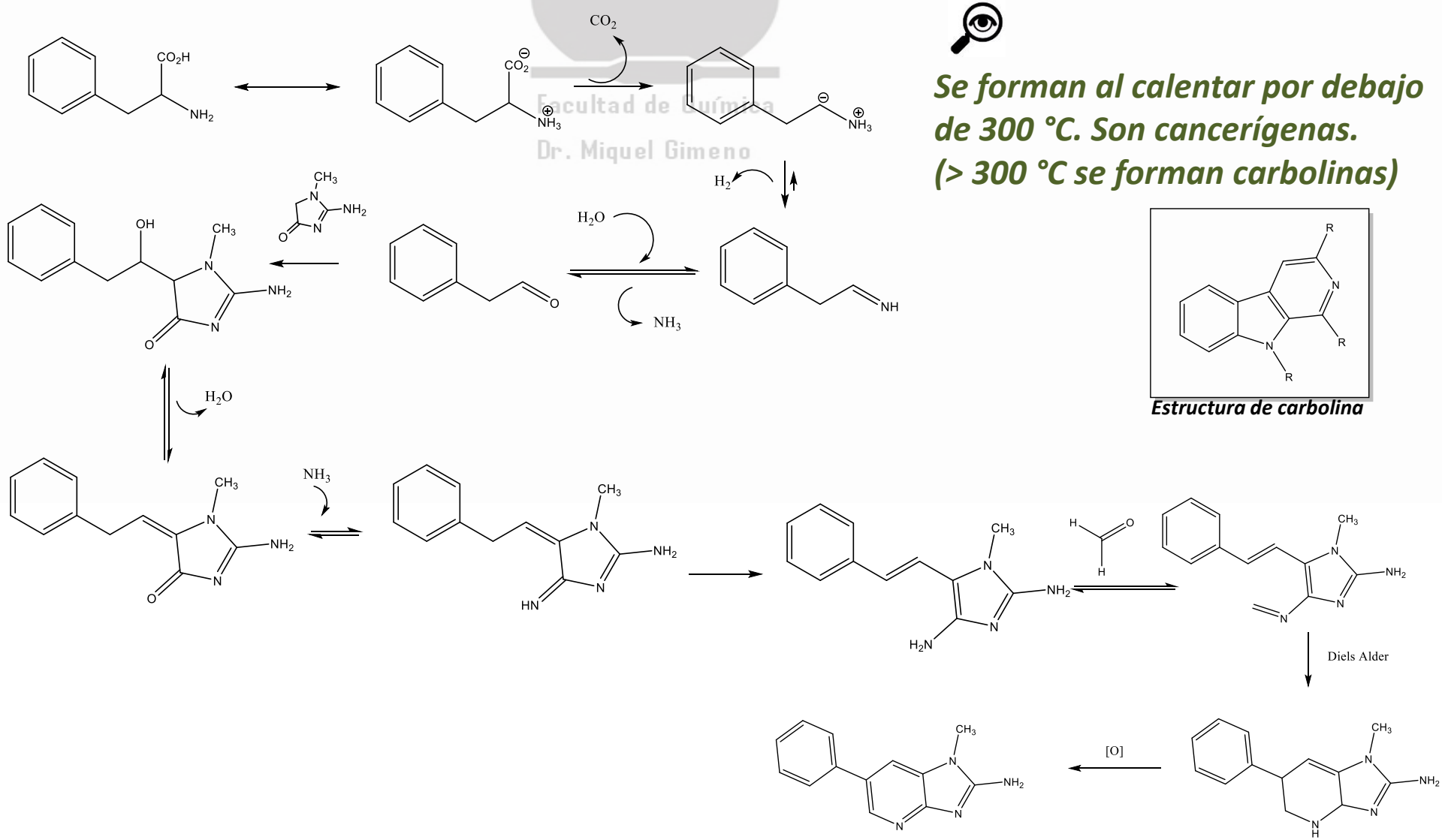
Rutas Furano-piridina-imidazol fusionados



2-amino-1-methylimidazo[4,5-b]quinoline (IQ[4,5-b]).

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Rutas a imidazo-piridinas



Se forman al calentar por debajo de 300 °C. Son cancerígenas. (> 300 °C se forman carbolinas)

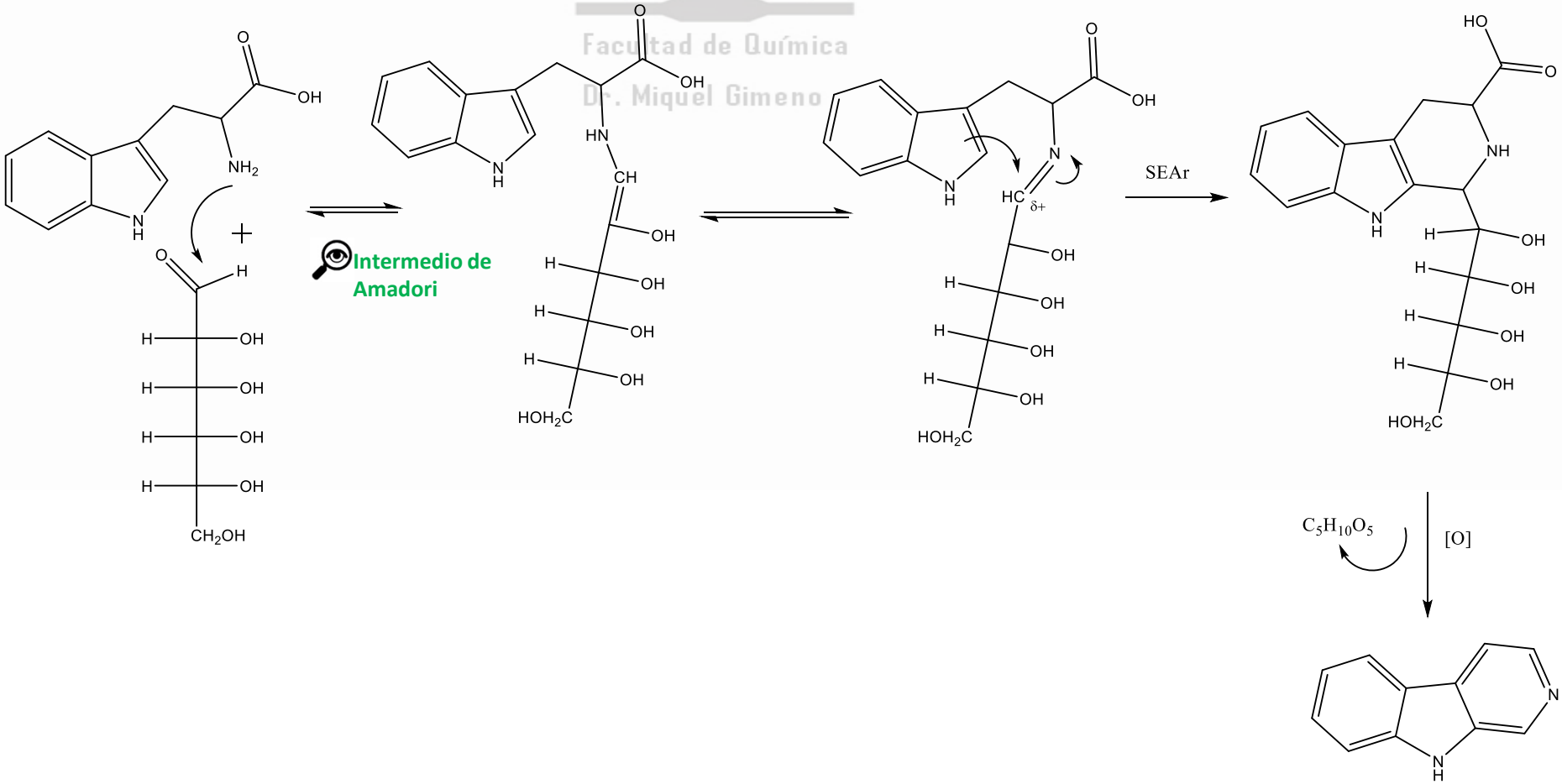
Estructura de carbolina

2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Carbolinas

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

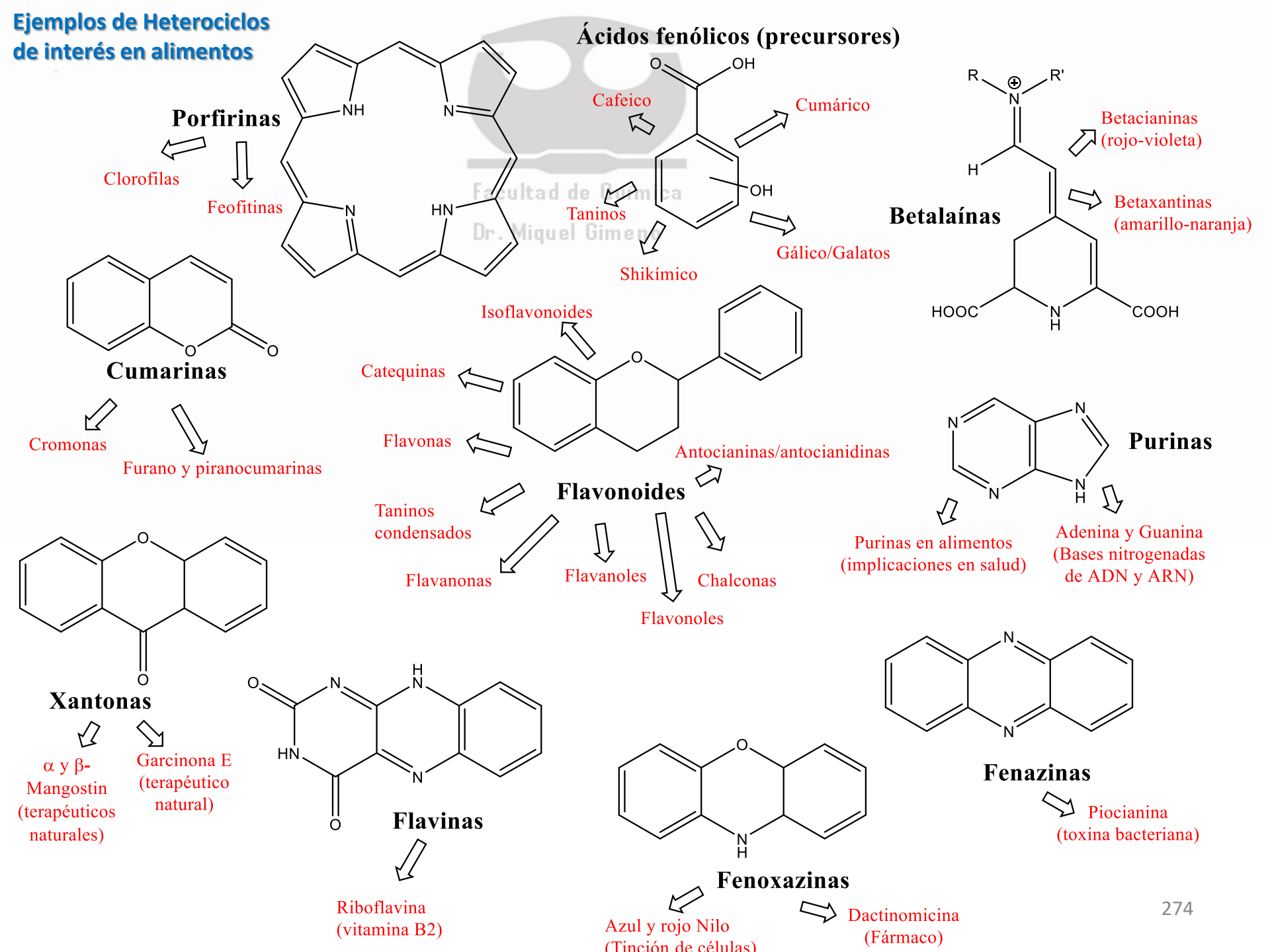


Carbolinas, sustancias muy tóxicas !!

ANEXO 2:
Otros heterociclos de importancia en alimentos por rutas biológicas o biológico-químicas

- **Los heterocíclicos en alimentos no sólo provienen de rutas químicas.**
- **Estos compuestos biológicos son de importancia nutracéutica y tecnológica en alimentos.**
- **Muchos ya existen previo al calentamiento o procesado de alimentos.**
- **Muchos son heterociclos no aromáticos y pueden ser muy complejos.**

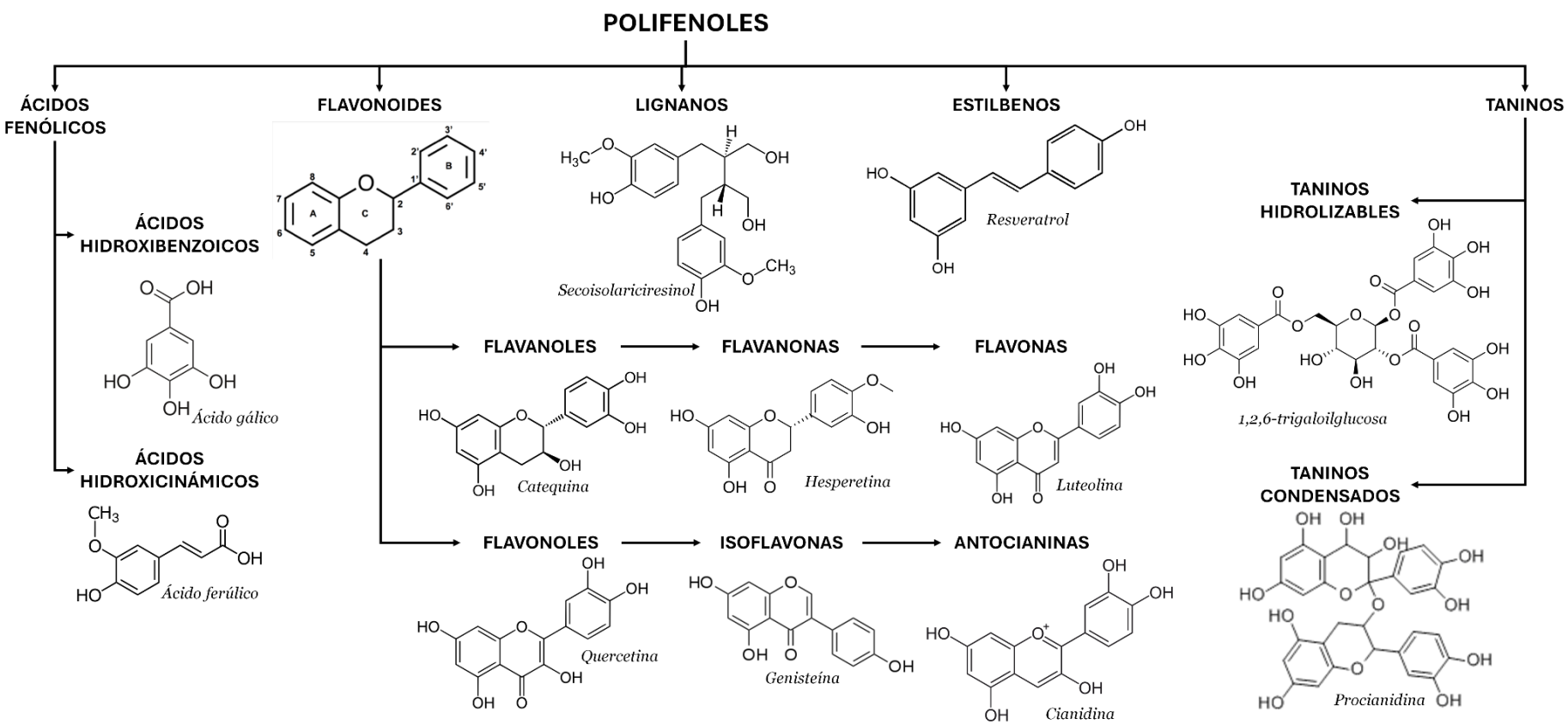
Ejemplos de Heterociclos de interés en alimentos



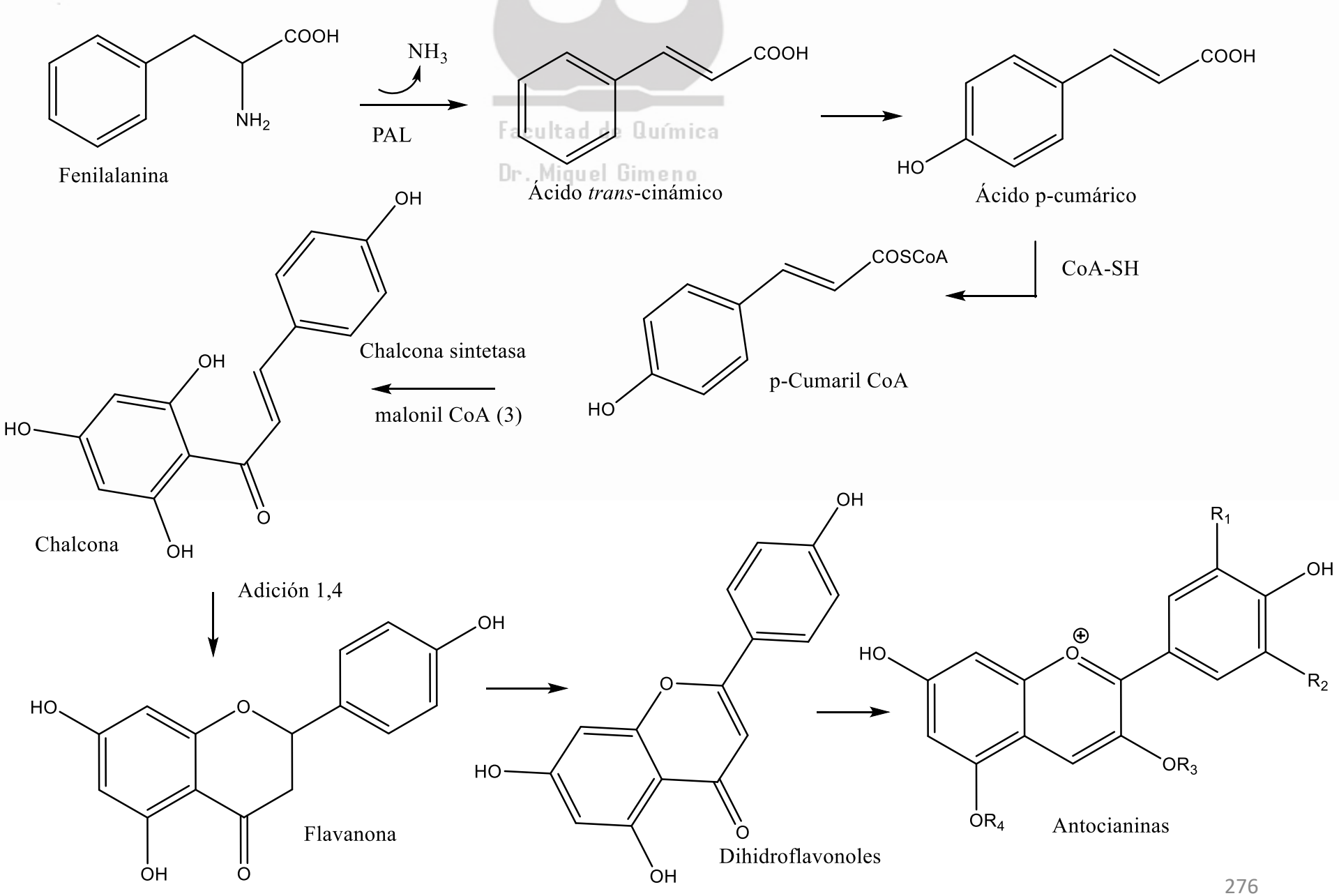
Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Clasificación según el término general polifenoles

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

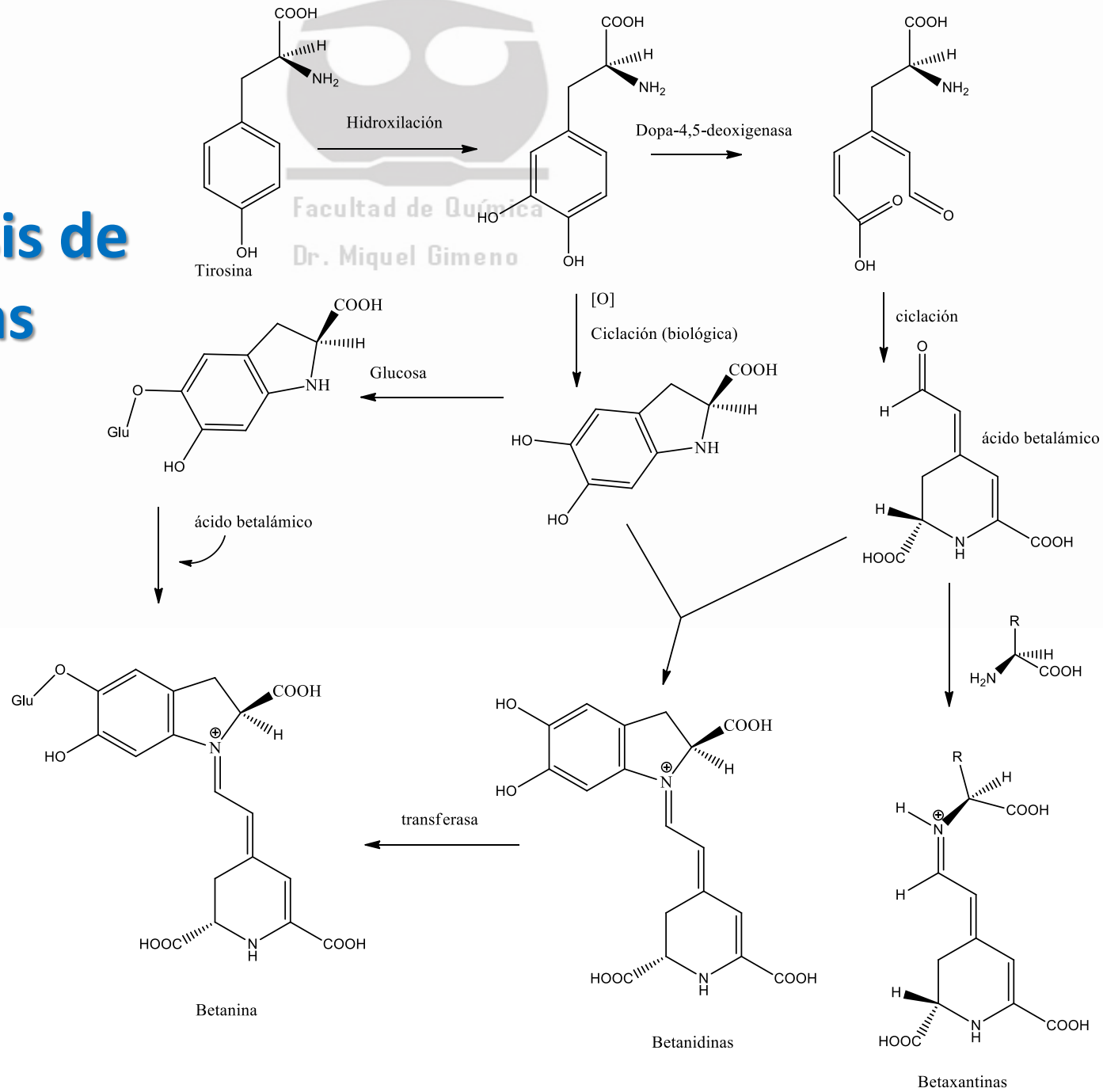


Ejemplo: Ruta biológica de flavonoides hasta antocianinas



Facultad de Química
Dr. Miguel Gimeno

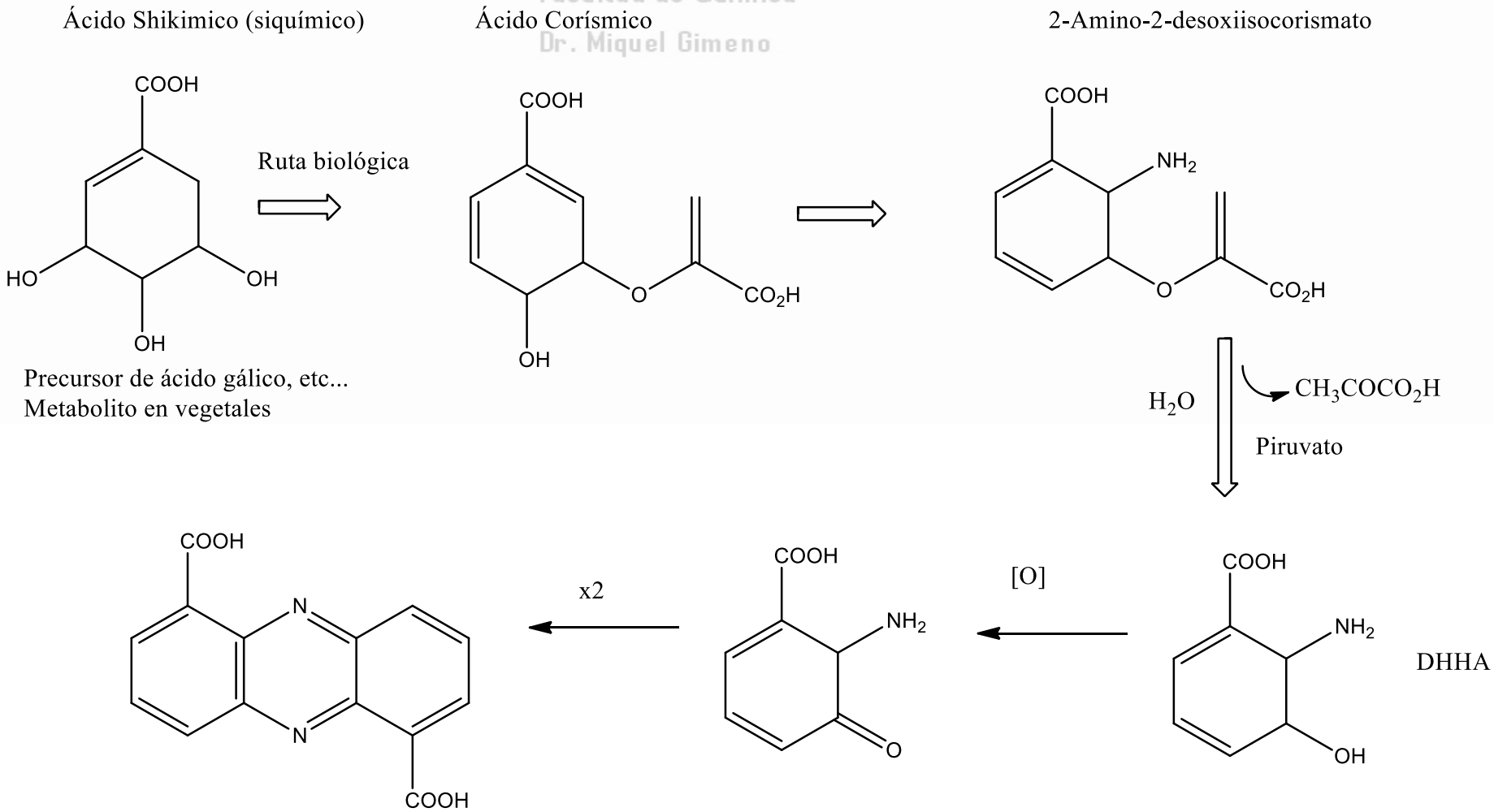
Ejemplo: Biosíntesis de betalaínas



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

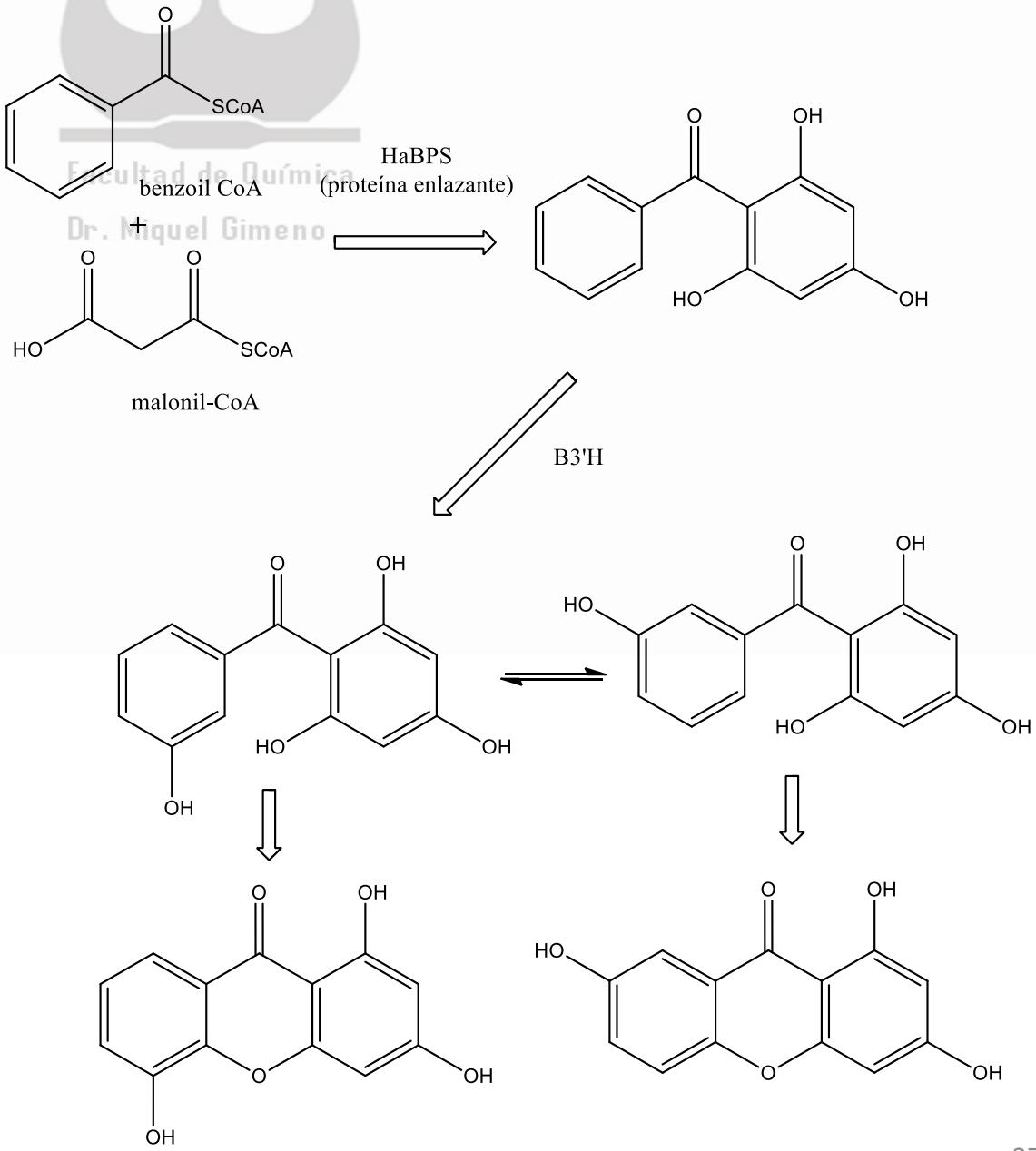
Ejemplo: síntesis Biológica-química de una fenazina

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno



Precursor de ácido gálico, etc...
Metabolito en vegetales

Ejemplo: Biosíntesis de una xantona



Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Propósito de la asignatura (teoría)

Facultad de Química
Dr. Miquel Gimeno

Los estudiantes adquirieron un entendimiento de algunas de las transformaciones que ocurren al calentar alimentos que tienen incidencia principalmente en sabores, aromas, toxicidades y coloraciones.

Bases de la química orgánica heterocíclica, principalmente los mecanismos de ciclación iónica, junto con algunas transformaciones básicas de azúcares, aminoácidos y proteínas, fueron empleadas para entender la formación de heterociclos aromáticos al calentar alimentos.

Esta asignatura constituyó un avance orientado a la Química de Alimentos dentro de la Química Orgánica del plan de estudios y se complementa directamente con otras en donde se desglosan otras áreas como los mecanismos oxidativos de lípidos, fragmentación de azúcares, procesos de alimentos y propiedades fisicoquímicas.