

Formación de compuestos con aroma y sabor (Flavor) a través de la reacción de Maillard



Flaveur (F) Flavour (I) Flavor (IT)

Conjunto de percepciones de estímulos olfatogustativos, táctiles y quínestéticos que permiten a un sujeto identificar un alimento y establecer un criterio, a distintos niveles, de agrado o desagrado.

<http://asemesa.org/es/diccionario>



El flavor (¿sabor?) en los alimentos es importante, tanto en cómo huele y en como sabe la comida a los consumidores, sobre todo en el análisis sensorial.

Algunos de estos productos se producen de forma natural como la sal y el azúcar, pero los químicos del sabor (llamados como "**flavorist**") desarrollan muchos de estos sabores de los productos alimenticios.



Dentro de los sabores artificiales se incluyen salicilato de metilo, que crea el olor gaulteria



Aceite de Wintergreen

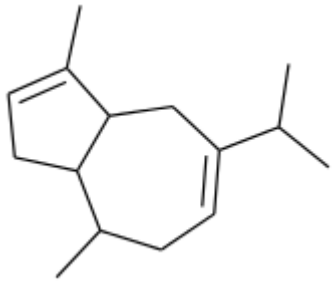
<http://www.ecigaretterevIEWS.org/wp-content/uploads/fruit-and-vegetable-spread.jpg>



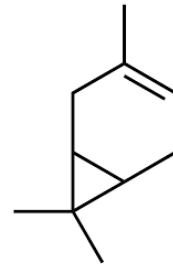


Aceite esencial de la gauteria: tiene un olor dulce leñoso. Está constituido por: salicilato **de** metilo (**de** un 85 a 99 por ciento), que representa casi todas las increíbles propiedades curativas **de** este **aceite esencial**.

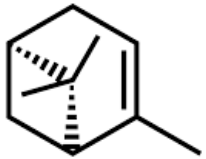
También contiene guaiadien, α -pineno, mirceno, δ -3-careno, limoneno y δ -cadineno



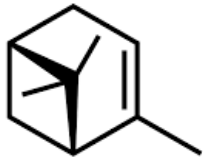
1,4-dimethyl-7-propan-2-yl-1,2,3,4,5,8-hexahydroazulene
guaiadieno



3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene
Car-3-eno
 δ -3-careno

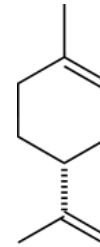


(+)- α -pinene

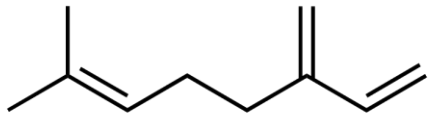


(-)- α -pinene

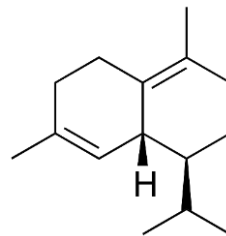
α -pineno



1-Methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexene
4-Isopropenyl-1-methylcyclohexene
p-Menth-1,8-diene
Racemico: DL-Limoneno; Dipenteno



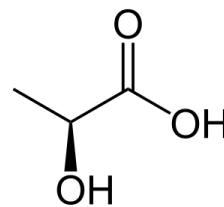
mirceno



(1S,8 α R)-4,7-dimethyl-1-(propan-2-yl)-1,2,3,5,6,8a-hexahydronaphthalene
 δ -cadineno.



y el ácido láctico que da a la leche un sabor agrio.



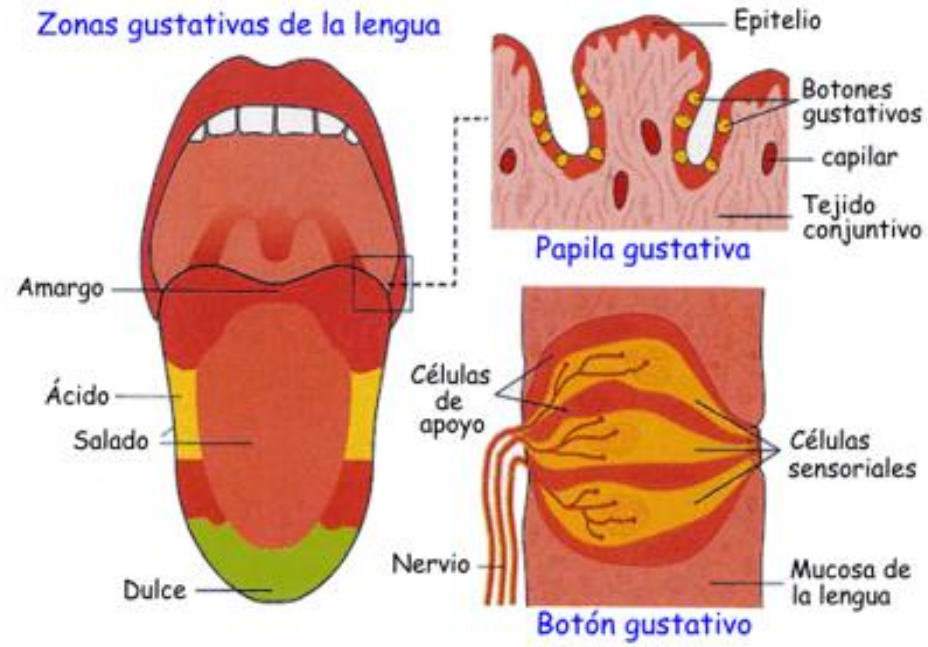
<https://dairyproducts.nutriarena.com/es/leche-agria-calorias/model-41-17>



https://es.wikipedia.org/wiki/Leche_agria#/media/Archivo:Leche_agria_02.jpg



4 sabores básicos





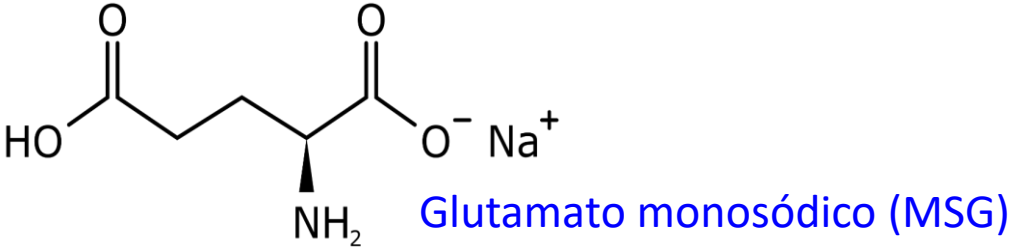
Kikunae Ikeda
(1864 – 1936)
Químico japonés

En 1908 descubrió la base química de un sabor que llamó **umami**. Es uno de los cinco sabores básicos junto con dulce, amargo, agrio y salado.



En 1908, había aislado cristales marrones de ácido glutámico (glutamato) que transmitían el sabor característico. El químico glutamato monosódico (MSG) es la base química del sabor umami. Eligió llamarlo Ajinomoto (味の素, "esencia del sabor"). En 1909 había desarrollado un proceso para producir MSG en cantidades masivas a partir de almidón de maíz fermentado, caña de azúcar o remolacha

EL UMAMI ES EL SABOR DE LOS MARISCOS, EL QUESO PARMESANO, EL TOMATE Y LOS CHAMPIÑONES.



SOPA



RAMEN SALSA DE SOYA
shina soba, chūka soba



SALSA GRAVY



QUESO PARMESANO



SALSA DE TOMATE



Formación de Sabores (Flavour) Naturales

Sabores Biogénicos (Primarios) (Alimentos crudos)

e. g.
Leche
Vegetales
e.g.
Papas
Frutas
Especies

Sabores Preparados (Secundarios)

Calentamiento a ebullición	Horneado	Asar a la parrilla	Tostado	Fermentación
Pan	Carne	Carne	Café	Queso
Vegetales	Pasteles	Pescado	Cacahuates	Repollo en vinagre
Cereales	Confitería	Papas		Yogurt

Desarrollo enzimático de sabor (flavour)

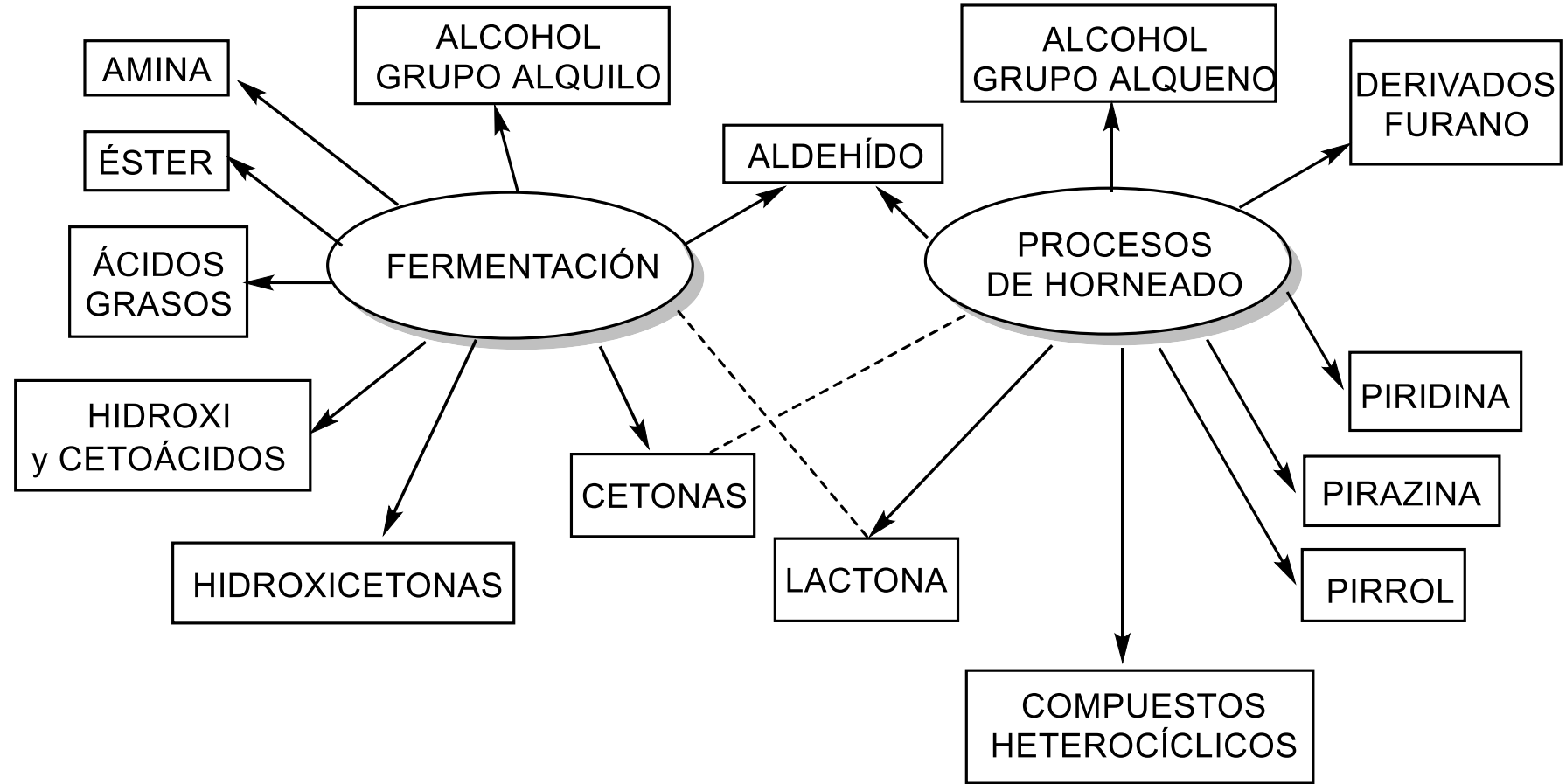
Desarrollo de aroma y sabor (flavour) a través del tratamiento con calor (e. g. Reacción de Maillard)

Desarrollo microbiológico del aroma y sabor (flavour)



IMPACTO Y FORMACIÓN DE RELACIONES AROMA-SABOR EN PROCESOS POR FERMENTACIÓN Y HORNEADO

SUSTRATO
(HARINA, ETC)



CATABOLISMO,
ANABOLISMO
(PARCIAL)

CAMELIZACIÓN
REACCIÓN DE MAILLARD

- PRECURSORES:
 - AZÚCAR
 - AMINOÁCIDOS
 - ÁCIDOS GRASOS
- ENZIMAS
- MINERALES
- ELEMENTOS TRAZA
- OTROS



La torrefacción es el tratamiento térmico de cualquier producto con baja actividad del agua (baja humedad), en atmósfera baja en oxígeno, como es el caso del café, del cacao, del té, y de la que está más en boga, la biomasa. En caso de alta actividad de agua el proceso se denomina "asado".

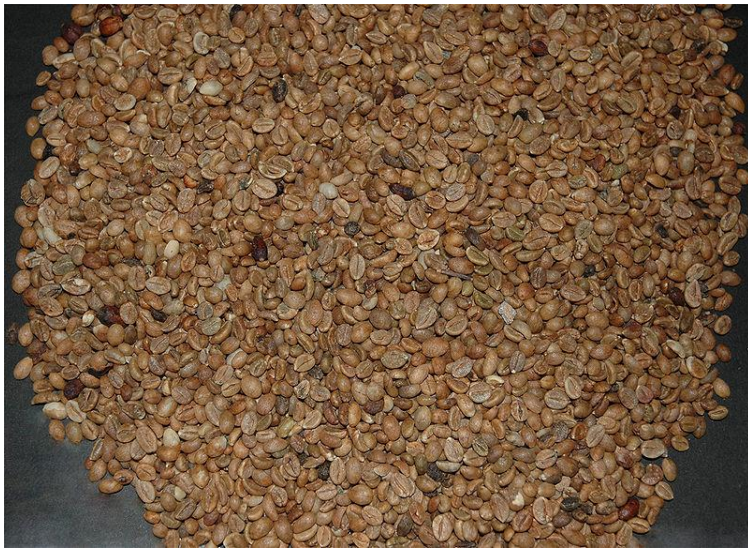
El principio de la torrefacción, para liberar los aromas de los alimentos (reacciones de Maillard) es conocido desde hace más de 5 siglos. En el caso de la biomasa el concepto es mucho más reciente y la finalidad del tratamiento no es el mismo. De hecho, el objetivo no es la liberación de aromas, sino la degradación de las fibras contenidas en la biomasa.

Un producto que ha sido sometido al proceso de torrefacción se denomina torrefacto

La RAE en su 1ª acepción define el torrefacto como 1. adj. Tostado al fuego.

En España en el caso del café se utiliza más el término "tostación" y no el término "torrefacción" reservando esta palabra al café tostado con algo de azúcar, que es la 2ª acepción de la RAE





Granos de café sin tostar de la especie *Coffea Canephora* – *Robusta*

<https://es.wikipedia.org/wiki/Caf%C3%A9#/media/File:Canephora.jpg>



Granos de café tostado al natural.

Máquina tostadora de café

https://es.wikipedia.org/wiki/Tueste_del_caf%C3%A9#/media/File:Coffee_Roasting_Machine.JPG



https://es.wikipedia.org/wiki/Tueste_del_caf%C3%A9#/media/File:Roasted_coffee_beans.jpg



Niveles de tueste



Rubio

Canela

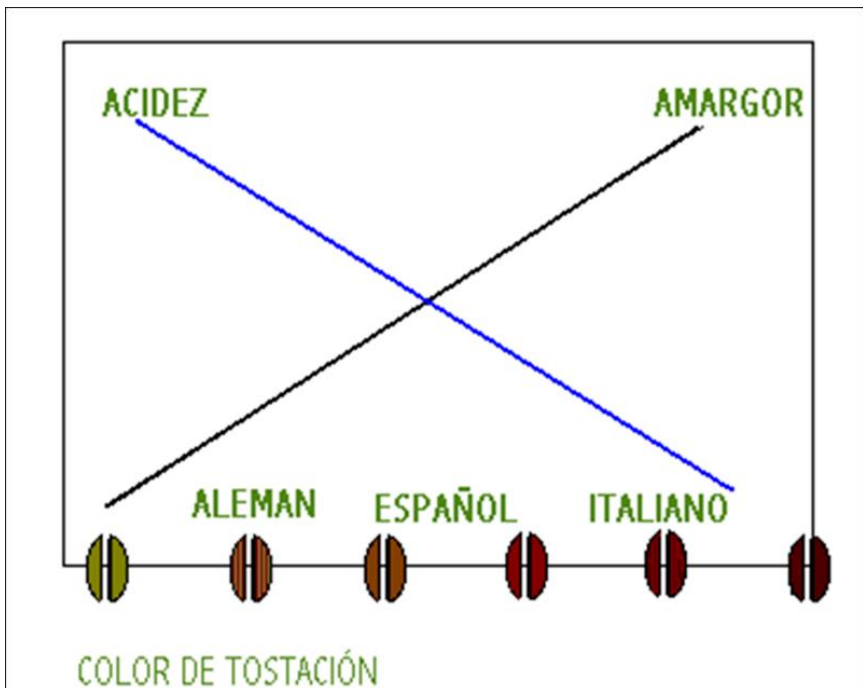
Medio

Ropa de monje

Marrón

Marrón oscuro (o seminegro)
Francés italiano (negro)

https://es.wikipedia.org/wiki/Tueste_del_caf%C3%A9#/media/File:Coffee_roasting_grades.png



Acidez vs Amargor Evolución Tostado

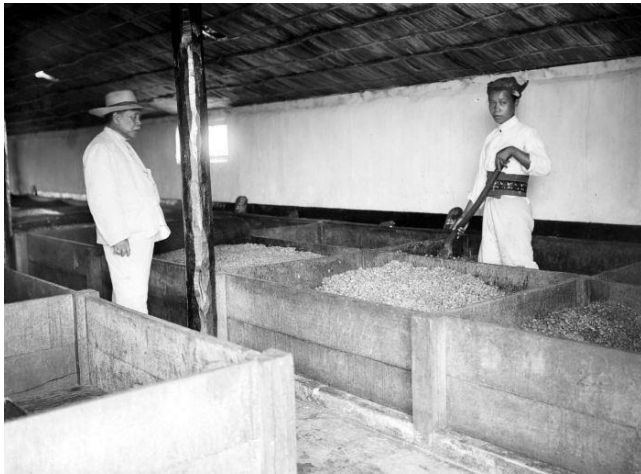
https://es.wikipedia.org/wiki/Tueste_del_caf%C3%A9#/media/File:Acidez_vs_Amargor_Evoluci%C3%B3n_Tostado.png





Corte transversal de la mazorca de cacao en el que puede verse la pulpa blanca, substrato de azúcares para el proceso de fermentación.

https://es.wikipedia.org/wiki/Elaboraci%C3%B3n_del_chocolate#/media/File:Cacao-pod-k4636-14.jpg



Fermentación del cacao en cajones.

https://es.wikipedia.org/wiki/Elaboraci%C3%B3n_del_chocolate#/media/File:COLLECTIE_TROPENMUSEUM_De_fermenteerbakken_voor_cacao_op_onderneming_Getas_Midden-Java_TMnr_10012254.jpg





Secado de los granos

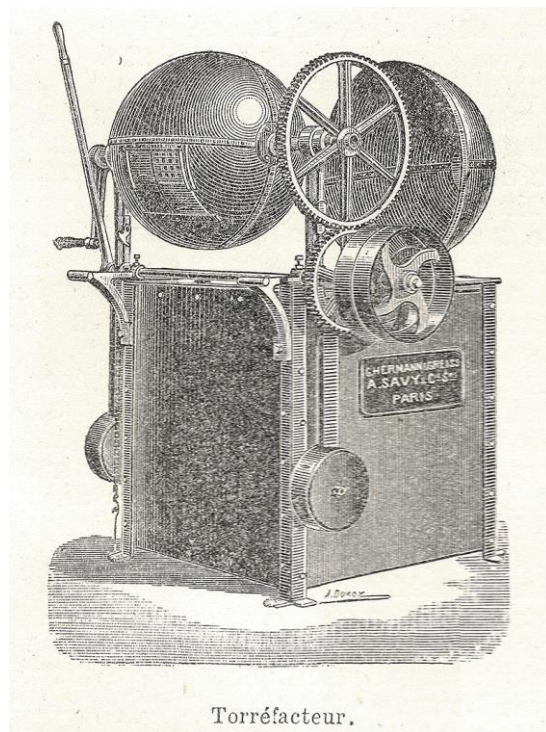
https://es.wikipedia.org/wiki/Elaboraci%C3%B3n_del_chocolate#/media/File:COLLECTIE_TROPENMUSEUM_Cacao_in_het_drooghuis_op_de_onderneming_Silowok_Sawangan_TMnr_10024170.jpg





Los granos de cacao tras la fermentación poseen un color violáceo (o púrpura) debido a la presencia de antocianinas.

https://es.wikipedia.org/wiki/Elaboraci%C3%B3n_del_chocolate#/media/File:Cacao-roasted.jpg



Torréfactora de cacao

https://es.wikipedia.org/wiki/Elaboraci%C3%B3n_del_chocolate#/media/File:Chocolat_torréfacteur.jpg



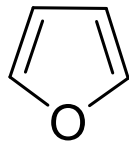
Generación del Sabor por reacción de Maillard: calentamiento de aminoácidos en presencia de glucosa (Rohan, 1999)

Aminoácido	Proceso formación del sabor (impresión sensorial)	
	100° C	180° C
Ácido aspártico	Caramelo	Caramelo
Treonina	Chocolate	Quemado
Serina	Jarabe de arce	--
Ácido glutámico	Caramelo	Azúcar quemada
Prolina	Proteína quemada	Sabor de pan
Glicina	Caramelo	Azúcar quemada
Alanina	Caramelo	Azúcar quemada
Valina	Pan de centeno	Chocolate (penetrante)
Ornitina	Pan de trigo	Sabor del pan
Isoleucina	Mohoso, afrutado, aromático	Azúcar quemada
Leucina	Chocolate	Azúcar quemada
Tirosina	Rosa, perfume, caramelo	Violeta, lila
Lisina	--	Pan
Histidina	--	Pan de maíz con sabor a mantequilla
Arginina	Mantequilla	Azúcar quemada

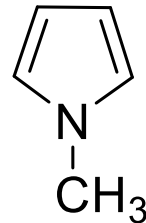


Precursores químicos del Flavor

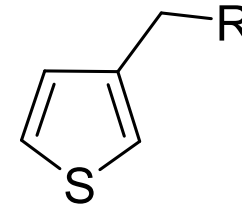
Flavors derivados de carbohidratos y proteínas



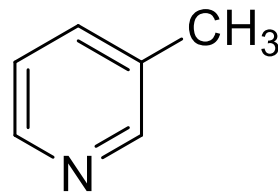
Furano



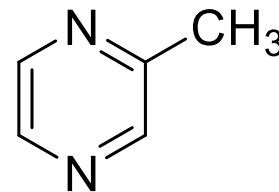
Pirrol



Tiofeno



Piridina

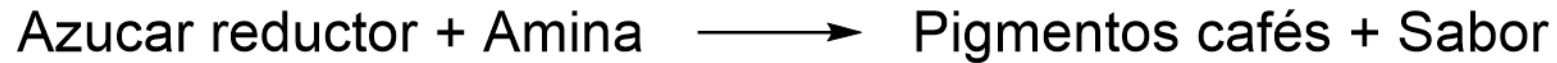


Pirazina

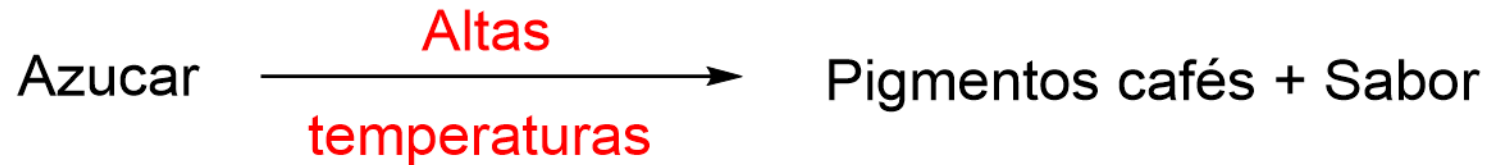


Reacciones de oscurecimiento

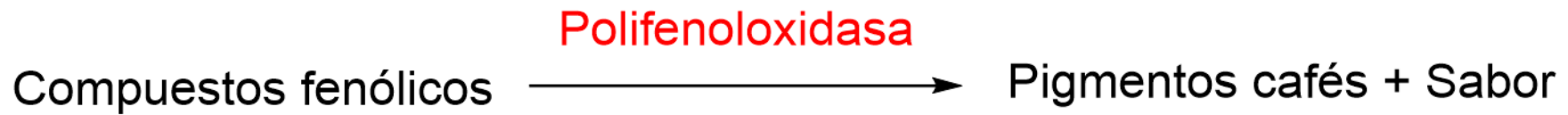
Oscurecimiento de Maillard



Caramelización



Oscurecimiento enzimático



Caramelización

A altas temperaturas, se aceleran las reacciones del azúcar

- a) Isomerización
- b) Eliminación de agua
- c) Oxidación

La caramelización ocurre a

- a) Altas temperaturas (150 °C)
- b) Bajo contenido de agua, alto contenido de azúcar



Si no hay aminas

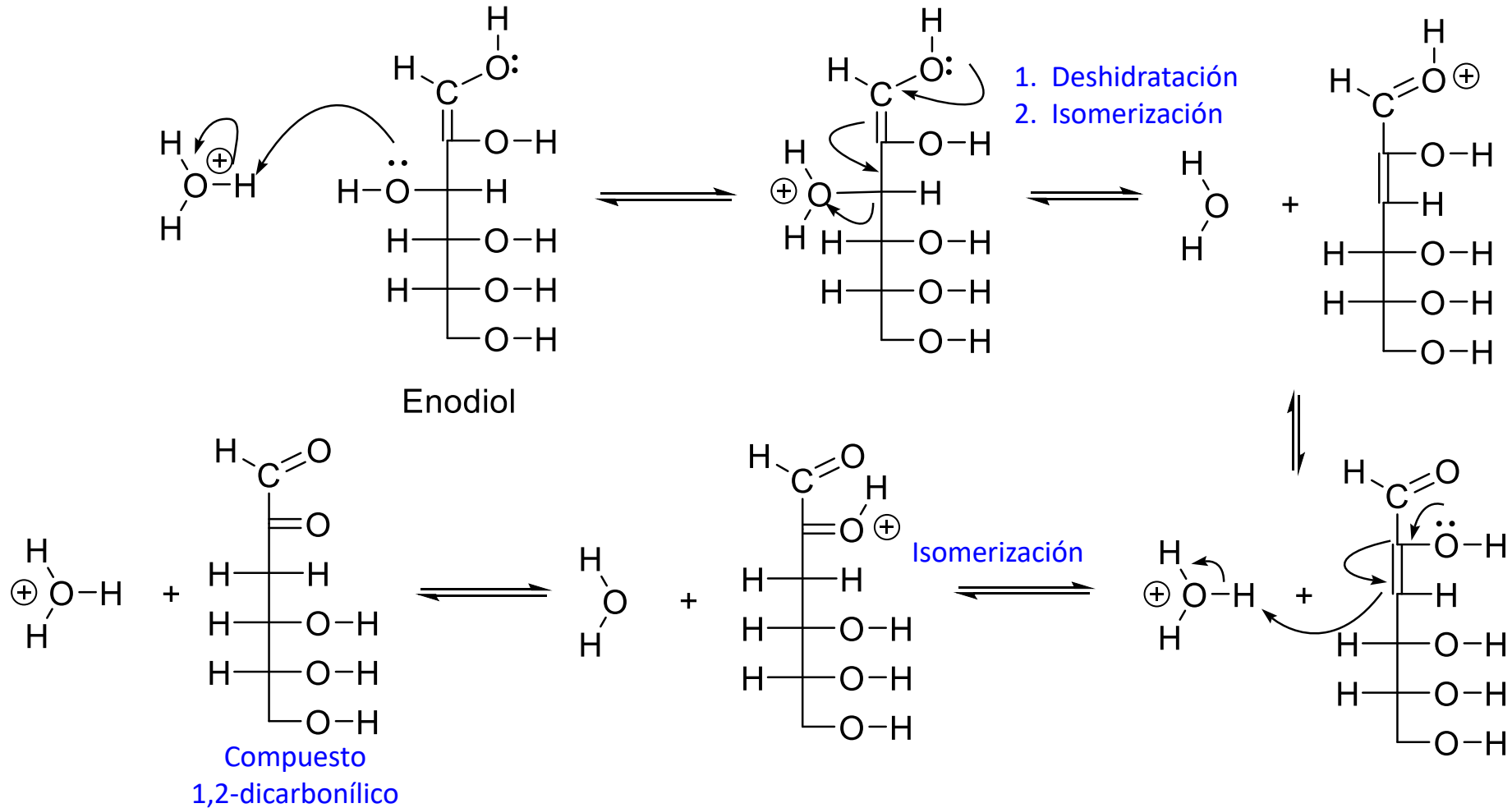
Formación de
Enodioses
Compuestos dicarbonílicos



Flavors de caramelo y pigmentos



Mecanismo de la deshidratación

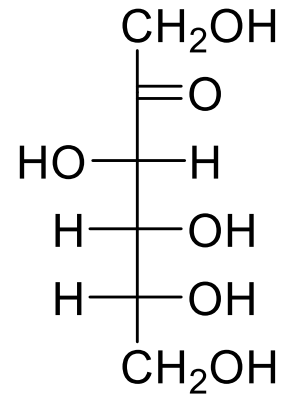


Hidroximetilfurfural (HMF) en HFCS

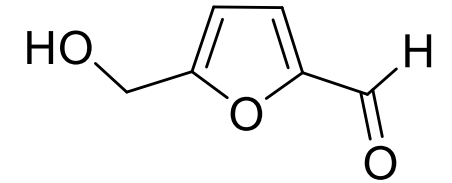
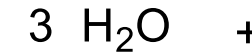
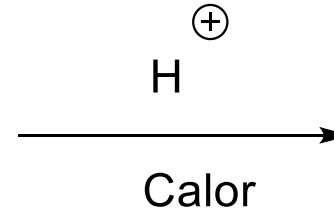
Jarabe de maiz de alta fructosa High fructose corn syrup (HFCS)

Se favorece la formación de HMF:

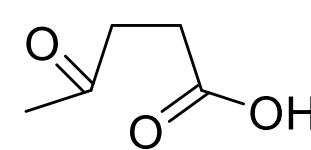
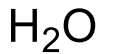
- Si la fructosa es la materia prima
- Calor
- Tiempo
- Iones metálicos (estabilizan al HMF)
- Agentes deshidratantes
- La ruptura del HMF forma el ácido levulínico y el ácido fórmico, disminuye el valor del pH
- Esto posteriormente cataliza la formación de HMF



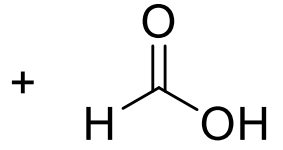
D-Fructosa
Hexosa



Hidroximetilfurfural



Ácido levulínico



Ácido fórmico



Consecuencias de la Caramelización

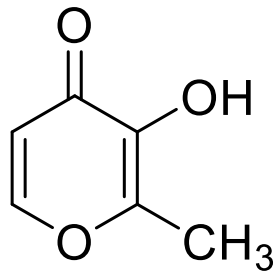
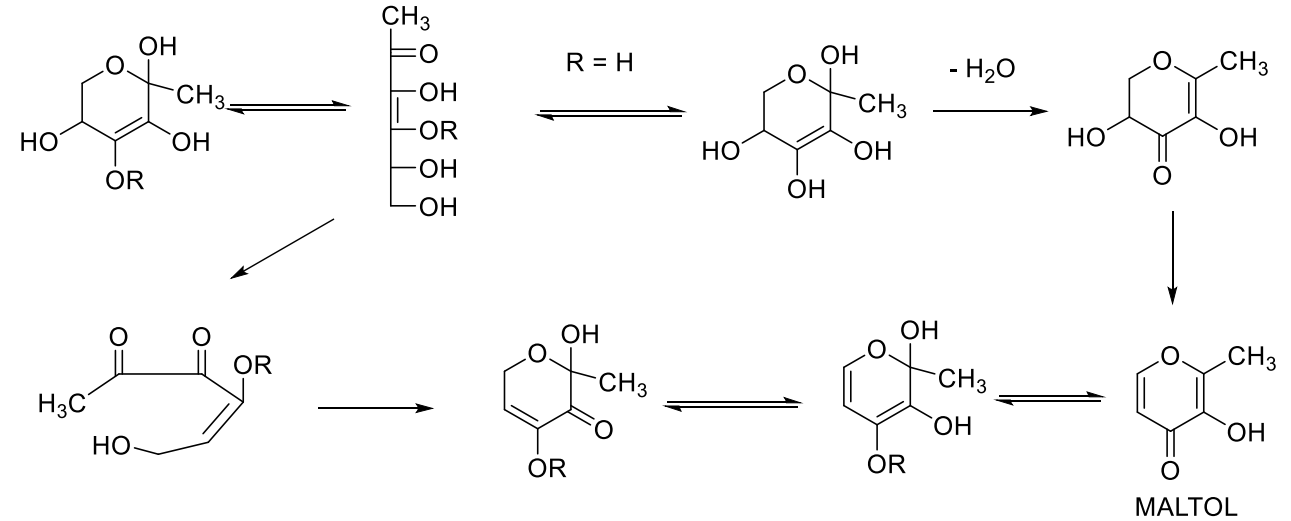
En muchos alimentos da lugar a sabores agradables y a colores

Aroma a caramelo, café

Colores en bebidas, cerveza

El maltol es un sabor (flavor) importante (también se produce en las reacciones de Maillard)

Sin embargo también puede dar lugar a sabores y colores no deseables: **Aroma a azúcar quemada**



Maltol

TAREA: MECANISMO DE REACCIÓN DETALLADO PARA ENTREGAR EL 21-09-2021

Stereochemical Control of Maltol Formation in Maillard Reaction

Varoujan A. Yaylayan and Sylvain Mandeville

J. Agric. Food Chem. **1994**, 42, 3, 771–775



Reacción de Maillard

Oscurecimiento no enzimático

Conjunto de reacciones complejas entre aminas (es usual que provengan de proteínas) y compuestos carbonílicos (es normal que sean azúcares)

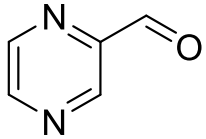
Las consecuencias:

Se forman muchos productos, la mayoría de los cuales tienen algún impacto en el sabor y la apariencia del alimento cocinado

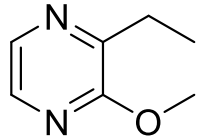


Reacción de Maillard

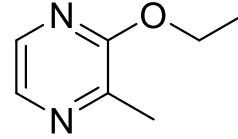
- Químico francés Louis-Camille Maillard
- Los pasos principales fueron publicados en 1912, pero aún se están estudiando
- Da lugar a la formación de muchos compuestos organolepticos



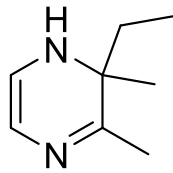
Formilpirazina
Huele a Tostado



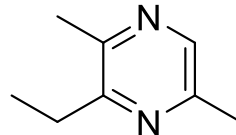
2-Etil-3-metoxipirazina
Papas



2-Etoxi-3-metilpirazina
Nuez tostada



2-Etil-2,3-dimetil-1,2-dihidropirazina
Almendras tostadas



2-Etil-3,6-dimetil-pirazina
Avellana

- Propiedades de los productos de Maillard:
Compuestos oxidantes y cancerígenos

Es una reacción muy versátil
(¿esquizofrenia?)





Louis-Camille Maillard (1878–1936) in a photograph taken around 1915.

<https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/bk-1983-0215.pr001>



Efectos de la reacción de Maillard

Deseables

- Color - corteza del pan, miel, carne
- Sabor - café. Cocoa. Carnes
- Antioxidantes

No deseables

- Color – cambios de color durante el almacenamiento
- Sabor – cambios durante el procesamiento y almacenamiento
- Pérdida nutricional – Aminoácidos esenciales, Vitaminas (e.g. Vitamina C, palatabilidad y digestibilidad)
- Toxicidad/mutagenicidad (¿cáncer?)



La palatabilidad es la recompensa hedónica proporcionada por alimentos o líquidos que sean aceptables para el "paladar" en lo que se refiere a la satisfacción de las necesidades nutricionales homeostático, agua o energía.

Sin embargo, un término que no es tan común es el de palatabilidad. La Real Academia de la Lengua Española, define palatabilidad como la "cualidad de un alimento de ser grato al paladar". Claramente, todos nuestros guisos, comidas o alimentos, nos apetece que sean "gratos al paladar" y de ahí directo al paladar.

El refuerzo de un comportamiento requiere de un estímulo con un **componente hedónico** (que nos gusta) que aumente la **motivación** del animal por trabajar para conseguir la recompensa, **aprendiendo** y expresando un comportamiento dado (accionar una palanca) en respuesta a estímulos que **predicen** la aparición de la recompensa



PASOS

- 1) Condensación (entre amina/carbonilo)
- 2) Transposición o rearrreglo – enolización
- 3) Fragmentación – reacción retroaldólica
- 4) Degradación de Strecker – formación del aminoácido de Strecker
- 5) Polimerización – color café



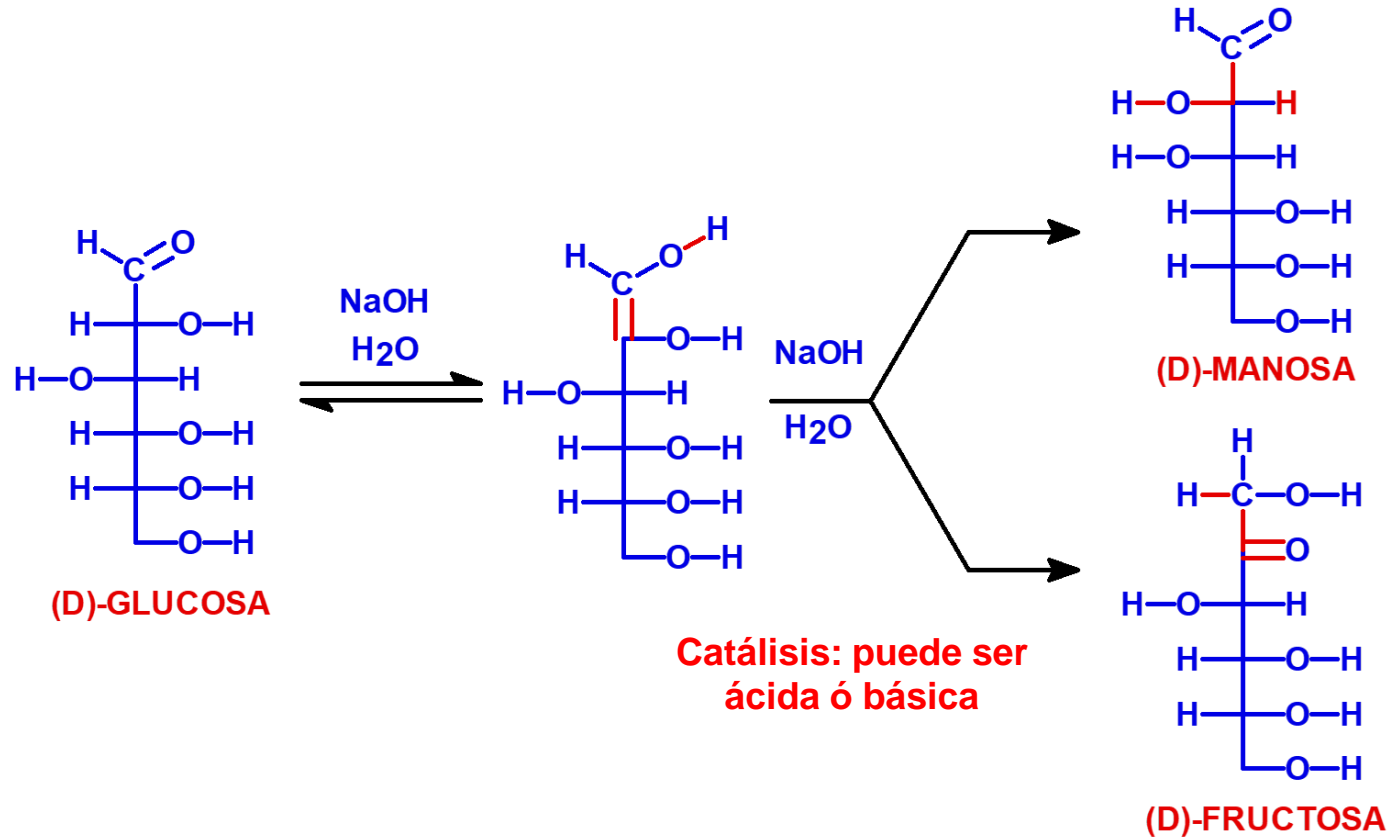
PASO INICIAL

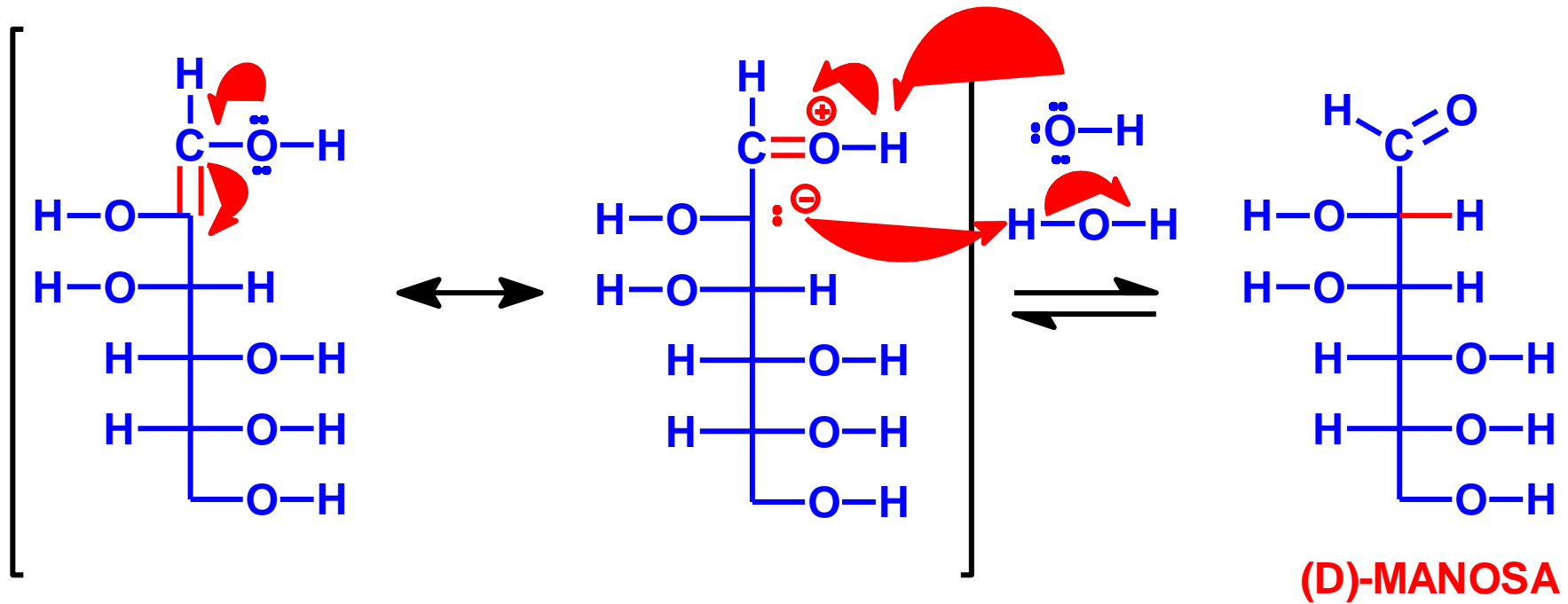
1. Reacción entre un azúcar reductor y un aminoácido con un grupo amino primario
2. La pérdida de agua a partir de esta molécula produce una imina que es capaz de ciclizarse, dando como resultado la formación de un N-glicósido (un azúcar unido a un grupo -NH_2)

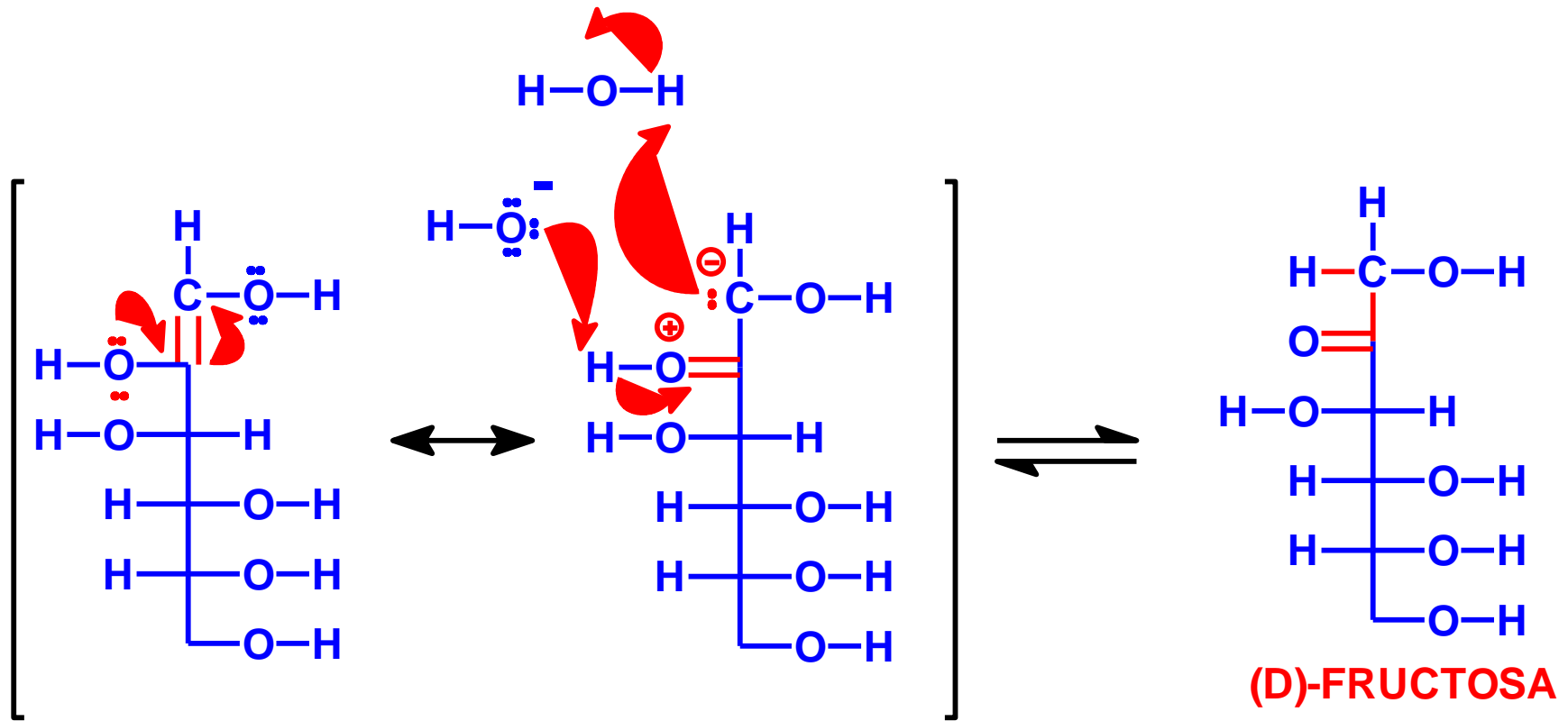


TRANSPOSICIÓN LOBRY de BRUYN-van EKENSTEIN

Lobry de Bruyn–Alberda–Van Ekenstein









JOHN EDWARD HODGE
(1914 - 1996)
QUÍMICO NORTEAMERICANO

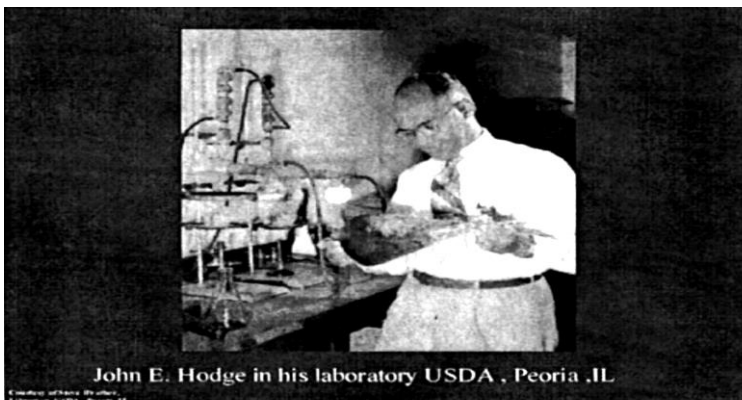


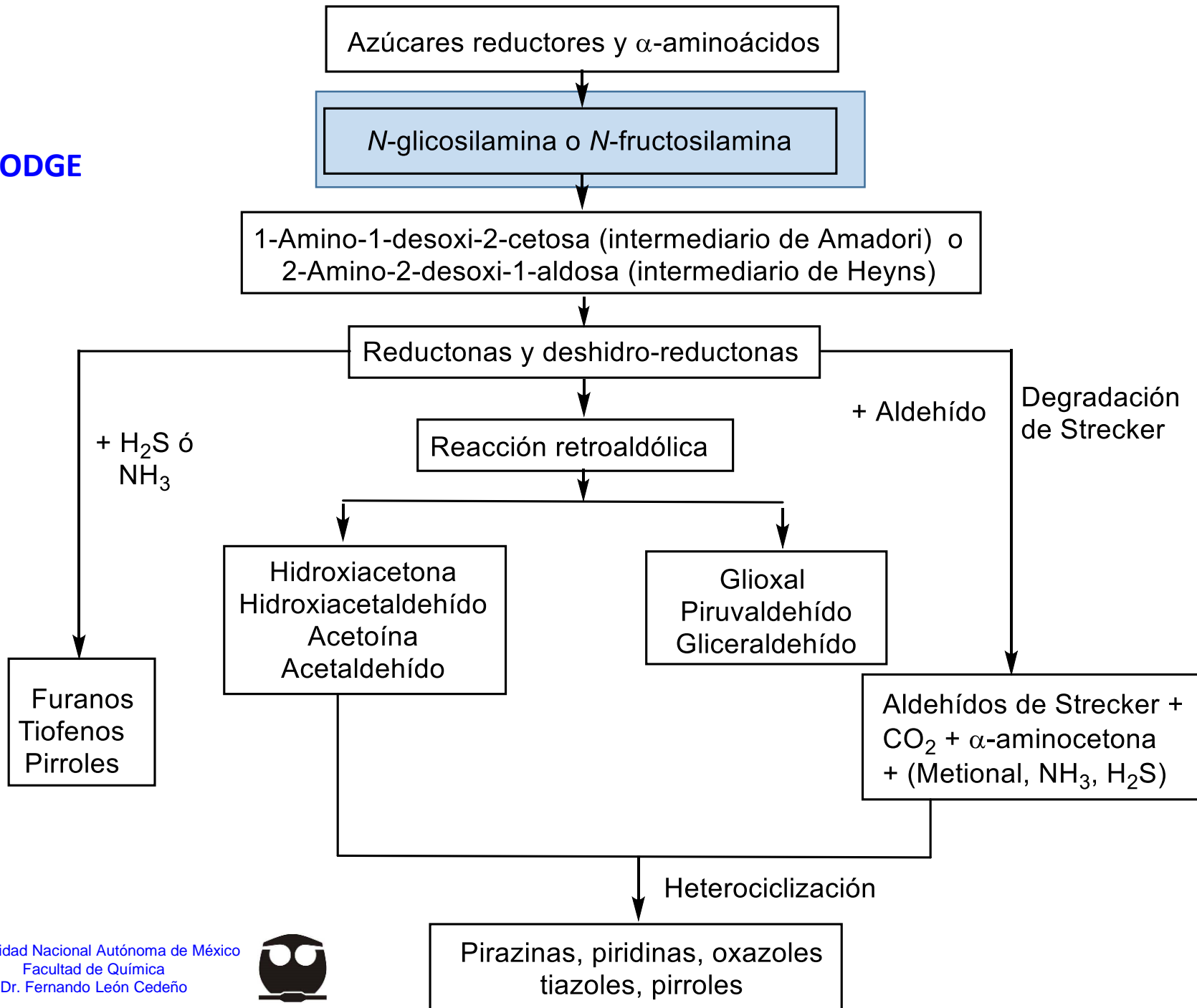
Figure 3. Photograph of Professor John E. Hodge. Courtesy of Steve Prather, Librarian, USDA, Peoria, IL.

Hodge gained much attention in 1979 among carbohydrate chemists when his 1953 article on "Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, volume 1, issue 15, page 928, was named a "Citation Classic" by the Science Citation Index. It is interesting to note that the mechanism proposed by Hodge in 1953 still provides the basis for our understanding of the early stages of Maillard reactions (12).

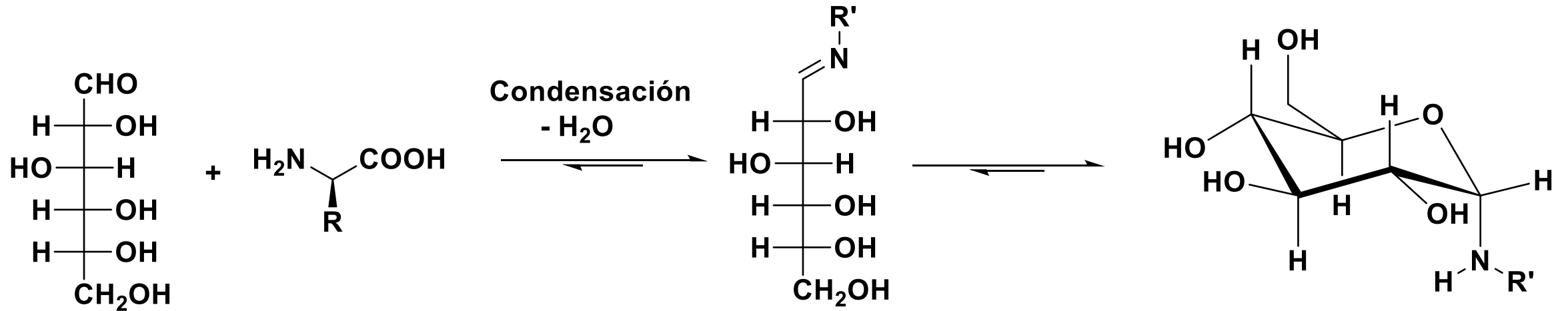
Mottram, D. S. In *Flavor of Meat, Meat Products and Seafoods*; Shahidi, F., ed
Ed. Blackie Academic & Professional: New York, NY, 1998, pp. 5-26



Diagrama de HODGE



Condensación de Maillard



Aldosa, cetosa

Amino ácidos,
peptidos,
proteinas

Iminas

Glicosilaminas
N-sustituídas

Todos los azúcares
reductores

Son estables a partir de proteínas o
peptidos

Las reacciones se facilitan con azúcares pequeños y con el grupo funcional amina bastante más alejado del ácido carboxílico

Si se forman a partir de
 α -aminoácidos:

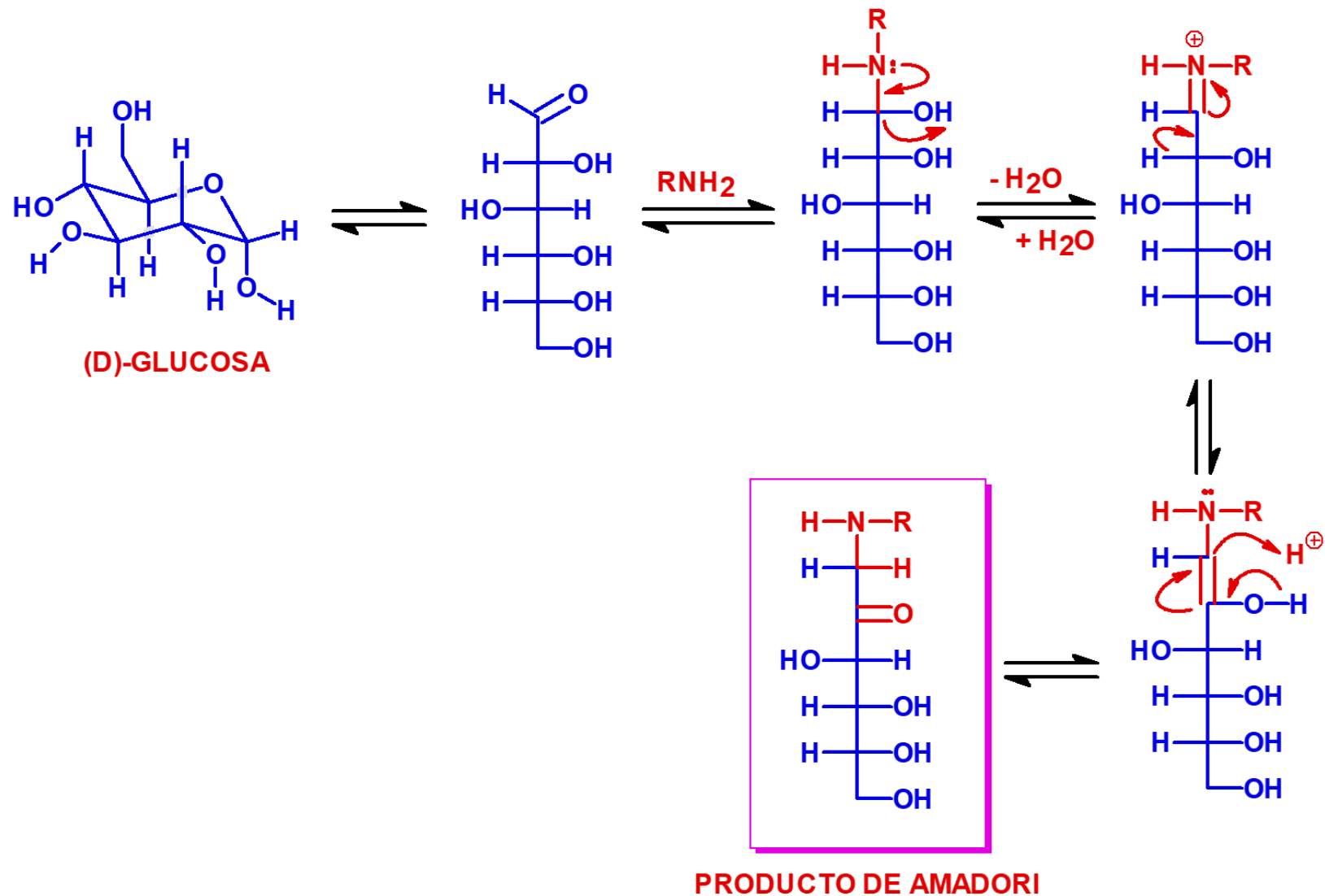
Rearreglo de Amadori

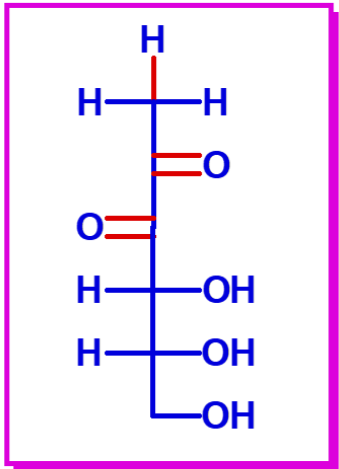
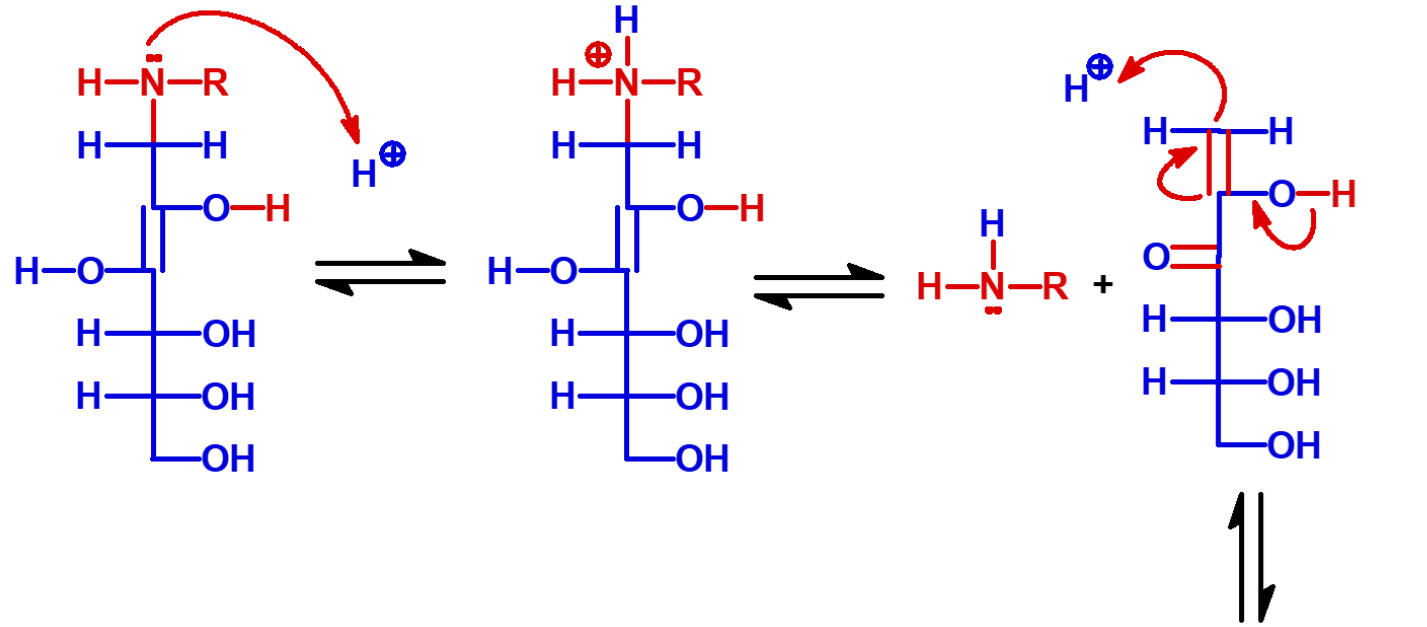
(e.g. en especial con la lisine: la rapidez de la reacción es 5-15 veces más alta)



ETAPAS INICIALES DE LA REACCIÓN DE MAILLARD TRANSPOSICIÓN (REORDENAMIENTO) DE AMADORI

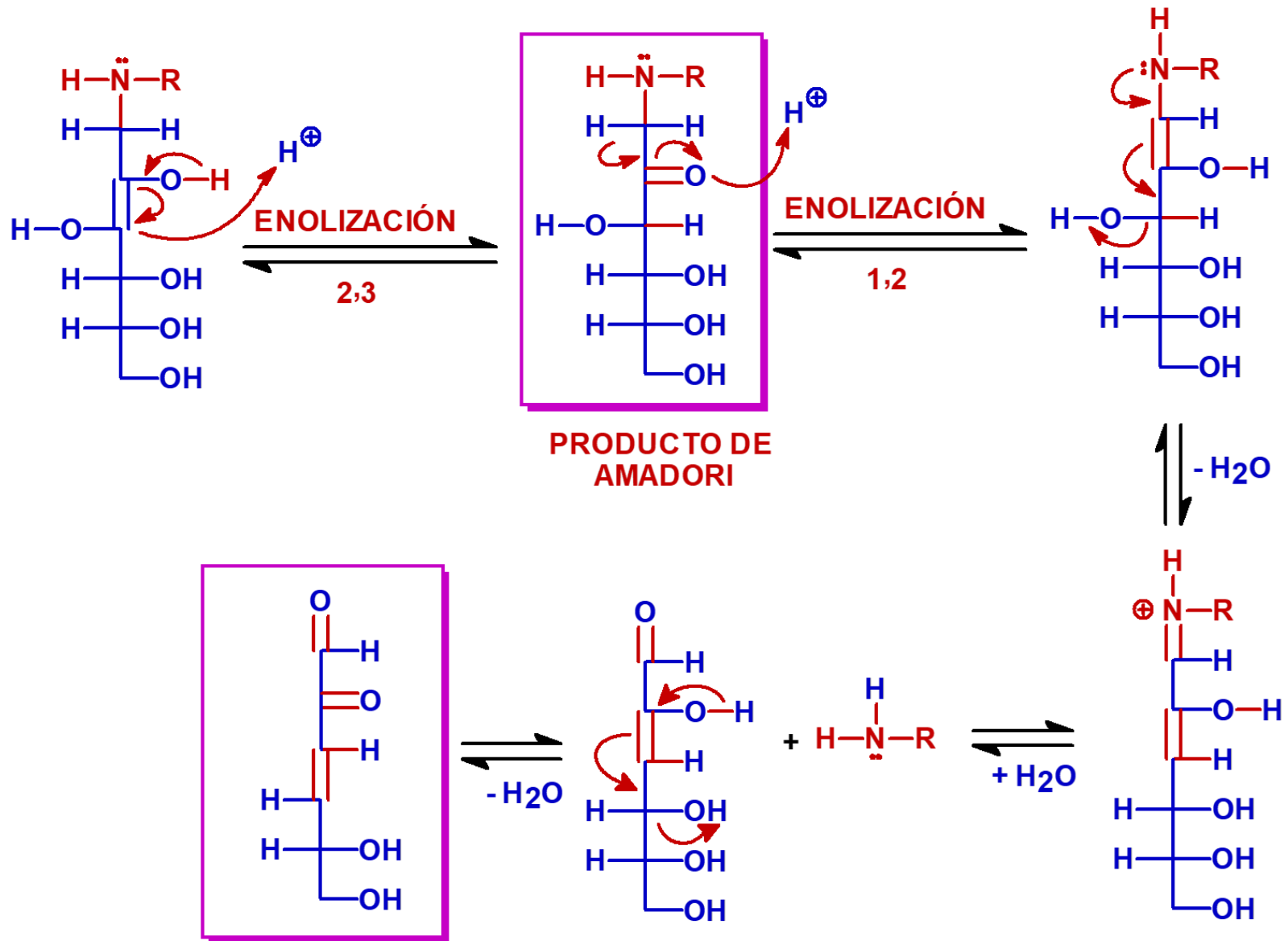
N-glicosilamina o N-fructosilamina





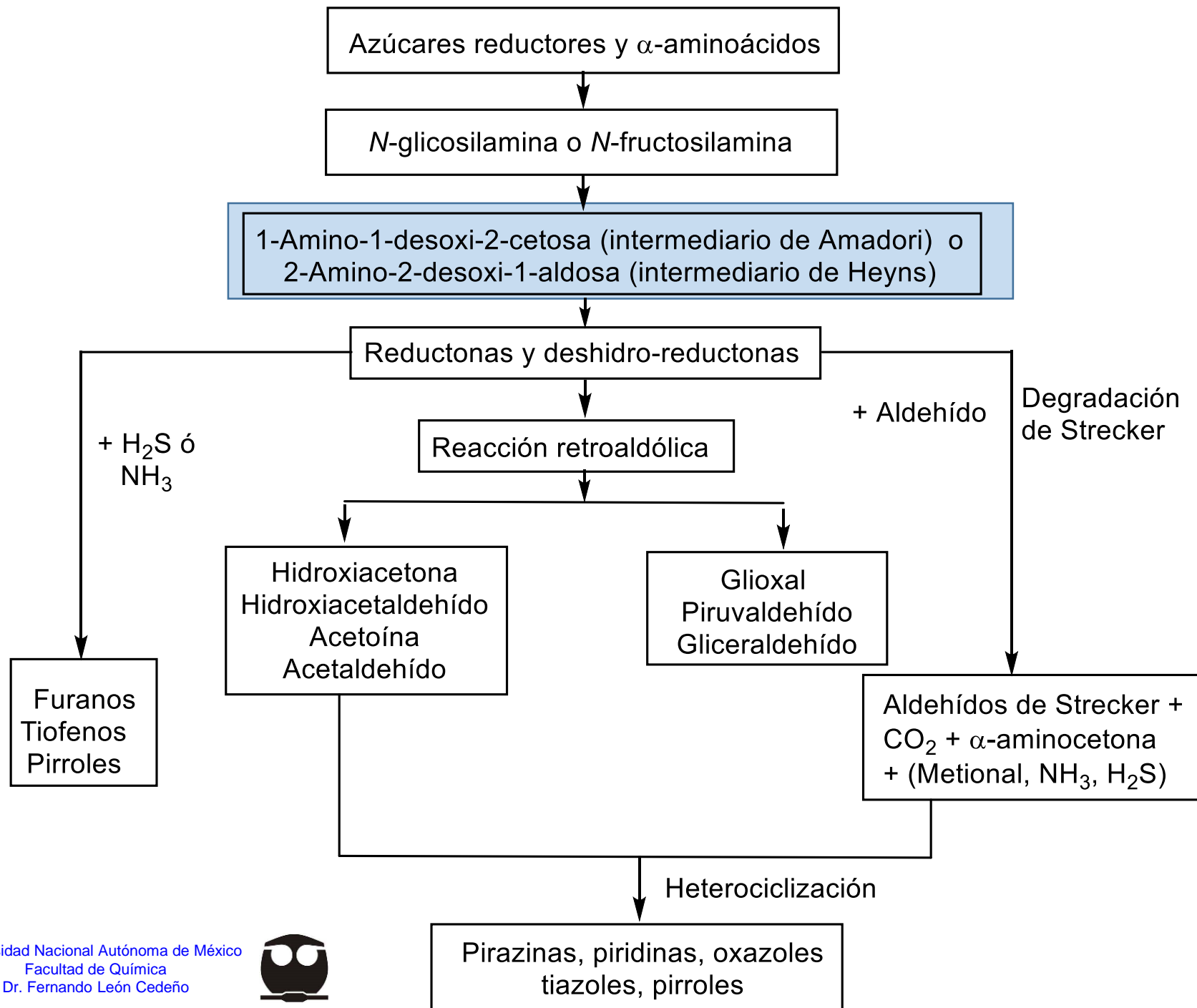
**INTERMEDIARIO
α-METIL-DICARBÓNICO**





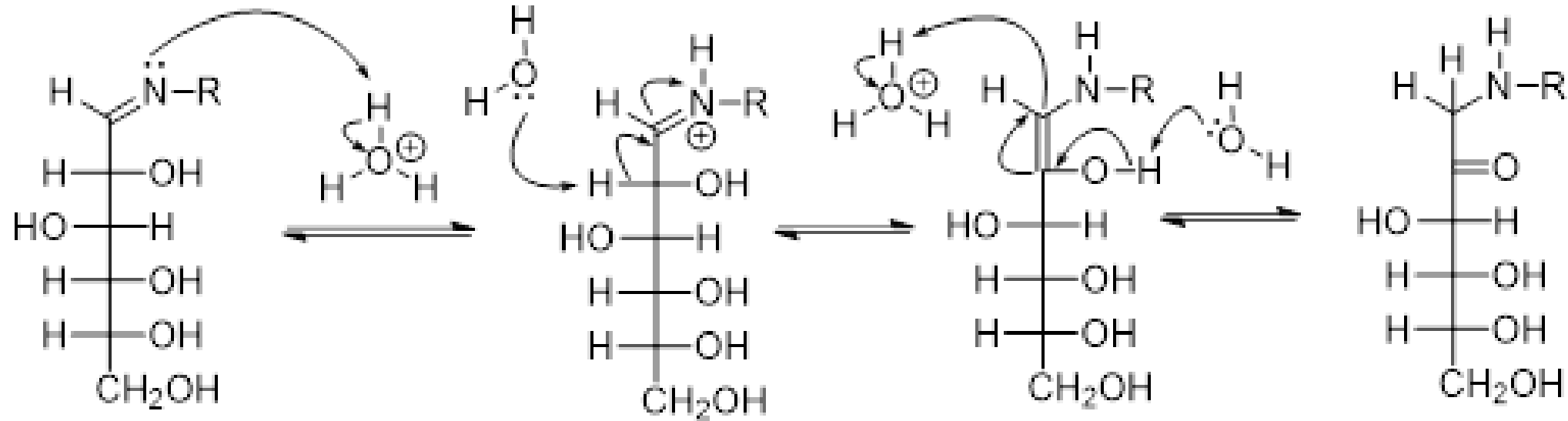
3,4-DIDESOXI-3-EN-GLICOSULOSA





Reacción de Maillard

Transposición de Amadori



Base de Schiff
Derivado de una aldosa
Inestable

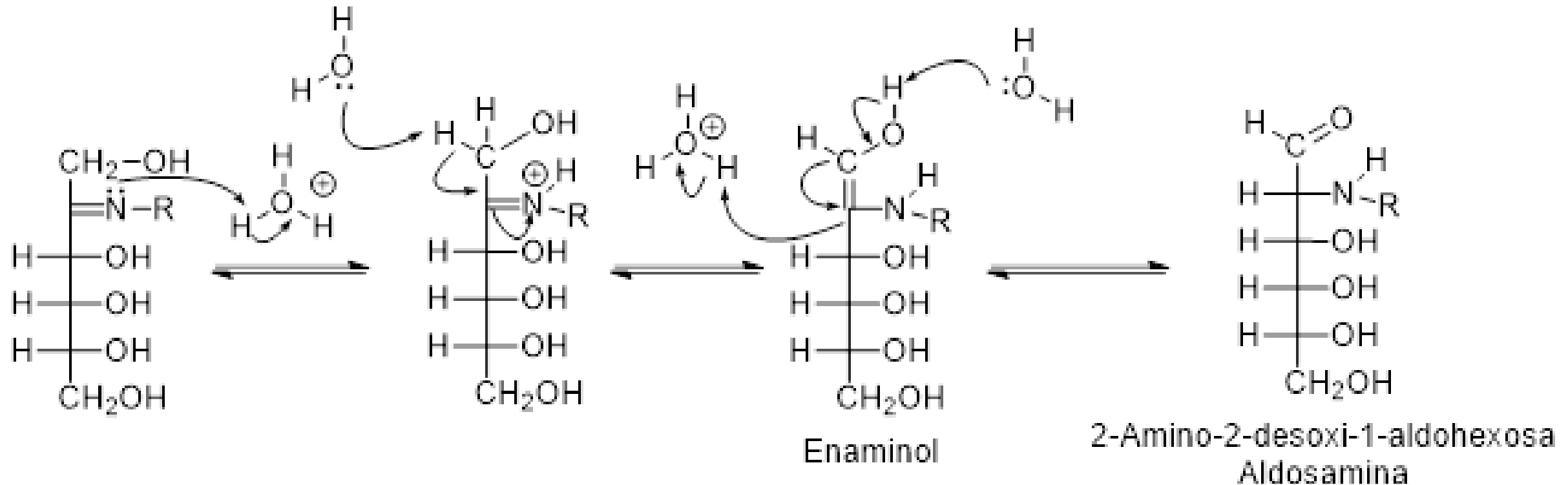
1-Amino-1-desoxi-2-cetohexosa
(Cetosamina)



Reacción de Maillard

Transposición de Heynes

A través de un reordenamiento de Heyns la imina de la cetohehexosa produce una aldósamina





A la comunidad de la Facultad de Química:

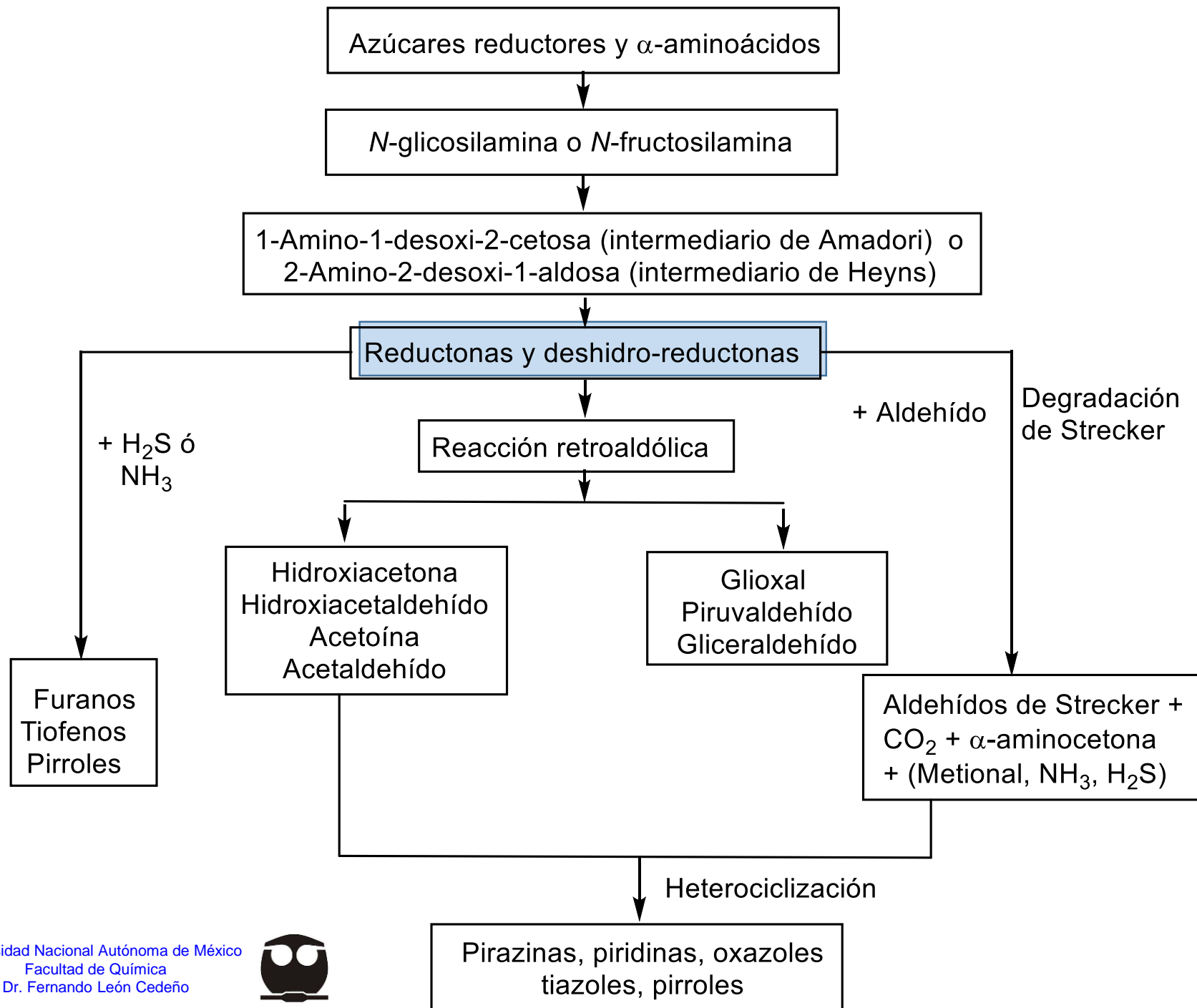
En relación con el comunicado de la Universidad Nacional sobre el regreso a clases presenciales en los espacios universitarios, la Facultad de Química informa que se está ajustando el plan de acción ante las nuevas condiciones sanitarias, para un regreso escalonado y seguro de nuestra comunidad.

En breve, este plan de acción será discutido por el H. Consejo Técnico para su posterior difusión a la comunidad.

Atentamente,
"Por mi Raza Hablará el Espíritu"
Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 7 de septiembre de 2021

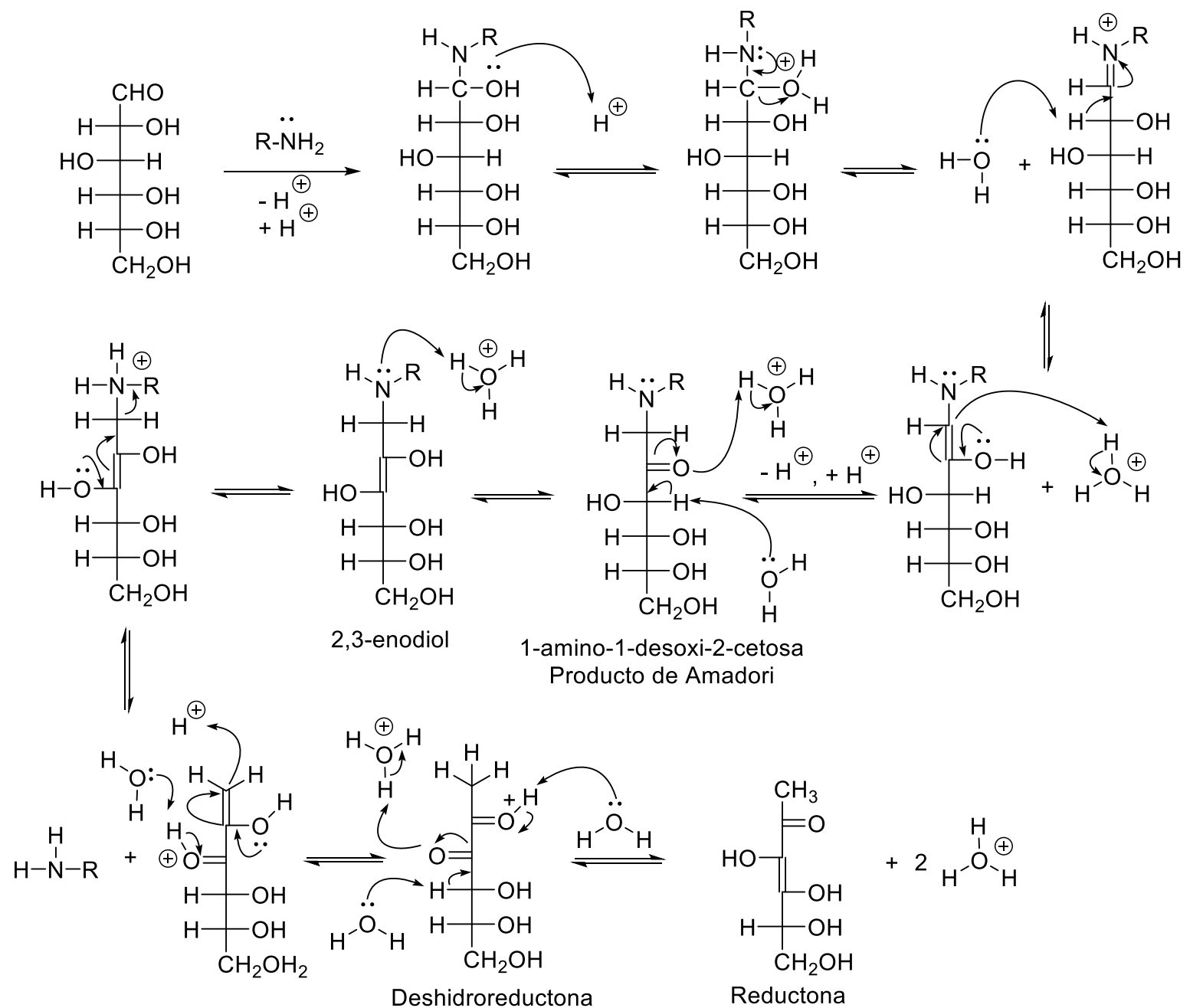
Dr. Carlos Amador Bedolla
Director



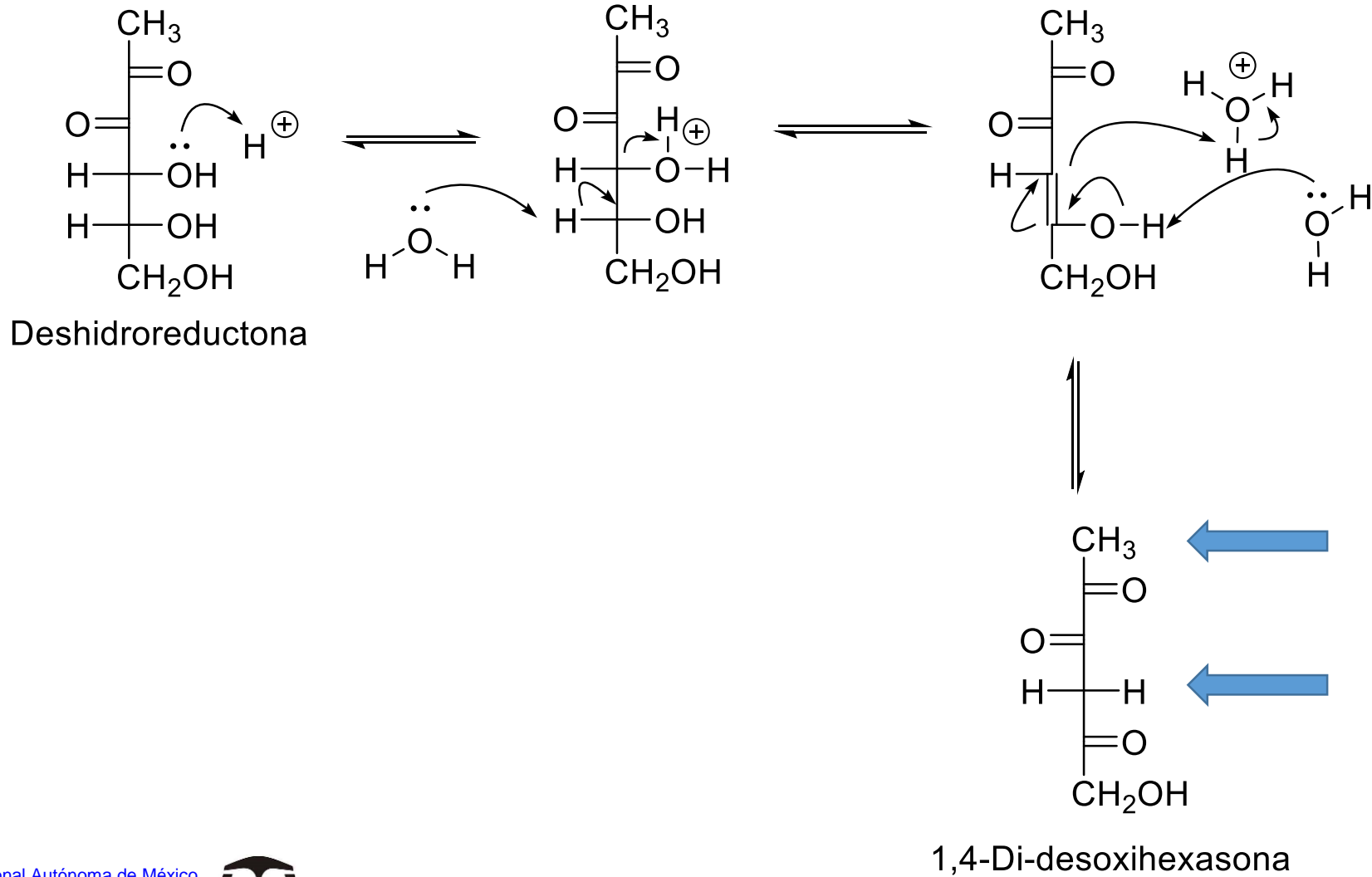


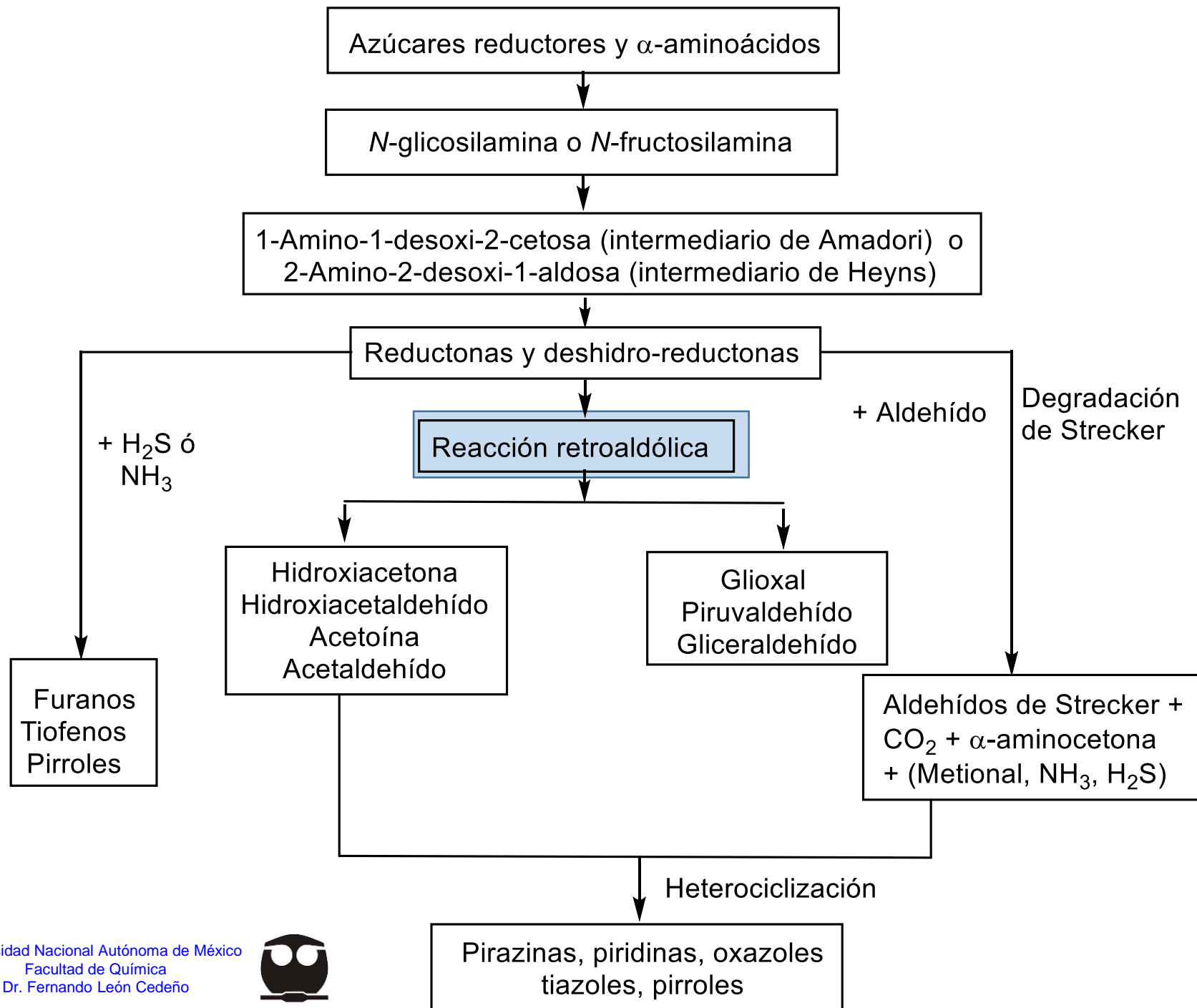
Transformación para Reductonas y Deshidroreductonas

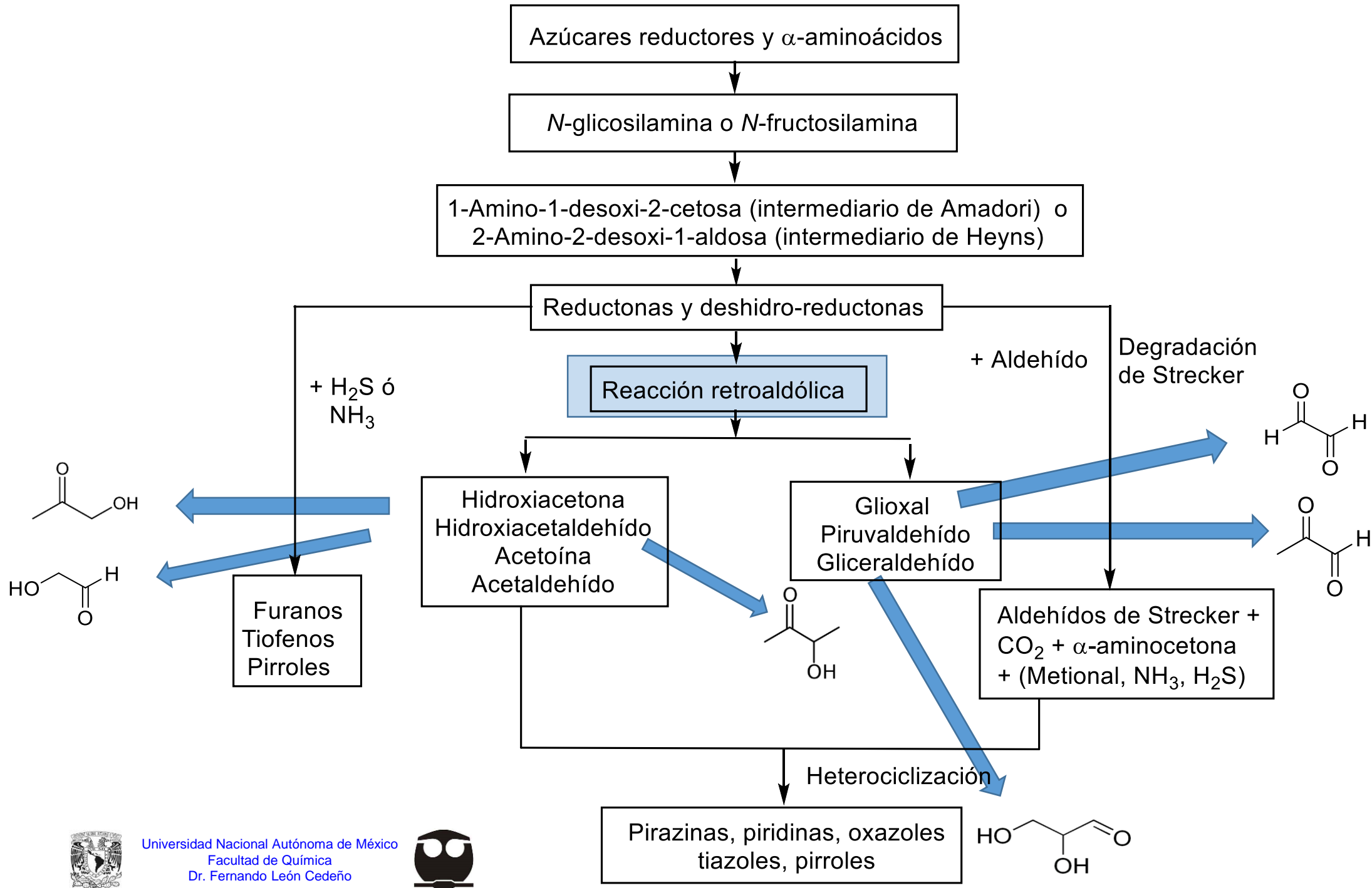
Formación de un intermediario de Amadori



Formación de la 1,4-di-desoxihexasona a partir de un producto de Amadori

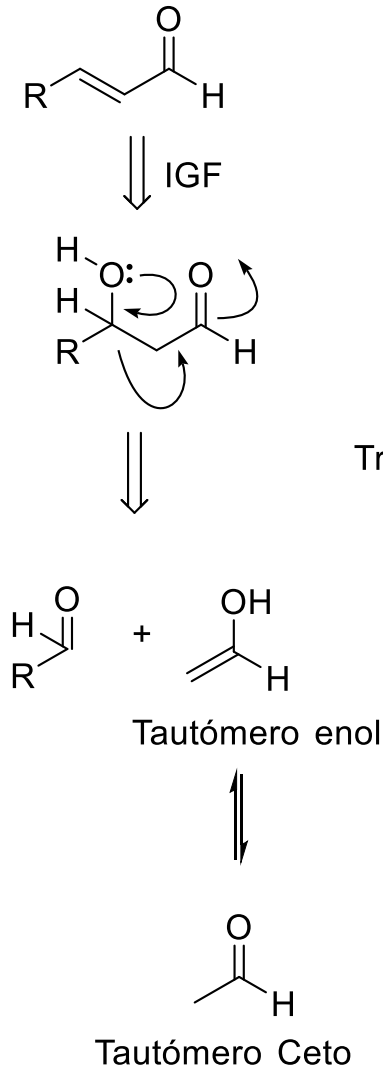




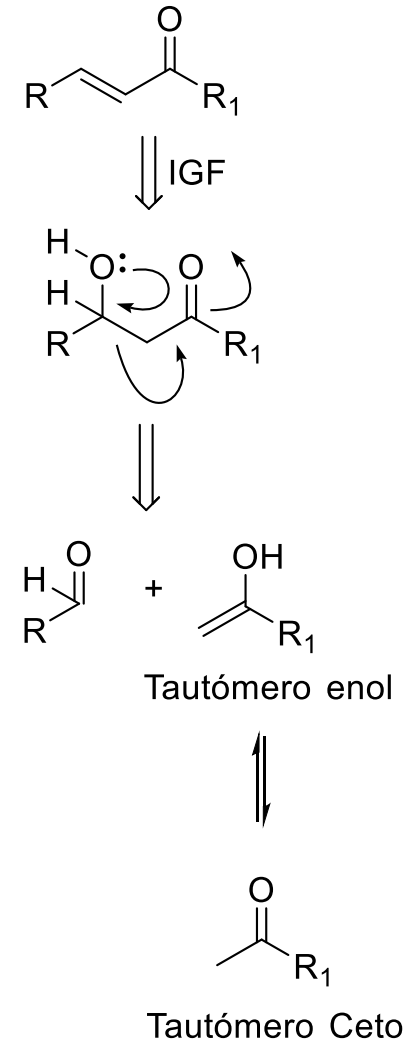


Condensación Aldólica y reacción Retro-Aldólica

El β -hidroxialdehído es bastante inestable y se deshidrata con facilidad para formar compuestos en los que el doble enlace está conjugado con el grupo carbonilo



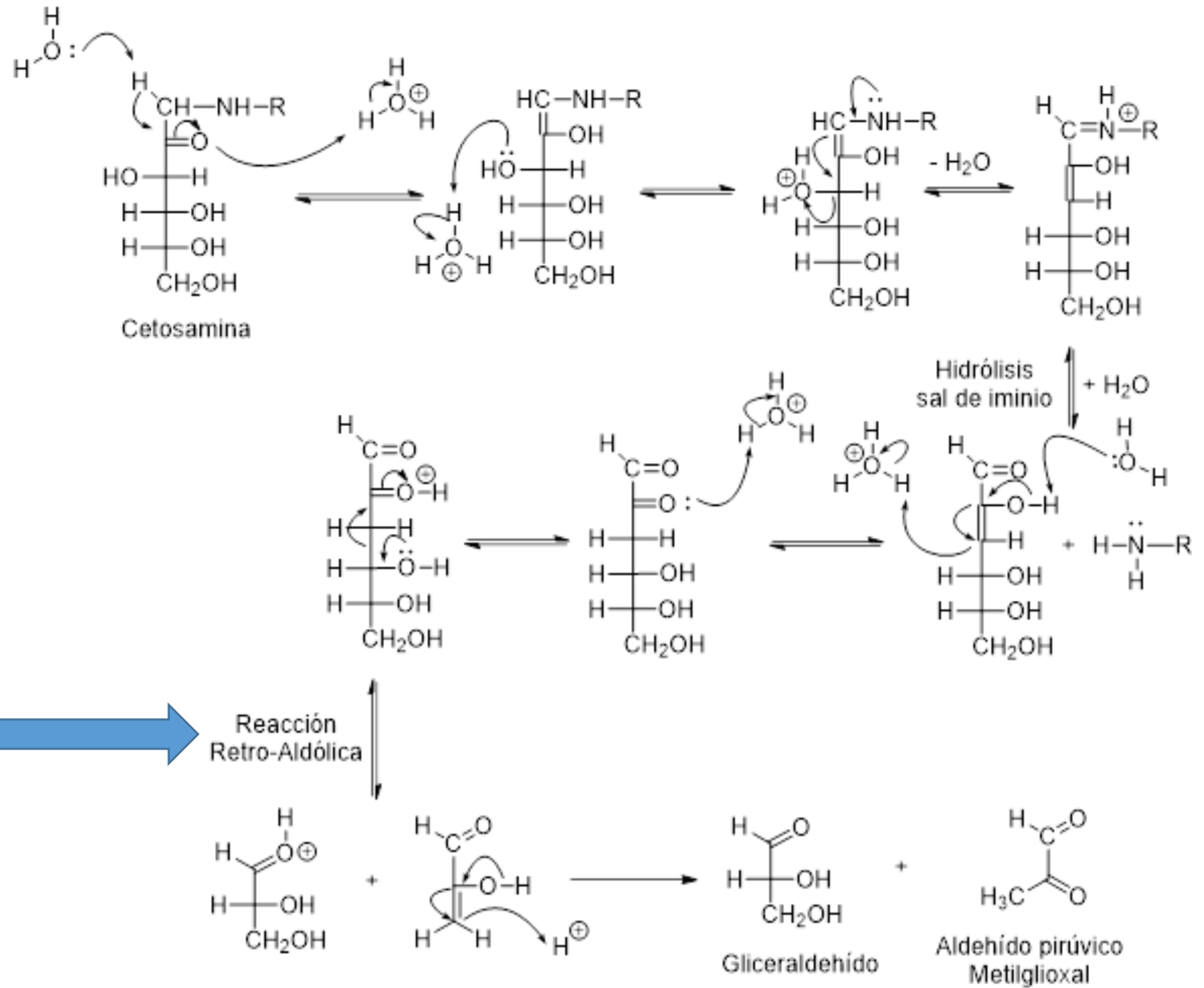
Aldehídos



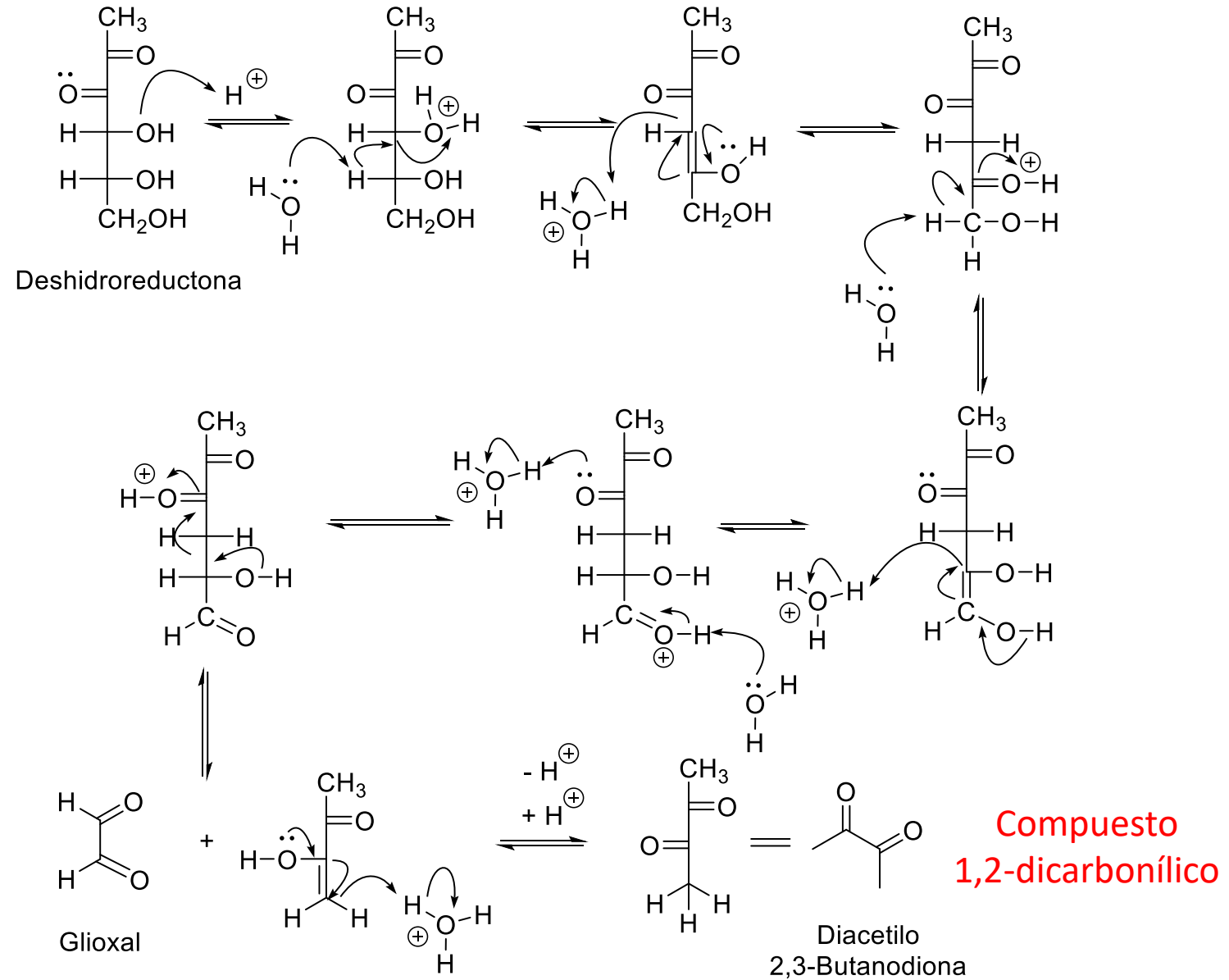
Cetonas



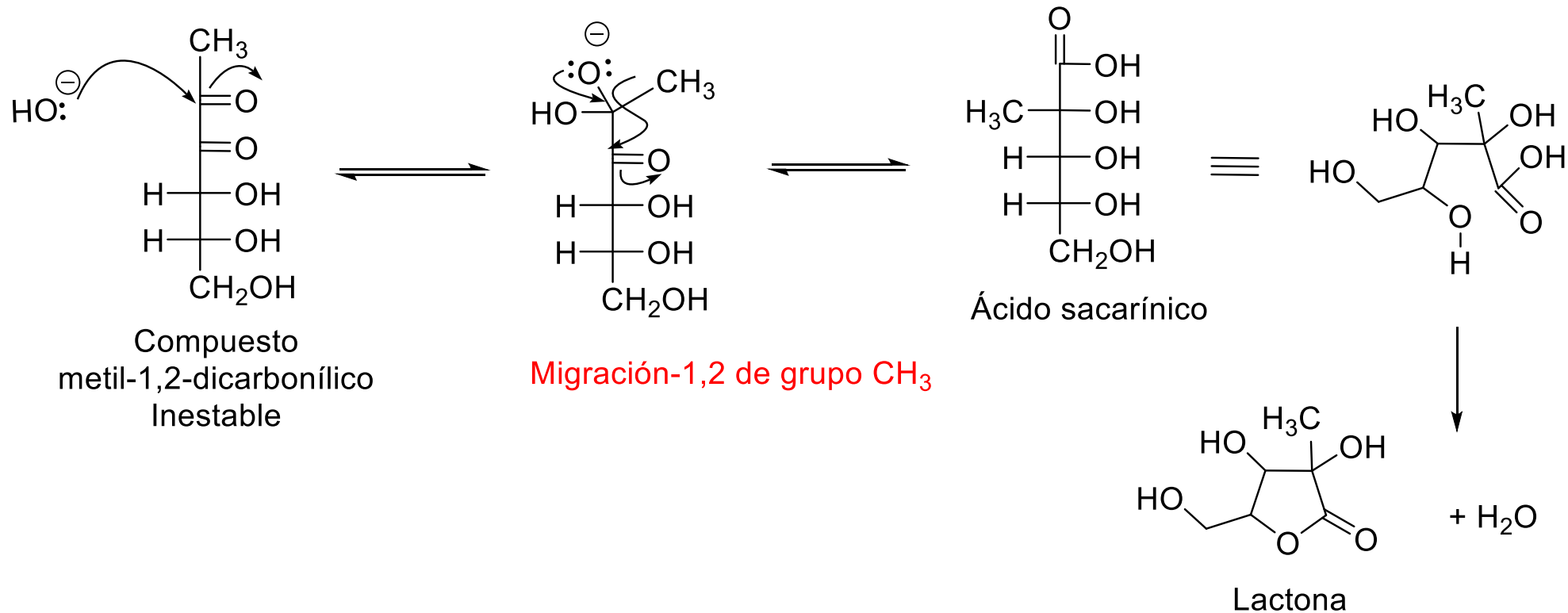
Reacción Retro-Aldólica

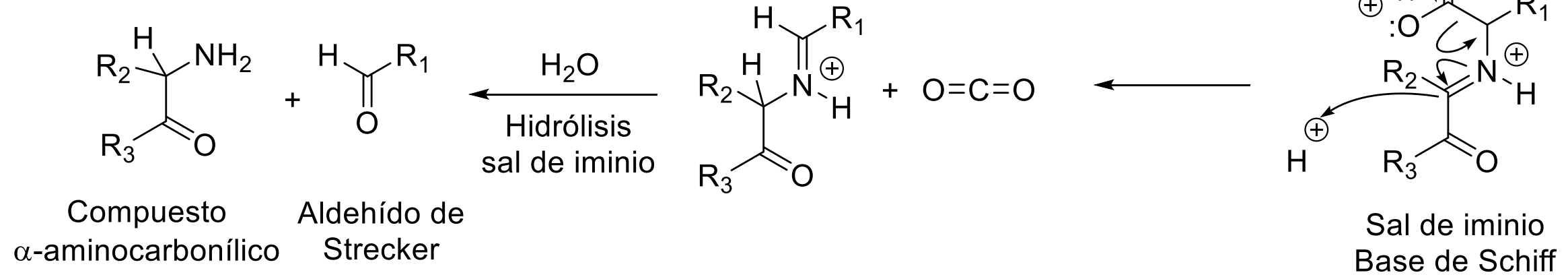
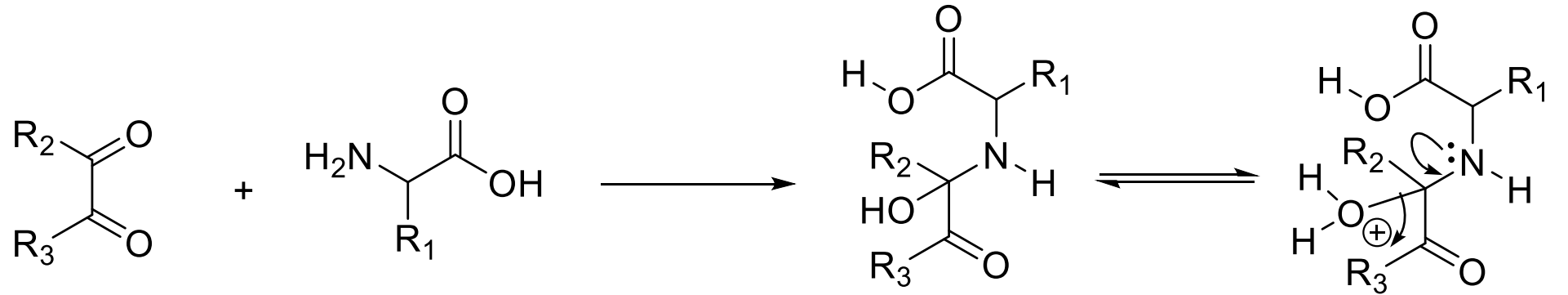


Reacción Retro-Aldólica de Desoxirreductona

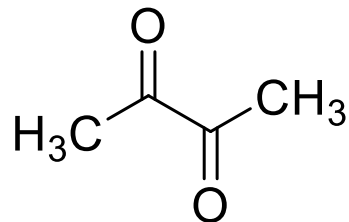


Reacción de formación de la lactona del ácido sacarínico

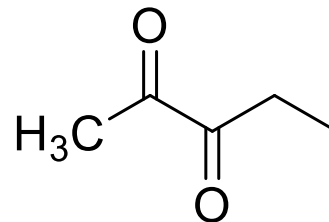




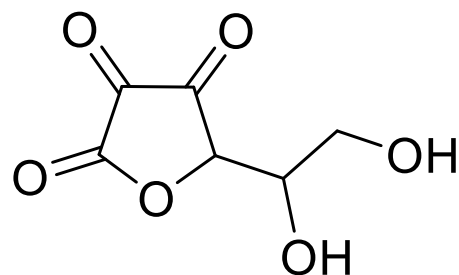
Compuestos dicarbonílicos obtenidos por la degradación de Strecker



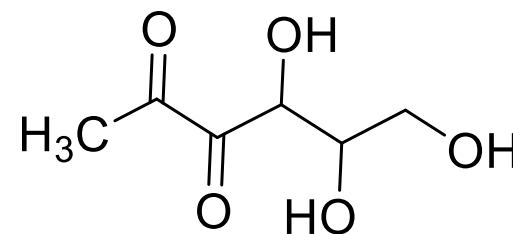
Diacetilo



2,3-pentanodiona



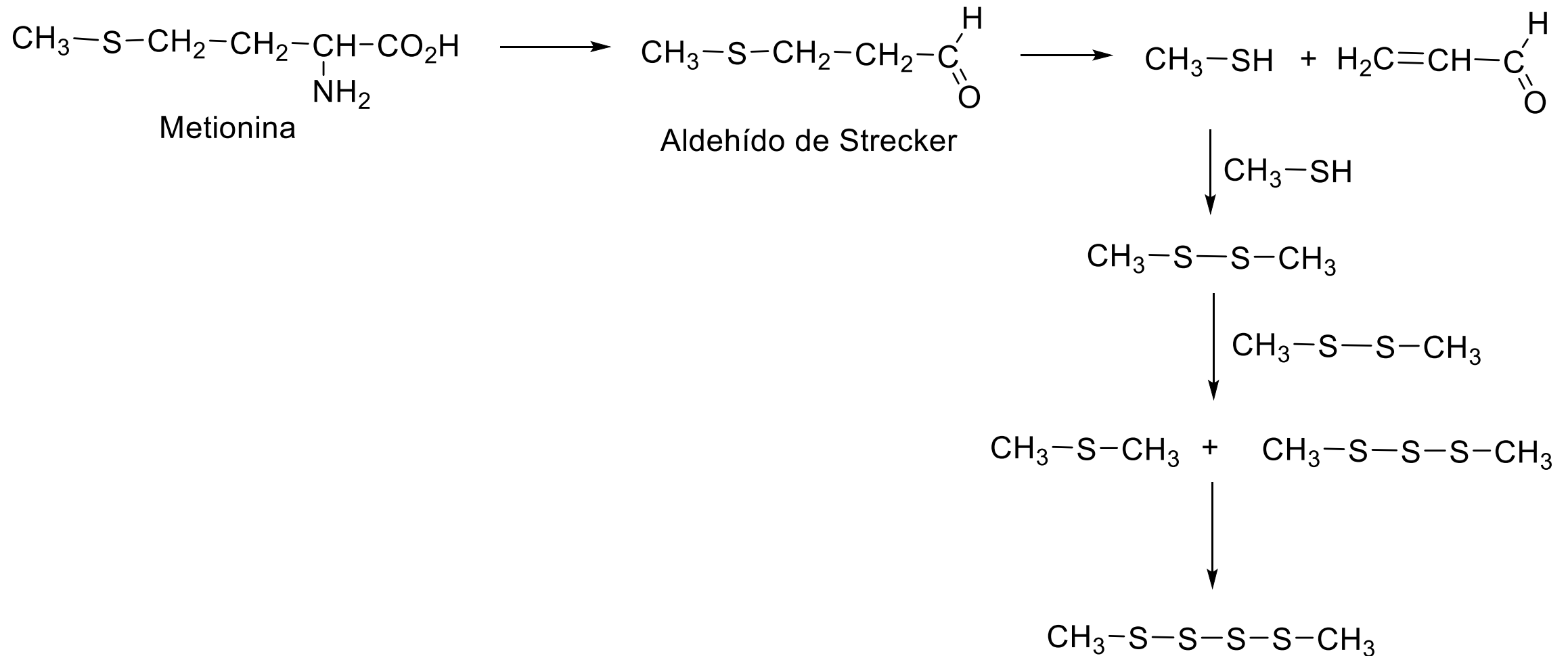
Ácido dehidroascórbico



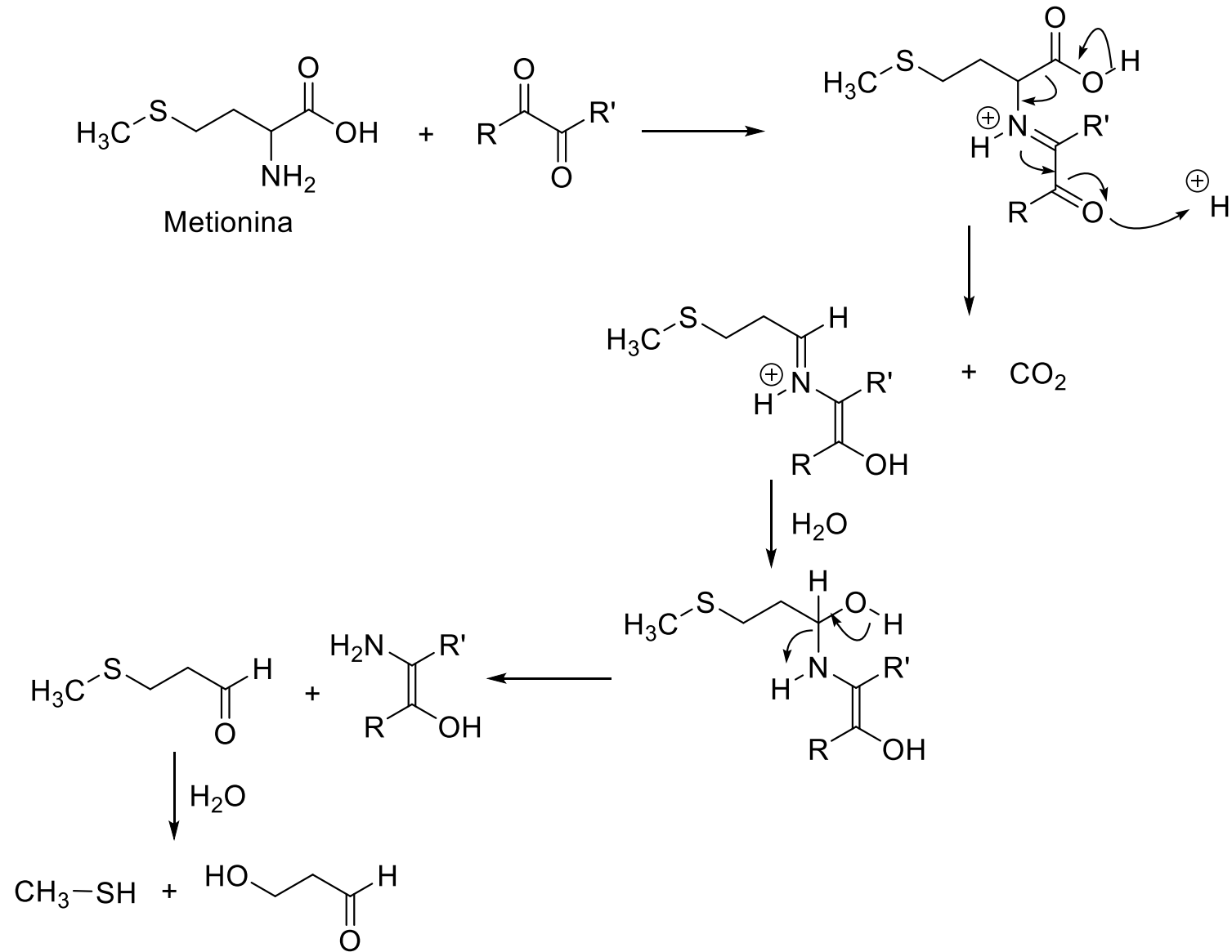
L-desoxihexosona
(Producto de Amadori)



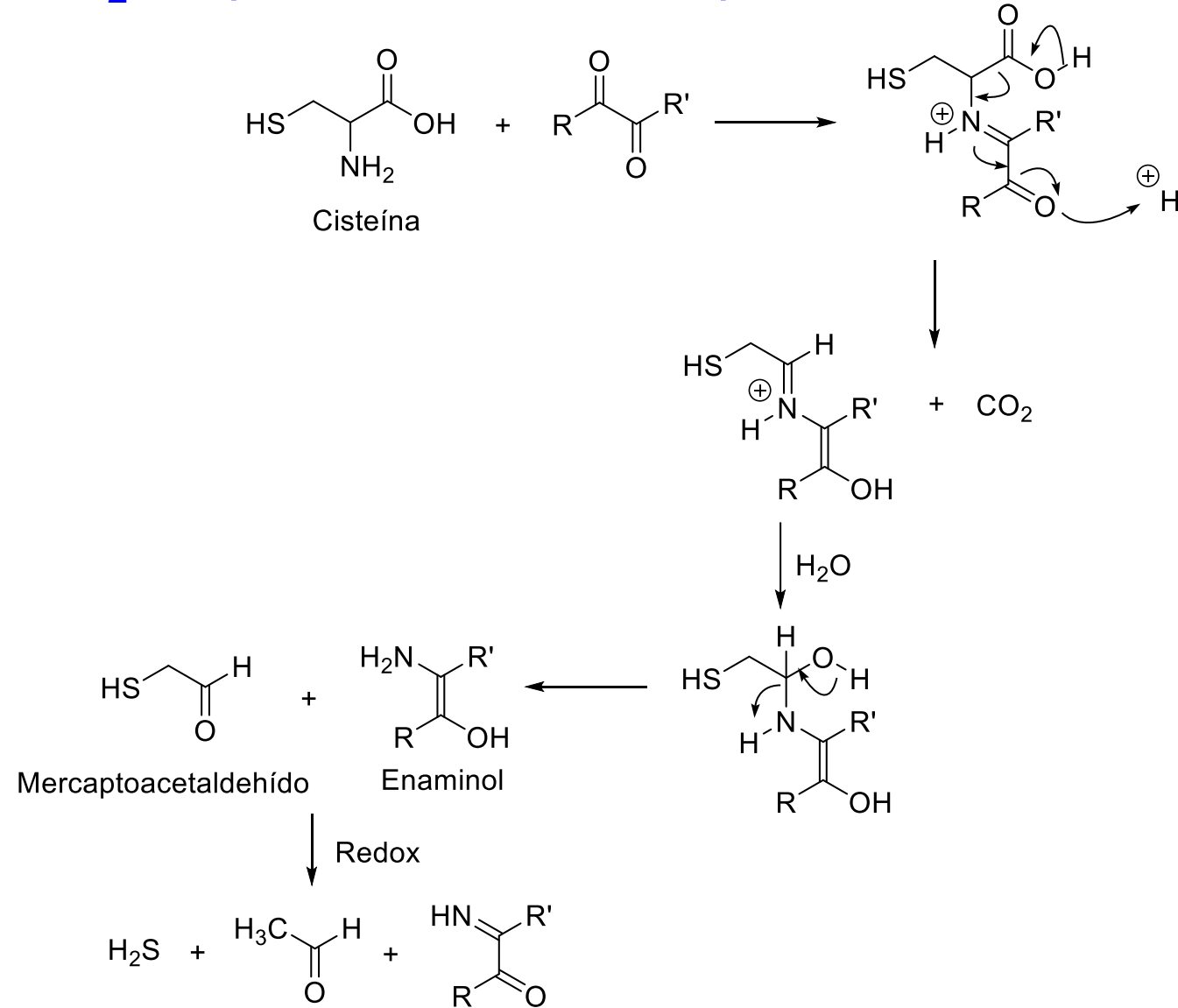
Compuestos obtenidos a partir de la metionina por medio de la reacción de Strecker



Ruptura de la Metionina por la reacción de Strecker



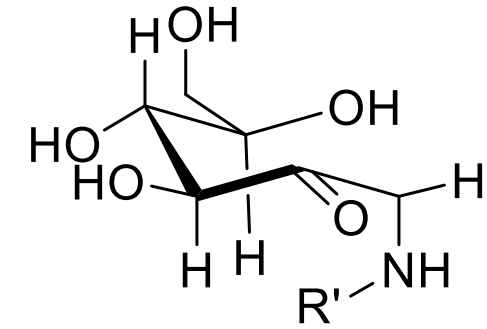
Formación de H₂S a partir de la cisteína por la reacción de Strecker



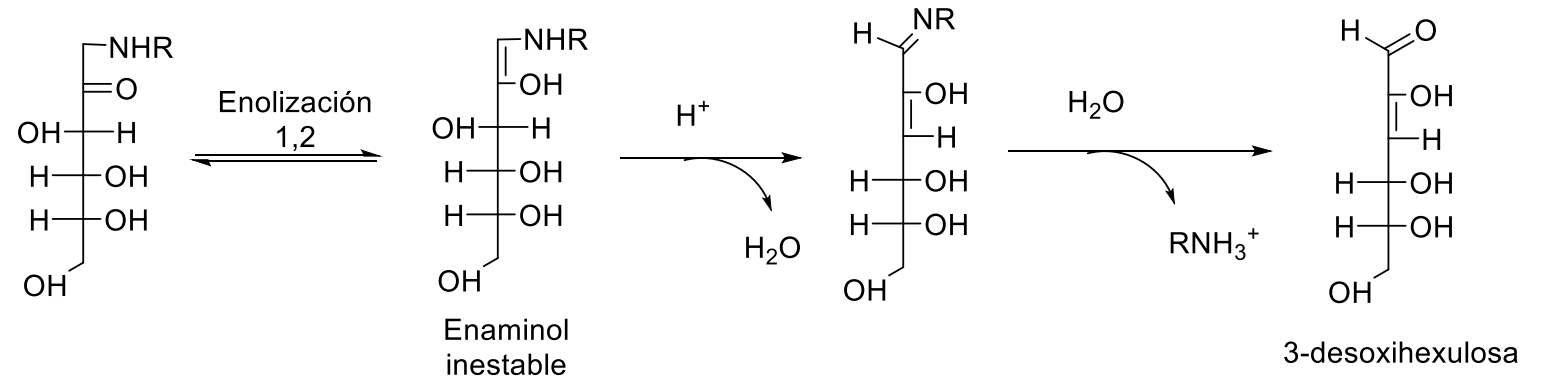
Formación de los compuestos característicos:

Enolización 1,2 o 2,3 seguida de una deshidratación:

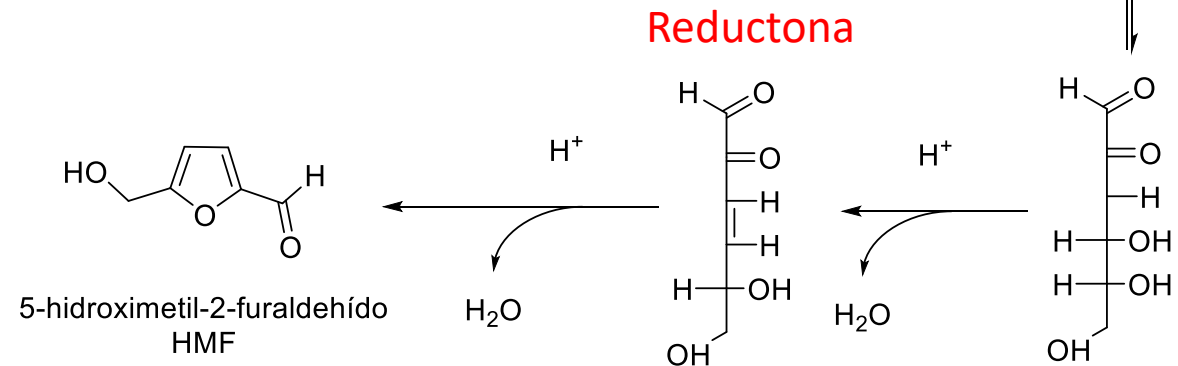
pH bajo (ácido) o neutro: se favorece la enolización-1,2

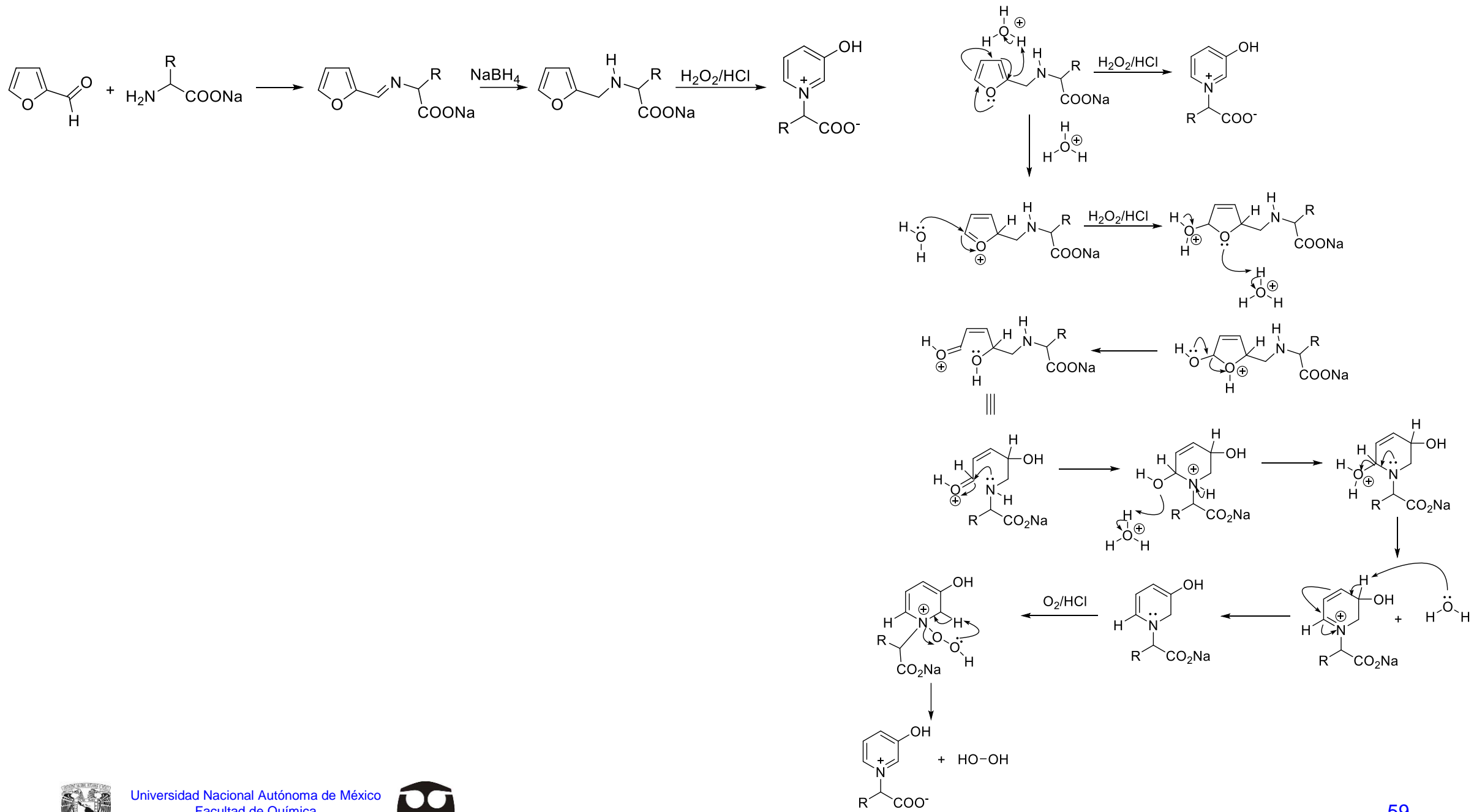


Ejemplo: formación de HMF



**TAREA: MECANISMO DE REACCIÓN DETALLADO
PARA ENTREGAR EL 21-09-2021**

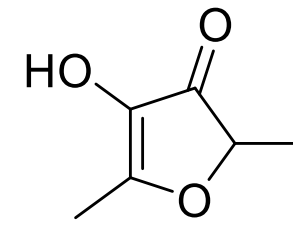




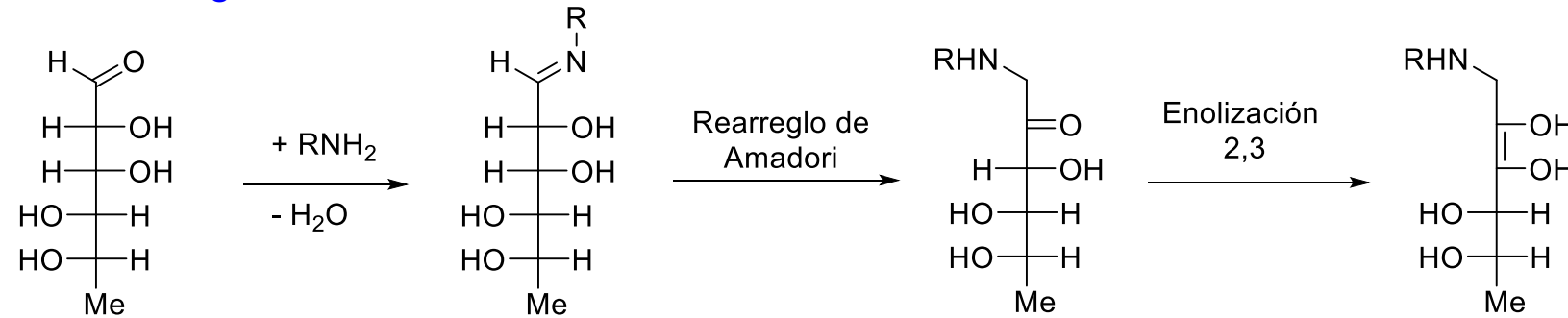
Formación de los compuestos característicos:

pH alto (básico): se favorece la enolización-2,3

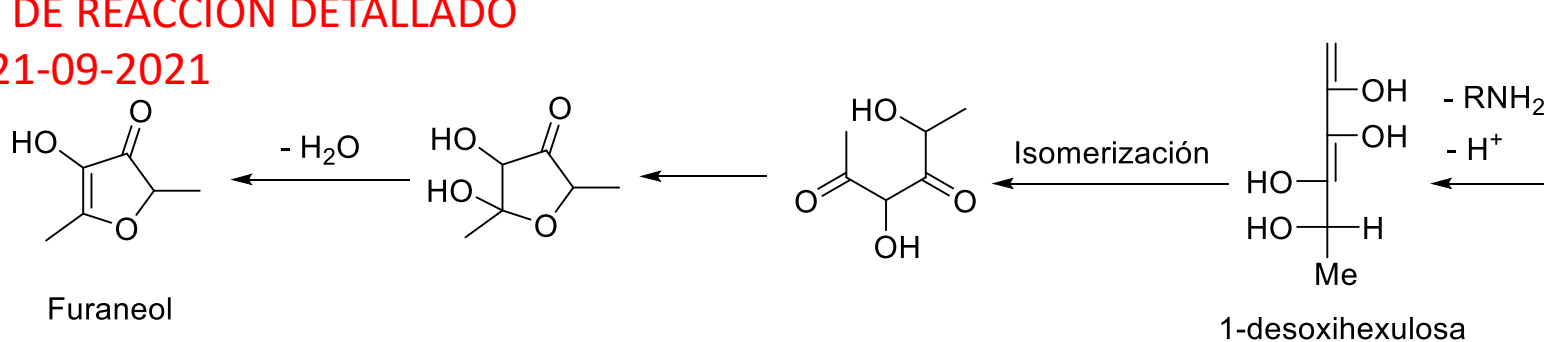
Furaneol, o furanona fresa: es un compuesto orgánico utilizado en la industria del sabor y perfumería. Formalmente, es un derivado de furano. El furaneol contiene un átomo de carbono asimétrico y por lo tanto existe como dos enantiómeros. El enantiómero (R) (mostrado) es el que se encuentra en la naturaleza; Imparte un olor (y sabor) mucho más fuerte a los alimentos que su enantiómero (S). Es un sólido blanco, que es soluble en agua incoloros y en disolventes orgánicos



Furaneol



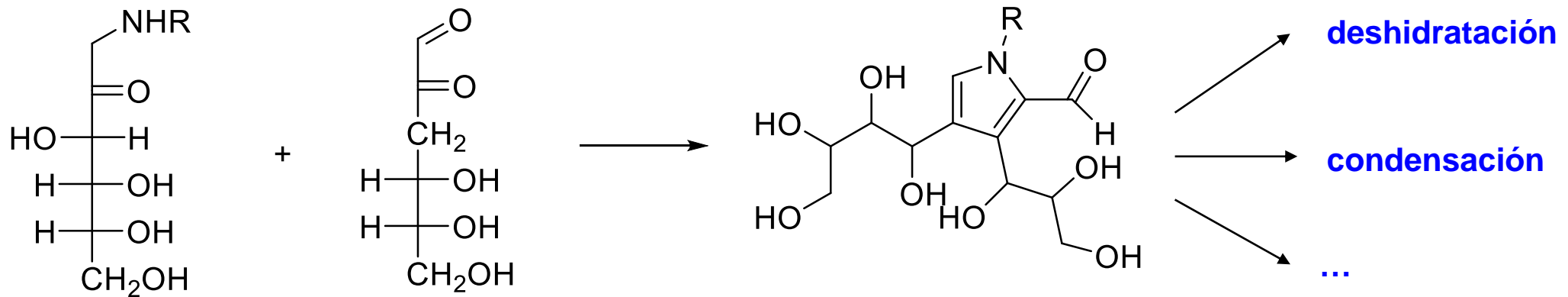
TAREA: MECANISMO DE REACCIÓN DETALLADO PARA ENTREGAR EL 21-09-2021



Formación de los compuestos característicos:

A pH altos (básicos) aparecen los anillos heteroaromáticos de nitrógeno

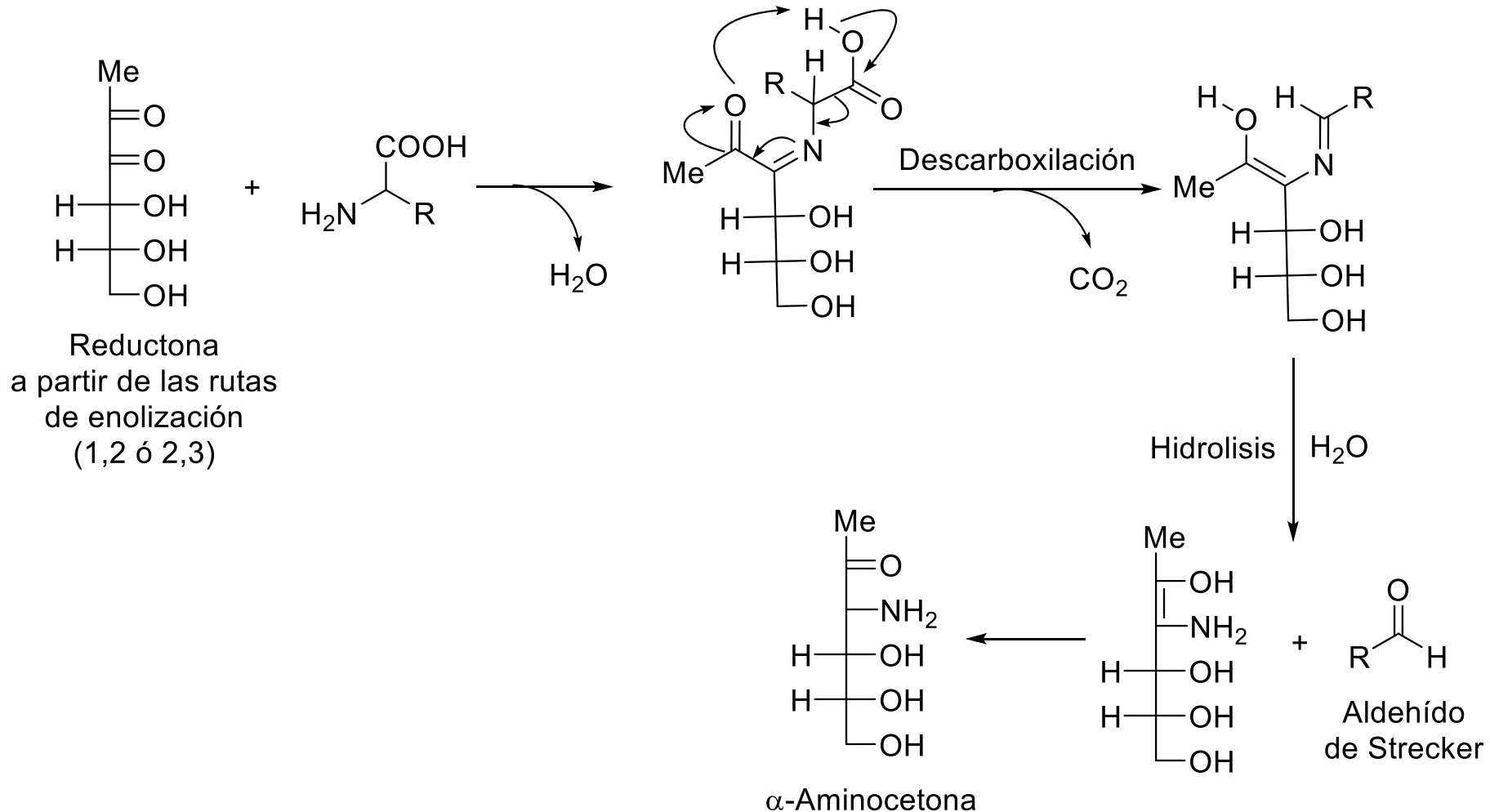
Las reductonas que se forman pueden condensar con aminocetonas para dar diferentes derivados de pirroles, después de reacciones de deshidratación:



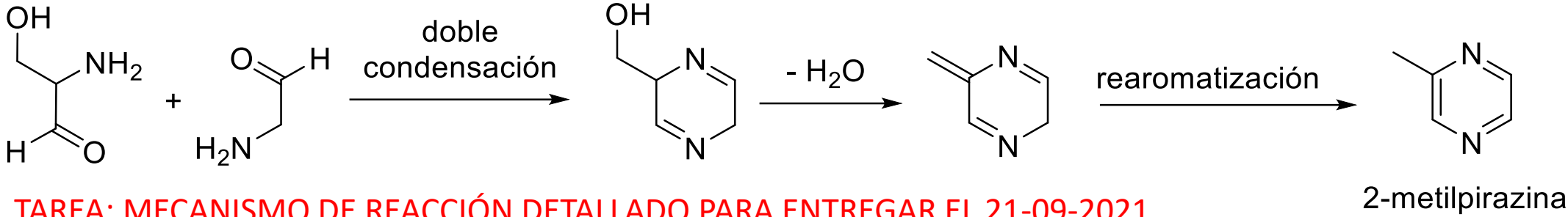
Formación de los compuestos característicos:

Degradación de Strecker:

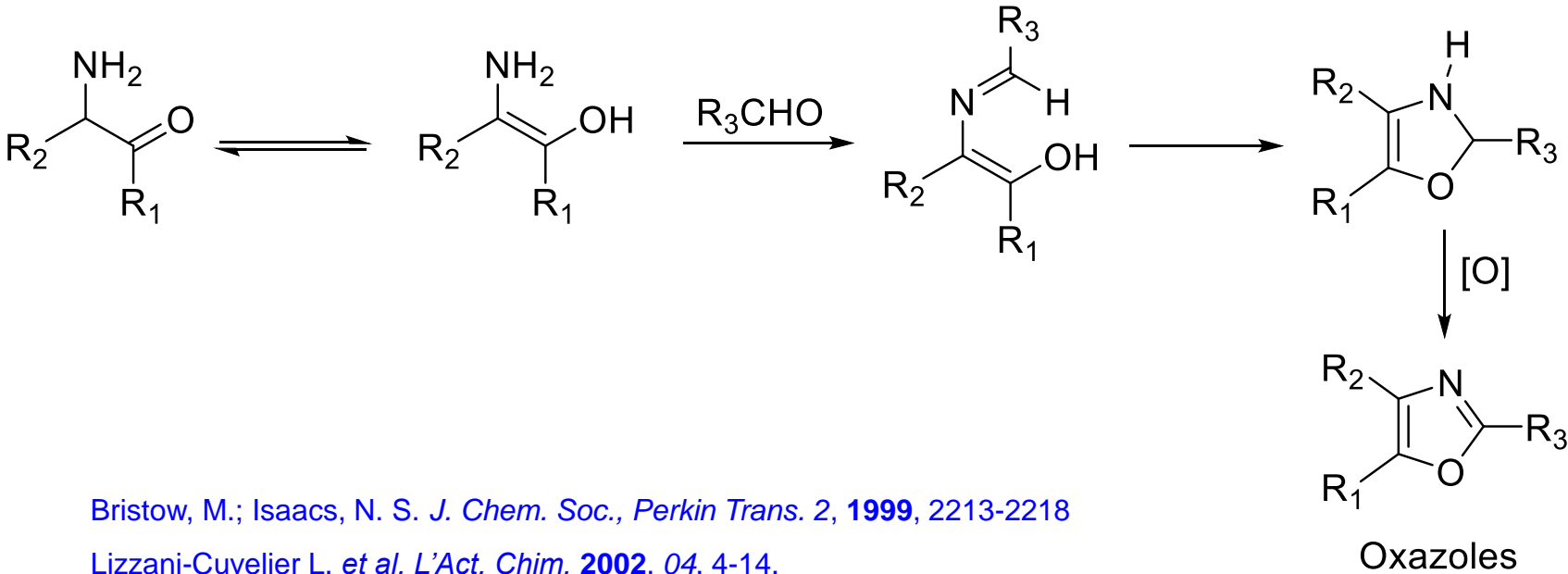
Las reductonas y las deshidroreductonas pueden experimentar la degradación de Strecker por medio de la reacción con un aminoácido:



Las α -aminocetonas se pueden condensar y formar compuestos heteroaromáticos o bien reaccionar con otros aminoácidos para dar compuestos coloridos



TAREA: MECANISMO DE REACCIÓN DETALLADO PARA ENTREGAR EL 21-09-2021

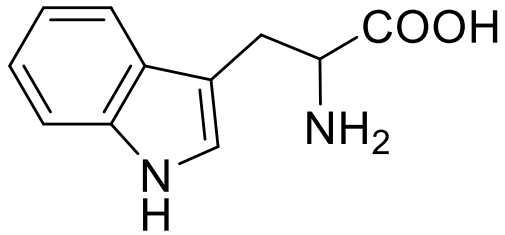


Bristow, M.; Isaacs, N. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2213-2218

Lizzani-Cuvelier L. et al. *L'Act. Chim.* **2002**, 04, 4-14.

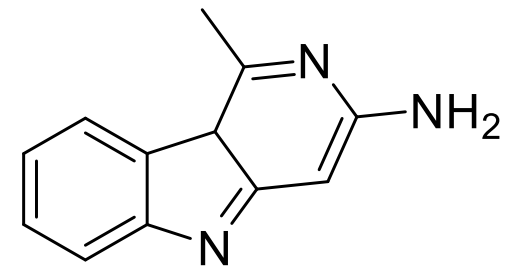
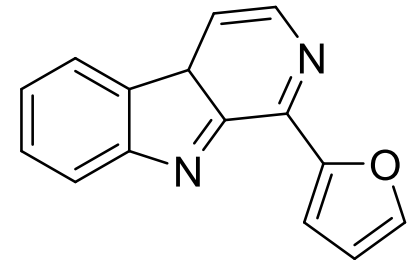
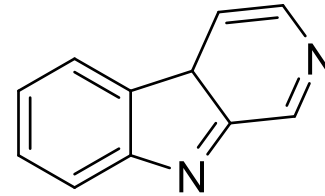
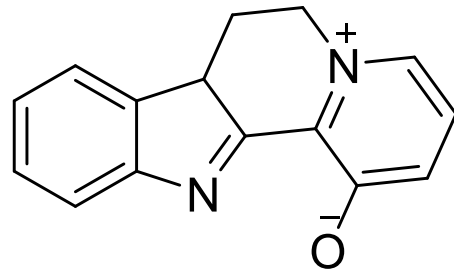
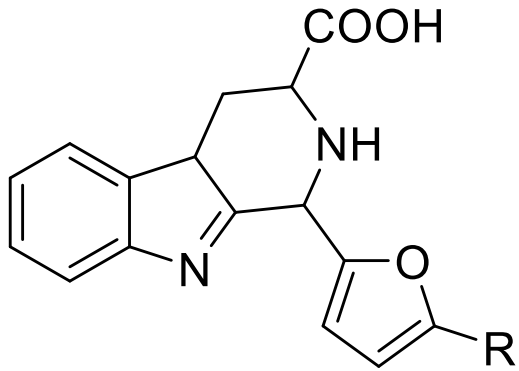


Aminoácidos particulares:



Triptofano

El triptofano unido a una proteína es muy reactivo
También se encuentra en estado libre



No se observa el rearrreglo de Amadori con el derivado N-glicosilado

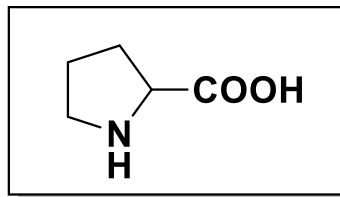
En el caso de alimentos sobre cocidos: **formación de producto carcinogénico**

Ledl, F.; Schleicher, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 565-706.



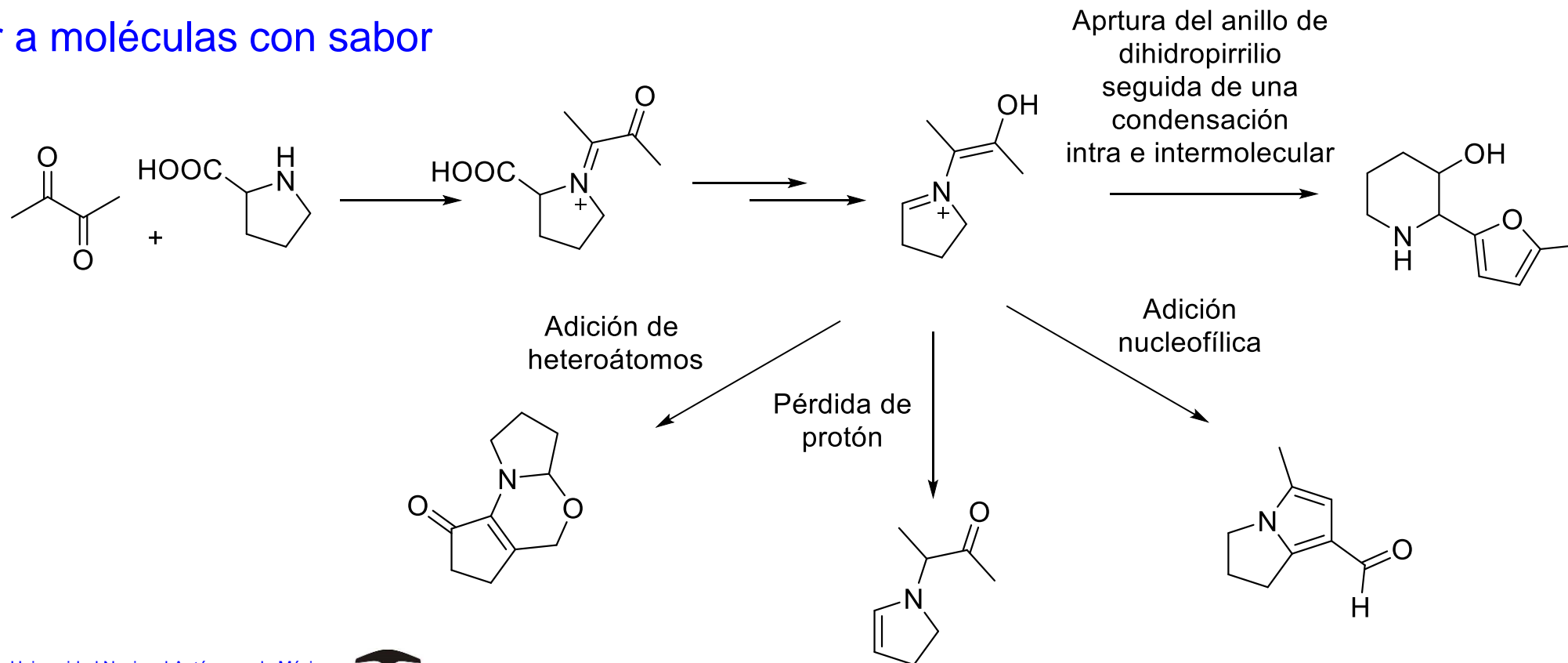
Aminoácidos particulares:

Prolina



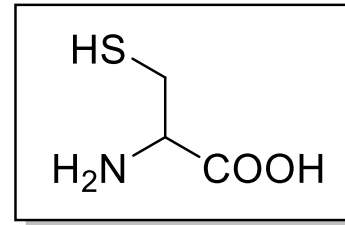
Se lleva a cabo en una gran cantidad de cereales, particularmente en la malta

Da lugar a moléculas con sabor

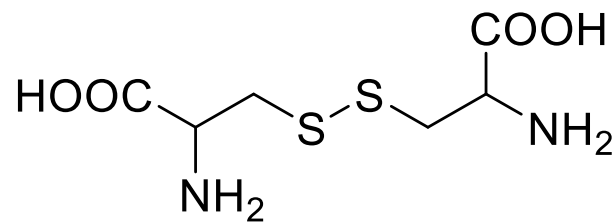


Aminoácidos particulares:

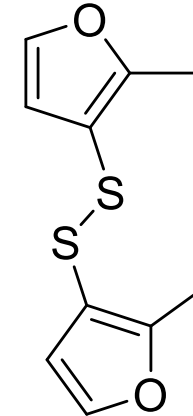
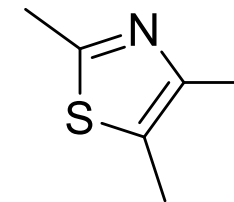
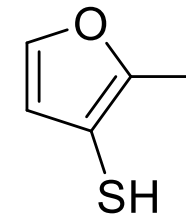
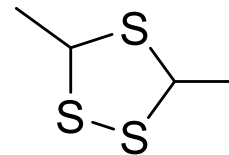
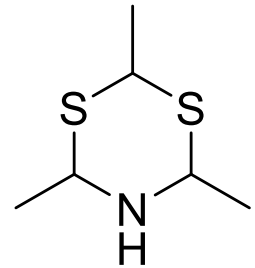
Cisteína



- No se encuentran libres en la comida
- Liberan sulfuro de hidrógeno
- Se detectan su olor en bajas concentraciones (granos de café tostados ...)
- Efecto de retraso en la reacción



Cistina

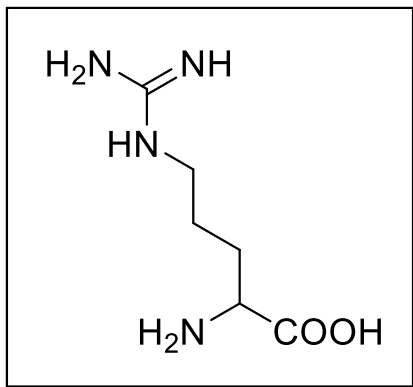


Ledl, F.; Schleicher, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 565-706.

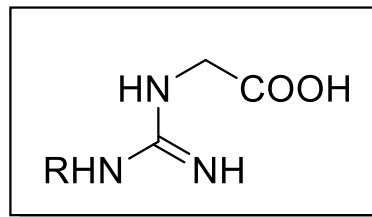


Aminoácidos particulares:

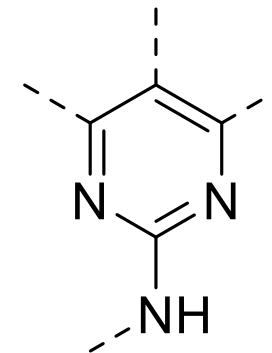
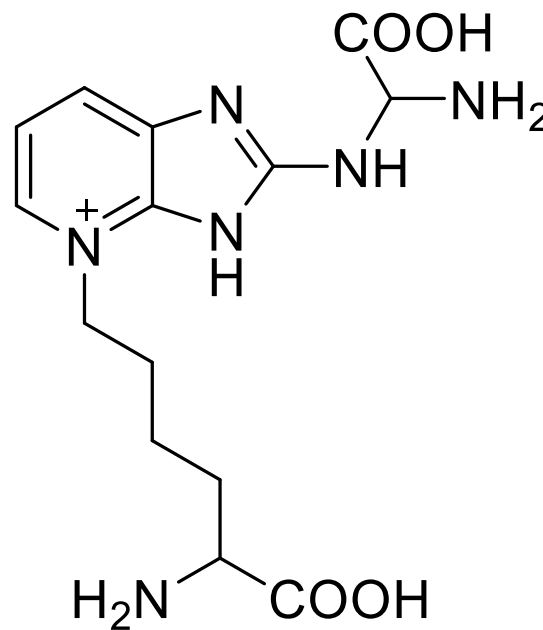
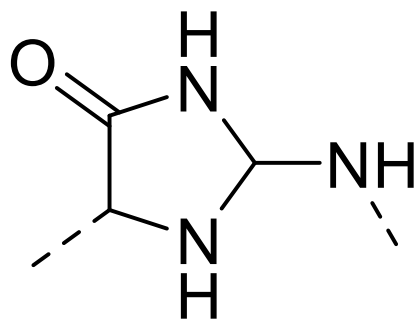
Arginina



Creatina



- No hay reacción con el grupo guanidino
- Se atrapan compuestos carbonilados
- Enlace cruzado para formar compuestos con color



Ledl, F.; Schleicher, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 565-706.

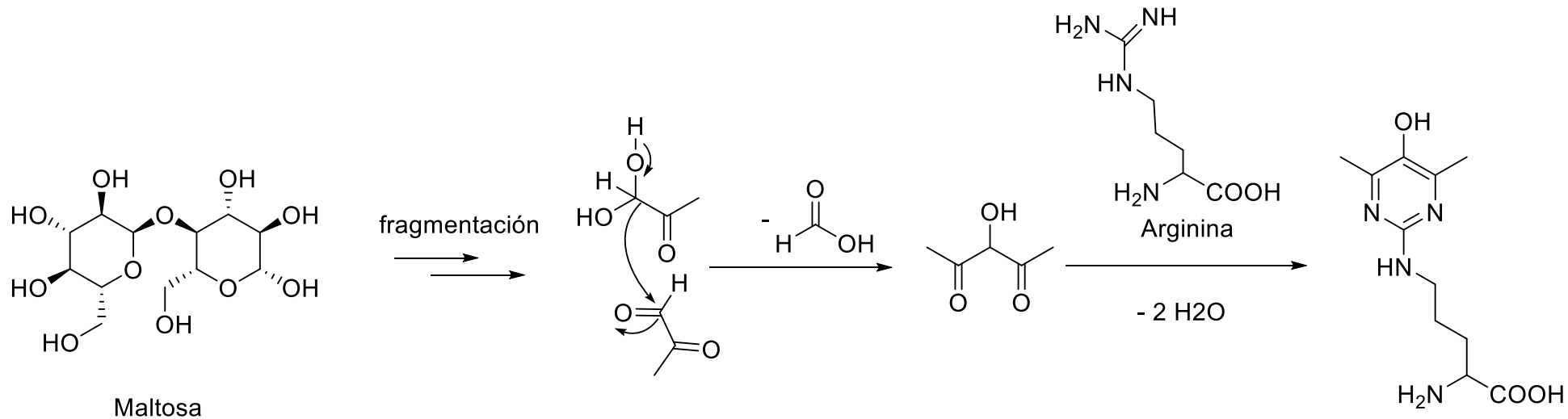


Arginina-pirimidina



Pasos que dan lugar al sabor y al color a la cerveza = tostado de la malta.

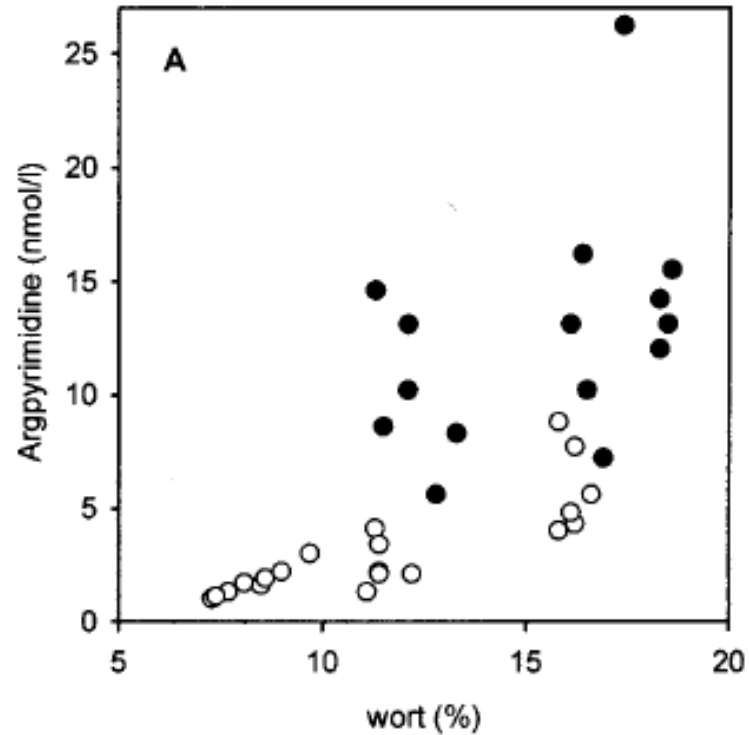
Parámetros principales: tiempo, temperatura y tasa de humedad durante el tostado



Glomb et al. *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, 366-372



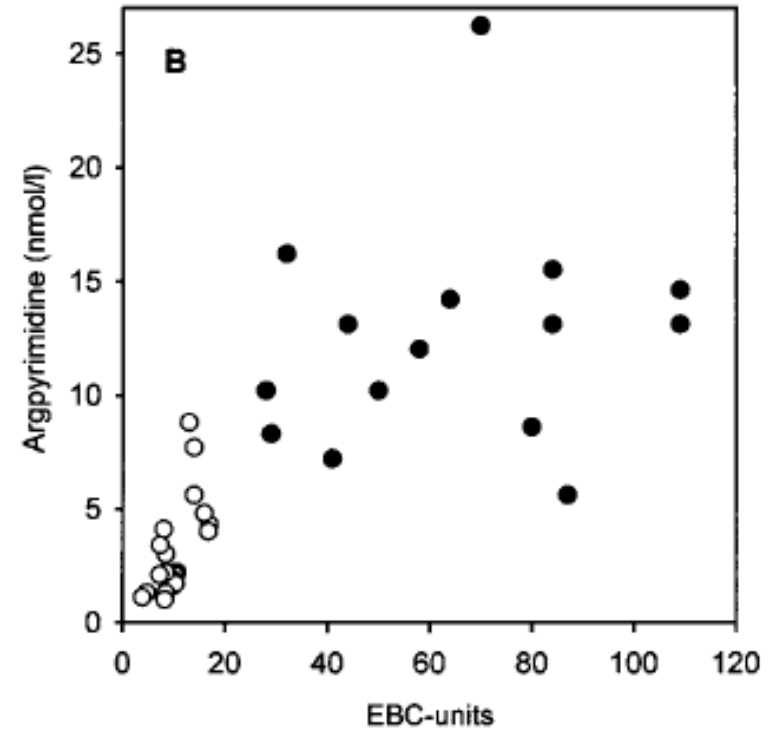
Arginina -pirimidina



Cebada, mezcla de agua

Círculos negros= cervezas más oscuras

Para el mismo mosto las cervezas más oscuras tienen un mayor contenido de Arginina pirimidina



EBC: Convención europea de la cerveza

El color no solo depende del contenido de Arginina-pirimidina

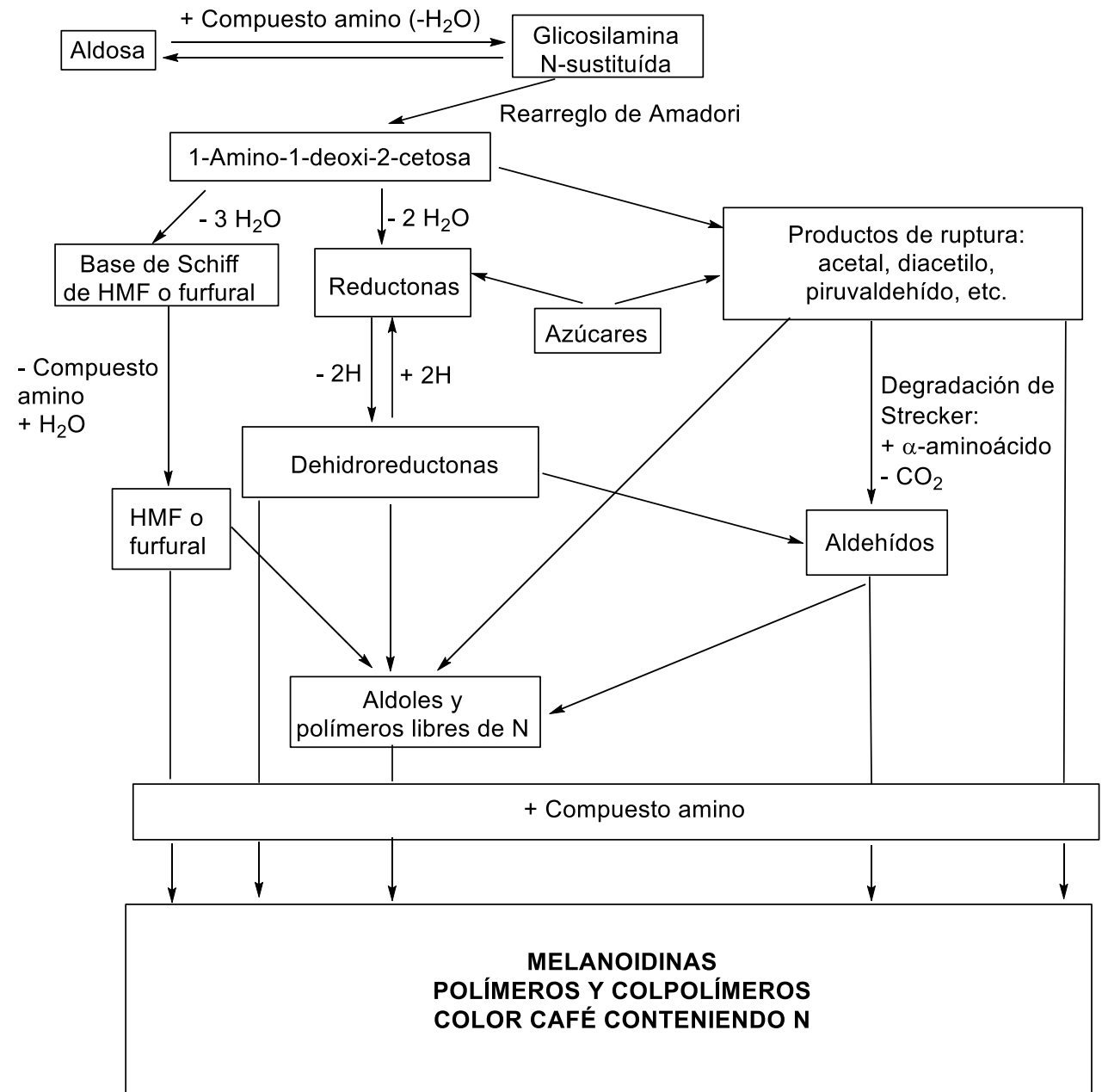


POLIMERIZACIÓN: FORMACIÓN DE MELANOIDINAS



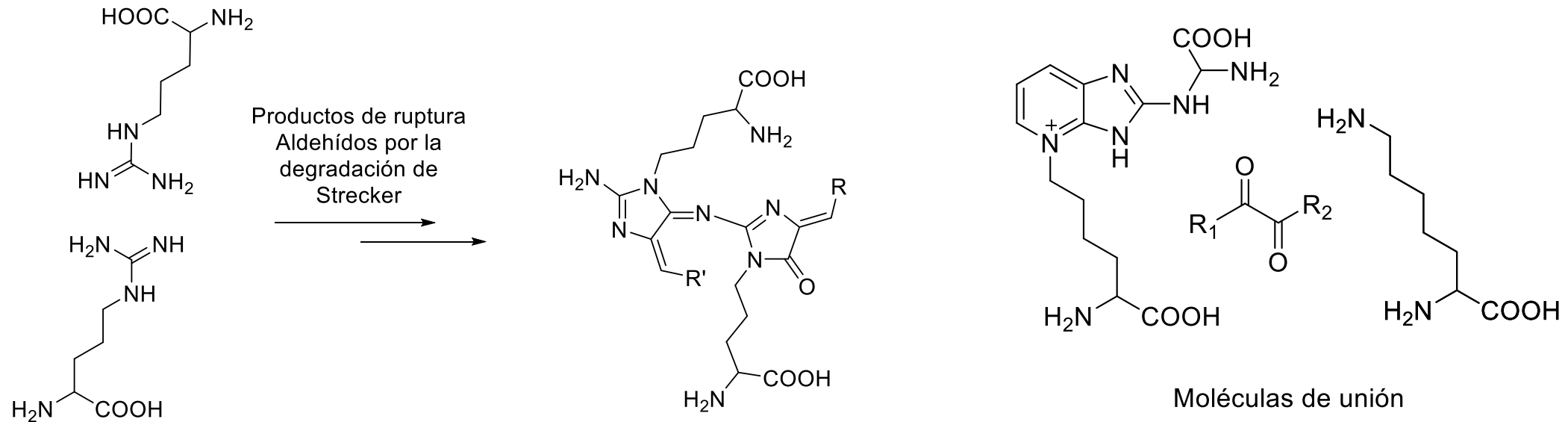
POLIMERIZACIÓN: FORMACIÓN DE MELANOIDINAS

Adaptación del diagrama de Hodge



POLIMERIZACIÓN: FORMACIÓN DE MELANOIDINAS

- Da a la carne dureza y color ...
- Hasta la fecha no se ha encontrado ninguna estructura ...
- Mezcla de polímeros de diferentes pesos moleculares
- Se forman por medio de la polimerización de diferentes heterociclos gracias a los productos de la reacción retroaldólica, etc



Se retrasa la formación por la adición de agua
y se incrementa por la adición de metales de transición (Fe^{2+} , Cu^{2+})



Evidencia de los primeros productos de la reacción de Maillard que se encontraron *in vivo*

Diabetes:

El N-término de la hemoglobina puede ser glicosilado = Se utiliza como marcador de las personas diabéticas (2-3 meses)

Otras proteínas pueden dar marcadores más cortos (2-3 semanas) o más largos (proteínas del pelo o de las uñas)

Complicaciones severas = alto grado de fructolización incrementa el daño a los ojos y al riñón

Envejecimiento:

Los productos de Maillard se acumulan en el organismo

Enlace entre los daños de envejecimiento y la reacción de Maillard ... (colágeno)

Ledl, F.; Schleicher, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 565-706.



Control de la reacción de Maillard para preservar los alimentos y al cuerpo humano

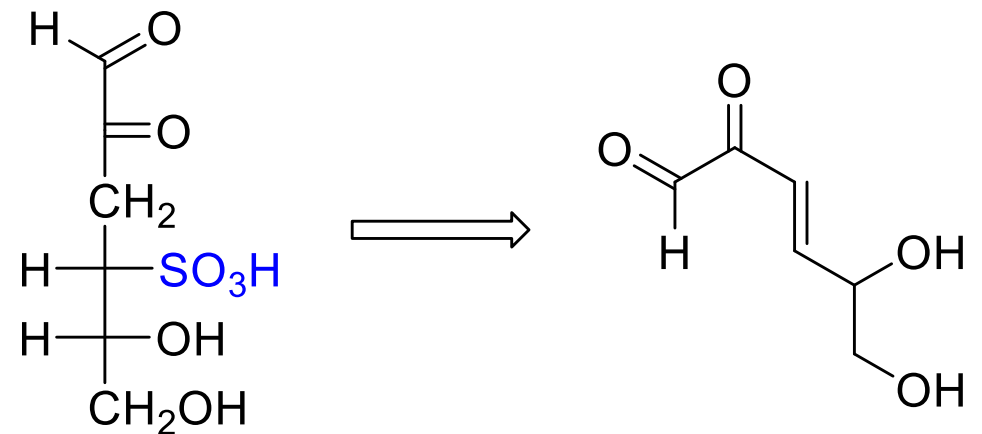
1) Cinética:

Glucosa + aminoácidos a 2 ° C:
dos meses para tener una coloración amarilla clara

2) Aditivos:

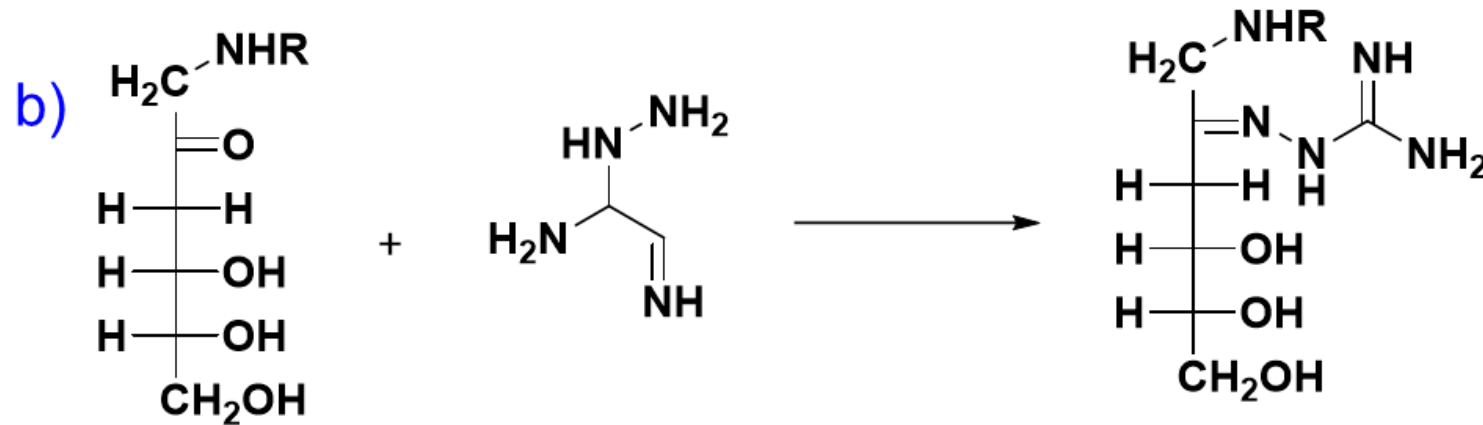
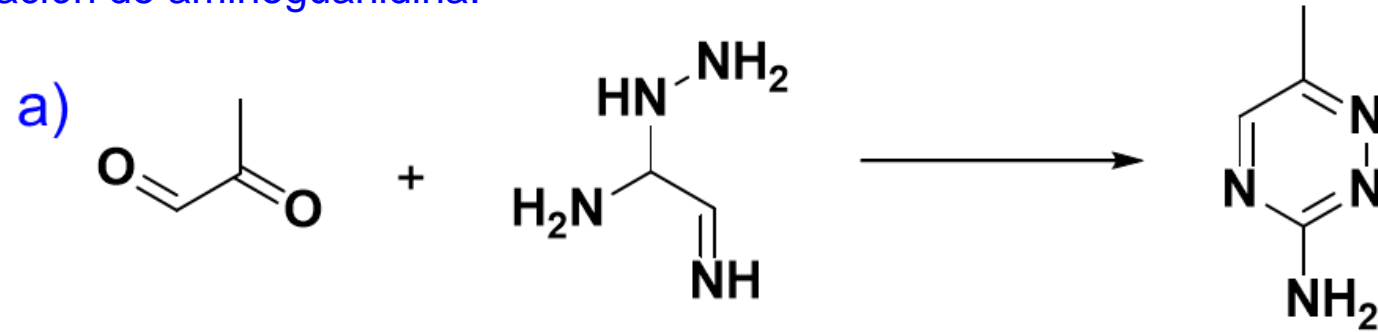
Adición de sulfitos: utilizar un control estricto, en especial debido a sus efectos negativos sobre las personas asmáticas

Estructura identificada después de la adición de sulfito:



3) *in vivo*:

Administración de aminoguanidina:



4) Tolerancia:

Relativamente bien tolerado por los mamíferos

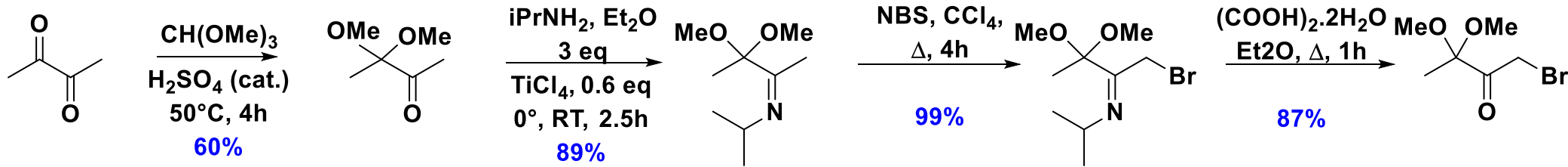
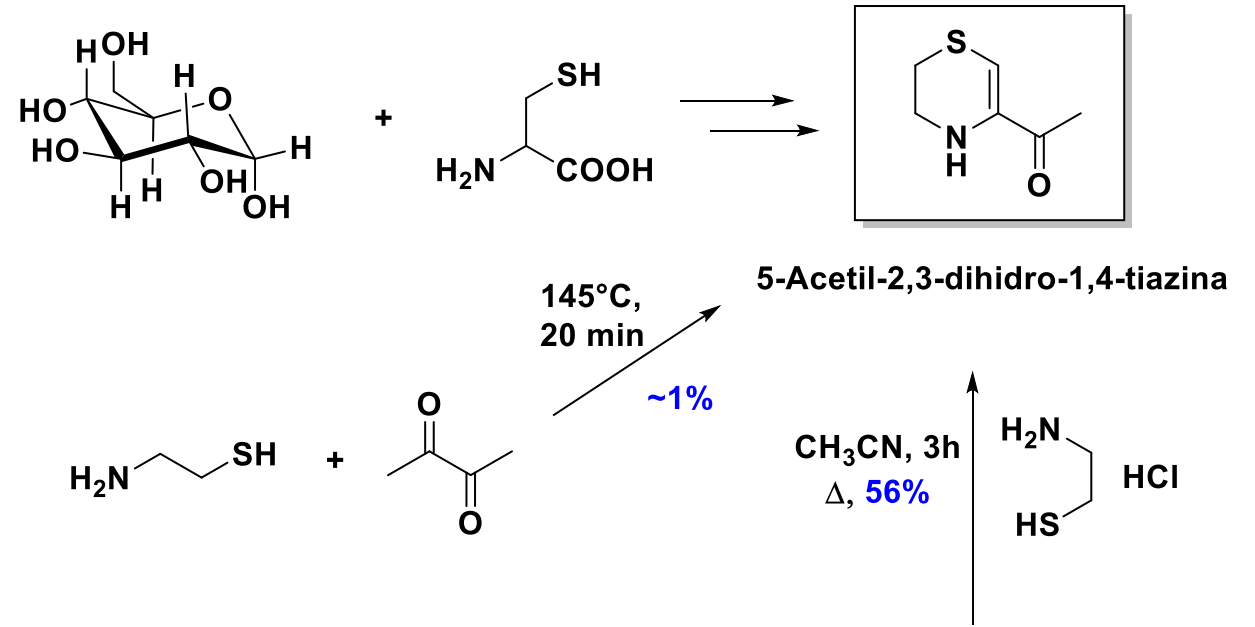
Baja concentración de reticulación de colágeno y deposición de colesterol transportando lipoproteínas en las paredes arteriales



APLICACIÓN : SÍNTESIS DE HETEROCÍCLOS



Palomitas de maíz como un desodorante ...



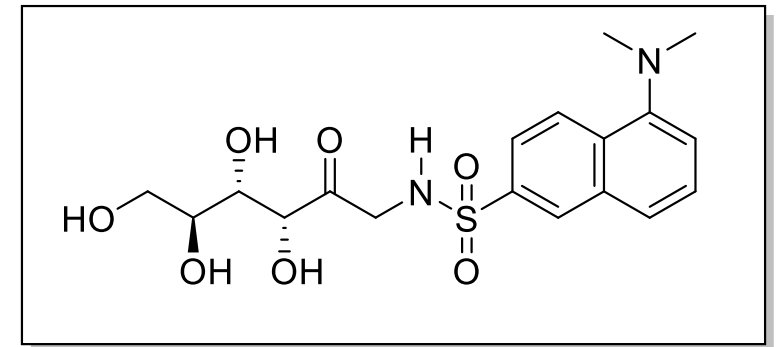
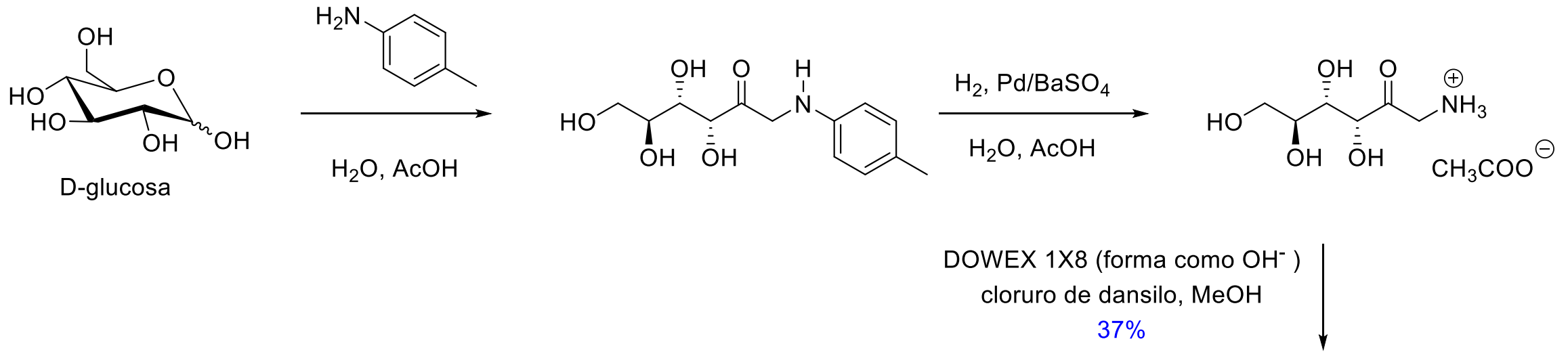
Se obtienen mejores rendimientos cuando se lleva a cabo la última reacción en DCM con derivado protegido con N-Boc del tio-compuesto

De Kimpe, N. G., Rochetti, M. T. *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, *46*, 2278-2281



Síntesis análoga

El transportador de glucosa THT1 del parásito que causa la enfermedad del sueño africana también acepta D-fructosa.



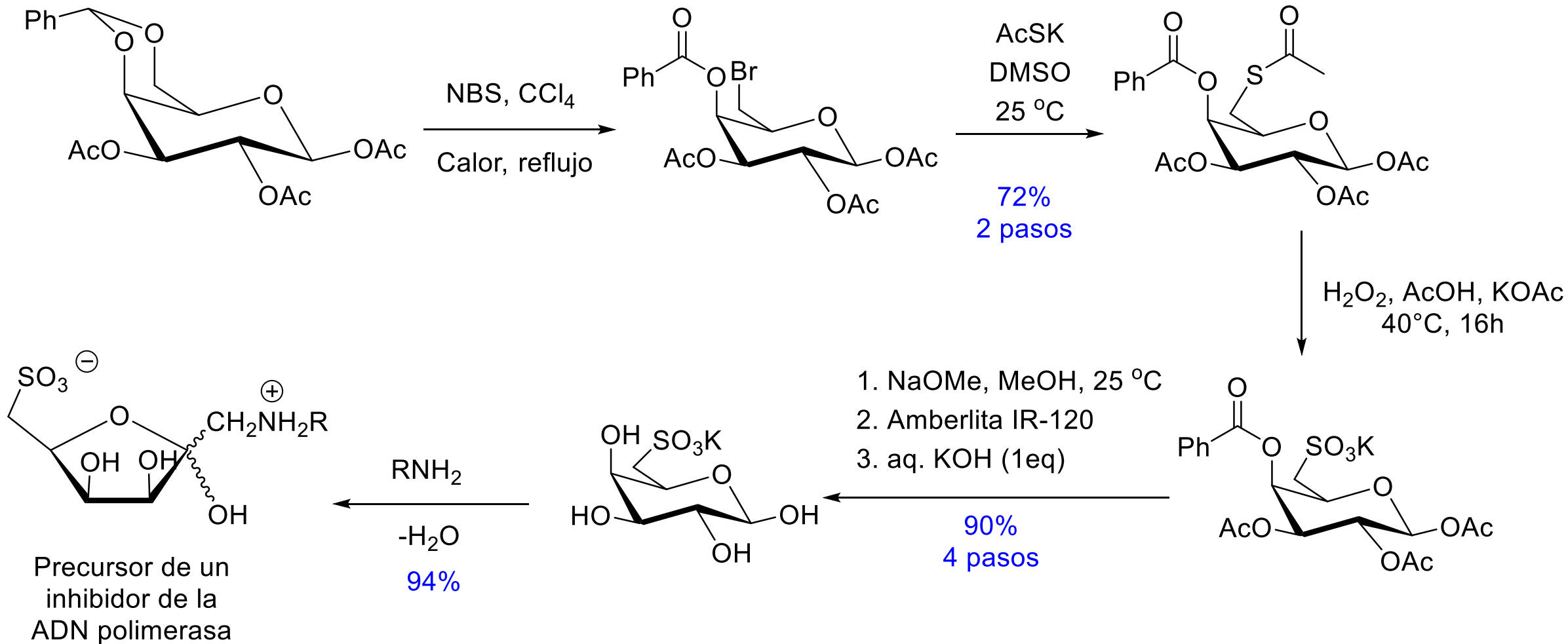
Análogo de la fructuosa
Fluorescente

Azéma, L.; Bringaud, F.; Blonski, C.; Périé, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 717-722.



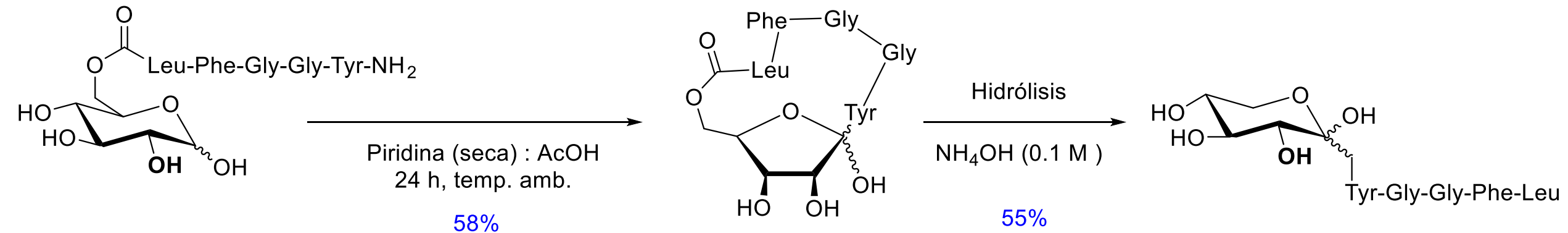
Aplicaciones

The Amadori rearrangement as glycoconjugation method: Synthesis of non-natural C-glycosyl type glycoconjugates



Aplicaciones

Intramolecular rearrangement of the monosaccharide esters of an opioid pentapeptide: formation and identification of novel Amadori compounds related to fructose and tagatose

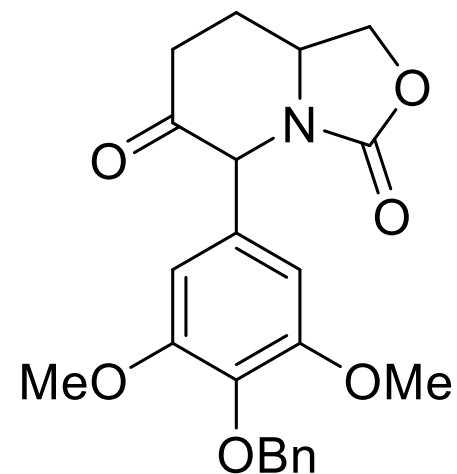
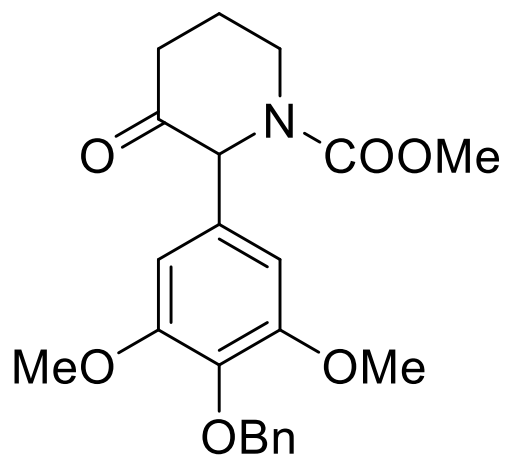


Horvat, S. *et al.* *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1998**, 909-913.



Aplicaciones

A novel synthesis of piperidin-3-ones via an intramolecular Amadori-type reaction



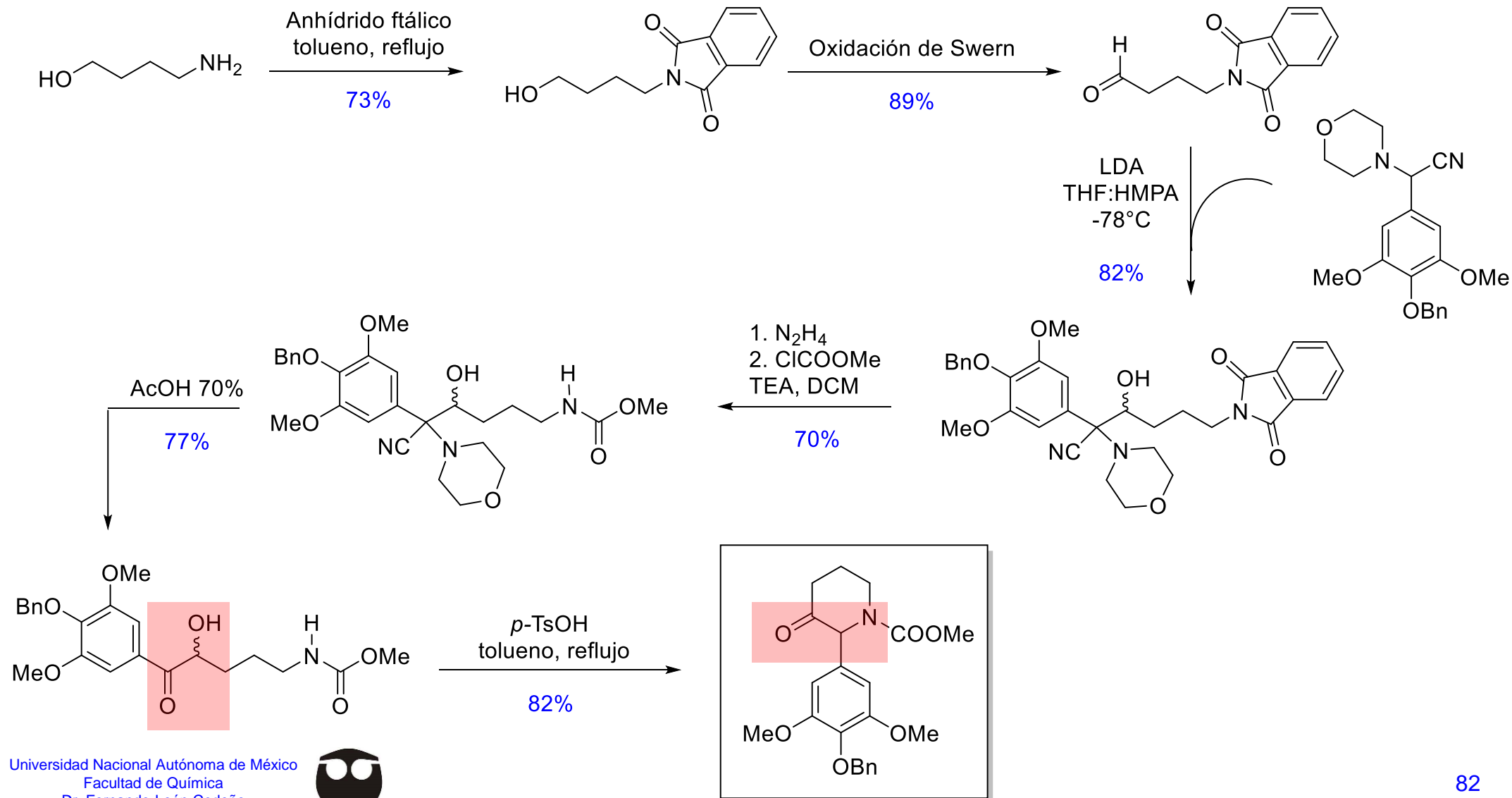
Guzi, T. J.; Macdonald, T.L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 17, 2939-2942



Aplicación síntesis de piperidinona

A novel synthesis of piperidin-3-ones via an intramolecular Amadori-type reaction

Guzi, T. J.; Macdonald, T.L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *17*, 2939-2942



Conclusión

La reacción de Maillard da lugar a una gran cantidad de compuestos diferentes

