

# QUÍMICA ORGÁNICA III

CLAVE 1628

QUÍMICA DE ALIMENTOS

## **OBJETIVOS:**

1. Integrar los conocimientos adquiridos en los cursos anteriores de Química Orgánica y Química de Alimentos I aplicándolos al estudio de los compuestos heterocíclicos.
2. Adquirir nuevos conocimientos que ayuden al estudiante a entender la formación y reactividad de los sistemas heterocíclicos en los alimentos.
3. Comprender la importancia de los compuestos heterocíclicos como indicadores de calidad en alimentos procesados.
4. Aplicar las técnicas de preparación y caracterización de compuestos heterocíclicos, así como de los conceptos teóricos para entender los mecanismos de generación e identificación de estos compuestos durante el procesamiento y almacenamiento de los alimentos.

# **1. FUNDAMENTOS E IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS.**

- 1.1. Importancia de los compuestos heterocíclicos dentro de la química orgánica, biología y alimentos.
- 1.2. Revisión de principios básicos para abordar la química heterocíclica. Nomenclatura de compuestos heterocíclicos.
- 1.3. Métodos generales para la síntesis de compuestos heterocíclicos de cinco y seis átomos.
- 1.4. Rutas generales para la formación de heterociclos en alimentos. A partir de carbonilos y dicarbonilos provenientes de la degradación de carbohidratos y de lípidos. Por condensación aldólica y amino-carbonilo (reacciones de Maillard) en presencia de fuentes de azufre, nitrógeno y oxígeno. A partir de compuestos provenientes de la degradación de Strecker de aminoácidos. Por pirólisis de aminoácidos.

## **2. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO: FURANO, PIRROL Y TIOFENO.**

- 2.1. Aromaticidad y reactividad típica del furano, pirrol y tiofeno.
- 2.2. Algunos métodos representativos de obtención en el laboratorio. Furanos: Paal-Knorr y Feist-Benary. Pirrol: Paal-Knorr, Hantzsch y Knorr. Tiofeno: Paal-Knorr. Reacciones características del furano, pirrol y tiofeno: SEAr, adición, cicloadición.
- 2.3. Reacciones de los principales precursores carbonílicos y dicarbonílicos provenientes de reacciones de fragmentación de lípidos, carbohidratos y aminoácidos con una fuente de N, O y S para formar pirroles, furanos y tiofenos. Factores que afectan el curso de las reacciones de formación de heterociclos: concentración, reactividad, temperatura, pH, aw.
- 2.4. Furanos. Importancia de los furanos y furanonas en los alimentos: contribución a los aromas y sabores. Formación de furfuraldehído, alquilfuranos, alcohol furfurílico, furfuriltioles, HMF y furanonas a partir de carbohidratos y lípidos oxidados. Reacciones de condensación involucradas en la formación de furanonas. Mecanismos propuestos para la formación de DMHF (dimetil-hidroxi-furanona) en alimentos procesados.
- 2.5. Tiofenos. Contribución de los compuestos heterocíclicos azufrados al aroma y sabor de los alimentos: alquiltiofenos, acetiltiofenos, tiofuranonas. Compuestos precursores: pentosas, ácido ascórbico, vitamina B1, péptidos, cisteína. Mecanismos propuestos para la formación de tiofenos y sus derivados. Degradación de Strecker como vía para la formación de ácido sulfhídrico y su reacción con compuestos 1,4-dicarbonílicos para generar tiofenos. Formación de tiofenos en alimentos (cárnicos) procesados térmicamente en caseína y concentrado de proteínas de pescado.
- 2.6. Pirroles. Importancia de acilpirroles, alquilpirroles y pirralinas en alimentos térmicamente procesados. Degradación de Strecker en la formación de pirroles. Formación de alquil y acilpirroles a partir de compuestos dicarbonílicos con aminoácidos, péptidos y proteínas. Importancia como indicadores de la calidad en alimentos.
- 2.7. Formación de pigmentos (melanoidinas) mediante reacciones de condensación y polimerización y su contribución al color en alimentos procesados. Mapa de reacciones en la formación y transformación de estos compuestos heterocíclicos.
- 2.8. Aspectos toxicológicos de los furanos, pirroles, tiofenos y melanoidinas.

### **3. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON DOS HETEROÁTOMOS: TIAZOLES, IMIDAZOLES Y OXAZOLES.**

3.1. Importancia en la naturaleza y en los alimentos. Propiedades y reactividad de los 1,3-azoles, estructuras resonantes. Propiedades ácido-base. Formación de aniones en C-2, sustitución electrofílica y nucleofílica, efecto de los sustituyentes en dichas sustituciones. Reacción con oxidantes y radicales libres.

3.2. Métodos generales de síntesis. Condensación de carbonilos, dicarbonilos, hidroxialdehídos y cetonas para la formación de 1,3-azoles. 3.3. Formación por degradación de Strecker y por reacción de aldehídos de bajo peso molecular con amoniaco. 3.4. OXAZOLES.

3.4.1. Síntesis por condensación de amidas (Robinson-Gabriel).

3.4.2. Efecto de la temperatura, aw, agentes oxidantes, presencia de radicales libres sobre la formación de alquil (dimetil y trimetiloxazoles, trimetiloxazolinas) y aciloxazoles, oxazolinas y oxazolidinas en alimentos procesados. Relevancia en aromas característicos de carne calentada y productos tostados (cocoa, café), y como potenciadores de sabor.

#### **3.5. IMIDAZOLES.**

3.5.1. Condensación de dicarbonilos 1,2 y 1,3 con una fuente de amoniaco. Reactividad del catión imidazolio. Isomerización. 3.5.2. Efecto de la temperatura, aw, agentes oxidantes, presencia de compuestos carbonílicos y degradación de residuos de aminoácidos sobre la formación de imidazoles en alimentos procesados (ejemplo obtención de caramelos y productos lácteos).

3.5.3. Imidazoles formados en caramelo y con propiedades tóxicas. Producción de imidazoles fusionados en alimentos con alto contenido proteínico: ornitoimidazolinas e imidazolinonas.

#### **3.6. TIAZOLES.**

3.6.1. Síntesis de Hantzsch. Síntesis de 2-aminotiazoles empleando tiourea.

3.6.2. Importancia de tiazoles, tiazolinas y tiazolidinas y sus derivados alcoxi, alquil, acetil, hidroxi y viniltiazoles en alimentos. Formación en sistemas modelo que contienen cisteína, cistina y en alimentos con alto contenido proteínico. Efecto de factores temperatura, aw, agentes oxidantes, descomposición de vitamina B1 y radicales libres sobre la producción de tiazoles durante el procesamiento térmico y almacenamiento de alimentos (ejemplos de productos cárnicos, semillas y cereales tostados, leche procesada).

3.7 Mapa conceptual de reacciones de formación y transformación de los principales compuestos heterocíclicos de cinco miembros en alimentos

#### **4. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO: PIRIDINA.**

- 4.1. Métodos generales de síntesis. Síntesis de Hantzsch. Formación de dihidropiridinas y posterior oxidación a piridinas. Formación por degradación de Strecker.
- 4.2. Aromaticidad. Estructuras resonantes. Reactividad típica de las piridinas. SEAr vs SNAr. Principales reacciones. Efecto de los sustituyentes Formación de N-óxidos.
- 4.3. Efecto de la temperatura, aw, agentes oxidantes, presencia de radicales libres sobre la formación de piridinas en alimentos procesados. Formación por reacción de aldehídos insaturados producto de la oxidación lipídica y carbonilos provenientes de la reactividad de carbohidratos con una fuente de amoniaco.
- 4.4. Formación de piridinas con efecto mutagénico. Producción en carnes a la parrilla debido a la pirólisis de aminoácidos.

## **5. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON DOS NITRÓGENOS COMO HETEROÁTOMOS: PIRAZINAS.**

- 5.1. Estructura y propiedades de las diazinas (pirazinas, pirimidinas y piridazinas). Propiedades ácido-base. Aromaticidad. Estructuras resonantes. Principales reacciones de sustitución y formación de N-óxidos.
- 5.2. Métodos generales de síntesis. Condensación de aminocarbonilos.
- 5.3. Efecto de la temperatura, aw, agentes oxidantes, presencia de radicales libres sobre la formación de pirazinas y dihidropirazinas sustituidas (alquil, alcoxi y benzopirazinas) en alimentos procesados. Formación por degradación de Strecker y pirólisis de aminoácidos. Relevancia en alimentos tratados térmicamente: café, carne, lácteos, papas. Importancia de las pirazinas como agentes antioxidantes.
- 5.4. Mapa conceptual de reacciones de formación y transformación de los principales compuestos heterocíclicos de seis miembros en alimentos.

## **BIBLIOGRAFÍA BÁSICA:**

1. Davies, D.T.; Aromatic Heterocyclic Chemistry, Oxford University Press, 1992.
2. Joule, J. A.; Mills, K.; Heterocyclic Chemistry, 5th Ed., Wiley, 2010.
3. Sainsbury, M.; Heterocyclic Chemistry, Wiley Interscience, 2002.
4. García-Ortega. H.; Química Heterocíclica Aromática, Facultad de Química, UNAM, 2016.
5. Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P.; Food Chemistry, 4th revised and extended Ed., Springer Verlag, 2009.
6. Risch, S. J., Ho, C. T.; Flavor Chemistry: Industrial and Academic Research, ACS, 2000.

## **BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA:**

1. Li, J. J., Name Reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications, 5th Ed. Springer, Switzerland, 2014.
2. De Proft, F., Geerling, P. Structure, bonding and reactivity of heterocyclic compounds, Springer, Berlín, 2014.
3. Flament. I.; Coffee Flavor Chemistry, John Wiley & Sons, 2002.
4. Eriksson, C.; Progress in Food and Nutrition Science, Maillard Reactions in Food, Vol. 5, Numbers 1-6, Pergamon Press, 1981.
5. Ho, C. T., Tan, C. T., Tong, C. H.; Flavor Technology, ACS, 1994.
6. Spainer, A. M., Okai, H., Tamura, M.; Food Flavor and Safety, ACS, 1993.
7. Parliment, T. H., Morello, M. J., McGorrin, R. J.; Thermally Generated Flavors, ACS, 1994.

UNIDAD	HORAS
1	8
2	13
3	12
4	5
5	10

1. FUNDAMENTOS E IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS
2. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO: FURANO, PIRROL Y TIOFENO.
3. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON DOS HETEROÁTOMOS: TIAZOLES, IMIDAZOLES Y OXAZOLES.
4. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO: PIRIDINA.
5. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON DOS NITRÓGENOS COMO HETEROÁTOMOS: PIRAZINAS

1er parcial

2o parcial

3er parcial

4o parcial

¿EXAMEN DEPARTAMENTAL?

¿5<sup>a</sup> calificación?

La calificación final de la parte de teoría principalmente será el promedio de los exámenes parciales.

100 %

Debe presentar **todos los exámenes parciales**, y el **examen departamental si lo hay**, y obtener una calificación mínimo de 6.0 (seis punto cero) en cada uno de ellos para aprobar la parte de teoría del curso, siempre y cuando se haya cubierto por lo **menos el 90 % del temario**.

Si no es el caso, la calificación final será un porcentaje con respecto al contenido del curso:

100-90 % corresponde una calificación máxima de 10.0 (diez punto cero)

80 % una calificación máxima de 8.0 (ocho punto cero)

70 % una calificación máxima de 7.0 (siete punto cero)

60 % una calificación máxima de 6.0 (seis punto cero)

< 50 % no se podrá obtener una calificación aprobatoria del curso teórico.

Si por alguna razón no se puede realizar uno o más exámenes parciales, tendrá que presentar el examen ordinario, A y/o B, y obtener una calificación mínimo de 6.0 (seis punto cero).