

Revisión

Fenoles y polifenoles

Phenols and polyphenols

Est. Rosa María Pérez Reyes (Universidad de Granma, Bayamo, Cuba) ¹

Est. Adrián Arturo Sánchez Piñeiro (Universidad de Granma, Bayamo, Cuba) ²

M. Sc. José Ángel Morales León (Universidad de Granma, Bayamo, Cuba) ³

Datos de los autores

¹ Estudiante de 3er Año de Ingeniería Forestal. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad de Granma. Bayamo. Granma. Cuba. mperez@udg.co.cu

² Estudiante de 3er Año de Ingeniería Forestal. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad de Granma. Bayamo. Granma. Cuba. epineiroalonso@udg.co.cu

³ Profesor Auxiliar. Profesor de Química Orgánica. Centro de Estudios de Química Aplicada. Universidad de Granma. Bayamo. Cuba. jmorales@udg.co.cu – <https://orcid.org/0000-0002-4935-7858>

Resumen

La Química Orgánica es una de las asignaturas básicas en el plan de estudio de la carrera Ingeniería Forestal. Una de sus temáticas fundamentales es el estudio de los fenoles y polifenoles. De ellos se estudia sus estructuras, clasificación, propiedades físicas y químicas y aplicaciones, las cuales son de gran importancia para el ingeniero forestal; por eso, este trabajo tiene como objetivo conocer las características y aplicación de estas sustancias como elementos fundamentales en la preparación del futuro profesional de esta rama. La revisión teórica de este contenido nos permite conocer la importancia del mismo para la forestal en la prestación de servicios ambientales, incluyendo producción agrícola más diversificada y sostenible.

Palabras clave: fenoles; ingeniero; forestal; ambientales; sustancias

Abstract

Organic Chemistry is one of the basic subjects in the study plan of the Forest Engineering career. One of its fundamental themes is the study of phenols and polyphenols. Their structures, classification, physical and chemical properties and applications are studied, which are of great importance for the forestry engineer, so this work aims to know the characteristics and application of these substances as fundamental elements in the preparation of the future professional of this branch. The theoretical review of this content allows us to know its importance for forestry in the provision of environmental services, including more diversified and sustainable agricultural production

Key words: phenols; engineer; forest; environmental; substances

Introducción

La industria química obtiene compuestos o sustancias a partir de diferentes procesos. Casi todos los productos de la industria química orgánica y algunos inorgánicos, son de origen químico. El incremento de las producciones es constante y muy elevado. La diversidad de productos que se obtienen es cada vez mayor ya que en la actualidad se obtienen más de 500 compuestos diferentes.

La revisión teórica de este contenido nos permite conocer la importancia del mismo para la forestal en la prestación de servicios ambientales, incluyendo producción agrícola más diversificada y sostenible, aumento de reservas de carbono, conservación de la biodiversidad, mejora de la fertilidad del suelo, mitigación de emisiones de metano y calidad del agua y aire.

La Química Orgánica, es la rama de la Química que estudia una clase numerosa de sustancias que contienen carbono, Uno de los compuestos fundamentales es el fenol (C_6H_5OH), es una sustancia blanca, cristalina a temperatura ambiente, de color blanco-incoloro con un olor distintivo, acre y aromático.

El estudio de los compuestos fenólicos es importante por las funciones de algunos de ellos en los mecanismos de defensa de la planta contra el ataque de patógenos, así como por sus propiedades

antioxidantes, antimutagénicas y anticancerígenas. (Francis, 2006). Por lo que el objetivo de este trabajo es conocer las estructuras, funciones, propiedades y aplicaciones biológicas de los fenoles y polifenoles, enfatizando en la agricultura y en el manejo de los sistemas forestales y su vinculación con las funciones del ingeniero forestal.

Desarrollo

El fenol (también llamado ácido carbólico, ácido fénico, alcohol fenílico, ácido fenílico, fenilhidróxido, hidrato de fenilo, oxibenceno o hidroxibenceno) en su forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH . Los fenoles son compuestos que tienen grupos hidroxilos enlazados a anillos aromáticos. El fenol más simple es aquel que deriva del benceno por sustitución de un solo átomo de Hidrógeno por un grupo hidroxilo. (McMurry, 2008).

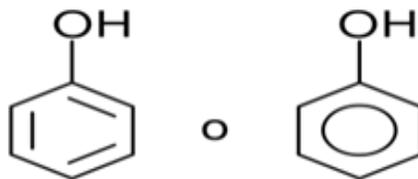


Figura 1. El fenol

Propiedades físicas

Masa molecular: 94,1 g/mol; punto de ebullición: 182°C; punto de fusión: 43°C; densidad relativa del líquido (agua = 1g/ml): 1,06; solubilidad en agua (g/100 ml): 7; solubilidad en agua: Moderada; presión de vapor (Pa a 20°C): 47; densidad relativa de vapor (aire = 1g/ml): 3,2; densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1g/ml): 1,001; punto de inflamación: 79°C. (Dewick,1995).

Estructura química del fenol

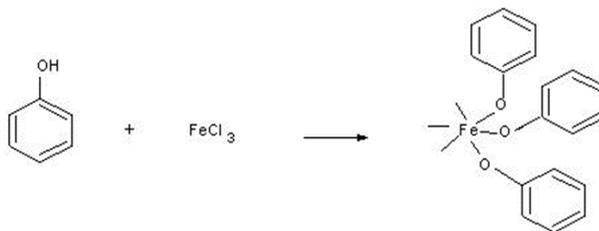
Son compuestos orgánicos cuyas estructuras moleculares contienen al menos un grupo fenol,

un anillo aromático unido al menos a un grupo funcional hidroxilo. Desde el punto de vista de la estructura química, son un grupo muy diverso que comprende desde moléculas sencillas como los ácidos fenólicos hasta polímeros complejos como los taninos y la lignina. (Arranz, Saura, Shahay. Kroon, 2009).

Propiedades químicas

Reacción con Cloruro Férrico:

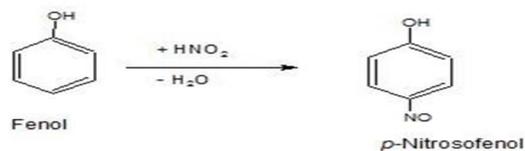
En esta reacción el Fe^{+3} se une al grupo fenóxido. Los iones fenóxido son aún más reactivos que los fenoles hacia la sustitución aromática electrófila, ya que tienen una carga negativa reaccionan con electrófilos (en este caso Fe^{+3}) para formar complejos. Si la solución resultante de la reacción es de color morada, azul o verde es un compuesto fenólico; si la solución es de color amarillo o naranja la reacción es negativa.



Reacción de Lieberman:

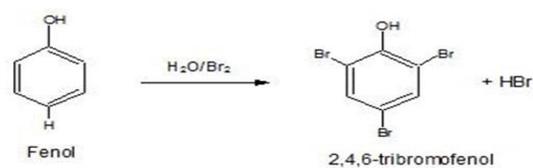
Corresponde a una reacción de sustitución aromática electrófila, en donde el fenol reacciona con el ión nitrosonio (NO^+), el cual se forma al mezclar el nitrito de sodio (NaNO_2) con ácido sulfúrico (H_2SO_4). El ión nitrosonio que reacciona con el fenol se forma según la siguiente reacción:





Reacción con agua de bromo:

La bromación electrófila en los fenoles ocurre rápidamente ya que el grupo hidroxilo activa al anillo hasta el punto que esta reacción ocurre sin necesidad de un catalizador. La reacción es positiva si se forma un precipitado de color blanco correspondiente al 2, 4,6 Tribromofenol.



La reacción del fenol con el ácido sulfúrico para obtener hidroxibencensulfónico.



La nitración del fenol se lleva a cabo con el ácido nítrico diluido, el producto final, es el 2-4-6 trinitrofenol, o sea, el explosivo Acido pícrico



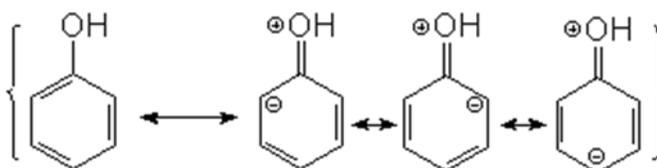
Se comportan como ácidos más fuertes que el agua y los alcoholes, pero menores que los ácidos carboxílicos, es así, como en algunas pruebas de solubilidad la forma de determinación como fenoles es mediante la insolubilidad en agua, la disolución en hidróxido de sodio e insolubilidad en bicarbonato de sodio es un índice positivo para fenol. Los fenoles presentan carácter ácido debido a la estabilización del anión. (Pérez, Domingo, Duque y Chamorro, 2009).

Sustitución en anillos

Densidad electrónica:

El grupo OH aumenta la densidad electrónica del anillo. Los pares no compartidos del oxígeno se deslocalizan hacia el anillo y su densidad electrónica aumenta, sobre todo en las posiciones orto y para.

La zona con mayor densidad electrónica es el oxígeno, como le corresponde por ser el átomo más electronegativo. Pero puede observarse que, dentro del anillo, la densidad electrónica no está repartida uniformemente como en el benceno, sino que las zonas rojas correspondientes a los carbonos orto y para del oxígeno son ligeramente más intensas que las meta.



Las formas resonantes con separación de cargas contribuirán poco al híbrido de resonancia del fenol pero nos permiten explicar por qué la carga está distribuida no uniformemente y reside especialmente en las posiciones orto-para al OH.

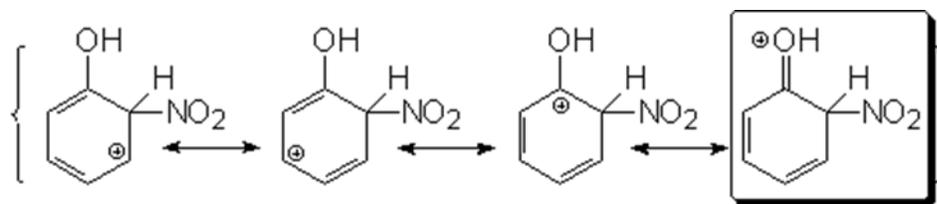
Velocidad de reacción relativa al benceno:

El fenol reacciona 1000 veces más rápido que el benceno. El grupo OH activa el anillo aromático frente a la reacción de SEAr y rebaja la energía de activación. Por tanto, el ion bencenonio intermedio es más estable cuando está el grupo OH.

Orientación de la sustitución:

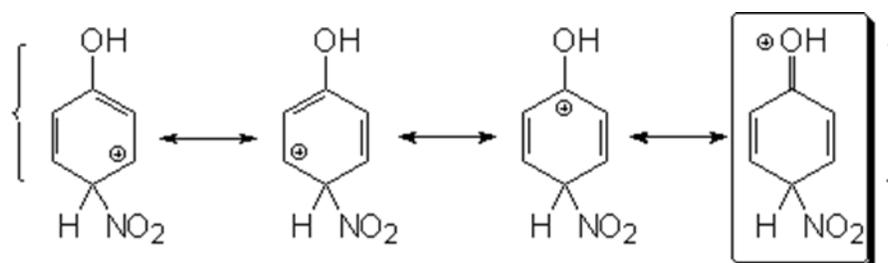
La sustitución ocurre mayoritariamente en orto-para. No se obtiene prácticamente nada de compuesto meta. Por consiguiente, los iones bencenonio correspondientes a los compuestos orto y para deben ser mucho menos inestables que el del meta. Las formas resonantes de cada uno de los iones nos dan la respuesta:

Sustitución en orto:



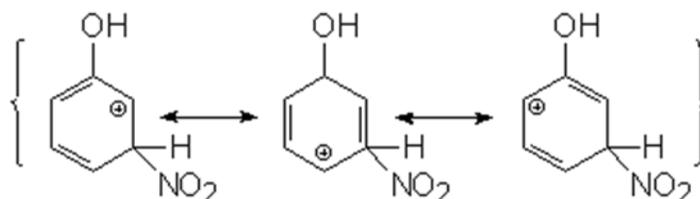
La carga positiva se deslocaliza por las posiciones orto y para respecto del carbono atacado. En la tercera forma resonante la carga positiva recae sobre el carbono que soporta el grupo OH. El oxígeno deslocaliza la carga positiva mediante la compartición de uno de sus pares de electrones solitarios. El híbrido de resonancia del ion bencenonio orto se describe mediante cuatro formas resonantes.

Sustitución en para:



La carga positiva se deslocaliza por las posiciones orto y para respecto del carbono atacado. En la tercera forma resonante la carga positiva recae sobre el carbono que soporta el grupo OH. El oxígeno deslocaliza la carga positiva mediante la compartición de uno de sus pares de electrones solitarios.

Sustitución en meta:



La carga positiva se deslocaliza por las posiciones orto y para respecto del carbono atacado. En ninguna de las formas resonantes la carga recae sobre el carbono que soporta el grupo OH y,

por tanto, éste no puede deslocalizarla aún más. El híbrido de resonancia del ion bencenonio meta se describe tan sólo mediante tres formas resonantes.

Polifenoles

Son un grupo de sustancias químicas encontradas en plantas caracterizadas por la presencia de más de un grupo fenol por molécula. Los polifenoles son generalmente subdivididos en taninos hidrolizables, que son ésteres de ácido gálico de glucosa y otros azúcares; y fenilpropanoides, como la lignina, flavonoides y taninos condensados. (Artsy Hollman, 2005).

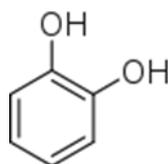


Figura 2. Polifenoles

Clasificación

La subdivisión de polifenoles en taninos, ligninas y flavonoides deriva de la variedad de unidades simples polifenoles derivadas de los metabolitos secundarios de las plantas de la ruta del ácido shikímico, 1 así como en las divisiones clásicas basadas en la importancia relativa de cada componente base en los diferentes campos de estudio.

Las principales fuentes de polifenoles son bayas, té, cerveza, uvas/vino, aceite de oliva, chocolate/cacao, nueces, maníes, granadas, yerba mate, y otras frutas y vegetales. Los polifenoles fueron durante un breve período conocidos como vitamina P. Sin embargo, rápidamente se encontró que no eran esenciales y fueron reclasificados. La capacidad antioxidante de un compuesto polifénolico es difícil de evaluar cuantitativamente, pues depende en gran medida de los equilibrios bioquímicos que regulan su actividad redox y estos se ven afectados por los metabolitos que las plantas liberan en condiciones de estrés, otras sustancias presentes en el medio que actúen como potenciadores o inhibidores de la acción antioxidante, y también por los distintos

tipos de ataque (p.ej., radicales libres, luz, contaminantes químicos, etc.) que experimente la planta.

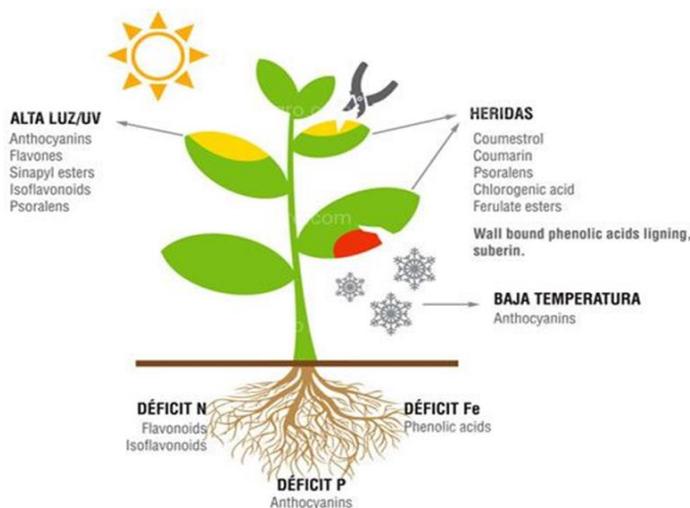


Figura 3. Equilibrios bioquímicos en las plantas

Son sustancias polifenólicas hidrosolubles no nitrogenadas, de origen vegetal, de peso molecular entre 500 y 3000, que además de dar las reacciones clásicas de los fenoles, precipitan gelatina, sales de alcaloides y metales pesados. Los hay hidrolizables y condensados. El tanino se encuentra principalmente en las raíces, la corteza, y de vez en cuando en las hojas de la planta. Se encuentran especialmente en las familias de las ericáceas, leguminosas, rosáceas y salicáceas.

Entre sus usos y aplicaciones más comunes se encuentran:

El fenol se utiliza en modo directo como componente de productos medicinales y de aseo. Algunas de las industrias en que se utiliza el fenol son las de explosivos, fertilizantes, pinturas, plásticos, caucho, textiles, adhesivos, drogas, papel, jabones, reveladores fotográficos, inmunizantes para madera, quitaesmaltes, lacas, caucho, tinta, perfumes y juguetes.

El mayor uso que se da al Fenol es como intermediario en la fabricación de resinas fenólicas. Sin embargo, también se utiliza en la fabricación de Caprolactama ($C_6H_{11}NO$) y BisFenol A (2,2-bis-1-hidroxifenilpropano). El fenol es un componente importante de los adhesivos fenólicos que se usan en productos de madera como contrachapada y tablero de virutas orientadas (OSB). Las

fenólicos también pueden usarse en conservadores de madera como la creosota. El fenol puede ser un desinfectante eficaz para suelos y drenajes.

Además, el fenol puede ser corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio; las soluciones concentradas tienen el potencial de provocar quemaduras graves de la piel y las membranas mucosas. Se absorbe fácil y altamente a través de la piel y la exposición a cantidades concentradas puede ser perjudicial para el hígado, los riñones y el sistema nervioso central.

Conclusiones

1. El estudio teórico del tema le permitió al ingeniero forestal conocer que los fenoles son compuestos químicos ampliamente distribuidos en las plantas como producto de su metabolismo secundario, esenciales para el crecimiento y reproducción de las plantas, algunos de los cuales son indispensables para su funcionamiento y otros son útiles en los mecanismos de defensa bajo situaciones de tensión como agentes protectores frente a la acción de patógenos.

2. En la actualidad este grupo de compuestos presenta un gran interés nutricional por su contribución al mantenimiento de la salud humana.

3. Los fenoles son sustancias sólidas o líquidas, de olores característicos, moderadamente solubles en agua y muy solubles en alcohol o éter.

Referencias bibliográficas

Arranz, S., Saura, F., Shaha, S., y. Kroon, P (2009). *High Contents of Nonextractable Polyphenols in Fruits Suggest That Polyphenol Contents of Plant Foods Have Been Underestimated.*

Archivado el 9 de noviembre de 2018 en la Wayback Machine.". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (16): p. 7298

Arts, I. C. y. Hollman, P. C. (2005). *Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies.* *American Journal Clinical Nutrition*. 81(1 Suppl): p. 317S-325S.

Baumann, E. (1886). *Berichte der deutschenchemischen. Gesellschaft*.19, 3218.

doi:10.1002/cber.188601902348

Dewick P. M. (1995). *The Biosynthesis of Shikimate Metabolites*, Natural Product Reports 12:579-607.

Domingo, L. R. y Pérez, P. (2011). *The nucleophilicity N index in organic chemistry*. Org. & Biomol. Chem., 9: 7168-7175.

Francis A. C. (2006). *Química Orgánica*. Sexta edición. Mc Graw Hill, , 1005-1017.

Manrique, E. (2003). *Los pigmentos fotosintéticos, algo más que la captación de luz*. Ecosistemas. 12(1):1-11.

Mc Murry, J. (2008). *Química Orgánica*. Séptima edición. Cengage Learning, , 560-574. Pérez, P., Domingo, L.R., Duque, M., y Chamorro, E (2009). *Condensed-to-atom nucleophilicity index- An application to the director effects on the electrophilic aromatic substitutions*. Journal of Molecular Structure:THEOCHEM., 895: 86-91. .

Ramírez, S. N, Sáenz, A, López, L, Cantú, L (2013). *Amidas, Aplicación y Síntesis*. Acta Química Mexicana., 5(9):38-46.

Wade L.G (2006). *Química Orgánica*. Quinta Edición. Pearson Prentic Hall., pp. 928.