

## DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO DE LA FOTOISOMERIZACIÓN DEL *trans*-ANETOL

### RESUMEN

El *trans*-anetol es una molécula fotosensible de interés en la industria alimenticia y que hace parte de la composición de muchos aceites esenciales. Sin embargo, el *trans*-anetol se puede isomerizar fácilmente a su isómero *cis*, el cual ha sido reconocido como tóxico. Una solución de *trans*-anetol en tolueno fue irradiada con una lámpara UV. Los productos de la fotorreacción fueron analizados por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Los rendimientos cuánticos de la reacción de isomerización del *trans*- → *cis*- anetol para 4 y 15 °C fueron 0.67 y 0.17, respectivamente.

**PALABRAS CLAVES:** *trans*-anetol, fotoisomerización, esencia, *cis*-anetol.

### ABSTRACT

*trans-Anethole is a photosensitive molecule of interest to the food industry and it is a component of many essential oils. However, trans-anethole can easily isomerize to the cis- isomer, which is recognized as toxic. A solution of trans-anethole in toluene was irradiated with a UV lamp. The products of the photoreaction were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. The quantum yields of the trans- → cis- anethole isomerization reaction at 4 and 15 °C were 0.67 and 0.17, respectively.*

**KEYWORDS:** *trans*-anethole, photoisomerization, essential, *cis*-anethole.

### HANS T. CASTRO SALAZAR

Químico  
Estudiante de Doctorado en  
Química  
Universidad Industrial de  
Santander  
hcastro@tux.uis.edu.co

### JAIRO R. MARTÍNEZ

Químico, Ph. D  
Profesor titular  
Universidad Industrial de  
Santander  
jmartine@uis.edu.co

### ELENA E. STASHENKO

Química, Ph.D  
Profesora titular  
Universidad Industrial de  
Santander  
elena@tucan.uis.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

El *trans*-anetol hace parte de la composición de las esencias de, al menos, 20 especies vegetales y se encuentra en cantidades grandes (92-96%) en la esencia de los frutos de anís (*Pimpinella anisum*), en el aceite de casia, en los aceites de la corteza de la canela y del clavo, y en el aceite de tomillo. En la industria alimenticia, el *trans*-anetol se utiliza solo o mezclado con otros compuestos aromáticos, como saborizante, en productos de repostería, caramelos, tortas y helados, gomas de mascar, perfumes, cremas dentífricas y en bebidas alcohólicas [1-6].

El *trans*-anetol, al igual que muchas moléculas fotosensibles, puede isomerizarse a *cis*-anetol en presencia de radiación electromagnética. En general, a diferencia del *cis*-anetol, el *trans*-anetol es reconocido como 'seguro' (no genotóxico, no carcinogénico) por las oficinas de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los E.E.U.U. y de la Asociación de Fabricantes de Extractos y Sabores [6].

En este trabajo se estudió la fotoisomerización del *trans*-anetol a *cis*-anetol. Para esto se determinó el rendimiento cuántico de la reacción de isomerización del *trans*- → *cis*-anetol,  $\phi_{t \rightarrow c}$ , calculado de la siguiente forma:

$$\Phi_{t \rightarrow c} \equiv \frac{d[c - A]/dt}{I_a} \quad (1)$$

Donde  $I_a$  es el número de cuantos absorbidos por *trans*-anetol/unidad de concentración/unidad de tiempo.

## 2. CONTENIDO

### 2.1. Parte experimental

Todos los reactivos y solventes utilizados en este trabajo fueron obtenidos de *Aldrich* (Milwaukee, WI, EE.UU.).

#### *Fotoisomerización*

Una solución de *trans*-anetol en tolueno (5 mL, 25 ppm) se introdujo en un fotorreactor marca *Ace Glass*. La solución fue irradiada con una lámpara UV ( $\lambda = 253$  nm) mientras se mantenía la temperatura del fotorreactor a 15 °C, y se tomaron muestras cada 20 minutos. Para la cuantificación de los productos de la reacción se utilizó una curva de calibración con soluciones de *trans*-anetol con diferentes concentraciones. El procedimiento se repitió para una temperatura de trabajo de 4 °C. El valor de  $I_a$  se calculó con base en una solución de ferroxalato (III) de potasio según como está reportado en [7]. El análisis de los productos de reacción se realizó con un equipo de cromatografía de gases de alta resolución (HP

5890 A Series II) acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard 5972.

### 3. Análisis de resultados y discusión

En la Figura 1 se observan los perfiles cromatográficos de los productos obtenidos a partir de la irradiación del *trans*-anetol, a dos temperaturas de trabajo. Los productos mayoritarios de la fotorreacción fueron el *cis*-anetol y un dímero del *trans*-anetol, producto de la cicloadición [2+2].

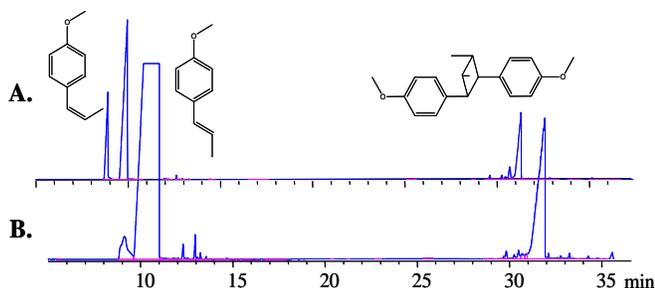


Figura 1. Perfiles cromatográficos obtenidos después de irradiar durante cien minutos una solución de *trans*-anetol. A. 4 °C. B. 15 °C.

La correlación entre la variación de la concentración del *cis*-anetol con respecto al tiempo, a dos temperaturas de trabajo, fue graficada en la Figura 2. Para 4 °C la relación matemática fue  $[c-A] = 2 \cdot 10^{-6} \cdot t + 6 \cdot 10^{-4}$  con  $R^2 = 0,97$  y para 15 °C fue  $[c-A] = 5 \cdot 10^{-7} \cdot t - 5 \cdot 10^{-4}$  con  $R^2 = 0,99$ .

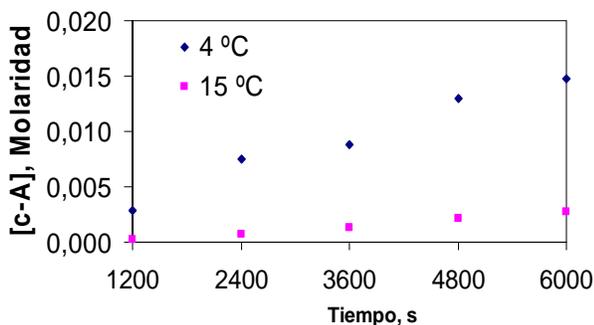


Figura 2. Variación de la concentración del *cis*-anetol con respecto al tiempo a 4 y 15 °C.

El valor de  $I_a$  fue de  $3 \cdot 10^{-6}$  mol foton  $L^{-1} s^{-1}$ . En consecuencia, utilizando la expresión (I), los valores determinados de  $\phi_{t-c}$  para 4 y 15 °C fueron 0.67 y 0.17 en tolueno, respectivamente. Esta variación podría indicar la presencia de una barrera energética en la ruta de fotoisomerización del *trans*-  $\rightarrow$  *cis*- anetol. Además, se observa que la eficiencia cuántica en la formación del *cis*-anetol es mayor para 4 °C que para 15°C. Esto indica, en primer lugar, la competencia existente entre el

proceso fotoquímico y el fotofísico de la reacción; y en segundo lugar, el aumento de la temperatura en la fotoisomerización favorece el proceso fotofísico con la ruptura adicional del enlace doble del *trans*-anetol, debido a que las vibraciones de los enlaces de la molécula aumentan con el incremento de la temperatura.

Como un diagnóstico inicial, considerando que los valores de  $\phi_{t-c}$  para las temperaturas trabajadas son menores de 1, se podría esperar que el mecanismo implicado en la fotoisomerización del *trans*-anetol, incluya una etapa de transferencia electrónica disociativa.

### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se determinaron los valores de  $\phi_{t-c}$  para 4 y 15 °C (0.67 y 0.17 en tolueno, respectivamente). Es necesario determinar los rendimientos cuánticos de la fotoisomerización del *trans*-anetol para otros solventes y temperaturas de trabajo.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Manitto, P., Monti, P., and Gramatica, P., Biosynthesis of anethole in *Pimpinella anisum L.*, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 15(17): 1567-1568.
- [2] Tanaka, T., Orii, Y., Nonaka, G.I., Nishioka, I., and Kouno, I., Syzyginins A and B, two ellagitannins from *Syzygium aromaticum*, *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1345-1348.
- [3] Boissier, J.R., Simon, P., Le Bourhis, B., Experimental psychotropic effect of isomeric *cis*- and *trans*-anetholes, *Therapie*, 1967, 22: 309-323.
- [4] Le Bourhis, B. and Soenen, A. M., Psychotropic action of some aroma compounds used in food, *Food Cosmet. Toxicol.*, 1973, 11(1): 1-9.
- [5] Omidbaigi, R., Approaches to production and processing of medicinal plants, *Astane Ghods Razavi*, Teheran, Iran, 2000. p. 397.
- [6] Newberne, P., Smith, R.L., Doull, J., Goodman, J. I., Munro, I.C., Portoghese, P.S., Wagner, B. M., Weil, C.S., Woods, L.A., Adams, T.B., Lucas, C.D., Ford, R.A., The FEMA GRAS assessment of *trans*-anethole used as a flavoring substance, *Food Chem. Toxicol.*, 1999, 37: 787-811.
- [7] Calvert, J.G., and Pitts, J. N., Photochemistry, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc: London, 1966, 899p.