

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**PROGRAMAS DE ESTUDIO**  
**SEXTO SEMESTRE**

<b>Asignatura</b> QUÍMICA ORGÁNICA III	<b>Ciclo</b> FUNDAMENTAL DE LA PROFESIÓN	<b>Área</b> QUÍMICA	<b>Departamento</b> QUÍMICA ORGÁNICA
---	---	------------------------	---

**HORAS/SEMANA**

<b>OBLIGATORIA</b>	<b>Clave 1628</b>	<b>TEORÍA 3 h</b>	<b>PRÁCTICA 4 h</b>	<b>CRÉDITOS 10</b>
--------------------	-------------------	-------------------	---------------------	--------------------

<b>Tipo de asignatura:</b>	<b>TEÓRICO-PRÁCTICA</b>
<b>Modalidad de la asignatura:</b>	<b>CURSO</b>

**ASIGNATURA PRECEDENTE:** Seriación obligatoria con Química Orgánica I.

**ASIGNATURA SUBSECUENTE:** Ninguna.

**OBJETIVO(S):**

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.

**UNIDADES TEMÁTICAS**

<b>NÚMERO DE HORAS POR UNIDAD</b>	<b>UNIDAD</b>
<b>8T - 8P 16 h</b>	<p><b>1. FUNDAMENTOS E IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS.</b></p> <p>1.1. Importancia de los compuestos heterocíclicos dentro de la química orgánica, biología y alimentos.</p> <p>1.2. Revisión de principios básicos para abordar la química heterocíclica.</p> <p>1.3. Métodos generales para la síntesis de compuestos heterocíclicos de cinco y seis átomos.</p> <p>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.</p>

<p>13T – 14P 27 h</p>	<p><b>2. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO: FURANO, PIRROL Y TIOFENO.</b></p> <p>2.1. Aromaticidad y reactividad típica del furano, pirrol y tiofeno.</p> <p>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: <math>S_EA_r</math>, adición, cicloadición.</p> <p>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.</p> <p>2.4. Furanos. Importancia de los furanos y furanonas en los alimentos: contribución a los aromas y sabores. Formación de furfuraldehído, alquifuranos, alcohol furfúrico, furfúrtioles, 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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>2.8. Aspectos toxicológicos de los furanos, pirroles, tiofenos y melanoidinas.</p>
---------------------------	--

<p>12T - 14P 26 h</p>	<p><b>3. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS CON DOS HETEROÁTOMOS: TIAZOLES, IMIDAZOLES Y OXAZOLES.</b></p> <p><b>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.</b></p> <p><b>3.2. Métodos generales de síntesis. Condensación de carbonilos, dicarbonilos, hidroxialdehídos y cetonas para la formación de 1,3-azoles.</b></p> <p><b>3.3. Formación por degradación de Strecker y por reacción de aldehídos de bajo peso molecular con amoniaco.</b></p> <p><b>3.4. OXAZOLES.</b></p> <p><b>3.4.1. Síntesis por condensación de amidas (Robinson-Gabriel).</b></p> <p><b>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.</b></p> <p><b>3.5. IMIDAZOLES.</b></p> <p><b>3.5.1. Condensación de dicarbonilos 1,2 y 1,3 con una fuente de amoniaco. Reactividad del catión imidazolio. Isomerización.</b></p> <p><b>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).</b></p> <p><b>3.5.3. Imidazoles formados en caramelo y con propiedades tóxicas. Producción de imidazoles fusionados en alimentos con alto contenido proteínico: ornitoimidazolinas e imidazolinonas.</b></p> <p><b>3.6. TIAZOLES.</b></p> <p><b>3.6.1. Síntesis de Hantzsch. Síntesis de 2-aminotiazoles empleando tiourea.</b></p> <p><b>3.6.2. Importancia de tiazoles, tiazolinas y tiazolidinas y sus derivados alcoxi, alquil, acetil, hidroxil 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).</b></p> <p><b>3.7 Mapa conceptual de reacciones de formación y transformación de los principales compuestos heterocíclicos de cinco miembros en alimentos.</b></p>
<p>5T - 14P 19 h</p>	<p><b>4. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO: PRIDINA.</b></p> <p><b>4.1. Métodos generales de síntesis. Síntesis de Hantzsch. Formación de dihidropiridinas y posterior oxidación a piridinas. Formación por degradación de Strecker.</b></p> <p><b>4.2. Aromaticidad. Estructuras resonantes. Reactividad típica de las piridinas. S<sub>E</sub>Ar vs S<sub>N</sub>Ar. Principales reacciones. Efecto de los sustituyentes. Formación de N-óxidos.</b></p> <p><b>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.</b></p> <p><b>4.4. Formación de piridinas con efecto mutagénico. Producción en carnes a la parrilla debido a la pirólisis de aminoácidos.</b></p>

10T – 14P 24 h	<p><b>5. ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON DOS NITRÓGENOS COMO HETEROÁTOMOS: PIRAZINAS.</b></p> <p>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 <i>N</i>-óxidos.</p> <p>5.2. Métodos generales de síntesis. Condensación de aminocarbonilos.</p> <p>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.</p> <p>5.4. Mapa conceptual de reacciones de formación y transformación de los principales compuestos heterocíclicos de seis miembros en alimentos.</p>
-------------------	--

SUMA: 48T – 64P = 112 h

**BIBLIOGRAFÍA BÁSICA:**

1. Davies, D.T.; *Aromatic Heterocyclic Chemistry*, Oxford University Press, 1992.
2. Joule, J. A.; Mills, K.; *Heterocyclic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., Wiley, 2010.
3. Sainsbury, M.; *Heterocyclic Chemistry*, Wiley Interscience, 2002.
4. García-Ortega. H.; *Química Heterocíclica Aromática*, Facultad de Química, UNAM, 2017.
5. Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P.; *Food Chemistry*, 4<sup>th</sup> 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*, 5<sup>th</sup> 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. Parilment, T. H., Morello, M. J., McGorrin, R. J.; *Thermally Generated Flavors*, ACS, 1994.

**SUGERENCIAS DIDÁCTICAS:**

Discusión de estrategias para la resolución de problemas. Aplicación de las estrategias durante la resolución de tareas y series de problemas de apoyo que incluyan los conceptos básicos que se tratan en el curso.

Discusión de artículos de la literatura reciente, relacionados con temas que se revisan en clase.

Uso del material didáctico incluido en los libros de texto como CD-ROM e información en línea.

**FORMA DE EVALUAR:**

Parte teórica: 60%, evaluada a través de tres exámenes parciales, uno de ellos Departamental, y resolución de series de problemas.

Parte experimental: 40%, evaluada a través de los resultados obtenidos en el laboratorio, exámenes semanales e informe semanal.

**PERFIL PROFESIOGRÁFICO DE QUIENES PUEDEN IMPARTIR LA ASIGNATURA:**

El profesorado deberá tener una licenciatura del área de la Química y preferentemente estudios de Maestría o Doctorado en Ciencias Químicas, con una formación orientada hacia la Química Orgánica.