Estudio de los productos de las transformaciones térmicas, catalíticas y fotoquímicas del *trans*-anetol

Hans Castro

Doctor en Química Escuela de Química Universidad Industrial de Santander



ESTUDIO DE PRODUCTOS DE LAS TRANSFORMACIONES TÉRMICAS, CATALÍTICAS Y FOTOQUÍMICAS DEL *trans*-ANETOL.

## HANS THIELIN CASTRO SALAZAR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA, CIBIMOL BUCARAMANGA 2010

## ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS DE LAS TRANSFORMACIONES TÉRMICAS, CATALÍTICAS Y FOTOQUÍMICAS DEL *trans*-ANETOL

HANS THIELIN CASTRO SALAZAR Químico

Trabajo de investigación para optar al título de Doctor en Química

DIRECTORES ELENA E. STASHENKO, Química, Ph.D. JAIRO R. MARTÍNEZ, Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA, CIBIMOL BUCARAMANGA 2010

## DEDICATORIA

Arraigado en su sudor, sin premura del tiempo; y luego, ante la indignación. Levántate solemne!

Confundido en su dolor, con la ignominia que prevalece. Levántate solemne!

Ahogado en gritos, penuria insoportable que insolente, y de soslayo, te observa. Yo te digo: ¡Levántate solemne!

## AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Cromatografía (CIBIMOL-CENIVAM-UIS) y Colciencias por el auspicio económico necesario para el desarrollo de este trabajo.

A la *Dra. Elena Stashenko* y el *Dr. Jairo Martínez*, directores de este trabajo, quienes, fieles a este proceso investigativo, discutieron, enseñaron y aportaron a esta investigación.

Al *Dr. Enrique Mejía*, *Dr. Rafael Cavanzo* y el *Dr. Antonio Henao* por su colaboración y discusión de temas de este trabajo.

Al Dr. Uriel Navarro por su aporte en la parte de zeolitas y catálisis.

A los doctores, *Consuelo Montes*, *Aida Villa*, *Fernando Martínez* y *Rodrigo Torres*, evaluadores de este proyecto, por sus aportes en la etapa final de esta investigación.

A mi amigo, *Olger Mendoza*, por los análisis de fluorescencia de Rayos X de las zeolitas.

Al *Dr. Dario Bassani*, del *Institut des Sciences Moléculaires*, de la Université Bordeaux 1, Francia, por la información y aclaraciones hechas a este trabajo.

A Nestor Marín, Fabian Tunarosa, Carlos Rueda, César Esparza y Laura Chaparro, colaboradores de la parte experimental de este trabajo.

A *William Salgar* y *Deyanira Caballero*, por las facilidades ofrecidas en los análisis de las muestras por CG-MS.

A mi hermano *Daison* y a *Sofi* por su ayuda en momento difíciles.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Cromatografía.

"Es cierto que la ciencia ha sido impulsada con una rapidez impresionante durante las últimas décadas, pero contemplad a los eruditos, contemplad a esas gallinas exhaustas. Estos eruditos distan mucho de ser naturalezas "armónicas"; sólo saben cacarear más que nunca, porque ponen huevos con mayor frecuencia: sin embargo, los huevos se han vuelto cada vez más pequeños (aunque los libros sean cada vez más voluminosos)".

> Segunda consideración intempestiva, Friedrich Nietzsche

"Un problema desgraciadamente típico es que todo el mundo pretende ser competente en lo que nunca ha estudiado".

"La ignorancia no es un estado de carencia como se lo imagina el sentido común. Si fuese así nada habría más fácil que la enseñanza que sería como dar de comer a un hambriento".

> Elogio de la dificultad, Estanislao Zuleta

## CONTENIDO

pág.
------

INTRODUCCIÓN	26
1. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO	31
1.1 LA QUÍMICA DEL trans-ANETOL	31
1.2 ISOMERIZACIONES E-/Z-	35
1.2.1 Fotoisomerización	38
1.2.2 Isomerización Z-/E- en presencia de catalizadores	48
1.2.3 Química computacional en el estudio de la isomerización trans-/cis-	52
2. PARTE EXPERIMENTAL	55
2.1 REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIALES	55
2.2 EQUIPOS	56
2.2.1 Cromatografía de gases con detector de ionización en llama	56
2.2.2 Cromatografía de gases con detector selectivo de masas	57
2.3 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA DEL trans-ANETOL	58
2.3.1 Estudio cinético de la reacción de isomerización trans-anetol→ cis-anetol, en atmósfera inerte	58
2.4 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL <i>trans-</i> ANETOL SOBRE LA ZEOLITA HY CON DIFERENTES GRADOS DE ACIDEZ	59
2.4.1 Preparación de la zeolita HY con diferentes grados de desaluminación	59
2.4.2 Distribución de sitios ácidos de las zeolitas HY desaluminadas por medio de la titulación con indicadores de Hammett	61
2.4.3 Caracterización de cada una de las zeolitas HY desaluminadas preparadas	61

2.4.4 Isomerización del trans-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas.	62
2.4.5 Estudio de la adición y la eliminación del protón en la olefina proveniente de la zeolita HY	63
2.5.1 Determinación de la constante cinética de la fotoisomerización del trans-anetol	63
2.5.2 Determinación del rendimiento cuántico, para la fotoisomerización $\Phi_{t \to c}$ y dimerización ( $\Phi_{t \to 13}$ y $\Phi_{t \to 15}$ ) del <i>trans</i> -anetol	64
2.5.3 Determinación del rendimiento cuántico, $\Phi_f$ , de fluorescencia del trans-anetol	65
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	66
3.1 ESTUDIO DE LA ISOMERIZACIÓN TÉRMICA DEL trans-ANETOL EN TOLUENO	66
3.1.1 Productos de la isomerización térmica del <i>trans</i> -anetol en tolueno, a diferentes temperaturas	66
3.1.2 Constantes cinéticas y energía de activación de la isomerización térmica del <i>trans</i> -anetol	68
3.2 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL trans-ANETOL SOBRE LA ZEOLITA HY CON DIFERENTES GRADOS DE ACIDEZ.	74
3.2.1 Caracterización de zeolitas HY desaluminadas	74
3.2.2 Fuerza ácida obtenida por titulación con indicadores Hammett	78
3.2.3 Isomerización del trans-anetol usando las zeolitas HY desaluminadas	79
3.3 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN FOTOQUÍMICA DEL <i>trans</i> - ANETOL EN FASE CONDENSADA.	102
3.3.1 Fotoisomerización del trans-anetol al cis-anetol	102
3.3.2 Rendimiento cuántico de la fotoisomerización del trans-anetol	109
3.3.3 Rendimiento de fluorescencia del trans-anetol	113
3.3.4 Constantes cinéticas para la fotoisomerización del trans-anetol	115

4. CONCLUSIONES	119
BIBLIOGRAFÍA	121
ANEXOS	141

## LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Isómeros del anetol: ( <u>1</u> ) <i>trans</i> -Anetol y ( <u>2</u> ) <i>cis</i> -Anetol.	26
Figura 2. Aducto <u>5</u> obtenido en la reacción del <i>trans</i> -anetol con el anhídrido maleico <i>vía</i> una ruta de Diels-Alder consecutiva.	34
Figura 3. Representación esquemática de las rutas de fotoisomerización de una olefina <i>Z-/E- vía</i> los estados singulete y triplete [40].	39
Figura 4. Posibles rutas en la fotoisomerización Z-/E- de una olefina. I. Ruta adiabática; II. Ruta diabática [43].	41
Figura 5. Estructura del <i>cis</i> -estilbeno.	41
Figura 6. Superficies de energía potencial $S_o$ y $T_1$ para la rotación del enlace C=C en el etileno, calculadas por métodos DFT [43].	53
Figura 7. Cromatógrafo de gases de alta resolución con detector de ionización en llama, HP 5890 Series II, empleado en la presente investigación	56
Figura 8. Cromatógrafo de gases acoplado al detector selectivo de masas (GC HP 5890 A – MSD HP 5972), empleado en el presente trabajo.	57
Figura 9. Montaje para la calcinación de las zeolitas NH <sub>4</sub> NaY por tratamiento hidrotérmico.	60
Figura 10. Fotoreactor de la marca Aceglass, empleado en el presente estudio.	64
Figura 11. Perfiles cromatográficos típicos (GC-FID) de los productos de la isomerización térmica del trans-anetol a tres temperaturas. 1. Benzaldehído; 2. Metoxibenceno; 3. cis-Anetol; 4. trans-Anetol	67
Figura 12. Variación de la concentración del <i>trans</i> -anetol en función del tiempo y temperatura.	68
Figura 13. Orden de reacción: Variación de la concentración del <i>trans</i> -anetol a 100 °C y para dos concentraciones de [t-A] <sub>o</sub> .	69
Figura 14. Productos obtenidos en la reacción térmica del <i>trans</i> -anetol a 90, 100 y 110 °C. Benzaldehído ( <i>tr</i> ). Metoxibenceno ( <i>tr</i> ).	70
Figura 15. Variación de d[c-A]/dt con respecto a [t-A] para cada temperatura.	71

Figura 16. Gráfica de Arrhenius (Ln kiso Vs 1/T) para la isomerización térmica del trans-anetol al cis-anetol. n = 3 72

Figura 17. Perfil de la energía de isomerización térmica del trans-anetol al cisanetol

Figura 18. Espectros de infrarrojo típicos de las zeolitas NaY y NH<sub>4</sub>NaY. 75

Figura 19. Espectros de infrarrojo típicos de las zeolitas NH<sub>4</sub>NaY y NaHY desaluminada. 76

Figura 20. Titulación con *n*-butilamina de los sitios ácidos de Brönsted y de Lewis para las zeolitas F1, F2 y F3 dispersas en benceno seco, obtenidos con los indicadores de Hammett. 79

Figura 21. Perfiles cromatográficos (GC-FID) de los productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (F1-F3), a 30 °C durante 5 h: 1. *cis*-Anetol. 2. *trans*-Anetol. 81

Figura 22. Perfiles cromatográficos (GC-FID) de los productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (F1-F3), a 60 °C durante 5 h.1. *cis*-Anetol; 2. *trans*-Anetol; 3. Dímero <u>16</u>; 4. Dímero <u>17</u>; 5. Dímeros <u>18</u> y <u>19</u>; 6. Dímero <u>20</u>; 7. Dímero <u>21</u>; 8. Dímero <u>23</u>. Los espectros de masas de <u>16</u> - <u>23</u> se reportan en el Anexo A. 82

Figura 23. Perfiles cromatográficos de los productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (F1-F3), a 90 °C durante 5 h. 1. *cis*-Anetol; 2. *trans*-Anetol; 3. Dímero <u>16</u>; 4. Dímero <u>17</u>; 5. Dímeros <u>18</u> y <u>19</u>; 6. Dímero <u>20</u>; 7. Dímero <u>21</u>; 8. Dímero <u>23</u>. Los espectros de masas de <u>16-23</u> se reportan en el Anexo A. 83

Figura 24. Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>16</u> (*Z*)-1,4-*bis* ((4,4') – metoxibencil)-2,3-dimetilbut-1-eno y <u>17</u> (*E*)-1,4-*bis*((4,4')metoxibencil)-2,3-dimetilbut-1-eno, productos de la dimerización del *trans*anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos. 85

Figura 25. Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>18</u> (E)-1,3-bis((4,4')-metoxibencil)-2-metilpent-3-eno y <u>19</u> (Z)-1,3-bis((4,4')metoxibencil)-2-metilpent-3-eno, productos de la dimerización del trans-anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos <u>86</u>

Figura 26. Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros  $\underline{20}$  (*E*)- 1,3-*bis* ((4,4')- metoxibencil)-2-metilpent-1-eno y  $\underline{21}$  (*Z*)-1,3-*bis*((4,4')- metoxibencil)-2-metilpent-1-eno, productos de la dimerización del *trans*-anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos. 87

Figura 27. Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>22</u> ( <i>E</i> )- 3,4- <i>bis</i> ((4,4')-metoxibencil)-hex-2-eno y <u>23</u> ( <i>Z</i> )- 3,4- <i>bis</i> ((4,4')-metoxibencil)-hex-2-eno, productos de la dimerización del <i>trans</i> -anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos.	88
Figura 28. Cantidad relativa (%) del cis-anetol formado en función de la relación Si/Al de las zeolitas HY, a diferentes temperaturas	92
Figura 29. Cantidad relativa (%) de los dímeros <u>16-23</u> en función de la relación Si/Al de las zeolitas HY, a diferentes temperaturas.	92
Figura 30. Cantidad relativa (%) de los principales productos de la transformación del <i>trans</i> -anetol sobre las zeolitas F1, F2 y F3, a 30°C durante 5 h.	93
Figura 31. Cantidad relativa (%) de los principales productos de la transformación del <i>trans</i> -anetol sobre las zeolitas F1, F2 y F3, a 60°C durante 5 h	93
Figura 32. Cantidad relativa (%) de los principales productos de la transformación del <i>trans</i> -anetol sobre las zeolitas F1, F2 y F3, a 90 ° C, durante 5 h.	94
Figura 33. Espectros de infrarrojo de las zeolitas HY y HDY.	95
Figura 34. Espectros de masas obtenidos en modo SIM (EI, 70 eV) para el <i>cis</i> -anetol y su análogo deuterado.	97
Figura 35. Espectros de masas obtenidos en modo SIM (EI, 70 eV) para el <i>trans</i> -anetol y su análogo deuterado.	98
Figura 36. Mecanismo propuesto para la isomerización del <i>trans</i> -anetol al <i>cis</i> - anetol sobre la zeolita HDY.	100
Figura 37. Formación del dímero 23 deuterado d1.	101
Figura 38. Espectro de emisión de la lámpara de UV-Vis Aceglass.	102
Figura 39. Perfiles cromatográficos obtenidos para la fotorreacción (UV-Vis) del <i>trans</i> -anetol en tolueno a -5, 5 y 15 °C. 1. <i>cis</i> -Anetol; 2. <i>trans</i> -Anetol; 3. Dímero <u>11</u> ; 4. Dímero <u>12</u> ; 5. Dímero <u>14</u> ; 6. Dímero <u>13</u> ; 7. Dímero <u>15</u> .	103
Figura 40. Productos de la fotorreacción del trans-anetol.	107
Figura 41. Variación de la concentración del <i>cis</i> -anetol durante la fotoisomerización del <i>trans</i> -anetol, en función del tiempo y la temperatura.	109

Figura 42. Variación de la concentración del dímero <u>13</u> en función del tiempo y la temperatura de la reacción. 112

Figura 43. Variación de la concentración del dímero <u>15</u> en función del tiempo y la temperatura de la reacción. 113

Figura 44. Rendimiento cuántico de fluorescencia del *trans*-anetol. Intensidad de fluorescencia para el *trans*-anetol *V*s intensidad de fluorescencia para el antraceno ( $\lambda_{exc} = 253$  nm).

Figura 45. Gráfica de Arrhenius obtenida para la fotoisomerización del *trans*anetol ( $\lambda$ = multicromática; temperaturas: -5, 5 y 15 °C; solvente: tolueno). 116

Figura 46. Mecanismo predominante propuesto para la fotoisomerización del *trans*-anetol en tolueno ( $\lambda$  de radiación multicromática) en el rango de temperaturas de -5 a +15°C. 118

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades relativas (%) de los principales componentes del aceite de anís transformado térmicamente (120 °C) y bajo la luz solar durante 5 meses [15,51].	47
Tabla 2. Cantidades relativas (%) de los principales componentes del aceite de anís modificado a 30, 60 y 90 °C sobre la zeolita H-Y, en ausencia de solvente y a diferentes tiempos de exposición [15, 51]	51
Tabla 3. Condiciones generales usadas para la preparación de las zeolitas HY.	61
Tabla 4. Constantes cinéticas globales para tres temperaturas de trabajo (90, 100 y 110 °C) en la reacción térmica del <i>trans</i> -anetol.	69
Tabla 5. Valores de k <sub>iso</sub> encontrados para cada temperatura.	72
Tabla 6. Parámetros de activación Ea, $\Delta$ S‡ y $\Delta$ H‡ obtenidos para la isomerización térmica del <i>trans</i> -anetol	74
Tabla 7. Composición elemental de las zeolitas HY desaluminadas.	78
Tabla 8. Cantidades relativas (>0,1%) de los productos de la isomerización del <i>trans</i> -anetol sobre las zeolitas HY en función de la temperatura (5 h).	89
Tabla 9. Porcentajes de conversión del <i>trans</i> -anetol y de las selectividades para el <i>cis</i> -anetol y los dímeros 16 - 23 para las reacciones a 30, 60 y 90 °C del <i>trans</i> -anetol sobre cada una de las zeolitas HY durante 5 h.	91
Tabla 10. Porcentaje de conversión del <i>trans</i> -anetol y de selectividades de los productos obtenidos en la reacción del <i>trans</i> -anetol sobre la zeolita HDY a 60 °C durante 6 h.	96
Tabla 11. Intensidades relativas de iones característicos en los espectros de masas de los isómeros del anetol.	99
Tabla 12. Dímeros (11-15) formados durante la fotorreacción del trans-anetol.	104
Tabla 13. Conversión del <i>trans</i> -anetol (%) y selectividades (%) de los productos de la fotorreacción del <i>trans</i> -anetol en tolueno irradiado (fuente multicromática) durante 100 min.	108

Tabla 14. Correlaciones matemáticas entre la concentración del cis-anetol yel tiempo de reacción para cada temperatura109

Tabla 15. Rendimientos cuánticos,  $\Phi_{t \to c}, \Phi_{t \to 13}$  y  $\Phi_{t \to 15}$ , obtenidos paradiferentes temperaturas.110

Tabla 16. Valores de los rendimientos cuánticos de fotoisomerización, defluorescencia y triplete para la fotoisomerización del *trans*-anetol.117

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Posibles mecanismos propuestos para la isomerización del <i>trans</i> -anetol. A. Ruta homolítica; B. Ruta heterolítica.	27
Esquema 2. Formación del compuesto aducto <u>4</u> por la reacción del <i>trans</i> -anetol con 9-(metoxicarbonilo)fenantreno <u>3</u> en presencia de radiación ultravioleta [31].	34
Esquema 3. Producto de la condensación aldólica del <i>trans</i> -anetol. Síntesis del dioxano <u>6</u> [33, 34].	35
Esquema 4. Síntesis de un precursor <u>7</u> de la <i>p</i> -metoxianfetamina a partir del <i>trans</i> -anetol [37].	35
Esquema 5. Mecanismo propuesto para la isomerización <i>Z-/E-</i> del enlace N=N.	36
Esquema 6. Mecanismos propuestos para la isomerización <i>E-/Z-</i> del azobenceno [39].	37
Esquema 7. Rutas de isomerización B, C y D. Adición de un nucleófilo Nu <sup>-</sup> , un radical R <sup>•</sup> y un protón H <sup>+</sup> a un acrilato, respectivamente.	37
Esquema 8. Rutas de isomerización E y F. Rupturas homolítica (Ruta E) y heterolítica (Ruta F) de una olefina.	38
Esquema 9. Esquema general propuesto para la fotoisomerización y dimerización del <i>trans</i> -anetol <i>vía</i> el estado singulete más bajo energéticamente [11]. $k_{nT}$ , $k_{T}$ , $k_{e}$ , $k_{D}$ y $k_{d}$ representan las constantes cinéticas de cada etapa de la reacción.	43
Esquema 10. Transferencia fotoinducida de un aceptor de electrones a una olefina [10].	44
Esquema 11. Productos de la irradiación ( $\lambda$ =313 nm) del <i>cis</i> -anetol en presencia de acetonitrilo [10].	45
Esquema 12. Productos de la irradiación ( $\lambda$ =313 nm) del <i>cis</i> -anetol en presencia de varios aceptores electrónicos (DCB, CA y DCA) [10].	45
Esquema 13. Productos de la irradiación ( $\lambda$ =313 nm) del <i>trans</i> -anetol en ausencia de aceptores electrónicos [10].	46

Esquema 14. Productos obtenidos durante la irradiación ( $\lambda$  = 313nm) del *trans*-anetol en presencia de diferentes aceptores electrónicos (DCB, DCN, CA y DCA) [10]. 46

Esquema 15. Isomerización de una olefina en presencia de un catalizador con hidrógenos ácidos 48

Esquema 16. Reacción propuesta para la isomerización de olefinas en zeolitas [16]. 48

Esquema 17. Uno de los productos de la ciclodimerización del *trans*-anetol en presencia de la zeolita X [12]. 51

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Espectros de masas y rutas de fragmentación.	142
Anexo B. Determinación del orden de reacción de la isomerización del trans-anetol usando el método de velocidades iniciales.	161
Anexo C. Geometrías optimizadas.	162
Anexo D. Difractogramas de las zeolitas NaY, F1, F2 y F3.	169
Anexo E. Análisis por fluorescencia de Rayos X de las zeolitas F1, F2 y F3.	171
Anexo E. Actinometría química usando ferroxialato de potasio como actinómetro.	173
Anexo G. Artículo.	174

# **ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS**

AM1	Austin Method One. Modelo Austin 1. Un método
	paramétrico
A	Aceptores electrónicos
AE	Anethole Epoxide (Epóxido del anetol)
BLYP	Becke 1988, Lee- Yang Parr (Un método híbrido DFT)
B3LYP	Becke 3 Term, Lee-Yang Parr (Un método híbrido DFT)
BDE	Bond Dissociation Enthalpy (Entalpía de disociación de
	enlace)
CA	Cianoantraceno
<sup>1</sup> c-A*	Primer estado excitado singulete del cis-anetol
DCA	9,10-Dicianoantraceno
DCB	1, 4-Dicianobenceno
DFT	Density Functional Theory (Teoría de los funcionales
	de densidad)
E*	Configuración <i>E</i> en estado excitado
Ea	Activation Energy (Energía de activación)
EFAL	Extraframework Aluminium (Aluminio extra-red)
EH	<i>Enzyme Hydrolase</i> (Enzima hidrolasa)
FDA	US Food and Drug Administration (Oficinas de la
	administración de drogas y alimentos de los EE. UU.)
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry
	(Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de
	masas)
GST	Glutatione-S-Transferase (Glutatión-S-transferasa)
$\Delta H^{\ddagger}$	Entalpía para el estado de transición

HF	Hartree-Fock (Método <i>ab-initio</i> )
IR	Infrarrojo. Referente a espectroscopía infrarroja
GC-FID	Gas Chromatography - Flame Ionization Detector
	(Cromatografía de gases con detector de ionización en
	llama)
GC-MSD	Gas Chromatography - Mass Selective Detector
	(Cromatografía de gases con detector selectivo de
	masas)
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate (Coordenada de reacción
	intrínseca)
k	Constante cinética
LD <sub>50</sub>	Lethal Dose 50 (Dosis letal media)
PES	Potential Energy Surface (Superficie de energía
	potencial)
PM1	Parametrization Method One (Método paramétrico 1:
	Un método semiempírico)
PM3	Parametrization Method Three (Método paramétrico 3:
	Un método semiempírico)
PM5	Parametrization Method Five (Método paramétrico 5:
	Un método semiempírico)
$\Delta S^{\ddagger}$	Entropía para el estado de transición
SIM	Selected Ion Monitoring (Monitoreo del ion
	seleccionado)
S <sub>0</sub>	Singlet State (Estado singulete basal)
S <sub>1</sub>	Primer estado excitado singulete
S <sub>2</sub>	Segundo estado excitado singulete
STP	Standard Temperature Presion (Presión y temperatura
	estándar)
<sup>1</sup> <i>t</i> -A*	Primer estado excitado singulete del trans-anetol
T <sub>0</sub>	Triplet State (Estado triplete basal)

T <sub>1</sub>	Triplet State (Estado triplete excitado)
TS	Transition State (Estado de transición)
tr	trazas
W <sub>M+</sub> .	Estabilidad del ion molecular
Z*	Configuración Z en estado excitado
$\Phi_{c \to t}$	Rendimiento cuántico para la isomerización <i>cis→trans</i>
$\Phi_{t \to c}$	Rendimiento cuántico para la isomerización del trans-
	anetol a <i>cis</i> -anetol
$\Phi_{t \to 15}$	Rendimiento cuántico para la dimerización del trans-
	anetol al compuesto <u>15</u>
$\Phi_{t \to 13}$	Rendimiento cuántico para la dimerización del trans-
	anetol al compuesto <u>13</u>
$\Phi_{t \to s}$	Rendimiento cuántico triplete o de intercruzamiento de
	sistemas
$\Phi_{f}$	Rendimiento cuántico de fluorescencia a partir de $*S_1$
<sup>1</sup> p	Estado de intersección cónica entre la superficie de
	energía potencial singulete basal y la excitada

#### RESUESPA

#### TITULO:

ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS DE LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA, CATALÍTICA Y FOTOQUÍMICA DEL *trans*-ANETOL<sup>\*</sup>

#### AUTOR:

CASTRO SALAZAR, Hans Thielin\*\*

#### PALABRAS CLAVES:

Palabras clave: trans-anetol, fotoisomerización, zeolitas HY y HDY.

#### DESCRIPCION:

En este trabajo se estudiaron los productos de la transformación del *trans*-anetol que resultan de su exposición a tres tratamientos, a saber: térmico, radiación electromagnética y zeolitas HY ácidas a varias temperaturas. Los productos de las reacciones fueron analizados con un cromatografo de gases con detector de ionización en llama e identificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de impacto por electrones (70 eV).

Las zeolitas HY se prepararon a partir del intercambio de los iones Na<sup>+</sup> de la zeolita NaY, su calcinación con un tratamiento hidrotérmico y su acidulación con HCI. La caracterización se hizo con fluorescencia de Rayos X, difracción de Rayos X y espectrosocpía de infrarrojo.

En todas las reacciones se encontró el *cis*-anetol dentro de los productos. En las reacciones de adición y eliminación inducidas por zeolitas HY se formaron, además, 8 diferentes hexenos metoxifenil disustituidos, donde el compuesto más abundante fue el (E)-3,4- *bis*(4,4')-metoxibenceno)- hex-2-eno, **23**; y en las reacciones con radiación UV se encontraron 5 diferentes dímeros, derivados del ciclobutano aril disustituidos, entre los cuales el más abundante fue el 4,4'-((1a,2b,3a,4b)- 1,2- *bis*(metoxifenil)- 3,4-dimetilciclobutano, **15**. El estudio de las transformaciones del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY y la zeolita deuterada,HDY, permitió entender mejor los intermediarios formados durante la reacción, así como el sitio de incorporación y salida de los hidrógenos ácidos; mientras que con la fotorreacción se pudo establecer una ruta predominante en la fotoisomerización del *trans*-anetol; así como contribuir a la discusión sobre las cicloadiciones [2+2].

Tesis doctoral

Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Dra. Elena Stashenki, Dr. Jairo Martínez

#### SUMMARY

#### TITTLE:

# STUDY DE THE PRODUCTS OF THE PHOTOCHEMICAL, CATALYTICAL, THERMAL TRANSFORMATIONS OF THE trans-ANETHOLE<sup>\*</sup>\*

#### AUTHOR:

CASTRO SALAZAR, Hans Thielin\*\* \*\*

#### **KEYWORD**:

Trans-anethole, photoisomerization, HDY and HY zeolite

#### DESCRIPTION

In this research, the products of the transformation of trans-anethole that occur when it is exposed to three different treatments as thermal, UV irradiation and HY acid zeolites to several temperatures were investigated. Molecules obtained in these reactions were analyzed by gas chromatography with flame ionization detector and (70 eV) electron impact mass spectrometry.

HY zeolites were prepared from exchange  $Na^+$  by  $NH_4^+$  ions using zeolite NaY as starting material; then it were calcinated by hydrothermal treatment and acidification with HCl. The characterization was done with X-ray fluorescence, X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

cis-Anethole was obtained as a product in all reactions. 3,4-bis-(4-Methoxyphenyl)-(*E*)-hex-2-ene (**23**) was the most abundant compound among eight different methoxyphenyl-disubstituted hexenes produced by electrophilic addition and elimination reactions induced by HY zeolites. (1a,2a,3b,4b)-1,2-bis(4-Methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**15**) was the principal component in the mixture of 5 methoxyphenyl-disubstituted cyclobutanes found, together with *cis*-anethole, after UV-Vis irradiation of a *trans*-anethole solution in toluene. Details of the addition or elimination of the acidic hydrogens on the position of the olefinic carbons and formed intermediates were understood by studying the products of the reactions of trans-anethole on HDY deuterated zeolite. The predominant route of the photoisomerization of the trans-anethole was determinated in the photoreactions and the cycloadditions [2+2] were studied.

<sup>.</sup> Doctoral thesis

Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Dra. Elena Stashenko, Dr. Jairo Martínez

#### INTRODUCCIÓN

El anetol es un arilpropeno abundante en la naturaleza y, aunque sus dos isómeros se encuentran en varios aceites esenciales [1, 2, 3] y se puedan obtener a partir del estragol usando diferentes catalizadores [4], el *trans*-anetol es el isómero que siempre predomina en la mezcla [5]. El *trans*-anetol tiene múltiples aplicaciones en las industrias de alimentos [5, 6, 7] y de licores [8, 9]. Los diferentes métodos de obtención del *trans*-anetol a partir de las esencias conducen al aislamiento de ambos isómeros (**Figura 1**):

Figura 1. Isómeros del anetol: (<u>1</u>) *trans*-Anetol y (<u>2</u>) *cis*-Anetol.



El uso del *trans*-anetol como condimento se debe revisar por la facilidad que tiene, al igual que muchas moléculas fotosensibles, de isomerizarse al *cis*-anetol y/o dimerizarse bajo efecto de la radiación electromagnética y en presencia de diferentes catalizadores ácidos [10 - 12], con el agravante de que el *cis*-anetol ha sido reportado por la FDA como una sustancia cancerígena [13, 14].

La capacidad de las olefinas de sufrir la isomerización tipo *trans-/cis-* bajo radiación de la luz ultravioleta no es un descubrimiento reciente, aunque su naturaleza y el mecanismo del proceso continúan siendo objetos de muchas investigaciones. En el Laboratorio de Cromatografía (UIS) se llevó a cabo una

investigación sobre el aceite esencial de anís, que contiene el *trans*-anetol, exponiéndolo a diferentes temperaturas e irradiación, en presencia y ausencia de la zeolita HY. Los resultados mostraron el incremento del *cis*-anetol, que se formaba durante estos procesos [15].

Algunas isomerizaciones *trans-/cis-* son reacciones no deseables en las industrias de alimentos y de licores, como en el caso de la isomerización del *trans-*anetol. Así que, entender cómo o en qué condiciones sucede esta transformación química, permitirá prevenirla. La isomerización *trans-/cis-* del enlace C=C puede seguir dos rutas, a saber: una homolítica, que es característica de reacciones en presencia de radiación y/o a temperatura alta, y, la otra, es la ruta heterolítica, en presencia de catalizadores ácidos (**Esquema 1**) [16].

**Esquema 1.** Posibles mecanismos propuestos para la isomerización del *trans*-anetol. A. Ruta homolítica; B. Ruta heterolítica.



Lewis y Kojima [10, 11], estudiaron la fotoisomerización del *trans*-anetol (Ruta **A** en el **Esquema 1**) a dos longitudes de onda de excitación,  $\lambda_{exc}$  (281 y 313 nm), a diferentes concentraciones del reactante y, en ausencia y presencia de diferentes

aceptores electrónicos. Entre sus resultados, los autores resaltaron la formación del *cis*-anetol y cinco dímeros, productos de la cicloadición [2+2], en ausencia y presencia de sensibilizadores.

La isomerización de olefinas *vía* un carbocatión (Ruta **B** en el **Esquema 1**) ocurre sobre catalizadores con hidrógenos ácidos [16]. Un ejemplo de este tipo de catalizadores son las zeolitas ácidas, que poseen sitios ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis. En esta ruta se ha propuesto la formación de un alcóxido como intermediario en la isomerización de olefinas.

A pesar de las anteriores investigaciones sobre la fotoisomerización del transanetol y de la reacción de las olefinas sobre zeolitas ácidas, es importante conocer cuáles son las condiciones que favorecen la formación del cis-anetol. Es vital el conocimiento de algunos detalles mecanísticos, tales como la energía de activación de la isomerización térmica del trans-anetol, su velocidad de reacción comparada con la rapidez de la fotoisomerización, la competencia entre la isomerización y la dimerización del trans-anetol en ambas rutas, el mecanismo predominante en la fotoisomerización, según las condiciones de reacción y la regioselectividad de la fotodimerización del trans-anetol; la participación de los sitios Brönsted de las zeolitas en la isomerización de olefinas, la dependencia de la isomerización y la dimerización del grado de desaluminación de zeolitas ácidas y la temperatura; así como la necesidad de conocer si el hidrógeno que "entra" durante la ruta heterolítica-, es el mismo que "sale" de la molécula. Todo ello es para un entendimiento más profundo y completo de importante las transformaciones químicas del trans-anetol.

Para contribuir al entendimiento de los mecanismos de isomerización y dimerización del *trans*-anetol, en el presente trabajo, se identificaron los productos de las transformaciones térmicas, catalíticas y fotoquímicas del *trans*-anetol, estudió la cinética de la isomerización térmica del *trans*-anetol, se calculó su

energía de activación y se compararon los resultados con los obtenidos por métodos computacionales. Además, se estudió el mecanismo predominante  $(S_0 \rightarrow S_1; S_1 \rightarrow T_1)$  de la fotorreacción (UV-Vis) del *trans*-anetol en tolueno, por medio de la identificación de los productos de la reacción y considerando los rendimientos cuánticos de fluorescencia, rendimiento cuántico triplete, tiempos de vida media singulete y la dependencia de la fotoisomerización de la temperatura; se investigó la participación de los sitios Brönsted de la zeolita HY en la isomerización y dimerización, así como en cuál de los carbonos  $sp^2$  del enlace doble se adiciona electrofílicamente (y se elimina posteriormente) el hidrógeno ácido.

La consideración de un mecanismo de reacción frecuentemente guía el desarrollo de nuevas transformaciones y el perfeccionamiento de aquellas ya existentes. Por eso, entender los anteriores detalles mecanísticos, permitirá conocer mejor las posibles rutas de isomerización de *trans-/cis-* anetoles, y, aplicar este conocimiento adquirido al entendimiento de cómo es ese proceso en moléculas similares.

Los resultados parciales de esta investigación se han compartido con otros investigadores del CENIVAM en seminarios semestrales y se publicaron en las memorias de diferentes congresos nacionales e internacionales, a saber:

 H.T. Castro, Jairo R. Martínez y Elena Stashenko. "Cálculos teóricos del estado de transición de la reacción de isomerización del *trans*-anetol". <u>En</u>: Resúmenes del XIII Congreso Colombiano de Química: Cartagena, 15-17 de octubre, 2004.

 H.T. Castro, Jairo R. Martínez y Elena Stashenko. "Estudio de la isomerización del *trans*-anetol usando diferentes zeolitas desaluminadas". <u>En</u>: Resúmenes del VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. 6<sup>th</sup> Congreso

Internacional en Química e Ingeniería Química: La Havana, Cuba, 16-20 de octubre, 2006.

 H.T. Castro, Jairo R. Martínez y Elena Stashenko. "Determinación del rendimiento cuántico de la fotoisomerización del *trans*-anetol". <u>En</u>: Resúmenes del IX Congreso Colombiano de Fitoquímica: Pereira, 8-11 de mayo del 2007.

• **H.T. Castro**, Jairo R. Martínez y Elena Stashenko. "GC-MS study of transanethole photoreactions in toluene". <u>En</u>: Resúmenes de la 4<sup>a</sup> conferencia de la Sociedad Rusa de Espectrometría de Masas, "*Mass spectrometry and applied problems*" (OC - 24, p.161): Moscú, 18 al 22 de mayo de 2009.

• Hans T. Castro, Jairo René Martinez and Elena Stashenko. "Anethole isomerization and dimerization induced by acid sites or UV irradiation". En la revista: *Molecules*. Publicado el 22 de julio de 2010. http://www.mdpi.com/1420-3049/15/7/5012/. (Ver Anexo G).

El presente documento contiene 178 páginas, 16 tablas, 17 esquemas, 46 figuras y 7 anexos, distribuidos en 3 capítulos que se exponen a continuación. Contiene 161 referencias bibliográficas.

### 1. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

#### 1.1 LA QUÍMICA DEL trans-ANETOL

El *trans*-anetol es un componente de esencias de por lo menos 20 especies vegetales [5, 17]; tales como la esencia de los frutos de anís (*Pimpinela anisum*) (92-96%) [1, 2], los aceites de casia, de la corteza de la canela, las esencias de clavo [3] y de tomillo [18]. 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 [5], gomas de mascar, perfumes [6, 7], cremas dentífricas [19] y en bebidas alcohólicas [8, 9].

Según muchas investigaciones, el trans-anetol presenta diversa actividad biológica, a saber: es estrogénico, depresivo del sistema nervioso central, posee 20], exhibe propiedades psicotrópicas [7, actividades insecticida V anticonvulsionante [20, 21]; es anticancerígeno, antiinflamatorio y anestésico [22]; es un antioxidante por efecto de la inhibición de la peroxidación lipídica [22], posee actividad antimicrobiana [23] y se usa como agente carminativo [5]. El trans-anetol ha presentado una toxicidad aguda con valores  $LD_{50}$  < 100 mg por larva, en ensayos con escarabajos, mosquitos y mariposas [23] y ha aumentado la toxicidad de monoterpenos y fenoles en aceites esenciales [24]. La actividad antifúngica del trans-anetol fue confirmada para un cultivo de la S. cerevisiae ATCC 7754 bajo condiciones hipóxicas y aerobias y se atribuye principalmente al grupo propenilo del trans-anetol [25].

Diferentes estudios sobre la toxicidad, la farmacocinética y el metabolismo del *cis*anetol se han realizado en animales de laboratorio [13, 14]. Los investigadores observaron la hepatotoxicidad y los efectos carcinogénicos relacionados con esta sustancia. Los cambios reportados en el hígado de roedores de laboratorio expuestos a *trans*-anetol y *cis*-anetol durante una dieta de más de 2 años,

permitieron entender más a fondo la ruta de intoxicación hepática: el *trans*-anetol se metaboliza al agente hepatotóxico, el epóxido del anetol (AE), que es aproximadamente 10 veces más tóxico que el *trans*-anetol en los hepatocitos de ratas. De esta forma, en dosis bajas (<300 mg/kg) de *trans*-anetol en ratas, su epóxido fácilmente se metaboliza por enzimas tales como hidrolasa de epóxido (EH), enzima de acción rápida y glutatión-S-transferasa (GST), una enzima de acción más lenta en la desintoxicación; pero con un incremento del *trans*-anetol, los niveles hepáticos de AE aumentan y estas enzimas (especialmente, EH) se saturan y no impiden el proceso de la citotoxicidad. En conclusión, a altas dosis, el *trans*-anetol (>300 mg/kg) se convierte al AE y satura la ruta de desintoxicación de la hidrolasa de epóxido de "actuación rápida" en el hígado [14, 26].

La misma ruta metabólica se presenta para el *cis*-anetol; sin embargo, dosis considerablemente más pequeñas (105 µg/kg) en ratas, aplicadas durante 117 - 121 semanas, conducen a la formación de hepatocitos en el hígado [14, 27], *i.e.,* el *cis*-anetol es una molécula significativamente más tóxica que su isómero.

En general, a diferencia del *cis*-anetol, el *trans*-anetol se considera como 'seguro' (no genotóxico, no carcinogénico), por las Oficinas de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los EE.UU. y de la Asociación de Fabricantes de Extractos y Sabores [13].

Los métodos comerciales existentes para la obtención del *trans*-anetol, ya sea por síntesis o a partir de los aceites esenciales, conducen a la formación de la mezcla de los isómeros; el *trans*-anetol se aísla por destilación fraccionada [19] o por extracción con CO<sub>2</sub> líquido a 22°C [28]. Uno de los métodos de obtención del *trans*-anetol, es la reacción de isomerización del estragol, en presencia de zeolitas y/o catalizadores de "base sólida" como alúminas básicas o hidrotalcita [4]. La hidrotalcita, la zeolita X intercambiada con cesio y la alúmina impregnada con KOH, utilizadas como catalizadores por Srivastava *et al.* [4] en la isomerización del

estragol al *trans*-anetol, mostraron una conversión de 90%, con una selectividad entre 76 y 100%.

En otro estudio [29], se usaron metales de transición (Pd, Ru y Rb) y sus complejos como catalizadores en la reacción de isomerización del estragol. La mayor conversión del estragol reportada en este estudio fue del 97%, con el catalizador RuCl<sub>3</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>OH, para producir una mezcla de *trans*-anetol (87%) y *cis*-anetol (13%).

A continuación, se reportan las principales reacciones del trans-anetol, que forma varios aductos de gran interés en guímica orgánica. Los isómeros del anetol reaccionan fotoquímicamente con diferentes compuestos olefínicos y de cadenas conjugadas; así, ejemplo, con salicilaldehído, para por obtener los correspondientes aductos, con benzaldehídos y benzofenonas, para generar los respectivos oxetanos, algunos de los cuales se descomponen espontáneamente a estilbeno y acetaldehído [30], con el 9-(metoxicarbonilo)fenantreno 3 (Esquema 2) en presencia de radiación ultravioleta, para producir el aducto 4 [31, 32], y con el anhídrido maleico para formar un aducto 5 (Figura 2) vía dos reacciones consecutivas de Diels-Alder [4+2] [32].

El *trans*-anetol se empleó en condensaciones aldólicas para la formación de dioxano <u>6</u> (**Esquema 3**), usando resinas de intercambio catiónico [33, 34]; en la formación de derivados oxigenados utilizando ozono en presencia de  $CCI_4$  [35], y en reacciones con N-acetildifenilcetimina en presencia de aditivos, tales como piperileno y difenil sulfuro [36], entre otros. El *trans*-anetol se utilizó también con fines ilegales para la síntesis de un precursor <u>7</u> de la *p*-metoxianfetamina (**Esquema 4**), conocida droga de abuso [37].

**Esquema 2.** Formación del compuesto aducto <u>4</u> por la reacción del *trans*-anetol con 9- (metoxicarbonilo)fenantreno <u>3</u> en presencia de radiación ultravioleta [31].



**Figura 2.** Aducto <u>5</u> obtenido en la reacción del *trans*-anetol con el anhídrido maleico *vía* una ruta de Diels-Alder consecutiva.



**Esquema 3.** Producto de la condensación aldólica del *trans*-anetol. Síntesis del dioxano <u>6</u> [33, 34].



**Esquema 4.** Síntesis de un precursor <u>7</u> de la *p*-metoxianfetamina a partir del *trans*-anetol [37].



#### 1.2 ISOMERIZACIONES E-/Z-

Un sistema  $\pi$  conjugado puede isomerizarse por la desconjugación del *pseudo* enlace doble. De esta forma, nueve diferentes rutas de isomerización *E-/Z*-pueden ser propuestas; aquí se muestran solo seis rutas (A-F) (**Esquema 5**, **7** y **8**) de las nueve posibles, que permiten una mejor ilustración del problema a estudiar. En la ruta A (**Esquema 5**), no se presenta la ruptura del enlace doble; la ruta D (**Esquema 7**) se caracteriza por la "desaparición" y nueva "formación" del enlace

doble; las rutas B, C, E y F (**Esquema 7 y 8**) implican la ruptura del enlace doble *vía* un proceso homolítico o heterolítico. En algunos casos, sin embargo, el carácter del enlace doble disminuye por resonancia y, de esta forma, se facilita su interconversión [38]. Algunos sistemas  $\pi$  incluyen un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres, que pueden también experimentar isomerización *trans-/cis- vía* inversión del par electrónico (Ruta A, **Esquema 5**) [38].

Esquema 5. Mecanismo propuesto para la isomerización Z-/E- del enlace N=N.



Sin embargo, la ruta de isomerización del azobenceno, hoy en día, se encuentra aún en discusión, *i.e.*, si la fotoisomerización del enlace -N=N- ocurre *vía* inversión o *vía* rotación del par electrónico (**Esquema 6**). La controversia radica principalmente en la observación de dos bandas de absorción en el UV-visible de soluciones de azobenceno, las cuales corresponden a las transiciones S<sub>0</sub> a S<sub>1</sub> y de S<sub>0</sub> a S<sub>2</sub>. La transición S<sub>0</sub> a S<sub>1</sub> se relaciona con una transición n- $\pi^*$  de simetríaprohibida con la intensidad máxima cerca de 440 nm, mientras que la transición S<sub>0</sub> a S<sub>2</sub> corresponde a una transición  $\pi$ - $\pi^*$  de simetría permitida, con la intensidad máxima cerca de 320 nm [39].

Las reacciones de isomerización *trans-/cis-* de un enlace C=C se pueden promover por la adición/eliminación de un nucleófilo, un electrófilo o un radical al enlace doble. Estos mecanismos se representan en las rutas B, C, D, respectivamente (Véase **Esquema 7**) [38].

Esquema 6. Mecanismos propuestos para la isomerización E-/Z- del azobenceno [39].



**Esquema 7.** Rutas de isomerización B, C y D. Adición de un nucleófilo Nu<sup>-</sup>, un radical R<sup>•</sup> y un protón H<sup>+</sup> a un acrilato, respectivamente.



Por último, el mecanismo de isomerización de un enlace -C=C- *vía* las rupturas homolítica y heterolítica del enlace doble, objeto de este estudio, se presenta en las rutas E y F, respectivamente (**Esquema 8**) [38]. La ruptura homolítica del sistema  $\pi$  ha sido esencialmente observada en el caso de la hidrogenación heterogénea, reacciones promovidas por generadores de radicales, por ejemplo, la descomposición térmica de los compuestos azo, fotoisomerización directa o la isomerización catalizada por especies paramagnéticas, *e.g.*, oxígeno, bromo y yodo atómico, óxido nitroso e isomerización térmica (Ruta E). Por otro lado, la ruptura heterolítica de un enlace doble se observa en reacciones de olefinas en presencia de catalizadores con sitios ácidos de Brönsted [16], tal como son las zeolitas ácidas (Ruta F).

**Esquema 8.** Rutas de isomerización E y F. Rupturas homolítica (Ruta E) y heterolítica (Ruta F) de una olefina.



**1.2.1 Fotoisomerización.** Las olefinas *Z*- y *E*- se interconvierten espontáneamente a temperatura ambiente o en presencia de la luz del día, aún en ausencia de generadores de radicales. La fotoisomerización de olefinas puede ocurrir, dependiendo de las propiedades de las moléculas y las condiciones experimentales, *vía* un estado excitado singulete (S<sub>1</sub>) o triplete (T<sub>1</sub>) [ $\pi$ ,  $\pi^*$ ], ya que
el intercruzamiento de sistemas, ( $T_1 \rightarrow S_1 + calor$ ), que es la transición de un estado S a T o *vice versa*, puede conducir a la isomerización. Estas transiciones se representan en la Figura 3. La excitación electrónica de olefinas *cis*- y *trans*- conduce a dos estados excitados distintos, *i.e.*, el estado excitado *trans*-, que usualmente es de menor energía que el otro estado excitado *cis*-. Los estados excitados pueden interconvertirse a través de un proceso rotacional, el cual es normalmente exotérmico sólo para conversiones *cis*\* *trans*\*, o pueden -a través de procesos de decaimiento con y sin emisión de radiación electromagnética-, regresar a su respectivo estado electrónico fundamental [40,41].

**Figura 3.** Representación esquemática de las rutas de fotoisomerización de una olefina *Z*-/*E*- vía los estados singulete y triplete [40].



En la **Figura 3**, se observa que los isómeros *trans-* y *cis-* pueden ser nuevamente formados después de que las especies en los estados  $T_1$ -*cis* o  $T_1$ -*trans* decaigan a  $T_1$ -*p*. Precisamente, esta observación explica porqué el isómero más estable

puede transformarse al isómero menos estable, bajo condiciones de fotoisomerización [38].

Similares a todos los procesos fotoquímicos, las isomerizaciones Z-/E-, proceden por un mecanismo diabático o adiabático sobre la superficie de energía potencial de los estados excitados más bajos singulete,  $S_1$ , o triplete,  $T_1$  (**Figura 4**), o por la combinación de ambos mecanismos. Las posibles rutas, que pueden seguir los estados excitados, están indicadas con flechas en esta figura. Así que, en un proceso adiabático, el isómero E (<sup>3</sup>E\*) tiene la energía más baja sobre la superficie de energía potencial excitada (PES)\* y el producto se forma en el estado excitado, para luego, decaer al estado fundamental (I). Por otro lado, en un proceso diabático, el decaimiento ocurre desde un intermediario con una estructura "*twisted*" o "torcida" ( ${}^{3}p^{*}$ ) del enlace (C=C), así que el producto se forma en la superficie del estado fundamental (II). En el mecanismo dual, el decaimiento sucede desde la estructura "torcida" y desde los fotoproductos excitados planares. En las isomerizaciones Z/E en el estado triplete, la forma de PES T<sub>1</sub> y las constantes de velocidad de decaimiento desde <sup>3</sup>p y <sup>3</sup>E\* a S<sub>o</sub> son importantes para conocer qué ruta se presenta. Debido a que el decaimiento desde  ${}^{3}p^{*}$  es 10<sup>3</sup> veces más rápido que desde <sup>3</sup>E\*, se ha estimado que el isómero <sup>3</sup>E\* está, al menos, con energía 7 kcal/mol por debajo de la  ${}^{3}p^{*}$  para la isomerización que proceda en un sentido adiabático [42, 43].

Los isómeros *cis*- de olefinas conjugadas frecuentemente absorben en la región ultravioleta a longitudes de ondas más cortas y con coeficientes de extinción más bajos, que los correspondientes isómeros *trans*-. Se considera, que los desplazamientos de estas bandas en la región ultravioleta son causados principalmente por una inhibición estérica de resonancia debida a la interacción no enlazada de los sustituyentes *cis*- [40]. Por ejemplo, el *cis*-estilbeno <u>10</u> (Figura 5), no puede tener una estructura completamente planar, debido a la interacción entre

los dos hidrógenos en la posición *orto*- y, además, es menos estable que el isómero planar *trans*-.

**Figura 4.** Posibles rutas en la fotoisomerización *Z*-/*E*- de una olefina. I. Ruta adiabática; II. Ruta diabática [43].



Figura 5. Estructura del cis-estilbeno.



Puesto que los isómeros *trans*- generalmente son de más baja energía conformacional que los isómeros *cis*-, la isomerización térmica *trans-/cis*- de olefinas deja una mezcla donde predomina el isómero *trans*-. Mientras que la isomerización *trans-/cis*- puede ser desfavorable en el caso de un enlace doble aislado, en un sistema completamente conjugado, como sucede en el *trans*-anetol, esta isomerización ocurre fácilmente [40]. La absorción de energía en la olefina permite la transición de un electrón de un orbital  $\pi$  a un estado de energía mayor, el orbital  $\pi^*$ . De esta forma, temporalmente se "destruye" el carácter del enlace doble de la olefina y se promueve su rotación. La pérdida de la energía absorbida produce la formación de un enlace doble, pero en la configuración *cis*-. En sistemas conjugados, la diferencia de energía de la transición  $\pi$ - $\pi^*$  es considerablemente menor que en un enlace doble no conjugado [40, 44 - 46].

Aunque la isomerización *trans-/cis-* de las olefinas ha sido estudiada exhaustivamente, los cálculos *ab-initio* recientes y nuevos resultados experimentales, han conducido a proponer nuevos mecanismos [47]. Como ejemplo, se sugiere que el estilbeno y el yodo atómico forman un complejo, que corresponde a un paso intermediario de la isomerización fotocatalizada de estilbeno por yodo [38].

Aún cuando la fotoisomerización del *trans*-anetol ha sido poco estudiada, hay algunos trabajos [10, 11], donde se investiga su transformación a *cis*-anetol, así como a sus dímeros. Se han reportado trabajos sobre la formación del *cis*-anetol como resultado de la irradiación de aceites esenciales que contienen *trans*-anetol, *e.g.*, los aceites de *Croton sp.* [48] y el de anís [15].

Lewis y Kojima [11] estudiaron la fotoisomerización y la fotodimerización de los *trans-/cis-* anetoles en acetonitrilo y encontraron que bajo todas las condiciones estudiadas, el *trans-*anetol en su estado  $S_1$  se dimeriza exclusivamente a su dímero <u>15</u>, *vía* "cabeza-cabeza" y que la dimerización no compite con la

isomerización en soluciones de acetonitrilo de 10<sup>-3</sup> M. La ruta que siguió el *trans*anetol se caracterizó por la retención de su configuración y, en todos los casos, su conversión fue menor del 6 % [11].

A la transformación del *trans*-anetol a su dímero *cis*-, bajo radiación, se le atribuyó la formación de un intermediario excímero singulete con un solapamiento máximo del orbital  $\pi$  [11]. Los anisilalquenos, tal como el *trans*-anetol, forman tripletes con tiempo de *vida media* alta con estructuras 1,2-birradicales de mayor torsión. El *trans*-anetol S<sub>1</sub> reacciona con el *trans*-anetol en su estado fundamental aproximadamente dos veces más rápido que cuando reacciona con el *cis*-anetol en este mismo estado [11]. Un mecanismo simplificado para la fotoisomerización y fotodimerización del *trans*-anetol *vía* el estado singulete más bajo, propuesto por Lewis y Kojima, se presenta en el **Esquema 9** [11].

**Esquema 9.** Esquema general propuesto para la fotoisomerización y dimerización del *trans*-anetol *vía* el estado singulete más bajo energéticamente [11].  $k_{nT}$ ,  $k_{T}$ ,  $k_{e}$ ,  $k_{D}$  y  $k_{d}$  representan las constantes cinéticas de cada etapa de la reacción.



Los autores [11] enfocaron su estudio sobre las reacciones fotoquímicas de los isómeros del anetol en sus estados singulete excitados sin considerar las transformaciones *vía* su estado triplete. Esto se debió principalmente a las dificultades que implicaba trabajar con las moléculas en estados triplete y aún sin considerar los posibles mecanismos *vía* intercruzamiento de sistemas, los cuales no se estudiaron, y que para los fenilalquenos sigue siendo en la literatura científica un punto de controversia sobre procesos fotoquímicos [49, 50].

En el estudio sobre las transformaciones fotoquímicas del *trans*-anetol [10], en presencia de varios aceptores de electrones tales como 1,4-dicianobenceno, (DCB), cianoantraceno (CA) y 9,10-dicianoantraceno (DCA) se observó la formación del isómero *cis*- de los dímeros del anetol [10]. La etapa inicial en cada una de estas reacciones fue la transferencia de electrones desde una molécula de *trans*-anetol hacia la otra, para producir un par de ion-radicales en estado singulete excitado. La isomerización avanzó en una *vía* contraria a la de la transferencia de electrones, con la formación de un anetol en un estado triplete, que luego decayó a una mezcla de los dos isómeros [10]. Lo anterior se ilustra en el siguiente esquema:

#### Esquema 10. Transferencia fotoinducida de un aceptor de electrones a una olefina [10].



A = Anetol S = Aceptor de electrones

De esta forma, cuando se irradió una solución de *cis*-anetol (0,05 M) en acetronitrilo, en ausencia de aceptores electrónicos, se formaron el *cis*-anetol y los dímeros no simétricos <u>11</u> y <u>12</u> (**Esquema 11**); cuando el *cis*-anetol se irradió en presencia de aceptores electrónicos, tales como DCB, CA y DCA, se formaron tanto los dímeros anteriores, como los nuevos compuestos <u>13</u> y <u>14</u> (**Esquema 12**).

**Esquema 11.** Productos de la irradiación ( $\lambda$  =313 nm) del *cis*-anetol en presencia de acetonitrilo [10].



**Esquema 12.** Productos de la irradiación ( $\lambda$  =313 nm) del *cis*-anetol en presencia de varios aceptores electrónicos (DCB, CA y DCA) [10].



Cuando se irradió una solución del *trans*-anetol en acetonitrilo (0,05 M), en ausencia de aceptores electrónicos, se formaron el *cis*-anetol y su dímero *trans*-<u>**15**</u>, los cuales fueron los únicos productos obtenidos, con una conversión del *trans*-anetol del 28% (**Esquema 13**). Cuando el *trans*-anetol se irradió en presencia de diferentes aceptores de electrones (DCB, CA y DCA), se generaron el *cis*-anetol y una mezcla de los dímeros *cis*- y *trans*- (**Esquema 14**) [10].

**Esquema 13.** Productos de la irradiación ( $\lambda$  =313 nm) del *trans*-anetol en ausencia de aceptores electrónicos [10].



**Esquema 14.** Productos obtenidos durante la irradiación ( $\lambda$  = 313nm) del *trans*-anetol en presencia de diferentes aceptores electrónicos (DCB, DCN, CA y DCA) [10].



En los estudios [15, 51] realizados en el Laboratorio de Cromatografía (UIS) sobre el aceite de anís, se encontró que cuando la esencia se calentó a una temperatura de 120 °C y se sometió a la luz solar, se formaron diferentes compuestos, entre ellos, se encontraba el *cis*-anetol. Las cantidades relativas de los productos de la reacción se presentan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Cantidades relativas (%) de los principales componentes del aceite de anís transformado térmicamente (120 °C) y bajo la luz solar durante 5 meses [15,51].

		Cantidad relativ	a, %	
principales	Calentamie	nto (120 °C)	l uz solar (5 meses)	
principaloo	1h	2h		
Estragol	2,31	2,46	2,48	
<i>ci</i> s - Anetol	1,21	7,31	6,65	
Anisaldehído	0,21	0,33	5,20	
trans - Anetol	87,01	79,86	76,08	

En esta tabla, se observan una disminución relativa del *trans*-anetol y un leve incremento del estragol, *cis*-anetol y del anisadehído, tanto durante el calentamiento (120 °C), como bajo efecto de luz solar; se nota una disminución más pronunciada del *trans*-anetol durante el tratamiento fotoquímico en comparación con el térmico [15, 51], aunque los valores son cercanos.

En general, la isomerización *trans-/cis-* totalmente reversible de un cromóforo induce una alteración de fotoalineamiento, lo que ha sido aprovechado industrialmente para el desarrollo de soportes de grabación ópticas borrables, en los procesadores de imagen, dispositivos láser-direccionales, interruptores moleculares quirópticos, que aprovechan la isomerización *Z-/E-* de un enlace doble C=C y permitieron el desarrollo de memorias ópticas borrables y motores moleculares de "interrupción" [38, 52 - 54].

**1.2.2** Isomerización Z-/E- en presencia de catalizadores. Cuando las olefinas entran en contacto con catalizadores que poseen hidrógenos ácidos, pueden fácilmente isomerizarse e interconvertir los isómeros *cis*- y *trans*-. Estas transformaciones suceden por la ruptura y la formación de enlaces carbono-hidrógeno, en uno de los carbonos que hace parte del enlace doble, y son promovidas por los sitios ácidos del catalizador, tal como se observa en el Esquema 15 [16]:

**Esquema 15.** Isomerización de una olefina en presencia de un catalizador con hidrógenos ácidos.

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{+H^+} CH_3-CH^+-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3-CH=CH-CH_3$$

Un mecanismo similar (**Esquema 16**), posiblemente, se realiza en el caso de las zeolitas y otros catalizadores sólidos con hidrógenos ácidos, lo que se evidencia a través del uso de catalizadores deuterados: el deuterio del catalizador se incorpora tanto al reactante como a los alquenos isomerizados [55 - 58].





La energía de activación de la isomerización del enlace doble, *i.e.*, su transposición intramolecular en la olefina, podría ser igual a la requerida para la descomposición de un grupo alcóxido [16]. De hecho, los valores calculados para la descomposición del alcóxido y de la energía de activación de la isomerización

del enlace doble, sobre los catalizadores zeolíticos, son muy similares y se encuentran en el orden de 15-20 kcal mol<sup>-1</sup>. En el caso de la isomerización del enlace doble, se requiere una acidez débil; zeolitas NaHY con un valor de acidez de H<sub>o</sub>  $\leq$  1,5 pueden promover con alta actividad y selectividad la isomerización del enlace doble en olefinas [59]. Sin embargo, no se dispone de datos experimentales sobre la acidez de zeolitas con valores, que permiten la isomerización *trans-/cis-*.

Las zeolitas ácidas más fuertes son menos adecuadas, puesto que además de la isomerización del enlace doble y la isomerización *trans-/cis-*, pueden también promover las reacciones indeseables tales como oligomerización e inclusive el craqueo [60].

Hoy en día, la participación de carbocationes en reacciones con catalizadores ácidos se acepta ampliamente, aunque, debido a sus tiempos de vida cortos y concentraciones bajas, ha sido más fácil postularla que probarla por métodos espectroscópicos. La prueba espectral de carbocationes consiste en la existencia de las llamadas bandas "clave", por ejemplo, grupos de frecuencias características en IR y grupos cromóforos en el espectro UV-Vis [61 - 63]. La formación de carbocationes se lleva a cabo durante la protonación de los sitios ácidos de Brönsted, asistida por los oxígenos de base de Lewis, o con la abstracción del ion hidruro en los sitios ácidos de Lewis. Ambos procesos pueden ocurrir de forma paralela debido a la presencia simultánea de sitios ácidos y básicos en zeolitas [62 - 67].

En el estudio del mecanismo de la fotoisomerización de olefinas en presencia de zeolitas ácidas, F. L. Cozens *et. al* [68] estudiaron cuál era la ruta dominante de dos posibles *vías* de la fotoisomerización de olefinas en zeolitas, *i.e.*, la protonación del enlace doble o la abstracción de un electrón. Los autores discutieron también la naturaleza del intermediario (*e.g.*, un catión-radical o un

carbocatión) generado dentro de la zeolita durante la fotoisomerización de estirenos simples.

Las zeolitas Y tipo sodio (NaY) se deben transformar a las zeolitas Y tipo protón (HY), para utilizarlas en la isomerización de olefinas, debido a que los hidrógenos ácidos están involucrados en el proceso de isomerización *vía* un carbocatión. El método más común de transformación de las zeolitas NaY es un intercambio del ion Na<sup>+</sup> por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, en una solución de sal de amonio, seguida de su calcinación y posterior acidulación. Este tratamiento permite extraer el Al de los enrejados zeolíticos, lo que favorece la formación de zeolitas HY con características aprovechables, a saber, con la relación alta de Si/Al y con numerosos mesoporos mayores de 2 nm en diámetro [69, 70].

El uso de las zeolitas como catalizadores ha sido demostrado en las reacciones pericíclicas tales como cicloadición de olefinas y reacciones de Diels-Alder. Cuando el *trans*-anetol (50-60 mg) se agitó con la zeolita NaX (2-3 g) suspendida en diclorometano (5-7 mL) bajo reflujo durante 48 h, se formó aproxidamente 25% del producto de la cicloadicción [2 + 2], *trans-, anti-* y el *trans*-ciclobutano dímero (**13**) [12], este último aparece en el **Esquema 17**.

La ventaja que presentan los canales de las zeolitas, ha sido aprovechada en un estudio desarrollado en el Laboratorio de Cromatografía (UIS) [15, 51], cuando se utilizó la zeolita HY para la isomerización del *trans*-anetol en el aceite de anís. Dos muestras de aceite de anís, una sin catalizador, blanco, y otra con zeolita HY, se calentaron a diferentes tiempos (Véase la **Tabla 2**). Ambas muestras se analizaron y se encontró que, cuando la esencia se calentaba en presencia de la zeolita HY, se modificaba su composición; mientras que la muestra "blanco" no sufrió ninguna alteración. Los productos obtenidos por la modificación térmica del aceite de anís se analizaron utilizando GC/FID para determinar las cantidades relativas (%) de sus componentes principales. Los componentes en el aceite

esencial que aumentaron su cantidad durante el calentamiento en presencia de la zeolita, fueron el *cis*-anetol, el estragol y el anisaldehído [15, 51].

**Esquema 17.** Uno de los productos de la ciclodimerización del *trans*-anetol en presencia de la zeolita X [12].



En la **Tabla 2** se observa la disminución de las cantidades relativas del *trans*anetol y pequeños incrementos del *cis*-anetol, estragol y anisaldehído, en función del tiempo, a temperaturas de 30, 60 y 90°C. En esta tabla también aparecen otros compuestos que no fueron identificados, pero, debido a su peso molecular más alto, se consideraron como los posibles dímeros ( $M^+$ , *m/z* 296) del *trans*anetol.

**Tabla 2.** Cantidades relativas (%) de los principales componentes del aceite de anís modificado a 30, 60 y 90 °C sobre la zeolita H-Y, en ausencia de solvente y a diferentes tiempos de exposición [15, 51].

		30°C			60ºC			90°C	
Compuestos					Horas, I	n			
	8	16	24	8	16	24	8	16	24
Estragol	2,22	2,36	2,56	2,40	2,53	2,63	2,50	2,67	2,79
<i>cis</i> -Anetol	0,65	2,07	6,86	1,70	6,29	7,22	2,14	6,85	7,83
Anisaldehído	0,25	0,29	0,32	0,26	0,31	0,40	0,28	0,36	0,58
trans-Anetol	92,02	89,79	85,05	90,05	82,60	80,05	89,02	82,31	79,55
Compuestos	0,00	1,07	2,26	0,27	2,07	2,86	0,38	2,68	3,70
diméricos									
(M <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 296)									

**1.2.3 Química computacional en el estudio de la isomerización trans-/cis-.** *La* química computacional se ha utilizado ampliamente para buscar valores de mínimos de energía y parámetros conformacionales (longitudes de enlace, ángulos y ángulos diedros) de especies moleculares que intervienen en una reacción química[71 - 75]. En un estudio comparativo [76] se utilizaron los métodos de cálculo AM1, PM3 y PM5 para encontrar los valores de energía y las posibles conformaciones del *trans*-estilbeno en sus estados fundamental, excitado (singulete y triplete) y cargado. Los autores encontraron que los métodos AM1 y PM5 predijeron incorrectamente una estructura no planar para el *trans*-estilbeno en sus estados basal S<sub>o</sub> y excitado S<sub>1</sub>; en cambio, con el método PM3 se predijo una estructura planar para los estados basal y excitado, muy de acuerdo con la evidencia experimental [77].

En un trabajo [78] sobre la fotoisomerización del estilbeno, se caracterizaron las rutas de fotoisomerización de los isómeros *cis*- y *trans*-, incluyendo la determinación de una intersección cónica de energía mínima, con base en métodos de cálculo *ab-lnitio*. Los autores concluyeron que, en contraste con los modelos unidimensionales tradicionales, que describen la fotoisomerización del estilbeno, era necesario vislumbrar una torsión y piramidalización del estilbeno (en una nueva coordenada) para alcanzar la intersección cónica de energía mínima. Además, se anotó, que el *trans*-estilbeno fue más estable que el *cis*-estilbeno ( $E_{cis_{\rightarrow}trans}$ = 4,83 kcal/mol), con  $\Delta H_{cis\rightarrow trans}^{0K}$  = 4,78 kcal/mol, lo cual estuvo de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos para su solución en benceno,  $\Delta H_{cis\rightarrow trans}^{298K}$  = 4,59 kcal/mol [79].

Los mecanismos de isomerización del enlace doble y la isomerización estructural de alquenos lineales se han estudiado por medio de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Los valores de energía de activación encontrados por estos métodos han coincidido con los determinados experimentalmente [80, 81]. En otro estudio [47], la DFT se utilizó también para calcular la superficie de energía de

reacción de la fotoisomerización, propuesta para la 2'-hidroxichalcona, en la cual la isomerización *cis*- a *trans*- ocurrió *vía* transferencia del átomo de hidrógeno intramolecular en el estado excitado.

Diferentes métodos DFT, tales como el B3LYP, BLYP y el B3PW91, han sido utilizados para estudiar las curvas de energía de un gran número de sistemas moleculares, principalmente, olefinas pequeñas, tal como el etileno, el estireno y el estilbeno [43, 82, 83]. Para moléculas más grandes es difícil construir estos perfiles de energía, debido al tiempo muy largo requerido para el cálculo, necesario para buscar los valores de energía mínimos. La superficie de energía potencial obtenida para la isomerización *trans-/cis-* del etileno en el estado T<sub>1</sub>, utilizando dos métodos de cálculo DFT, se presenta en la **Figura 6** [43]. En ella, se observa que para los métodos empleados se obtuvo un estado  $p_{-1}$ , común para la superficie de energía potencial del etileno en el estado singulete basal, S<sub>o</sub>, y el triplete excitado T<sub>1</sub>. El valor de energía del estado  $p_{-1}$  (65,6 kcal/mol) estuvo ligeramente por encima del reportado experimentalmente en la literatura (62,6 kcal/mol) [84].

**Figura 6.** Superficies de energía potencial  $S_o$  y  $T_1$  para la rotación del enlace C=C en el etileno, calculadas por métodos DFT [43].



A pesar de que existen varios trabajos sobre los posibles mecanismos de la isomerización *trans-* a *cis-* de diferentes moléculas, éste sigue siendo un tema de gran interés científico y práctico. Por esta razón, se llevó a cabo la presente investigación, considerando la gran importancia que tiene la transformación química del *trans-*anetol a su isómero *cis-*, que puede ocurrir bajo efectos del calentamiento y de la luz solar en alimentos y en bebidas.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

En esta investigación se estudiaron las dos posibles rutas de isomerización *trans-*/*cis-* del *trans-*anetol, *i.e., vía* rupturas homolítica y heterolítica. El estudio se desarrolló en tres etapas, que se describen a continuación.

## 2.1 REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIALES

**Disolventes:** Agua destilada, benceno (99%, GR), *n*-hexano (96%, GR) y tolueno (99%, GR) (*Merck* KgaA, Darmstadt, Alemania); metanol (99,8 %, GC, *Fluka,* Seelze, Alemania).

**Reactivos:** *trans*-Anetol (99%, *Aldrich Chemical Co. Inc.*); estragol (96%, *Aldrich Chemical Co. Inc.*). El *cis*-anetol *se* obtuvo a partir del aceite esencial de anís, por hidrodestilación de sus frutos. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (*Aldrich*, 98%); HCI (grado ACS, 37%, *J. T. Baker,* Phillipsburg, New Jersey, EE.UU.); DCI (Merck, 20% en D<sub>2</sub>O, grado de deuteración mínimo 99,5%); D<sub>2</sub>O (*Aldrich*, 99,96 % átomos de deuterio).

**Indicadores**: Rojo de metilo (pKa = 6,8), rojo neutro (pKa = 4,8), antraquinona (pKa = -8,2), *m*-nitrotolueno (pKa = -11,35) y *p*-nitrotolueno (pka = -11,99) obtenidos de *Aldrich Chemical Inc.* (Milwaukee Wisconsin, EE.UU.).

**Catalizadores**: Faujasita NaY, obtenida de *Aldrich Chemical Co. Inc* (Milwaukee Wisconsin, EE.UU.) (Si/Al= 2,0, %Na = 6,41).

## 2.2 EQUIPOS

2.2.1 Cromatografía de gases con detector de ionización en llama. Todos los productos de las reacciones estudiadas se analizaron en un cromatógrafo de gases modelo HP 5890 A Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, EE.UU.) (Figura 7), equipado con un sistema de invección split/splitless (split 6:1), un detector de ionización en llama, FID, y una columna capilar DB-5MS (J&W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.) de 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm, recubierta con 5 % de fenil-poli(metilsiloxano) como fase estacionaria. Los gases de combustión del detector fueron H<sub>2</sub> (99,995%, Aga-Fano S.A., Bucaramanga, Colombia) y aire sintético (Grado Cero, 20±0,5% O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, Aga-Fano S.A., Bucaramanga, Colombia), el gas auxiliar fue  $N_2$  (99,995%, Aga-Fano S.A., Bucaramanga, Colombia) y el gas de arrastre He (99,995%, Aga-Fano S.A., Bucaramanga, Colombia), a 1 mL/min. La temperatura del horno se programó desde 80 °C (1 min) @10 °C/min hasta 230 °C (5 min). Las temperaturas del puerto de invección y del FID fueron 250 y 280 °C, respectivamente. Los datos cromatográficos se procession con el software HP ChemStation A.06.03 (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, EE.UU.).

**Figura 7.** Cromatógrafo de gases de alta resolución con detector de ionización en llama, HP 5890 Series II, empleado en la presente investigación.



2.2.2 Cromatografía de gases con detector selectivo de masas. La identificación de los productos de las reacciones estudiadas se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de masas modelo GC HP 5890 A Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, EE.UU.) (Figura 8), equipado con un inyector split/splitless (relación split 30:1) y un detector selectivo de masas, MSD, HP 5972 A con analizador cuadrupolar. Se utilizó la columna capilar DB-5MS de 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, con 5%- fenil-poli(metilsiloxano) como fase estacionaria. El gas de arrastre fue He (99,995%, Aga-Fano S.A, Bucaramanga, Colombia), a 1 mL/min. La temperatura del horno se programó desde 100 °C (3 min), luego a 10 °C/min hasta 200 °C (5 min) y a 15 °C/min hasta 280 °C (40 min). Las temperaturas de la cámara de ionización y de la línea de transferencia fueron 180 y 285 °C, respectivamente. Los espectros de masas se obtuvieron por impacto de electrones (EI, 70 eV), las corrientes iónicas reconstruidas se construyeron por barrido automático de radiofrecuencia en el intervalo de masas m/z 45-350, a 3,16 scan s<sup>-1</sup>. También se hizo monitoreo de los iones seleccionados (SIM), para tres grupos de iones en m/z (117 y 118), (134 y 135) y (148 y 149).

Figura 8. Cromatógrafo de gases acoplado al detector selectivo de masas (GC HP 5890 A – MSD HP 5972), empleado en el presente trabajo.



## 2.3 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA DEL trans-ANETOL

2.3.1 Estudio cinético de la reacción de isomerización trans-anetol→ cisanetol, en atmósfera inerte. Para llevar a cabo la reacción se utilizaron varios reactores de vidrio cerrados (5 unidades, 10 mL de capacidad) con una salida lateral que permitía mantener una atmósfera de nitrógeno (Aga-Fano, 99% pureza). Una solución de trans-anetol en tolueno (0,11 M; 1,5 mL) se adicionó en cada reactor. Los reactores se introdujeron en un baño de aceite y la temperatura se controló por medio de un termostato. El valor máximo de temperatura se tomó considerando el punto de ebullición del solvente (110 °C) y se realizaron los experimentos a 90, 100 y 110 °C. Cada dos horas de reacción el reactor se retiraba del baño y una aliquota se analizaba en un cromatógrafo de gases de alta resolución con detectores de ionización en llama y selectivo de masas. Para retirar oxígeno, cada reactor fue previamente evacuado a 30 mTorr durante 15 min, mientras se encontraba sumergido al nitrógeno líquido.

El orden de reacción se encontró a partir de la relación de las velocidades iniciales obtenidas con [*trans*-anetol] Vs tiempo. La velocidad inicial, r<sub>oi</sub>, se calculó a partir de la gráfica de [*trans*-anetol]<sub>o</sub> Vs tiempo, donde r<sub>oi</sub> fue la pendiente inicial. El análisis de los productos de la reacción se realizó en el equipo GC-FID HP 5890 A *Series* II (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, EE.UU.). La cuantificación de los productos de la reacción se hizo por el método de estandarización externa, usando patrón del *trans*-anetol. Las constantes cinéticas globales se calcularon a partir de la gráfica del [*trans*-anetol] Vs tiempo, a 90, 100 y 110 °C, para un orden de reacción uno. La constante de velocidad, k<sub>iso</sub>, y la ley de velocidad de la isomerización del *trans*-anetol al *cis*-anetol se calcularon considerando el tratamiento teórico de Lindemann [86] para reacciones unimoleculares, por medio de la variación d[*c*-A]/dt Vs [*t*-A] a tres temperaturas. La energía de activación, Ea, de esta reacción se calculó con la ecuación de Arrhenius; se graficó Ln k<sub>iso</sub> Vs 1/T.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los parámetros de activación Ea,  $\Delta H^{\ddagger}$  y  $\Delta S^{\ddagger}$ , según la teoría del estado de transición [87, 88], fueron:

$$A = \frac{ek_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\dagger}}{R}}$$
(I)

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$
(II)

$$Ea = \Delta H^{\ddagger} + nRT \tag{(III)}$$

Donde k es la constante cinética, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n es la molecularidad de la reacción, e es el valor de Euler (2,71828),  $k_B$  es la constante de Boltzmann y h la constante de Planck.

## 2.4 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL *trans*-ANETOL SOBRE LA ZEOLITA HY CON DIFERENTES GRADOS DE ACIDEZ

**2.4.1 Preparación de la zeolita HY con diferentes grados de desaluminación.** El siguiente procedimiento fue escogido de acuerdo con lo descrito en [93], para la preparación de la zeolita HY con diferentes grados de acidez:

a). Intercambio catiónico de Na<sup>+</sup> por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La zeolita NaY (10 g, *Sigma-Aldrich*) se mezcló con una solución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1 M, 150 mL) y se calentó bajo reflujo con agitación constante (1000 rpm) a 60 °C durante 2 h. La zeolita NH<sub>4</sub>NaY obtenida se secó en una estufa *HACEB* (100 °C) durante 12 h.

b). **Desaluminación por tratamiento hidrotérmico de la zeolita NH<sub>4</sub>NaY.** En esta parte, para la calcinación de la zeolita NH<sub>4</sub>NaY, obtenida según describe el numeral anterior, se utilizó un horno cilíndrico, suministrado por el Laboratorio de Investigación en Materia Condensada de la UIS, un tubo de cuarzo y una autoclave. En el tubo de cuarzo se colocó la zeolita NH<sub>4</sub>NaY (*ca.* 5 g), el tubo se

introdujo al horno y la temperatura se elevó hasta 550 °C. La autoclave se utilizó para suministrar vapor de agua a la muestra por medio de una manguera, conectada al tubo de cuarzo (Figura 9). La presión en la autoclave se ajustó entre 1,37-1,38 bar. Finalmente, las condiciones del montaje se mantuvieron constantes durante varias horas, según el grado de desaluminación requerido (Véase Tabla 3).

c). Tratamiento térmico con HCI. Cada zeolita NaHY desaluminada se mantuvo bajo reflujo con agitación con HCI (0,5 M; 40 mL) durante 6 h. Un resumen de las condiciones utilizadas en las etapas de preparación de las zeolitas F1, F2 y F3 se presenta en la Tabla 3.

Figura 9. Montaje para la calcinación de las zeolitas NH<sub>4</sub>NaY por tratamiento hidrotérmico.





	Etapa I		Etapa II			Etapa III	
Zeolita HY	NH4 <sup>+</sup> > Na		Tratamien	Tratamiento hidrotérmico			
	T (°C)	t (h)	P (bar)	T(°C)	t (h)	t (h)	
F1	60	2	1,37	550	2	6	
F2	60	2	1,38	550	4	6	
F3	60	2	1,38	550	6	6	

Tabla 3. Condiciones generales usadas para la preparación de las zeolitas HY.

2.4.2 Distribución de sitios ácidos de las zeolitas HY desaluminadas por medio de la titulación con indicadores de Hammett. Las zeolitas F1, F2 Y F3 se calcinaron en un horno a 450 - 500 °C bajo una corriente de nitrógeno. Cada zeolita (100 mg) se suspendió en tolueno seco (10 mL) por medio de agitación durante *ca*. 10 min. Cada suspensión resultante se mezcló con una solución del indicador, *i.e.*, rojo de metilo (pKa = 6,8), rojo neutro (pKa = 4,8), antraquinona (pKa = -8,2), *m*-nitrotolueno (pKa = -11,35) y *p*-nitrotolueno (pKa = -11,99) en tolueno (1 mL, 0,01M) en presencia de nitrógeno y se agitó durante 12 h. De esta forma, se prepararon en total 15 suspensiones, cinco por cada zeolita ácida. Cada solución se tituló con N-butilamina (100  $\mu$ L, 0,1 M) hasta su viraje. El procedimiento realizado en esta parte fue similar al reportado por Benesi [94, 95].

2.4.3 Caracterización de cada una de las zeolitas HY desaluminadas preparadas. Las zeolitas desaluminadas HY se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, difracción de Rayos X y por análisis elemental. El análisis elemental se hizo con un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de energía dispersa *Shimadzu*, EDX 800 HS, con un detector de estado sólido Si (Li), un tubo de rodio como fuente de Rayos X, un colimador de 10 mm de diámetro a una presión reducida menor de 30 Pa. La cuantificación de los elementos se realizó empleando el método de los Parámetros Fundamentales (FP) mediante el *software* DXP-700E *Versión* 1.00 Rel. 014. Los análisis de fluorescencia se llevaron a cabo en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X de la Corporación

Centro de Desarrollo Productivo de Joyería, a cargo del químico, M.Sc., Olger Mendoza Villabona (Bucaramanga).

Los espectros de infrarrojo de cada una de las zeolitas se obtuvieron en un equipo Bruker modelo Tensor 27 de espectroscopía de infrarrojo (Bruker, *Massachusetts*, EE.UU). Las zeolitas se secaron durante 12 h a 100 °C antes de la toma de espectros. Pastillas diluidas de las zeolitas con KBr fueron preparadas para la toma de espectros. Los difractogramas se obtuvieron en un equipo Rigaku modelo D-MAX-III/B (Rigaku, Tokio, Japón) de difracción de Rayos X, del Laboratorio de Difracción de Rayos X, dirigido por el Dr. José Antonio Henao. Para el análisis de los resultados se usaron los programas Dicvol 04 (Dr. Louer, *Rennes Cedex*, Francia) y POWDERX [*Cheng Dong* (Instituto de Física P.O.Box 603), Beijing, China]. Los parámetros de celda no se determinaron por difracción de Rayos X debido a las impurezas de fábrica en la zeolita NaY.

**2.4.4 Isomerización del trans-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas.** Soluciones de trans-anetol (99 % pureza, Aldrich) en tolueno (0,1 M; 2 mL) se adicionaron a tres tubos de ensayo (10 mL). A cada tubo se le adicionó la zeolita F1, F2 y F3 (ca. 25 mg), respectivamente. Las zeolitas se activaron durante la noche (mínimo 12 h) en una estufa a 100 °C. Los tubos se calentaron a 30 °C durante 5 h con agitación constante. Las reacciones se repitieron para 60 y 90 °C. Los valores de temperaturas se escogieron según los ensayos preliminares. Los productos de las reacciones se analizaron por GC-FID y GC-MS cada hora, por medio de la toma de una alícuota de la mezcla de la reacción. La cuantificación se hizo por estandarización externa usando patrón del trans-anetol (99% pureza, Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, EE.UU.). El porcentaje de conversión del transanetol y el porcentaje de selectividad del cis-anetol se determinaron para cada una de las zeolitas de acuerdo con las siguientes relaciones:

% Conversión del *trans*-anetol = ([*trans*-anetol]inicial - [*trans*-anetol]final)\*100/[*trans*-anetol] inicial (IV) % Selectividad = [*cis*-anetol] formado\*100/[*trans*-anetol] consumido (V)

2.4.5 Estudio de la adición y la eliminación del protón en la olefina proveniente de la zeolita HY. El procedimiento de preparación de la zeolita HDY se hizo según lo reportado en [96, 97]. La zeolita F1 (10 mg) con una solución DCI/D<sub>2</sub>O (1:9, 1 mL) se calentó a 60 °C durante 6 h. Luego, la zeolita HDY se filtró al vacío, se secó y se activó a 100 °C durante 12 h. La zeolita HDY fue analizada por espectroscopía de infrarrojo. Una solución de *trans*-anetol (99% pureza) en tolueno (0,1 M, 2 mL) se adicionó a un tubo de ensayo (10 mL de capacidad) que contenía la zeolita HDY (10 mg). El tubo se calentó a 60 °C durante 5 h con agitación constante. El extracto orgánico se separó de la zeolita por decantación y se analizó por GC – MS; se empleó la técnica de monitoreo de iones seleccionados (SIM) para iones en *m*/z 148 (M<sup>+</sup>·) y en *m*/z 149 ( $M_{d_1}^+$ ) e iones-fragmento en *m*/z 117 y 118; 133 y 134, típicos en los espectros de masas de anetoles isoméricos. La deuteración de la zeolita HY y la reacción con *trans*-anetol transcurrieron bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.5 REACCIÓN FOTOQUÍMICA DEL *trans*-anetol EN FASE CONDENSADA: ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA FOTOISOMERIZACIÓN DEL *trans*-ANETOL AL *cis*-ANETOL.

**2.5.1** Determinación de la constante cinética de la fotoisomerización del trans-anetol. Una solución de *trans*-anetol en tolueno (0,35 M, 15 mL) se adicionó a un fotorreactor de la marca *Aceglass* (*New Jersey*, EE.UU.) (**Figura 10**), en donde se irradió usando una lámpara UV-Vis, durante 120 min, mientras que la temperatura del fotoreactor se mantuvo a 5 °C, con agitación constante (100 rpm). Alícuotas (10  $\mu$ L) de la solución se tomaron cada 20 min y se inyectaron manualmente al cromatógrafo de gases. El *cis*-anetol y los dímeros formados se cuantificaron por estandarización externa, usando patrón de *trans*-anetol.



Figura 10. Fotoreactor de la marca Aceglass, empleado en el presente estudio.

2.5.2 Determinación del rendimiento cuántico, para la fotoisomerización  $\Phi_{t \to c}$ y dimerización ( $\Phi_{t \to 13}$  y  $\Phi_{t \to 15}$ ) del trans-anetol. Los rendimientos cuánticos del *cis*-anetol,  $\Phi_{t \to c}$ , del dímero <u>13</u>,  $\Phi_{t \to 13}$ , y del dímero <u>15</u>,  $\Phi_{t \to 15}$ , se calcularon de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$\Phi_{t \to c} \equiv \frac{d[c - A]/dt}{Ia} \tag{VI}$$

$$\Phi_{t \to 13} \equiv \frac{d[dimero13]/dt}{Ia} \tag{VII}$$

$$\Phi_{t \to 15} \equiv \frac{d[dimero15]/dt}{Ia} \tag{VIII}$$

donde  $I_a$  es el número de cuantos absorbidos por *trans*-anetol/unidad de concentración/unidad de tiempo. El valor de  $I_a$  se calculó por actinometría química usando ferrioxalato (III) de potasio como marcador, tal como se describe en [98].

**2.5.3** Determinación del rendimiento cuántico,  $\Phi_f$ , de fluorescencia del trans-anetol. Se prepararon cinco soluciones de *trans*-anetol y de antraceno en tolueno con diferentes concentraciones: (0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 M) y (20, 24, 28, 32 y 36  $\mu$ M), respectivamente. Las medidas de fluorescencia para cada solución de *trans*-anetol y de antraceno se determinaron con un detector de fluorescencia 1100 marca *Agilent Technologies* (Palo Alto, CA, EE.UU.) y el valor de  $\Phi_f$  se calculó usando la expresión (IX) [98]. La longitud de onda de excitación fue 253 nm. El registro de la señal se hizo para un barrido entre 400-600 nm y las intensidades de fluorescencia se tomaron como el área bajo la curva.

$$\left(\Phi_{f}\right)_{2} = \frac{\left(I_{f}\right)_{2}\varepsilon_{1}c_{1}}{\left(I_{f}\right)_{1}\varepsilon_{2}c_{2}}\left(\Phi_{f}\right)_{1}$$
(IX)

donde:

 $(I_f)_2$  = Intensidad de fluorescencia total del *trans*-anetol;

c<sub>2</sub> = Concentración del *trans*-anetol;

 $\varepsilon_2$  = Coeficiente de extinción molar del *trans*-anetol;

(I<sub>f</sub>)<sub>1</sub> = Intensidad de fluorescencia de una sustancia estándar (antraceno);

c<sub>1</sub> = Concentración de la sustancia estándar (antraceno);

 $\varepsilon_1$  = Coeficiente de extinción molar de la sustancia estándar (antraceno).

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo principal de esta investigación consistió en aportar la información experimental y teórica que contribuyera al entendimiento del mecanismo de la isomerización y dimerización del *trans*-anetol por las rutas homolítica y heterolítica. Para ello, se determinaron las constantes cinéticas para la transformación térmica a 90, 100 y 110 °C y los valores de  $\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta S^{\ddagger}$  y Ea a 25 °C; se estudió la participación de los hidrógenos de la zeolita ácida HY en la transformación del *trans*-anetol *vía* una ruta heterolítica, se estudió la competencia entre la isomerización y la dimerización en ambas rutas, se analizó la preferencia de un mecanismo singulete o triplete en la fotoisomerización del *trans*-anetol y se hallaron los valores de energía e información estructural y electrónica sobre las especies moleculares y el estado de transición involucrado en la transformación térmica del *trans*-anetol en ausencia de un solvente.

# 3.1 ESTUDIO DE LA ISOMERIZACIÓN TÉRMICA DEL *trans*-ANETOL EN TOLUENO

**3.1.1** Productos de la isomerización térmica del trans-anetol en tolueno, a diferentes temperaturas. En los perfiles cromatográficos característicos de los productos de la isomerización térmica del *trans*-anetol durante 10 h a 90, 100 y 110 °C (Véase, **Figura 11**) se observaron los picos correspondientes al *trans*-anetol (97,0 – 97,5 %), benzaldehído (0,7-0,8%), metoxibenceno (0,5-0,6%) y el *cis*-anetol (1,5-1,6%). Los espectros de masas y las respectivas rutas de fragmentación que corroboran la identificación de cada uno de estos productos se encuentran en el **Anexo A**.

**Figura 11.** Perfiles cromatográficos típicos (GC-FID) de los productos de la isomerización térmica del trans-anetol a tres temperaturas. 1. Benzaldehído; 2. Metoxibenceno; 3. cis-Anetol; 4. trans-Anetol.



La gráfica, que ilustra la variación de la concentración del *trans*-anetol en función del tiempo y de la temperatura (90, 100 y 110 °C) se presenta en la **Figura 12.** En cada una de estas curvas se observa la disminución relativa de la concentración del *trans*-anetol [*t*-A], con el tiempo y la temperatura.

Figura 12. Variación de la concentración del *trans*-anetol en función del tiempo y temperatura.



3.1.2 Constantes cinéticas y energía de activación de la isomerización térmica del *trans*-anetol. El orden de reacción se determinó a partir de la variación de [*t*-A] con respecto al tiempo para dos concentraciones iniciales del *trans*-anetol (0,11 y 0,22 M), [*t*-A]<sub>0</sub> (**Figura 13**). Los valores de las velocidades iniciales,  $[d[t-A]/dt]_{t=0,i}$ , para cada concentración, se obtuvieron a partir de la evaluación a t=0 de la derivada del polinomio ajustado a cada curva, de tal manera, que el polinomio encontrado para la curva correspondiente a [*t*-A]<sub>0</sub> = 0,22 M fue [*t*-A] = -0,0002t<sup>2</sup> +0,00134 t + 0,2174 con R<sup>2</sup> = 0,9963 y para [*t*-A]<sub>0</sub> = 0,11 M fue [*t*-A] = -0,0001t<sup>2</sup> + 0,0078t + 0,1105 con R<sup>2</sup> = 0,9488. Luego, los valores de las velocidades iniciales para 0,22 M y 0,11 M fueron (d[*t*-A]/dt)<sub>t=0,1</sub> = 0,00134 [M]/s y (d[*t*-A]/dt)<sub>t=0,2</sub> = 0,00078 [M]/s, respectivamente. En consecuencia, con la relación (d[*t*-A]/dt)<sub>t=0,2</sub> /(d[*t*-A]/dt)<sub>t=0,1</sub> se obtuvo el valor de 0,78 para  $\alpha$ , lo que indica un orden de uno para la reacción unimolecular del *trans*-anetol.

**Figura 13.** Orden de reacción: Variación de la concentración del *trans*-anetol a 100 °C y para dos concentraciones de [t-A]<sub>o</sub>.



Las constantes cinéticas globales, k, para la reacción térmica del *trans*-anetol, para cada una de las temperaturas examinadas (**Tabla 4**), se dedujeron a partir de la variación de [*t*-A] con el tiempo, usando la relación de cinética de primer orden (X) (Ver **Anexo B**).

$$Ln\frac{[t-A]}{[t-A]_{a}} = -kt \tag{X}$$

**Tabla 4.** Constantes cinéticas globales para tres temperaturas de trabajo (90, 100 y 110 °C) en la reacción térmica del *trans*-anetol.

T (°C)	$^{a}k(s^{-1})*10^{-6}$
90	5,7
100	9,1
110	28,4

<sup>a</sup>Coeficiente de variación, CV = 15% (n = 3)

Estos valores representan la suma de las constantes cinéticas  $(k_{iso}+k_m+k_b)$  que definen la velocidad de reacción de cada uno de los productos formados. Los productos formados en la reacción térmica del *trans*-anetol con sus respectivas constantes se ilustran a continuación en la **Figura 14**.

**Figura 14.** Productos obtenidos en la reacción térmica del *trans*-anetol a 90, 100 y 110 °C. Benzaldehído (*tr*). Metoxibenceno (*tr*).



Para evaluar la constante cinética de isomerización del *trans*-anetol en fase condensada, k<sub>iso</sub>, se construyó el esquema de su reacción (mostrado a continuación), según lo propuesto por Lindemann para reacciones unimoleculares [86]:

$$t - A + M \underset{k_{-1}}{\Leftrightarrow} t - A^* + M \tag{XI}$$

$$t - A^* \xrightarrow{k_2} c - A \tag{XII}$$

donde *t*-A<sup>\*</sup> es la molécula del *trans-*anetol *excitada* vibracionalmente y M es el solvente. Usando la aproximación del estado estacionario d[A<sup>\*</sup>]/dt=0, [M] como la concentración del solvente y considerando que  $k_{-1}$ [M]>>> $k_{2}$ , se tiene:

$$d[c-A]/dt = k_{iso}[t-A],$$
(XIII)

donde  $k_{iso} = k_2 k_1/k_{-1}$  se obtiene de la pendiente de la gráfica de d[*c*-A]/dt] con la [*t*-A], según (XIII).

La segunda etapa con  $k_2$ , determinante de la velocidad, corresponde a una reacción de primer orden, mientras que la primera etapa con  $k_1$  y  $k_{.1}$ , pertenece a una reacción de segundo orden. Aunque este esquema se elaboró, principalmente, para reacciones en fase gaseosa, se puede proponerlo también para la reacción de isomerización en fase condensada, teniendo en cuenta que las energías de activación reportadas para reacciones unimoleculares son menores de 20 kcal/mol [86]. En la **Figura 15** se presenta la variación de d[*c*-A]/dt con [*t*-A] para las tres temperaturas trabajadas. Las ecuaciones y los valores de  $k_{iso}$  encontradas, a partir de los valores de las pendiente de cada curva, se presentan en la **Tabla 5**.



Figura 15. Variación de d[c-A]/dt con respecto a [t-A] para cada temperatura.

	T (°C)	k <sub>iso</sub> a	Ecuación	R <sup>2</sup>	_
		(s <sup>-1</sup> )			
	90	0,00074	d[c-A]/dt= -0,00074*[t-A] +	0,81	
			0,00169		
	100	0,00214	d[c-A]/dt= -0,003257*[t-A]	0,95	
			+0,001591		
	110	0,00325	d[c-A]/dt= -0,00214*[t-A]	0,89	- 5 1
CV(70)			+0,001143		- 3,
para					

1

**Tabla 5.** Valores de  $k_{iso}$  encontrados para cada temperatura.

Estos valores son relativamente pequeños comparados con los reportados para varias reacciones de isomerización Z-E. Por ejemplo, las constantes cinéticas determinadas por resonancia magnética nuclear, RMN-<sup>1</sup>H, para la isomerización (25°C) de algunos enlaces peptídicos secundarios formados entre aminoácidos Alanina, Ala, Felanina, Phe y Tirosina, Tyr (Ala-Phe; Phe-Ala; Tyr-Ala; Ala-Tyr; Ala-Ala-Tyr; Ala-Ala-Tyr-Ala; y Ala-Ala-Tyr-Ala-Ala) estuvieron entre 0,8 - 3,3 s<sup>-1</sup> [100 - 104]. Por otro lado, las fotoisomerizaciones Z-E son generalmente más rápidas que las térmicas, i.e., la fotoisomerización del trans-estilbeno tarda sólo 60-400 fs [105]. A partir de los valores de k<sub>iso</sub> obtenidos se construyó la gráfica de Arrhenius (Ln k<sub>iso</sub> vs 1/T) mostrada en la Figura 16.

Figura 16. Gráfica de Arrhenius (Ln kiso Vs 1/T) para la isomerización térmica del transanetol al cis-anetol. n = 3.



A partir de las constantes cinéticas calculadas y considerando la teoría del estado de transición, se encontraron los valores de Ea de 20,5 (kcal/mol),  $\Delta H^{\ddagger} = 19.9$ (kcal/mol, LnA = 21.3 v  $\Delta S^{\ddagger}$  = -18 (cal/mol K) para la isomerización del *trans*anetol al cis-anetol, a 25 °C (Véase Tabla 6). El valor de LnA encontrado está cerca al reportado para diferentes olefinas que presentan isomerización cis→trans (10,9-13,6) [106 - 108], pero por debajo de lo reportado para reacciones unimoleculares en fase gaseosa (A  $\alpha$  10<sup>11</sup>-10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup>) [87, 109]. Además, los valores de Ea y  $\Delta H^{\ddagger}$  son relativamente bajos comparados con las energías de disociación de enlace, BDE, de C-C (ca. 88 kcal/mol [110]), lo que sugiere que no hay ruptura del enlace olefínico durante la reacción, aunque sí puede romperse el enlace  $\pi$ , favorecido por la conjugación del enlace doble. Esto sugiere la formación de un estado de transición con carácter birradicalario "estabilizado" por las moléculas no polares del solvente (tolueno). Adicionalmente, como se esperaba, la isomerización trans $\rightarrow$  cis conduce a una pérdida de entropía (- $\Delta S^{\ddagger}$ ), puesto que requiere un estado de transición con una estructura más ordenada, de una entropía más baja que la de los reactantes [87]. Sin embargo, el valor de  $-\Delta S^{\ddagger}$  no es tan alto como para reacciones que involucran estados de transición altamente ordenados, tal como se observa en las reacciones de sustitución nucleofílica, SN<sub>2</sub>. En la **Figura 17**, se presenta el perfil de energía encontrado para la isomerización del trans-anetol al cis-anetol.





Ea <sup>a</sup>	$\Delta H^{\ddagger  a}$	Ln A	$\Delta {f S}^{\ddagger  {\sf a}}$
(kcal/mol)	(kcal/mol)		(cal/mol K)
21±1,0 <sup>b</sup>	19,9	21,3	-18

**Tabla 6.** Parámetros de activación Ea,  $\Delta$ S‡ y  $\Delta$ H‡ obtenidos para la isomerización térmica del *trans*-anetol.

<sup>a</sup>Coeficiente de variación, CV=5,1% (n=3). <sup>b</sup>X±σ%. Parámetros obtenidos a 25 <sup>o</sup>C.

Los valores de Ea y  $\Delta H^{\ddagger}$  encontrados para la isomerización térmica del *trans*anetol están cerca de los valores reportados para la isomerización *Z*-*E* de algunas olefinas, *e.g.*, el *trans*-estilbeno [Ea (298 K) = 3,2 – 3,8 kcal/mol], *N*nitrosocompuestos (12-27 kcal mol<sup>-1</sup>) [111 - 113], *cis*-azobenceno ( $\Delta H = 4,7-11,7$ kcal/mol) [114- 116] y el *cis-p*-clorobencenodiazocianida ( $\Delta H$  kcal/mol =4,2) [116]. Para algunas moléculas biológicas el valor de Ea estimado por los métodos computacionales para la isomerización *trans*-*is* se encuentra en 5 kcal/mol [89, 117, 118] y para la isomerización del poliacetileno, Ea está alrededor de 23 kcal/mol [119]. Además, para la isomerización *trans*-*is* de dímeros del azobenceno se reportó un valor de  $\Delta H^{\ddagger}$  de 22,6 kcal/mol y para LnA de 24,78 [120], que son valores más altos que el encontrado aquí para la isomerización térmica del *trans*- anetol.

## 3.2 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL *trans*-ANETOL SOBRE LA ZEOLITA HY CON DIFERENTES GRADOS DE ACIDEZ.

**3.2.1 Caracterización de zeolitas HY desaluminadas.** Todas las muestras (NaY y F1-F3) exhibieron un patrón de difracción de Rayos X similar entre sí, indicando la integridad estructural de la faujasita, aun después de su desaluminación (ver **Anexo D**). Sin embargo, se observó un incremento gradual en las intensidades de los picos de ángulos bajos ( $2\theta = 0-25$ ) con el aumento del grado de la desaluminación (mayor tiempo de calcinación). Guisnet *et al.* [121] le atribuyeron el incremento de estas intensidades a un aumento de la hidrofobicidad de zeolita,
lo que sugiere el incremento de hidrofobicidad de las zeolitas HY desaluminadas con respecto a la zeolita NaY.

Los difractogramas de las zeolitas HY fueron muy similares a los reportados en la literatura para zeolitas HY [122], aunque presentaron un pequeño levantamiento de la señal de base, que indicó un carácter amorfo. La amorficidad aumentó en el siguiente orden: F1<F2<F3, a medida a que se incrementaba el tiempo del tratamiento térmico. Esto es uno de los inconvenientes reportados para la preparación de las zeolitas HY desaluminadas, cuando se utiliza tratamiento con vapor de agua [123]. Sin embargo, la amorficidad presentada no incide siempre de manera significativa sobre la actividad de las zeolitas preparadas de esta forma [124].

Los espectros de infrarrojo de la zeolita NaY (zeolita de partida) y de la zeolita intercambiada NH<sub>4</sub>NaY se presentan en la **Figura 18**. En el espectro de NH<sub>4</sub>NaY se observa la aparición de bandas nuevas en 3200 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la absorción por estiramiento del enlace N-H; las bandas en 1480 y 1495 cm<sup>-1</sup> pueden ser relacionados con la vibración antisimétrica del enlace H-N-H [125].



Figura 18. Espectros de infrarrojo típicos de las zeolitas NaY y NH<sub>4</sub>NaY.

En estos espectros se observan, además, las bandas características de la faujasita causadas por la vibración del cristal, que contiene átomos de Al, *i.e.*, un hombro en 456,84 cm<sup>-1</sup>, asociado con el modo de vibración fuera del plano del enlace Si-O-T (T= Si, Al) y una banda en 579 - 582 cm<sup>-1</sup>, característica de la estructura de la faujasita, asociado con los anillos de seis miembros [124].

Los espectros de infrarrojo de las zeolitas NaNH<sub>4</sub>Y y HY, desaluminada a través del tratamiento con vapor de agua, se comparan en la **Figura 19**. Las bandas características del NH<sub>4</sub>NaY (grupo amonio) desaparecen en el espectro del HY, mientras que se registra la banda en ~3400 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al grupo silanol. En este espectro, no se pudieron distinguir bandas entre 3730 – 3738 cm<sup>-1</sup> que indican silanoles estructurales o internos, debido a los defectos en la estructura [96, 122, 126]. La ausencia de la absorción  $\delta(SiO_4)$  en 470 cm<sup>-1</sup> en la región del enlace "tetraédrico", típica de modificaciones polimórficas de SiO<sub>2</sub>, indica que las capas de sílice no están presentes en las muestras desaluminadas [124].





No se pudo descartar la presencia de las bandas en 3660-3690 cm<sup>-1</sup>, asignadas por Datka *et al.*, [70] a la vibración AI-OH del aluminio extra-red, EFAL, aunque sí

se puede esperar que estos sitios hayan sido removidos lo suficiente con el tratamiento ácido de la zeolita desaluminada, ya que esta banda en el espectro infrarrojo está solapada por la banda en 3415 cm<sup>-1</sup>. La ausencia de EFAL incidiría sobre la disminución de sitios ácidos de Lewis formados durante la desaluminación [60]. Además, se ha reportado [16] que a condiciones suaves de temperatura (T<600°C) en la calcinación de faujasitas con vapor de agua, como en este estudio, se producen pocos EFAL.

Los resultados del análisis de la composición elemental de las zeolitas HY desaluminadas se reportan en la Tabla 7 (Véase también el Anexo E). En esta tabla se observa que el porcentaje de Na para las zeolitas preparadas fue menor del 4%, lo que indica un rendimiento de intercambio de Na<sup>+</sup> por H<sup>+</sup> ca. 76%. La relación de Si/Al aumentó a medida que se incrementó el tiempo de calcinación para las zeolitas HY, F1 (2,51) < F2 (2,91) < F3 (2,96), lo que indica un grado de desaluminación más alto. Esto significa, que el tiempo de calcinación contribuyó a la remoción del aluminio de la red y promovió la generación de sitios ácidos de Brönsted. Aunque, se observa que la diferencia del grado de desaluminación entre las zeolitas F2 y F3 no fue tan grande como entre las zeolitas F1 y F2 o F1 y F3. Teóricamente, un protón debe ser introducido por cada Al<sup>+3</sup> de la red, y de este modo, entre más grande es el número de átomos de aluminio en la red, mayor será el número de sitios ácidos de Brönsted que pueden estar en la zeolita. El número total de sitios ácidos de Brönsted en la zeolita dependerá de la relación Si/Al de la red. De esta manera, la acidez aumentará en las zeolitas de la siguiente forma: F1<F2<F3.

La acidez (la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted) se incrementa con el aumento de la relación Si/Al cuando las zeolitas son expuestas a tratamientos de desaluminación. La explicación consiste en que este método expulsa Al de la red y reduce la celda unidad de la zeolita, aumentando en consecuencia la relación Si/Al. La electronegatividad de la celda cambia haciendo que la frecuencia de

vibración de los "puentes" formados por los grupos hidroxilos decrezca, verificado por espectroscopía de infrarrojo [127].

Los valores de Si/Al encontrados en este estudio para las zeolitas HY estuvieron de acuerdo con los reportados para otras faujasitas [128]. Se observa, que el método implementado para la preparación de las zeolitas HY desaluminadas con potencial actividad catalítica fue adecuado para los objetivos de esta investigación.

SiO<sub>2</sub> (%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)  $Na_2O(\%)$ Si/Al F1 70,912 23,989 5.096 2,51 F2 76,535 22,325 1,140 2,91 F3 77,312 22,224 0,464 2,96

**Tabla 7.** Composición elemental de las zeolitas HY desaluminadas.

**3.2.2 Fuerza ácida obtenida por titulación con indicadores Hammett.** La gráfica, que ilustra el análisis de la distribución de sitios ácidos de Brönsted y Lewis en las zeolitas HY, se presenta en la **Figura 22**. Se observa, en concordancia con los valores de Si/Al encontrados para las tres zeolitas HY, que la acidez aumentó en el orden F1<F2<F3, según la cantidad de Al removido.

La desaluminación resultó en un incremento de la fuerza ácida de los grupos Si-OH-AI, a las presiones y los tiempos de desaluminación utilizados. Los valores de acidez presentados para cada una de las zeolitas están por encima de los reportados para el ácido sulfúrico [129], pero están de acuerdo con lo requerido para la isomerización y oligomerización de olefinas [16]. **Figura 20.** Titulación con *n*-butilamina de los sitios ácidos de Brönsted y de Lewis para las zeolitas F1, F2 y F3 dispersas en benceno seco, obtenidos con los indicadores de Hammett.



El incremento en la fuerza ácida, durante el tratamiento de desaluminación se ha explicado por la interacción del Si-OH-Al con un sitio Al aceptor de electrones creado por desaluminación [126, 130, 131]. La concentración de sitios de Lewis creados por la desaluminación (0,2 – 0,8 sitios/celda unidad reportados por Atkinson y Curthoys [132]), no determinados en este estudio, es muy baja en comparación con la cantidad de Al removido de sus posiciones tetraédricas (4,0 Al/celda unidad), según lo reportado para la mayoría de las zeolitas desaluminadas [132, 133]. Se puede afirmar, que la fuerza ácida encontrada para las tres zeolitas HY se debe principalmente a los sitios ácidos de Brönsted formados.

**3.2.3 Isomerización del trans-anetol usando las zeolitas HY desaluminadas.** El análisis de los productos de isomerización del *trans*-anetol, usando cada una de las zeolitas HY, a 30, 60 y 90 °C, se realizó por cromatografía de gases de alta

resolución con detector de ionización en llama. La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo con base en sus espectros de masas y patrones de En las Figuras 23-25 se comparan los perfiles fragmentación (Anexo A). cromatográficos de los productos obtenidos durante la isomerización del transanetol para cada una de las zeolitas HY a 30, 60 y 90 °C. En estos cromatogramas se observa la actividad catalítica de cada una de las zeolitas HY, inclusive a 30 °C. Se identificaron positivamente 8 compuestos (> 0,1 %) como productos de la isomerización del trans-anetol sobre las zeolitas HY. En la mayoría de los casos, el compuesto principal fue el dímero 23 (20 - 60 %). Otros compuestos fueron el *cis*-anetol (1 - 2%) y los dímeros <u>16</u> [M<sup>+</sup>, *m/z* 296] (0,6 - 2,4 %), <u>17</u> [M<sup>+</sup>, *m/z* 296] (0,7 - 8,6 %), mezcla de los dímeros <u>18</u> y <u>19</u> [M<sup>+</sup>, *m/z* 296] (1,3 - 21,8 %), y **20** [M<sup>+.</sup>, *m/z* 296] (0,4 - 3,3 %), **21** [M<sup>+.</sup>, *m/z* 296] (0,7 - 10,7 %) y **22** [M<sup>+.</sup>, *m/z* 296] (<1%)].

**Figura 21.** Perfiles cromatográficos (GC-FID) de los productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (F1-F3), a 30 °C durante 5 h: 1. *cis*-Anetol. 2. *trans*-Anetol.



**Figura 22.** Perfiles cromatográficos (GC-FID) de los productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (F1-F3), a 60 °C durante 5 h.1. *cis*-Anetol; 2. *trans*-Anetol; 3. Dímero <u>16</u>; 4. Dímero <u>17</u>; 5. Dímeros <u>18</u> y <u>19</u>; 6. Dímero <u>20</u>; 7. Dímero <u>21</u>; 8. Dímero <u>23</u>. Los espectros de masas de <u>16</u> - <u>23</u> se reportan en el **Anexo A.** 



Figura 23. Perfiles cromatográficos de los productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (F1-F3), a 90 °C durante 5 h. 1. *cis*-Anetol; 2. *trans*-Anetol; 3. Dímero <u>16</u>; 4. Dímero <u>17</u>; 5. Dímeros <u>18 y 19</u>; 6. Dímero <u>20</u>; 7. Dímero <u>21</u>; 8. Dímero <u>23</u>. Los espectros de masas de <u>16-23</u> se reportan en el **Anexo A**.



La asignación de cada pico cromatográfico a los respectivos dímeros <u>16-23</u> se llevó a cabo con base en el patrón característico de fragmentación (Véase Anexo A). Por ejemplo, los dímeros <u>16-19</u> no presentan pérdida de 29 unidades ( $C_2H_5$ ), mientras que los dímeros <u>20-23</u> sí. Por otro lado, en los dímeros <u>20-23</u> se observan los iones-fragmento en *m/z* 121 y 148, de baja intensidad, los cuales son característicos en los espectros de los dímeros <u>16 y 17</u> y los <u>18</u> y <u>19</u> radica en que los primeros tienen el fragmento característico en *m/z* 121 como pico de base; mientras que los últimos, <u>18 y 19</u>, tienen el ion pico de base en *m/z* 148. La asignación de la isomería configuracional para cada dímero se hizo con base en las estabilidades de sus iones moleculares,  $W_{M+}$ , que son el reflejo de la estabilidad termodinámica de moléculas, y se obtienen a partir de sus espectros de masas según la ecuación (XIV):

$$W_{M+\bullet} = \frac{I_{M+\bullet}}{\sum_{50} I(Iones \ fragmentos)} x100\%$$
(XIV)

donde  $I_{M+}$  es la intensidad del ion molecular;  $\sum_{50}$  es la suma de intensidades de los iones a partir del ion en m/z 50.

En las **Figuras 24-27** se presentan los esquemas de formación de los dímeros <u>16</u> - <u>23</u>. La posibilidad de que el hidrógeno proveniente de la zeolita HY se adicione electrofílicamente a cualquiera de los dos carbonos que conforman el enlace doble del gupo propenilo del *trans*-anetol, genera dos carbocationes intermediarios en la formación de los dímeros <u>16</u> - <u>23</u>. Los dímeros <u>16</u> - <u>19</u> se forman *vía* un carbocatión intermediario común, mientras que los dímeros <u>20</u> - <u>23</u> lo hacen *vía* el otro carbocatión. El dímero <u>23</u> ha sido propuesto previamente por Whitmore [134], en la reacción del *trans*-anetol con HCI.

**Figura 24.** Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>16</u> (*Z*)-1,4-*bis* ((4,4') - metoxibencil)-2,3-dimetilbut-1-eno y <u>17</u> (*E*)-1,4-*bis*((4,4')-metoxibencil)-2,3-dimetilbut-1-eno, productos de la dimerización del *trans*-anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos.



**Figura 25.** Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>18</u> (E)-1,3bis((4,4')-metoxibencil)-2-metilpent-3-eno y <u>19</u> (Z)-1,3-bis((4,4')- metoxibencil)-2-metilpent-3-eno, productos de la dimerización del trans-anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos.



**Figura 26.** Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>20</u> (*E*)- 1,3-*bis* ((4,4')- metoxibencil)-2-metilpent-1-eno y <u>21</u> (*Z*)-1,3-*bis*((4,4')- metoxibencil)-2-metilpent-1-eno, productos de la dimerización del *trans*-anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos.



**Figura 27.** Ruta de reacción propuesta para la formación de los dímeros <u>22</u> (*E*)- 3,4*bis*((4,4')-metoxibencil)-hex-2-eno y <u>23</u> (*Z*)- 3,4-*bis*((4,4')-metoxibencil)-hex-2-eno, productos de la dimerización del *trans*-anetol sobre zeolitas con hidrógenos ácidos.



En la **Tabla 8** se presentan las cantidades relativas (%) de los productos de la transformación del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY desaluminadas (30-90°C). Se puede observar, que las cantidades relativas (%) de los dímeros aumentan considerablemente con la temperatura, para todas las zeolitas; la cantidad del *cis*-anetol se mantiene prácticamente constante. Esto sugiere, en primer lugar, la competencia entre la isomerización y la dimerización y, en segundo lugar, indica que ambos procesos ocurren *vía* un intermediario común, *i.e.*, uno de los carbocationes del anetol protonado.

**Tabla 8.** Cantidades relativas (>0,1%) de los productos de la isomerización del *trans*anetol sobre las zeolitas HY en función de la temperatura (5 h).

Zeo         Zeolita HY1         Zeolita HY2         Zeolita HY3           Com. T, °C         30°         60°         90°         30°         60°         90°         30°         60°         90°           c/s-Anetol         0,3±         1,9±         0,8±         0,2±         1,2±         0,9±         0,2±         1,2±         0,4±         0,4±         0,4±           0,02         0,24         0,01         0,01         0,80         0,11         0,03         0,08         0,06           trans-Anetol         99±         45,0±         9,0±         99±         30±         12±         99,0±         76±         8,0±           0,02         0,80         0,86         0,01         1,1         9,0         1,7         1,4         1,9           16          2±         3±          2,7±         2±          0,4±         1,4±           1,7         0,16         0.99±         0,92         0,08         0,18         0,17           1          1,0±         0,9±          1,7±         4±          0,7±         2,6±           17         0,06         0,03         -			Cantidades relativas, % <sup>a</sup>								
Com. T,°C $30^{\circ}$ $60^{\circ}$ $90^{\circ}$ $30^{\circ}$ $60^{\circ}$ $90^{\circ}$ $30^{\circ}$ $60^{\circ}$ $90^{\circ}$ ck-Anetol $0,3\pm$ $1,9\pm$ $0,8\pm$ $0,2\pm$ $1,2\pm$ $0,9\pm$ $0,2\pm$ $1,2\pm$ $0,4\pm$ $0,02$ $0,24$ $0,01$ $0,01$ $0,80$ $0,11$ $0,03$ $0,08$ $0,06$ trans-Anetol $99\pm$ $45,0\pm$ $9,0\pm$ $99\pm$ $30\pm$ $12\pm$ $99,0\pm$ $76\pm$ $8,0\pm$ $0,02$ $0,80$ $0,86$ $0,01$ $1,1$ $9,0$ $1,7$ $1,4$ $1,9$ 16 $\cdots$ $2\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $2,7\pm$ $2\pm$ $\cdots$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ $0,02$ $0,80$ $0,86$ $0,01$ $1,1$ $9,0$ $1,7$ $1,4$ $1,9$ 16 $\cdots$ $2,7\pm$ $2\pm$ $\cdots$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ $1,7$ $17$ $\cdots$ $1,0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $\cdots$ $1,0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $0,08$ $0,03$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $0,08$ $0,03$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $1.0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $9\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $2,2\pm$ $20$ $0,06$ $0,03$ $\cdots$ $5\pm$ $9\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $2,2\pm$ $20$ $\cdots$	Zeo	Zeolit	a HY1		Ze	eolita H`	ita HY2 Ze			eolita HY3	
c/s-Anetol $0,3\pm 1,9\pm 0,8\pm 0,2\pm 0,2\pm 1,2\pm 0,9\pm 0,2\pm 1,2\pm 0,4\pm 0,02$ $0,02 0,24 0,01 0,01 0,80 0,11 0,03 0,08 0,06$ trans-Anetol $99\pm 45,0\pm 9,0\pm 0,0\pm 0,08 0,01 1,1 0,00 1,7 1,4 1,9$ $90\pm 0,02 0,80 0,86 0,01 1,1 0,00 1,7 1,4 1,9$ 16 $\cdots$ $2\pm 3\pm 0,1\pm 0,16 0,92 0,08 0,08 0,01 0,17 0,16 0,92 0,08 0,08 0,11 0,18 0,17$ $17$ $\cdots$ $1,0\pm 0,9\pm 0,0\pm 0,74 0,24 0,18 0,17$ $17$ $\cdots$ $1,0\pm 0,9\pm 0,03 0,74 0,24 0,05 0,27$ $18 \ y 19$ $\cdots$ $2,0\pm 9,0\pm 0,03 0,03 0,09 0,09 0,19 2,2$ $20$ $\cdots$ $1,0\pm 3\pm 0,04 0,03 0,03 0,08 0,00 0,01 0,19 2,2$ $20$ $\cdots$ $1,0\pm 3\pm 0,04 0,03 0,03 0,04 0,03 0,04 0,03 0,04 0,03 0,04 0,05 0,18 0,005 0,18 0,005 0,11 0,19 2,221\cdots2,0\pm 0,04 0,04 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,03 0,06 0,04 0,03 0,06 0,05 0,18 0,05 0,18 0,05 0,11 0,14 1,3 0,06 0,05 0,18 0,05 0,11 0,14 1,3 0,06 0,05 0,18 0,05 0,11 0,14 1,3 0,06 0,05 0,12 0,05 0,11 0,14 1,3 0,06 0,06 1,2 0,05 0,11 0,14 1,3 0,06 0,06 1,2 0,05 0,11 0,14 1,3 0,06 0,06 1,2 0,05 0,11 0,14 1,0 0,06 1,2 0,06 0,06 0,01 0,05 0,11 0,06 0,06 0,06 0,06 0,06 0,06 0,06$	Com. T,°C	30°	60°	90°	30°	60°	90°	30°	60°	90°	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	c <i>i</i> s-Anetol	0,3±	1,9±	0,8±	0,2±	1,2±	0,9±	0,2±	1,2±	0,4±	
trans-Anetol $99\pm$ $45,0\pm$ $9,0\pm$ $99\pm$ $30\pm$ $12\pm$ $99,0\pm$ $76\pm$ $8,0\pm$ 16 $\cdots$ $2\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $2,7\pm$ $2\pm$ $\cdots$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ 17 $\cdots$ $2,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $2,7\pm$ $2\pm$ $\cdots$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ 17 $\cdots$ $1,0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $2,7\pm$ $2\pm$ $\cdots$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ 17 $\cdots$ $1,0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ 17 $\cdots$ $2,0\pm$ $9,0\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ 18 y 19 $\cdots$ $2,0\pm$ $9,0\pm$ $\cdots$ $5\pm$ $9\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $23\pm$ 20 $\cdots$ $1,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $5\pm$ $0,09$ $\cdots$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ 20 $\cdots$ $1,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $5\pm$ $\cdots$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ 20 $\cdots$ $1,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $5\pm$ $\cdots$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ 21 $\cdots$ $2,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $5\pm$ $\cdots$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ 21 $\cdots$ $2,0\pm$ $11\pm$ $\cdots$ $3,0\pm$ $7\pm$ $1$ $0$ $0,05$ $0,18$ 22 $\cdots$ $0,06$ $0,11$ $\cdots$ $3,0\pm$ $7\pm$ $1$ $1$ $0$ $0,05$ $0,12$ 22 $\cdots$ $0,05$ $0,11$ $\cdots$ $3,0\pm$ $1$ $1$ </th <td></td> <td>0,02</td> <td>0,24</td> <td>0,01</td> <td>0,01</td> <td>0,80</td> <td>0,11</td> <td>0,03</td> <td>0,08</td> <td>0,06</td>		0,02	0,24	0,01	0,01	0,80	0,11	0,03	0,08	0,06	
trans-Anetol $99\pm$ $45,0\pm$ $9,0\pm$ $99\pm$ $30\pm$ $12\pm$ $99,0\pm$ $76\pm$ $8,0\pm$ $0,02$ $0,80$ $0,86$ $0,01$ $1,1$ $9,0$ $1,7$ $1,4$ $1,9$ $16$ $\cdots$ $2\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $2,7\pm$ $2\pm$ $\cdots$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ $0,17$ $0,16$ $0.92$ $0,08$ $0.08$ $0,17$ $0,14\pm$ $1,4\pm$ $17$ $\cdots$ $1,0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $\cdots$ $1,0\pm$ $0,9\pm$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $\cdots$ $0,08$ $0,03$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $0,08$ $0,03$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $0,08$ $0,03$ $\cdots$ $1,7\pm$ $4\pm$ $\cdots$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ $17$ $0,08$ $0,03$ $\cdots$ $5\pm$ $9\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $23\pm$ $18$ $y$ $19$ $\cdots$ $2,0\pm$ $9,0\pm$ $\cdots$ $5\pm$ $9\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $23\pm$ $20$ $\cdots$ $1,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $5\pm$ $\cdots$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ $20$ $\cdots$ $1,0\pm$ $3\pm$ $\cdots$ $1,0\pm$ $5\pm$ $\cdots$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ $20$ $\cdots$ $2,0\pm$ $11\pm$ $\cdots$ $3,0\pm$ $7\pm$ $\cdots$ $0,71\pm$ $5,9\pm$ $21$ $\cdots$											
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	<i>trans</i> -Anetol	99±	45,0±	9,0±	99±	30±	12±	99,0±	76±	8,0±	
16 $2\pm 3\pm 0,17$ $0,16$ $2,7\pm 2\pm 0,08$ $0,4\pm 1,4\pm 0,17$ 17 $1,0\pm 0,9\pm 0,08$ $1,7\pm 4\pm 0,24$ $0,7\pm 2,6\pm 0,05$ 18 y 19 $2,0\pm 9,0\pm 0,03$ $5\pm 9\pm 0,04$ $1,0\pm 23\pm 0,019$ 20 $1,0\pm 3\pm 0,04$ $1,0\pm 5\pm 0,09$ $0,18\pm 2,22$ 20 $1,0\pm 3\pm 0,06$ $0,04$ $1,0\pm 5\pm 0,05$ $0,45\pm 2,2\pm 0,09$ 21 $2,0\pm 11\pm 0,05$ $0,11$ $1,14\pm 1,3$ $0,71\pm 5,9\pm 0,06$ 21 $2,0\pm 11\pm 0,05$ $0,11$ $1,14\pm 1,3$ $0,71\pm 5,9\pm 0,06$ 22 $tr tr t$		0,02	0,80	0,86	0,01	1,1	9,0	1,7	1,4	1,9	
16 $2\pm$ $3\pm$ $2,7\pm$ $2\pm$ $0,4\pm$ $1,4\pm$ 0,17       0,16       0,92       0,08       0,18       0,17         17 $1,0\pm$ $0,9\pm$ $1,7\pm$ $4\pm$ $0,7\pm$ $2,6\pm$ 17 $0,08$ $0,03$ $0,74$ $0,24$ $0,05$ $0,27$ 18 y 19 $2,0\pm$ $9,0\pm$ $5\pm$ $9\pm$ $1,0\pm$ $23\pm$ 20 $2,0\pm$ $9,0\pm$ $5\pm$ $9\pm$ $1,0\pm$ $23\pm$ 20 $2,0\pm$ $9,0\pm$ $5\pm$ $9\pm$ $1,0\pm$ $23\pm$ 20 $1,0\pm$ $3\pm$ $1,0\pm$ $5\pm$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ 20 $1,0\pm$ $3\pm$ $1,0\pm$ $5\pm$ $0,45\pm$ $2,2\pm$ 21 $2,0\pm$ $11\pm$ $3,0\pm$ <th></th> <th></th> <th></th> <th>-</th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th>				-							
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	<u>16</u>		2±	3±		2,7±	2±		0,4±	1,4±	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			0,17	0,16		0,92	0,08		0,18	0,17	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			1.0	0.0		4 7	4		0.7	0.0	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	47		$1,0 \pm$	0,9±		$1,7\pm$	4±		$0,7\pm$	2,6±	
18 y 19 $2,0\pm \\ 0,06 \\ 0,03 \\ 0,06 \\ 0,03 \\ 0,09 \\ 0,09 \\ 0,09 \\ 0,09 \\ 0,09 \\ 0,09 \\ 0,19 \\ 2,2 \\ 0,19 \\ 2,2 \\ 0,19 \\ 2,2 \\ 0,19 \\ 2,2 \\ 0,19 \\ 2,2 \\ 0,19 \\ 2,2 \\ 0,05 \\ 0,11 \\ 0,05 \\ 0,11 \\ 1,14 \\ 1,3 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 1,2 \\ 0,06 \\ 0,0$	<u>17</u>		0,08	0,03		0,74	0,24		0,05	0,27	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	18 v 19		2 0∓	0 0 <b>-</b>		5-	<u>о</u> т		1 0+	23 <b>-</b>	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	<u>10</u> y <u>19</u>		2,0±	9,0±		2 02	0 00		1,0± 0 10	23± 22	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			0,00	0,00		2,02	0,03		0,13	2,2	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20		1.0+	3+		1.0+	5+		0.45+	2.2+	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	<u></u>		0.06	0.04		0.38	0.06		0.05	0.18	
<b><u>21</u></b> $2,0\pm$ $11\pm$ $3,0\pm$ $7\pm$ $0,71\pm$ $5,9\pm$ 0,05 $0,11$ 1,14 1,3 0,06 1,2 <b>22</b> $tr$ $tr$ $tr$ $tr$ $tr$ $tr$ $tr$ $tr$			0,00	0,01		0,00	0,00		0,00	0,10	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	21		2,0±	11±		3,0±	7±		0,71±	5,9±	
<b>22</b> tr tr tr tr tr			0,05	0,11		1,14	1,3		0,06	1,2	
<b>22</b> $\cdots$ tr tr $\cdots$ tr tr $\cdots$ tr tr			·	·		·			·	·	
	<u>22</u>		tr	tr		tr	tr		tr	tr	
<b><u>23</u></b> $45\pm$ $63\pm$ $55\pm$ $60\pm$ $20\pm$ $57\pm$	<u>23</u>		45±	63±		55±	60±		20±	57±	
0,30 0,92 18 0,4 1,2 5,6			0,30	0,92		18	0,4		1,2	5,6	

<sup>a</sup>Promedio  $\pm$  s (n=3). *tr*-trazas (< 0,1%)

El aumento de la cantidad relativa (%) de los dímeros con la temperatura también indica una barrera de energía para la dimerización menor que la de la isomerización. Las diferencias encontradas en las cantidades relativas (%) para los dímeros (<u>16</u> - <u>23</u>) se pueden explicar a partir de las restricciones de movilidad que se generan en las cavidades zeolíticas. La zeolita HY tiene poros de 7 A<sup>o</sup>, por lo que las moléculas de igual o mayor tamaño tendrían dificultades para su movilidad a través de estos poros. De esta manera, se entiende por qué el dímero <u>23</u> se forma en cantidades grandes en comparación con los otros dímeros, que son moléculas de mayores dimensiones. Por otro lado, el *cis*-anetol formado también participa en la dimerización.

Con base en lo analizado anteriormente, la difusión de las moléculas del reactante en las cavidades zeolíticas no era un inconveniente para que la reacción transcurriera; por lo que se esperaría que ésta no fuera la etapa determinante de la velocidad para la dimerización con valores de Ea esperados, menores de 15 kcal/mol. La energía de disociación del enlace (C-H) del carbocatión del anetol protonado aislado, en ausencia de solvente, fue de 47,7 kcal/mol, estimado por el método computacional B3LYP al nivel 6-31G\*\* (Véase **Anexo C**).

En la **Tabla 9** se reportan los porcentajes de conversión del *trans*-anetol y la selectividad de formación del *cis*-anetol y los dímeros <u>16-23</u>, sobre cada una de las zeolitas HY y a las tres temperaturas de trabajo. La mayor selectividad del *cis*-anetol (100%) se obtuvo a 30°C para los porcentajes de conversión del *trans*-anetol menores (3 - 4 %). El porcentaje de conversión del *trans*-anetol (93%) más alto se obtuvo con la zeolita F3 a 90 °C. A 60 °C el dímero <u>23</u> se obtuvo con la mayor selectividad (66 - 82 %), para todas las zeolitas HY; la selectividad de los dímeros <u>18</u> y <u>19</u> (6 - 23 %) a 90 °C aumenta con la acidez de la zeolita HY, mientras que la del dímero <u>21</u> disminuye. En resumen, la conversión del *trans*-anetol y la selectividad de los dímeros (<u>16</u> - <u>23</u>) aumenta con la acidez de las zeolitas HY y la temperatura; mientras que la selectividad para la obtención del *cis*-anetol disminuye.

**Tabla 9.** Porcentajes de conversión del *trans*-anetol y de las selectividades para el *cis*anetol y los dímeros <u>16</u> - <u>23</u> para las reacciones a 30, 60 y 90 °C del *trans*-anetol sobre cada una de las zeolitas HY durante 5 h.

	% Selectividad <sup>a</sup>								
Compuesto		F1			F2			F3	
_	30°	60°	90°	30°	60°	90°	30°	60°	90°
c <i>i</i> s-Anetol	98	3	1	98	2	1	97	5	1
<u>16</u>		4	3		3	5		2	2
<u>17</u>		2	5		2	6		3	3
<u>18</u> y <u>19</u>		3	9		6	10		5	22
<u>20</u>		2	4		1	2		2	2
<u>21</u>		4	12		3	9		3	5
<u>22</u>									
<u>23</u>		82	66		82	67		81	64
	٥			% C	Conversión <sup>a</sup>				
trans-Anetol	3	55	91	4	63	89	4	26	93
<sup>a</sup> CV= 6-10 %, n=·3.									

En las **Figuras 28** y **29** se presentan las cantidades relativas (%) del *cis*-anetol y los dímeros **16-23** en función de la acidez de las zeolitas HY a 30, 60 y 90 °C. Se observa, que la tendencia general fue la disminución del *cis*-anetol con el incremento de la acidez de la zeolita, mientras que para la formación de los productos de dimerización se presentó la tendencia contraria. Entre mayor es el grado de la desaluminación de la zeolita, mayor es la densidad de sitios ácidos (ácidos de Brönsted/ unidad de celda), lo que sugiere que la dimerización se facilita por la exposición del reactante (léase *t*-A o *c*-A) a los hidrógenos ácidos de la zeolita. De hecho, la posibilidad de que la molécula del *trans*-anetol o *cis*-anetol "formado" reaccionen entre sí para generar un dímero es bastante alta, tal como se verá en la siguiente sección (**5.2.3**). *Hay que resaltar que el cis-anetol* "formado" ya tuvo una primera transferencia de hidrógeno por parte de la zeolita. Diferentes estudios [135, 136, 137] por RMN <sup>13</sup>C *in situ* han sugerido que la

oligomerización o dimerización puede ocurrir *vía* un mecanismo similiar al carbenio por los alcóxidos identificados como intermediarios.



**Figura 28.** Cantidad relativa (%) del cis-anetol formado en función de la relación Si/Al de las zeolitas HY, a diferentes temperaturas.

**Figura 29.** Cantidad relativa (%) de los dímeros <u>**16-23**</u> en función de la relación Si/Al de las zeolitas HY, a diferentes temperaturas.



Las Figuras 30 - 32 presentan los rendimientos (%) de los compuestos formados durante la exposición del *trans*-anetol a las tres zeolitas a 30, 60 y 90 °C,

respectivamente. En estas figuras se observa, que la formación del dímero <u>23</u> se favorece, en comparación con la de los otros dímeros, posiblemente, por la estabilidad del catión intermediario del anetol protonado, el que se genera durante su formación.

**Figura 30.** Cantidad relativa (%) de los principales productos de la transformación del *trans*-anetol sobre las zeolitas F1, F2 y F3, a 30°C durante 5 h.



**Figura 31.** Cantidad relativa (%) de los principales productos de la transformación del *trans*-anetol sobre las zeolitas F1, F2 y F3, a 60°C durante 5 h



**Figura 32.** Cantidad relativa (%) de los principales productos de la transformación del *trans*-anetol sobre las zeolitas F1, F2 y F3, a 90 ° C, durante 5 h.



**3.2.3 Isomerización del** *trans***-anetol sobre la zeolita deuterada, HDY.** En la **Figura 33** se presentan los espectros de infrarrojo de las zeolitas HY y HDY. En el espectro de la zeolita HDY se observa una nueva banda en 952 cm<sup>-1</sup>, asignada a la vibración  $\delta$ (Si-O-D) [80]. La banda correspondiente a la vibración O-D (~3200 cm<sup>-1</sup>), reportada en la literatura [138], no se encontró en este espectro, tal vez, por el solapamiento con la banda O-H (3400 cm<sup>-1</sup>). Aunque no se cuantificó el grado del intercambio H/D en la zeolita HY, ésta presentó bandas características de Si-O-H; así como de Si-O-D. Las otras bandas observadas en el espectro de HDY se ajustan perfectamente a las bandas características de la zeolita HY (Véase Figura 33).



Figura 33. Espectros de infrarrojo de las zeolitas HY y HDY.

En la **Tabla 10** se presentan el porcentaje de *trans*-anetol y las selectividades de los isotopómeros durante la conversión del *trans*-anetol sobre la zeolita HDY a 60 °C, 6 h. En comparación, con los datos reportados en la **Tabla 9**, se observa que la selectividad del dímero <u>23</u> (47,3 %) disminuyó, mientras que las selectividades de los dímeros <u>18</u> y <u>19</u> (16,5%) y del *cis*-anetol (9,2 %) aumentaron. La posible razón de estas diferencias radica en que la etapa de eliminación del D<sup>+</sup>, característica de los isotopómeros, es más lenta que la del H<sup>+</sup>.

Compuesto	Cantidad relativa %	% Selectividad	Conversión %
c <i>i</i> s-Anetol	4,8	9,2	
trans-Anetol	47,5		52,5
<u>16</u>	3,8	7,3	
<u>17</u>	3,0	5,6	
<u>18</u> y <u>19</u>	8,7	16,5	
<u>20</u>	3,4	6,6	
<u>21</u>	3,8	7,3	
<u>22</u>	0,2	0,3	
<u>23</u>	24,8	47,3	

**Tabla 10.** Porcentaje de conversión del *trans*-anetol y de selectividades de los productosobtenidos en la reacción del *trans*-anetol sobre la zeolita HDY a60 °C durante 6 h.

Los espectros de masas obtenidos en modo de monitoreo de los iones seleccionados en *m/z* 117 y 118; 133 y 134; 148 y 149 para los isómeros del anetol, productos de la isomerización del *trans*-anetol sobre las zeolitas HY y HDY, se presentan en las **Figuras 34** – **35**; y las abundancias de los iones monitoreados, observadas en los espectros de los anetoles isoméricos, se presentan en la **Tabla 11**. Las relaciones de *m/z* en el espectro de masas del *cis*-anetol deuterado para los iones seleccionados *m/z* 117/118 = 22/26; 133/134 =19/18; y 148/149 = 100/77 fueron más altas que las observadas en el espectro de masas del *cis*-anetol formado sobre la zeolita no deuterada, *m/z* 117/118 = 33/5; 133/134 =25/4 y 148/149 = 100/14, lo que indica que sí se formó en alta proporción el *cis*-anetol deuterado ( $M_{d_1}^{+\bullet}$ , *m/z* 149), cuando se usó el catalizador deuterado HDY. Esto sugiere que el deuterio, proveniente de la zeolita, se adiciona al carbono del enlace  $\pi$  del *trans*-anetol, lo que constituye un paso inicial para su isomerización, acompañada de la posterior eliminación del hidrógeno.

**Figura 34.** Espectros de masas obtenidos en modo SIM (EI, 70 eV) para el *cis*-anetol y su análogo deuterado.





**Figura 35.** Espectros de masas obtenidos en modo SIM (EI, 70 eV) para el *trans*-anetol y su análogo deuterado.

Compuesto -	lones característicos, <i>m/z</i> (%)								
Compuedio	. N	<b>И</b> +.	[M-C	CH₃]⁺	[M-OCH₃]⁺				
<i>cis</i> –Anetol	149	148	134	133	118	117			
	(14%)	(100%)	(4%)	(25%)	(5%)	(35%)			
<i>cis</i> -Anetol	149	148	134	133	118	117			
deuterado	(70%)	(100%)	(18%)	(19%)	(26%)	(22%)			
trans-Anetol	149	148	134	133	118	117			
	(11%)	(100%)	(13%)	(13%)	(3%)	(33%)			
<i>trans</i> -Anetol	149	148	134	133	118	117			
deuterado	(74%)	(100%)	(17%)	(18%)	(21%)	(25%)			

**Tabla 11.** Intensidades relativas de iones característicos en los espectros de masas de los isómeros del anetol.

Las intensidades altas de los iones en *m*/*z* 149 en los espectros de masas de ambos isotopómeros (*trans*-anetol y *cis*-anetol) indican que no necesariamente el hidrógeno que se adiciona al reactante es el mismo que sale, aun a expensas de que la velocidad de disociación de C-H, k<sub>H</sub>, sea más rápida que la de C-D, k<sub>D</sub>. Además, la relación *m*/*z* 148/149 del *trans*-anetol deuterado es muy similar a la de su isómero, posiblemente, porque la velocidad de torsión sobre el enlace doble y la formación del *cis*-anetol, a partir del intermediario catiónico, sea similar a la velocidad de formación del *trans*-anetol (Véase **Figura 36**), *i.e.*, el carbocatión formado puede generar tanto el *c*-A como el *t*-A.

El *t*-A y el *c*-A pueden participar en la dimerización, lo que confirma la alta intensidad de los iones en *m/z* 297 ( $M_{d_1}^{+\bullet}$ ) y 298 ( $M_{d_2}^{+\bullet}$ ) en los espectros de masas de los dímeros obtenidos sobre la zeolita HDY (Ver **Anexo A**). La formación de los iones en *m/z* 297 ( $M_{d_1}^{+\bullet}$ ) en todos los espectros de masas de los isotopómeros

de los dímeros <u>16</u> – <u>23</u>, obtenidos sobre la zeolita HDY, se explica en la **Figura 37**, para el caso del dímero <u>23</u> deuterado d<sub>1</sub>. Se observa la participación de una molécula de *t*-A deuterada con otra molécula de *t*-A, con o sin deuterio incorporado.

**Figura 36.** Mecanismo propuesto para la isomerización del *trans*-anetol al *cis*-anetol sobre la zeolita HDY.



En todos los espectros de masas de los isotopómeros de los dímeros <u>16</u> – <u>23</u>, la intensidad de los iones en m/z 297 ( $M_{d_1}^{**}$ ) fue más alta que la de los iones en m/z 296 ( $M^{**}$ ), lo que muestra la participación tanto de *t*-A, como del *c*-A en la dimerización. La presencia de los iones en m/z 298 ( $M_{d_2}^{**}$ ) en los espectros de

masas de los isotopómeros de los dímeros <u>16</u> - <u>23</u> se explica a través de la participación de dos moléculas deuteradas (*t*-A o *c*-A), tal como se ilustra en la **Figura 37**, en la formación del dímero <u>23</u> deuterado  $d_2$ .

Figura 37. Formación del dímero 23 deuterado d1.



Dímero 23 deuterado d1

## 3.3 ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN FOTOQUÍMICA DEL *trans*- ANETOL EN FASE CONDENSADA.

**3.3.1** Fotoisomerización del *trans*-anetol al cis-anetol. Para el estudio de la transformación fotoquímica del *trans*-anetol se utilizó un fotorreactor *ACEGLASS* (*New Jersey*, EE.UU.) con una lámpara ultravioleta (UV), cuyo espectro de emisión se ilustra en la **Figura 38**. Este espectro se obtuvo en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular de la UIS, con un espectrómetro de alta resolución HRG000c6-UV-NIR (*Ocean Optics*, Dudenin, EE.UU.). En el espectro se observan varias líneas discretas intensas que corresponden a la región ultravioleta ( $\lambda = 255$ , 313 y 366 nm, principalmente) y a una región de la luz visible ( $\lambda = 405$ , 437, 548 y 579 nm).





Los perfiles cromatográficos de los productos de la isomerización del *trans*-anetol a temperaturas de -5, 5 y 15 ° C, se presentan en la **Figura 39**. Se identificaron seis compuestos (>0,1%) para las tres temperaturas estudiadas.

**Figura 39.** Perfiles cromatográficos obtenidos para la fotorreacción (UV-Vis) del *trans*anetol en tolueno a -5, 5 y 15 °C. 1. *cis*-Anetol; 2. *trans*-Anetol; 3. Dímero <u>11</u>; 4. Dímero <u>12</u>; 5. Dímero <u>14</u>; 6. Dímero <u>13</u>; 7. Dímero <u>15</u>.



El *cis*-anetol y los dímeros (<u>11</u> -<u>15</u>) se identificaron con base en sus espectros de masas (El, 70 eV) obtenidos en dos columnas cromatográficas (apolar y polar),

patrones de fragmentación (Veáse **Anexo A**), entalpías de distribución,  $\Delta H_D$ , determinadas experimentalmente, momentos dipolares, calores de formación y potenciales de ionización obtenidos teóricamente, y usando los datos reportados en la literatura [10, 11] sobre los productos de la fotorreacción del *trans*-anetol (Véase **Tabla 12**).

	Estructura		Momento			
Dímoro	molecular,	t <sub>R</sub> ,	bipolar,	$EIeV^b$	WM+	Δ <b>H</b> ,
Dimero	R =	min <sup>a</sup>	Debye <sup>b</sup>		%	kcal/mol
	Metoxifenilo					
<u>11</u>		29,6	2,11	7,90	0,6	
	R R					
<u>12</u>	R	30,2	3,00	8,30	4,7	10,59
	 R					
<u>13</u>	R	30,9	2,54	8,10	6,6	10,41
	R					
<u>14</u>	R	30,5	2,53	8,29	1,2	10,92
	R					

 Tabla 12.
 Dímeros (<u>11-15</u>) formados durante la fotorreacción del trans-anetol.



<sup>a</sup> t<sub>R</sub> obtenidos en la columna apolar (Véase Figura 38).
 <sup>b</sup>Valores obtenidos con el método HF al nivel 6-31G\*\*.

Las energías de ionización, EI, fueron calculadas de la siguiente forma:

$$EI (dímero) = E(dímero^{+}) - E(dímero)$$
(XV)

Con base en valores de energía electrónica obtenidas con el método B3LYP al nivel 6-31G<sup>\*\*</sup> (Véase **Anexo C**). Las entalpías de distribución,  $\Delta H_D$ , fueron calculadas según la siguiente fórmula:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{XVI}$$

Donde,  $\Delta G = -RTInK$ , siendo K la constante de distribución, determinada por cromatografía de gases [140].

Las estructuras de los dímeros <u>13</u> y <u>15</u> se asignaron considerando lo reportado previamente por Lewis [10, 11]: el dímero <u>15</u> fue el único producto de la fotorreacción ( $\lambda$ =313 nm) del *trans*-anetol en ausencia de sensibilizadores, mientras que el dímero <u>13</u> se obtuvo del *trans*-anetol con la radiación a  $\lambda$ =313 nm, en presencia de sustancias sensibilizadoras, *e.g.*, CA, DCN y DCB.

Al dímero <u>**15**</u> le corresponde el pico cromatográfico ( $t_R$ = 31,1 min), con M<sup>+</sup>. en *m/z* 296 (<1%), que fue siempre mayoritario entre los otros dímeros formados, en todos los experimentos, y cuya estructura fue asignada por Nozaki *et al.* [30]. El dímero <u>**13**</u> [ $t_R$ = 30,9 min; M<sup>+</sup>. *m/z* 296 (<1%)] fue el segundo pico cromatografico de mayor intensidad. Estos dos dímeros se forman a partir de la cicloadición [2+2]

de dos moléculas de *trans*-anetol, con la interracción de una molécula de *t*-A excitada  $S_1$  con otra en su estado fundamental  $S_0$ . El dímero <u>13</u> no había sido propuesto por Lewis y Kojima [11], a partir de la irradiación del *trans*-anetol en ausencia de aceptores electrónicos, lo que sugiere que la reacción de dimerización no es regioselectiva, contrario a lo que habían planteado estos autores.

La razón por la cual, en nuestras condiciones de reacción, se haya formado el dímero <u>13</u> podría ser por la presencia de dos intermediarios heteroexcímeros que dan a lugar a los dímeros <u>13</u> y <u>15</u> por dos rutas diferentes. De tal manera, que al irradiar el *trans*-anetol con fotones de diferentes energías, se generó el estado excitado <sup>1</sup>*t*-A\*, que superó una barrera energética (posiblemente más grande que la necesaria para formar el dímero <u>15</u>), formando el heteroexcímero necesario en la ruta del dímero <u>13</u>.

Los dímeros <u>11</u>, <u>12</u> y <u>14</u> no han sido reportados en la literatura [10, 11] a partir de la irradiación del *trans*-anetol. Esto sugiere que en este estudio el *cis*-anetol formado en la irradiación del *trans*-anetol participa en la formación de los dímeros <u>11</u>, <u>12</u> y <u>14</u>. Además, como se verá más adelante, la variación de [*c*-A] con el tiempo de reacción no se ajusta a una curva que decrezca potencialmente, lo que sugiere que a las condiciones empleadas el *cis*-anetol no alcanza a reaccionar con el <sup>1</sup>*t*-A\*.

La formación del dímero <u>14</u> no ha sido sugerida por Lewis y Kojima [11] por la sensibilización con oxígeno molecular. En esta investigación, se realizaron los experimentos de fototransformación en ausencia de oxígeno; sin embargo, es muy difícil eliminar completamente trazas de  $O_2$  durante la reacción. De todas maneras, la evidencia experimental muestra que la concentración de este dímero se mantuvo constante durante el avance de la reacción, y no se observó el epóxido del *trans*-anetol, característico de la reacción en presencia de  $O_2$ . Un resumen del esquema de formación de los dímeros <u>11</u> – <u>15</u> se presenta en la **Figura 40**.

## Figura 40. Productos de la fotorreacción del trans-anetol.



Los dímeros propuestos en este trabajo indican la estereoquímica del mecanismo de dimerización. La conservación de la estereoquímica del *cis*-anetol se consideró de acuerdo con los reportes previos de Caldwell *et al.* [141], quienes observaron la retención de la configuración del *cis*-anetol en reacciones [2+2] con el 9cianofenantreno singulete. Los resultados de la reacción de dimerización indican las interacciones <sup>1</sup>*t*-A\*-<sup>1</sup>*t*-A, y, en menor grado, <sup>1</sup>*t*-A\*-<sup>1</sup>*c*-A. *No es probable la interacción* <sup>1</sup>*c*-A\*-<sup>1</sup>*t*-A como se verá más adelante. El porcentaje de conversión del *trans*-anetol y las selectividades (%) del *cis*-anetol y de los dímeros propuestos, para las tres temperaturas, se presentan en la **Tabla 13.** 

**Tabla 13.** Conversión del *trans*-anetol (%) y selectividades (%) de los productos de la fotorreacción del *trans*-anetol en tolueno irradiado (fuente multicromática) durante 100 min.

	Conversión			% Selectiv	vidad		
T⁰C	del <i>trans</i> - anetol, %	<i>cis</i> -Anetol	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
-5	30	42	<1	2	5	1	50
5	35	38	<1	2	5	2	54
15	52	34	<1	<1	8	1	57

Los compuestos mayoritarios para todas las reacciones fueron el *cis*-anetol (34 - 42 %) y el dímero <u>15</u> (50 - 57 %), producto de la cicloadición [2+2]. Los compuestos minoritarios fueron isómeros del dímero <u>15</u>. La selectividad del *cis*-anetol (34 - 42 %) disminuyó con el aumento de la temperatura (-5 a 15 °C); mientras que la selectividad de los dímeros <u>13</u> y <u>15</u> aumentó, lo que indica la competencia entre dos procesos, *i.e.*, la isomerización del *trans*-anetol y su dimerización. El mayor porcentaje de conversión del *trans*-anetol (52 %) se registró para 15 °C; se observó la dependencia de este proceso de la temperatura. Las selectividades de los dímeros <u>11</u>, <u>12</u> y <u>14</u> no superaron el 2 % en ningún experimento.

**3.3.2 Rendimiento cuántico de la fotoisomerización del trans-anetol.** La variación de la concentración del *c*-A con el tiempo y la temperatura de reacción, y las ecuaciones encontradas para la fotoisomerización del *trans*-anetol se presentan en la **Figura 41** y la **Tabla 14**, respectivamente.

**Figura 41.** Variación de la concentración del *cis*-anetol durante la fotoisomerización del *trans*-anetol, en función del tiempo y la temperatura.



**Tabla 14.** Correlaciones matemáticas entre la concentración del cis-anetol y el tiempo de reacción para cada temperatura.

T (°C)	Ecuación	R <sup>2</sup>
-5	$[c-A] = 2,6^*10^{-5*}t - 0,004594$	0,9529
+5	$[c-A] = 3,2^*10^{-5}*t + 0,01074$	0,9600
+15	$[c-A] = 3,5^*10^{-5*}t + 0,0498$	0,9400

En la **Figura 41** se observa el aumento de la concentración de *cis*-anetol con el tiempo de reacción, para las tres temperatura. Por lo menos para los 120 min de

reacción, no se observó una disminución de la concentración del *cis*-anetol. Esto indica que la reacción entre <sup>1</sup>*t*-A\* y *cis*-anetol no es tan rápida como entre <sup>1</sup>*t*-A\* y *trans*-anetol, lo que se corrobora a través de la formación de los dímeros <u>13</u> y <u>15</u>, en mayor proporción que los otros dos: <u>11</u> y <u>12</u> (Ver **Tabla 13**). Lewis y Kojima [11] han reportado que la reacción entre <sup>1</sup>*t*-A\* con <sup>1</sup>*c*-A es menos probable que entre <sup>1</sup>*t*-A\* y <sup>1</sup>*t*-A. Además, se ha observado previamente, que el *cis*-anetol es menos reactivo en la reacción de fotocicloadición con 9-cianofenantreno y con 6-metilfenantridina [141].

El valor de l<sub>a</sub> fue de 3\*10<sup>-4</sup> ± 2\*10<sup>-5</sup> mol fotón L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, determinado por actinometría química para soluciones de ferrioxalato de potasio (**Anexo G**). Utilizando la expresión (VI), se determinaron los valores de  $\Phi_{t\to c}$  para -5, 5 y 15 °C, éstos fueron 0,09, 0,11 y 0,12 en tolueno, respectivamente (Véase la **Tabla 15**).

	T (°C)	${}^{a}\Phi_{t \to c}$	${}^{\mathbf{b}}\Phi_{t\to 13}$ 10 <sup>-6</sup>	$^{c}\Phi_{t \rightarrow 15}$
_	-5	0,09	6	0,08
	+5	0,11	5	0,09
	15	0.10	5	0.10

**Tabla 15.** Rendimientos cuánticos,  $\Phi_{t\to c}$ ,  $\Phi_{t\to 13}$  y  $\Phi_{t\to 15}$ , obtenidos para diferentes temperaturas.

+15 0,12 5 0,10  $^{a}CV(\%) = 1,1 \%, {}^{b}CV(\%) = 1,6 \% y {}^{c}CV(\%) = 1,2 \%$ , para n=3.

Los valores obtenidos son cercanos a los obtenidos [142] para la fotoisomerización del *trans*-anetol en hexano y acetonitrilo ( $\Phi_{t\to c} = 0,12 \text{ y } 0,13$ , respectivamente). La variación entre los valores de  $\Phi_{t\to c}$  con respecto a la temperatura indica 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 más alta para 15 °C, en comparación
con la observada para la temperatura de -5 °C. Esto indica, en primer lugar, que existe una competencia entre los procesos fotoquímico y fotofísico con la temperatura y, en segundo lugar, se observa que el aumento de la temperatura favorece al proceso fotoquímico. Aunque se espera una barrera energética, en la fotoisomerización del *trans*-anetol, este valor no debe ser tan grande para que no permita la fotoisomerización a temperatura ambiente, lo que coincidiría con lo reportado para la fotoisomerización de otras olefinas [142, 143]; ello, si se descarta el tunelamiento desde  ${}^{1}t\rightarrow{}^{1}c$ , típico de una fotoisomerización conformacional [144], por lo que los reactantes superarán la barrera energética por medio de la transición  ${}^{1}t-A+h\nu\rightarrow{}^{1}t-A^{*}$ .

La comparación de los valores del rendimiento cuántico de isomerización,  $\Phi_{t\rightarrow c}$ , obtenidos en este estudio usando la fuente de irradiación multicromática, con los de la literatura [10, 11], sugiere que la eficiencia de la fotoisomerización del *trans*-anetol no depende de la longitud de onda de excitación, ya que los valores hallados aquí no se diferencian mucho de los reportados para otras longitudes de onda de excitación ( $\Phi_{t\rightarrow c} = 0,10-0,13$  para  $\lambda_{exc} = 281$  y 254 nm en hexano y acetonitrilo, según Lewis y Kojima [11]). Esto es contrario a lo reportado para la fotoisomerización conformacional [144], para compuestos azo, tales como el azobenceno y sus dímeros [120, 145 - 149], algunos compuestos fluorados [150], e incluso algunos derivados del *trans*-estilbeno [151, 152], pero coincide con lo reportado para moléculas biológicas, *i.e.*,  $\Phi_{t\rightarrow c}$  [*trans*-retinal]~ 0,67, que es un valor obtenido independientemente de  $\lambda$  de radiación [153].

En la **Tabla 15**, se reportan también, los valores de rendimiento cuántico para los dímeros <u>13</u>,  $\Phi_{t\to 13}$  y <u>15</u>,  $\Phi_{t\to 15}$ . Similar a lo observado para la isomerización del *trans*-anetol, el aumento de la temperatura favorece a la fotodimerización. Esto indica que ambos procesos "compiten", lo que podría sugerir que la isomerización y la dimerización transcurren a través del mismo estado excitado común, *i.e.*,

primer estado excitado singulete [154]. Debido a la similitud entre la variación de los valores de  $\Phi_{t \rightarrow s}$  y  $\Phi_{t \rightarrow 15}$  con respecto a la temperatura, no se puede apreciar una gran diferencia en la barrera energética para los dos procesos. Sin embargo, estas diferencias sí se observan cuando se comparan los valores de  $\Phi_{t \rightarrow 13}$  con los de  $\Phi_{t \rightarrow 15}$  o  $\Phi_{t \rightarrow c^{-1}}$  lo que sugiere la existencia de grandes diferencias en las barreras energéticas en estos procesos. Las **Figuras 42** y **43** presentan la variación de concentración de los dímeros <u>13</u> y <u>15</u> en función del tiempo de reacción, para las tres temperaturas empleadas, respectivamente.

**Figura 42.** Variación de la concentración del dímero <u>13</u> en función del tiempo y la temperatura de la reacción.



**Figura 43.** Variación de la concentración del dímero <u>15</u> en función del tiempo y la temperatura de la reacción.



**3.3.3 Rendimiento de fluorescencia del** *trans***-anetol.** Las intensidades de fluorescencia ( $\lambda_{exc}$ =253 nm) se determinaron para soluciones de *trans*-anetol y antraceno en etanol a diferentes concentraciones. Los valores de fluorescencia para cada una de las soluciones se ajustaron de tal manera, que  $\epsilon_1C_1 \cong \epsilon_2C_2$ ; donde  $\epsilon_1 = 6*10^{-3}$  y  $\epsilon_2$ = 124652 [155, 156] son los valores de absortividad molar para el *trans*-anetol y el antraceno para  $\lambda_{exc} = 253$  nm; C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> son las concentraciones molares del *trans*-anetol y el antraceno, respectivamente. De esta forma, la expresión (V) se reduce a  $If_1 = (\phi_{f1}/\phi_{f2})*If_2$ , donde  $If_{1 \ y}$   $If_2$  son las intensidades de fluorescencia registradas para el *trans*-anetol y el antraceno, respectivamente;  $\phi_{f1}$  y  $\phi_{f2}$  son sus respectivos rendimientos de fluorescencia. La gráfica que ilustra los diferentes valores de intensidades de fluorescencia para las soluciones estudiadas aparece en la **Figura 44**.

**Figura 44.** Rendimiento cuántico de fluorescencia del *trans*-anetol. Intensidad de fluorescencia para el *trans*-anetol *Vs* intensidad de fluorescencia para el antraceno ( $\lambda_{exc}$  = 253 nm).



Se obtuvo la siguiente relación matemática: If1 = 1,4461\*If2 + 71,087 con R<sup>2</sup> = 0,9725. A partir de la pendiente se calculó el valor de  $\phi_{f1}$  = 0,43, utilizando  $\phi_{f2}$  como 0,30 [157] para la solución de antraceno en etanol. El rendimiento de fluorescencia,  $\Phi_f$  es similar al valor reportado para el *trans*-anetol en hexano y con otra  $\lambda_{exc}$  ( $\Phi_f$  = 0.43;  $\lambda_{exc}$  = 322 nm) [142], lo que indica la débil dependencia de la fluorescencia del *trans*-anetol de la  $\lambda$  de excitación.

El valor de  $\Phi_f = 0,43$  es mayor que el rendimiento cuántico triplete,  $\Phi_{t \to s}$ , reportado para el *trans*-anetol en hexano ( $\Phi_{t \to s} = 0, 20$ ) [142]. Esto indica que el <sup>1</sup>*t*-A\* formado decae energéticamente al *cis*-anetol (<sup>1</sup>*c*-A) o al *trans*-anetol (<sup>1</sup>*t*-A) a través de un estado excitado <sup>1</sup>*p*, mediante un mecanismo diabático, en vez de seguir con un intercruzamiento de sistemas. La formación de un estado <sup>1</sup>*p* intermediario, también se comprende por la presencia de los dímeros <u>11</u> – <u>15</u> y la competencia entre la isomerización y dimerización. Por otro lado, Lewis [10, 11] ha reportado que el  $\Phi_f$  (*t*-A) es mayor que  $\Phi_f$  (*c*-A), aunque sus constantes

cinéticas de fluorescencia, k<sub>f</sub>, son similares. Esto significa que en las condiciones de reacción, difícilmente, el *c*-A "formado" contribuirá a la formación de los dímeros, a través de un excímero (<sup>1</sup>*t*-A-<sup>1</sup>*c*-A\*). Una evidencia experimental de esto son las cantidades relativas reportadas en este estudio para los dímeros <u>11</u> y <u>12</u>. La existencia del excímero en estas reacciones ha sido considerada por la alta dependencia del  $\Phi_{t\to c}$  de la concentración del *trans*-anetol [11].

**3.3.4 Constantes cinéticas para la fotoisomerización del trans-anetol.** Debido a los valores altos encontrados para  $\Phi_{t\to c}$  y  $\Phi_{f'}$  y los más bajos para  $\Phi_{t\to c}$ reportados en la literatura [142] para arilpropenos, se puede proponer un mecanismo predominante *vía* el estado singulete para la fotoisomerización del *trans*-anetol, considerando, además, la dependencia de la fotoisomerización y fotodimerización del *trans*-anetol de la temperatura. Las constantes cinéticas de isomerización del *trans*-anetol al *cis*-anetol se calcularon de acuerdo con [158, 159], así:

 $k_{i} = \Phi_{t \to c} / \tau_{s}$ (XVII)

Donde  $\tau_s$  es el tiempo de decaimiento desde el estado singulete, cuyo valor fue 8,5 ns para el *trans*-anetol en hexano [11]. Los valores de k<sub>i</sub> para -5, 5 y 15 °C fueron 1,02\*10<sup>7</sup>, 1,25\*10<sup>7</sup> y 1,36\*10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente. Utilizando, la ecuación de Arrhenius (II), se obtiene Ea=2,2 kcal/mol a partir de las constantes cinéticas (Véase **Figura 45**). Este valor es pequeño si se compara con las Ea (> 10 kcal/mol) obtenidas para la isomerización *E*- / *Z*- de varios arilpropenos [142], que siguen preferiblemente una ruta triplete; pero es más cercano a los valores reportados para la fotoisomerización del *trans*-anetol en hexano y acetonitrilo (5,6 y 4,2 kcal/mol, respectivamente) [142]; y está de acuerdo con el hecho de que la fotoisomerización del *trans*-anetol se presenta a temperatura ambiente, lo que sugiere una barrera energética pequeña para este proceso.

**Figura 45.** Gráfica de Arrhenius obtenida para la fotoisomerización del *trans*-anetol ( $\lambda$ = multicromática; temperaturas: -5, 5 y 15 °C; solvente: tolueno).



Para algunas olefinas y moléculas nitrogenadas se reportó una marcada dependencia del  $\Phi_{t\to c}$  de fotoisomerización de la polaridad del solvente [154], lo que sugiere la formación de un estado de transición polar. En el presente estudio, se observa que la fotoisomerización del *trans*-anetol no depende de la polaridad del solvente, ya que los valores de  $\Phi_{t\to c}$  para la fotoisomerización del *trans*-anetol en tolueno encontrados son del mismo orden de magnitud que los reportados para el *trans*-anetol en hexano o etanol [155], lo que puede sugerir un estado de transición no polar.

Para algunas olefinas, *e.g.*, el estilbeno y sus derivados [151], se ha notado que el  ${}^{3}t^{*}$  no juega un rol importante en el patrón de desactivación de los estados excitados singulete, por lo que éste posiblemente no responda por la fluorescencia desde  ${}^{1}t$ -A\* y del proceso de isomerización *vía* un estado singulete.

Los tiempos de vida media,  $\tau_s$ , según Lewis y Kojima [142] para el *trans*-anetol y *cis*-anetol fueron 8,5 y 6,1 ns, respectivamente. Como se observa, no hay gran diferencia entre estos valores, lo cual es característico para el proceso de isomerización de dos vías, en la superficie de energía excitada singulete.

Si la suma de los rendimientos cuánticos (*i.e.*,  $\Phi_{t\to c}$ ,  $\Phi_f$ ) no es uno, ni tampoco está cerca a este valor, lo más probable es que exista otro mecanismo de fotoisomerización [160, 161]. Por ejemplo,  $\Phi_{c\to t}$  para azulenileteno es igual a 25, lo que corresponde a un mecanismo de fotoisomerización "*one-way*" [115]. El presente estudio, la suma de los rendimientos cuánticos es de 0,55, por lo que se espera que no haya otro proceso involucrado en el mecanismo, y que la contribución de la conversión interna sea pequeña. Los valores de rendimiento cuántico de fotoisomerización, de fluorescencia y triplete para la fotoisomerización del *trans*-anetol se registran en la **Tabla 16**.

**Tabla 16.** Valores de los rendimientos cuánticos de fotoisomerización, de fluorescencia y triplete para la fotoisomerización del *trans*-anetol.

T (ºC)	$\Phi_{t \to c}$	$\Phi_{_f}$ a	$\Phi_{t \to s}$	Mecanismo
			[142] <sup>b</sup>	predominante
-5	0,09			
5	0,11	0,43	0,22	S
15	0,12			

<sup>a</sup>25 °C (etanol).

<sup>b</sup>Valor tomado para una solución de *trans*-anetol en acetonitrilo [142].

Con los datos obtenidos, se puede concluir que la ruta predominante de la fotoisomerización del *trans*-anetol en tolueno es a través de un estado singulete, en el rango de temperatura de -5 a +15°C, lo que ilustra la **Figura 46**.

**Figura 46.** Mecanismo predominante propuesto para la fotoisomerización del *trans*-anetol en tolueno ( $\lambda$  de radiación multicromática) en el rango de temperaturas de -5 a +15°C.



Ángulo diedro

## 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se estudió la transformación del *trans*-anetol en tolueno, sobre la zeolita HY con diferentes grados de desaluminación y en presencia de radiación UV-Vis ( $\lambda$ = 255, 313 y 366 nm, principalmente). Las zeolitas ácidas con diferentes grados de desaluminación se obtuvieron a través del intercambio de Na<sup>+</sup>  $\rightarrow$ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de la zeolita NaY, la calcinación (550°C) con vapor de agua (1,37-1,38 Bar) y acidulación con HCI (0,5M) y se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X. Los productos de la transformación del *trans*-anetol se identificaron con base en sus espectros de masas (EI, 70 eV) y patrones de fragmentración y se cuantificaron por GC-FID, usando el método de estandarización externa. Las siguientes fueron las conclusiones más relevantes del trabajo:

1. El principal producto de la transformación térmica del *trans*-anetol fue el *cis*anetol (5 %). La reacción de isomerización térmica del *trans*-anetol a *cis*-anetol en tolueno se ajusta al esquema propuesto por Lindemann para reacciones unimoleculares en fase gaseosa. Los valores de Ea,  $\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta S^{\ddagger}$  y LnA determinados experimentalmente para esta reacción a 25 °C fueron 20,5 kcal/mol, 19,9 kcal/mol, -18 cal/mol K y 21,3, respectivamente.

2. La isomerización y la dimerización del *trans*-anetol sobre la zeolita HY ocurren a través de dos intermediarios catiónicos, *vía* la transferencia de hidrógenos ácidos desde la zeolita hacia el *trans*-anetol. Estos procesos compiten entre sí en función de la temperatura y del grado de acidez de la

zeolita: mientras que la selectividad hacia el *cis*-anetol disminuye (98  $\rightarrow$  1%) con el aumento de la temperatura y los sitios ácidos de Brönsted en la zeolita, la selectividad de los dímeros <u>16</u> - <u>23</u> (1 $\rightarrow$  99%) y el porcentaje de conversión del *trans*-anetol (3 $\rightarrow$  93%) se incrementan.

3. El análisis por GC – MS de los productos obtenidos durante la transformación del *trans*-anetol sobre la zeolita HDY, permite concluir, que el hidrógeno ácido que se elimina en la ruta de isomerización del *trans*-anetol no necesariamente es el mismo que se adiciona electrofílicamente al carbono  $sp^2$  del enlace doble del reactante.

4. El mecanismo predominante de la fotoisomerización y fotodimerización del *trans*-anetol en tolueno, en el rango de temperaturas de -5 a +15°C, es una ruta singulete *vía* el mismo estado excitado, <sup>1</sup>*t*-A\*, debido a los rendimientos cuánticos involucrados en este proceso: la desactivación de <sup>1</sup>*t*-A\* se presenta a través de un estado <sup>1</sup>*p*.

5. La formación del dímero <u>13</u> en la transformación del *trans*-anetol en tolueno sugiere que su ruta de formación es independiente de un mecanismo de transferencia de electrones.

6. La fotoisomerización del *trans*-anetol es un proceso mucho más rápido ( $k \sim 10^7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) y con una barrera energética más baja (Ea = 2,2 kcal/mol), que su respectiva isomerización térmica ( $k \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; Ea= 20,5 kcal/mol).

7. Se recomienda, con base en los resultados obtenidos sobre las transformaciones térmica, catalítica y fotoquímica del *trans*-anetol, conservar los alimentos y bebidas, que contienen el *trans*-anetol, obligatoriamente en envases oscuros, a temperatura ambiente y en soluciones con pH neutro, evitando superficies ácidas de los recipientes y la luz directa.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. **Paolo Manitto, Diego Monti and Paola Gramatica**, Biosynthesis of anethole in *Pimpinella anisum L., Tetrahedron Lett.*, **1974**, <u>15</u> (17): 1567-1568.

2. Pareck, S. K., Trivedi, K. C., Maheshwari, S. K., Gangarade, S. K., Gangarade, S.K., Masheshwari, M. L., and Gupta, R., Studies on cultivation of anise in India, *Indian Perfum.*, **1980**, <u>24</u> (2): 88-92.

Tanaka, T., Orii, Y., Nonaka, G.I., Nishioka, I., and Kouno, I., Syzyginins
 A and B, two ellagitannins from *Syzygium aromaticum*, *Phytochemistry*, **1996**, <u>43</u>
 (6): 1345-1348.

4. **Srivastava, V. K., Bajaj, H.C. and Jasra**, **R.V.,** Solid base catalysts for isomerization of 1-methoxy-4-(2-propen-1-yl)benzene to 1-methoxy-4-(1-propen-1-yl)benzene, *Catal. Commun.*, **2003**, <u>4</u> (5): 543–548.

5. **Leung, A.Y. and Foster**, **S.,** Encyclopedia of common natural ingredients: used in food, drugs, and cosmetics, 2<sup>nd</sup> Ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003, p.p. 36-38.

6. **Fujii, T., Furukawa, S. and Suzuki, S.**, Compounded perfumes for toilet goods, *Yukagaku*, **1972**, <u>21</u> (12): 904-8.

7. Le Bourhis, B. and Soenen, A. M., Psychotropic action of some aroma compounds used in food, *Food Cosmet. Toxicol.*, **1973**, <u>11</u> (1): 1-9.

8. **Curró, P., Micali, G. and Lanuzza**, **F.,** Determination of  $\beta$ -asarone, safrole, isosafrole, and anethole in alcoholic drinks by high-perfomance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **1987**, <u>404</u> (2): 273-278.

9. 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**, <u>37</u> (3): 787-811.

10. Lewis, F. D. and Kojima, M., Electron transfer induced photoisomerization, dimerization and oxygenation of *trans*-and-*cis*-anethole. The role of monomer and dimer cation radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, <u>110</u> (26): 8664-8670.

11. Lewis, F. D. and Kojima, M., Photodimerization of singlet *trans*-and-*cis*-anethole. Concerted or stepwise?, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, <u>110</u> (26): 8660-8664.

12. Brown, W.G., and Widiger, A.H., Mechanism of the acid-catalyzed dimerization of anethole, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, <u>62</u> (1): 115-116.

13. **Gorelick**, **N.J.**, Genotoxicity of *trans*-anethole *in vitro*, *Mutat. Res.*, **1995**, <u>326</u> (3): 199-209.

14. Smith, R. L., Cohen, S. M., Doull, J., Feron, V. J., Goodman, J. I., Marnett, L.J., Munro, I.C., Portoghese, P.S., Waddell, W.J., Wagner, B.M. and Adams, T.B., Criteria for the safety evaluation of flavoring substances the expert panel of the flavor and extract manufacturers association, *Food Chem. Toxicol.*, **2005**, <u>43</u> (8): 1141–1177.

15. **Martínez, C. R**., Estudio de la *trans*formación catalítica térmica y UV del aceite esencial de anís (*Pimpinella anisum L*.). Trabajo de Grado (Química). Escuela de Química UIS, Bucaramanga: 1994.

16. **Corma**, **A.**, Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, *Chem. Rev.*, **1995**, <u>95</u> (3): 559-614.

17. **Omidbaigi, R.,** Approaches to production and processing of medicinal plants, *Astane Ghods Razavi*, Teheran, Iran, **2000**, p. 397.

18. **Pisano, M. Satta, V. Mascia, E. Arzadi, and F. Palmas**, *In-vitro* antimicrobrial activity and chemical composition of sardinian *Thymus* essential oils, *Lett. Appl. Microbiol.*, **1999**, <u>29</u> (1): 130 - 135.

19. Koryo, O. K., Soap and fragance materials, *Koryo*, **1981**, <u>132</u> (1): 103-109.

20. Boissier, J.R., Simon, P., Le Bourhis, B., Experimental psychotropic effect of isomeric *cis*- and *trans*-anetholes. *Therapie*, **1967**, <u>22</u> (2): 309–323.

21. Sayyah, M., Nadjafnia, L. and Kamalinejad, M., Anticonvulsant activity and chemical composition of *Artemisia dracunculus L.* essential oil, *J. Ethnopharm.*, 2004, <u>94</u> (3): 283-287.

Freire, R. S., Morais, S. M., Catunda-Junior, F. E. A. and Pinheiro, D. C.
 S. N., Sinthesis and antioxidant, anti-inflammatory and gastroprotector activities of anethole and related compounds, *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, <u>13</u> (12): 4353–4358.

23. **Kubo, I. and Himejima, M.**, Anethole a sinergist of polygodial against filamentous microorganisms, *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, <u>39</u> (12): 2290-2292.

24. **Hummelbrunner, L. A. and Isman, M. B.**, Acute, sublethal, antifeedant, and sinergistic effects of monoterpenoid essential oil compounds on the tobacco cutworm *Spodoptera litura (Lep. noctuidae)*, *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, <u>49</u> (2): 715-720.

25. **Fujita, K.I. and Kubo**, **I.,** Potentiation of fungicidal activities of *trans*anethole against *Saccharomyces cerevisiae* under hypoxic conditions, *J. Biosci. Bioeng.*, **2004**, <u>98</u> (6): 490–492.

26. **S.K. Abraham**, Anti-genotoxicity of *trans*-anethole and eugenol in mice, *Food Chem. Toxicol.*, **2001**, <u>39</u> (4): 493-498.

27. **Nakagawa, Y. and Suzuki**, **T.,** Cytotoxic and xenoestrogenic effects *via* biotransformation of *trans*-anethole on isolated rat hepatocytes and cultured MCF-7 human breast cancer cells, *Biochem. Pharmacol.*, **2003**, <u>66</u> (1): 63–73.

28. Sud'eva, N.G. and Dyuban'kova, N. F., Extraction of seeds with liquid carbon dioxide, *Khim. Tekhnol. Vody*, **1973**, <u>2</u> (1): 126-128.

29. Sharma, S. K., Srivastava, V. K., Pandya, P. H. and Jasra, R. V., Solventfree isomerization of methyl chavicol to *trans*-anethole using transition metal complexes as catalysts, *Catal. Commun.*, **2005**, <u>6</u> (3): 205–209.

30. Nozaki, H., Otani, I., Noyori, R., and Kawanisi, M., Photochemical reactions of *trans*-anethole, *Tetrahedron*, **1968**, <u>24</u> (5): 2183-2192.

31. Hall, H. K, Nogues, P., Rhoades, J. W., Sentman, R. C., and Detar, M., (Carbomethoxy)maleic anhydride, a highly reactive new dienophile and comonomer, *J. Org. Chem.*, **1982**, <u>47</u> (8): 1451-1455.

32. Sakuragi, H. and Tokumaru, K., Conformations and competitive [2+2]
cycloadditions of intramolecular exciplexes of some anisylalkenyl
9phenanthrene carboxylates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, <u>104</u> (24): 6796-6797.

33. **Delmas, M. and Gaset, A.**, Selective synthesis of 4-aryl-1,3-dioxanes from arylalkenes and paraformaldehyde using an ion exchange resin as catalyst; extension to natural compounds, *Sinthesis*, **1980**, <u>11</u> (2): 871-872.

34. El Gharbi, R., Delmas, M. and Gaset, A., Condensation of anethole with acetaldehyde catalyzed by cation exchange resins. Effect of the degree of solvation of the reacting species, *Chimia*, **1982**, <u>36</u> (2): 75-77.

35. **Klutsch, G. and Fliszar, S.**, Quantitative investigation of the ozonolysis reaction. VIII relative reaction rates for the ozone attack on phenylethylenes, *Can. J. Chem.*, **1972**, <u>50</u> (17): 1-4.

36. Okada, T., Saeki, K., Kawanisi, M. Nozaki, H., The photochemistry of N-acyldiphenylketimines, *Tetrahedron*, **1970**, <u>26</u> (15): 3661-3665.

37. Waumans, D., Bruneel, N. and Tytgat, J., Anise oil as *para*methoxyamphetamine (PMA) precursor, *Foren. Sci. Inter.*, **2003**, <u>133</u> (1): 159–170.

38. Dugave, C. and Demange, L., *Cis-trans-* Isomerization of organic molecules and biomolecules: Implications and applications, *Chem. Rev.*, 2003, <u>103</u>
(7): 2475-2532.

39. **Diau**, **E. W.G.**, A new *trans-to-cis* photoisomerization mechanism of azobenzene on the S<sub>1</sub> (n,  $\pi^*$ ) surface, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, <u>108</u> (6): 950-956.

40. **Kan, R. O.**, Organic photochemistry, 1<sup>st</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company: Toronto, 1966, p.293.

41. Saltiel, J., Ganapathy, S., and Werking, C., The  $\Delta H$  for thermal *trans-/cis*stilbene isomerization: do S<sub>o</sub> and T<sub>1</sub> potential energy curves cross?, *J. Phys. Chem.*, **1987**, <u>91</u> (11): 2755-2578.

42. **Arai, T. and Tokumaru, K.**, Photochemical one-way adiabatic isomerization of aromatic olefins, *Chem. Rev.*, **1993**, <u>93</u> (1): 23-29.

43. Brink, M., Möllerstedt, H. and Ottosson, C.H., Characteristics of the electronic structures of diabatically and adiabatically Z/E-isomerizing olefins in the T<sub>1</sub> state, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, <u>105</u> (16): 4071-4083.

44. **Hammond, G. S., Demeyer, D.E., Williams, J.L.R.**, Quantum yields for the sensitized photoisomerization of *cis*- and *trans*- stilbene, *J. Am.Chem. Soc.*, **1969**, <u>91</u> (18): 5180-5182.

45. Hammond, G.S., Saltiel, J., Lamola, A.A., Turro, N. J., Bradshaw, J.S., Cowan, D.O., Counsell, R. C., Vogt, V., and Dalton, C., Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXII. Photochemical *cis-trans* isomerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, <u>86</u> (16): 3197-3201.

46. Herkstroeter, W. G., and Hammond, G. S., Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXXIX. Study of energy by kinetic spectrophotometry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, <u>88</u> (21): 4769-4773.

47. Norikane, Y., Nakayama, N., Tamaoki, N., Arai, T., and Nagashima, U., Quantum chemical studies on photoinduced *cis-trans* isomerization and intramolecular hydrogen atom transfer of 2'-hydroxychalcone, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, <u>107</u>: 8659-8664.

48. Craveiro, A. A. and Lemos, T. L., Interconversion of arylpropanoids in the essential oil of *Croton aff. Zehntneri*, *J. Nat. Prod.*, **1980**, <u>43</u> (5): 634-636.

49. Bonneau, R., Intersystem crossing, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, <u>104</u> (10): 2921-2923.

50. Zimmerman, H.E., Kamm, K. S. and Werthemann, D. P., Molecular twisting as a mode of excited state decay. Mechanistic organic photochemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, <u>96 (25)</u>: 7821-7823.

51. **Stashenko, E.E., Martínez, C.R. and Martínez, J.R.,** Catalytic transformation of Anise (*Pimpinella anisum L.*) oil over zeolite Y, *J. High Resol. Chromatogr.* **1995**, <u>18</u> (8): 501-503.

52. Feringa, B. L., In control of motion: from molecular switches to molecular motors, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, <u>34</u> (6): 504-513.

53. Irie, M., Diarylethenes for memories and switches, *Chem. Rev.*, 2000, <u>100</u>
(5): 1685-1716.

54. Schalley, C. A., Beizai, K., and Vôgtle, F., On the way to rotaxane-based molecular motors: studies in molecular mobility and topological chirality, *Acc. Chem. Res.*, 2001, <u>34</u> (6): 465-476.

55. **Hightower, J., and Hall, W. K**., Tracer studies of acid-catalyzed reactions. V. Carbon-14 kinetics studies of *n*-butene isomerization over alumina and silicaalumina catalysts, *J. Phys. Chem.*, **1967**, <u>71</u> (4): 1014-1023.

56. Vassylyev, O., Hall, G.S., and Khinast, J.G., Modification of zeolite surfaces by Grignard reagent, *J. Porous Mater.*, **2006**, <u>13</u> (1): 5-11.

57. **Misono, M., Tani, N., and Yoneda, Y.**, Isomerization of butene catalyzed by solid acids: hydrogen migration and "rollover" of *s*-butyl cation intermediate, *J. Catal.*, **1978**, <u>55</u> (3): 314-323.

58. **Ozaki, A., and Kimura, K.**, EPR study of S<sub>3</sub><sup>-</sup> anion radicals on the surface of supported MoO<sub>3</sub>/MgO, WO<sub>3</sub>/MgO, and CrO<sub>3</sub>/MgO catalysts, *J. Catal.*, **1964**, <u>55</u> (3): 394-401.

59. Szabo, J., Parrotey, J., Szabo, G., Duchet, J. C., and Cornet, D., Isomerization of *n*-butenes into isobutene over fluorinated aluminas: influence of experimental conditions upon selectivity, *J. Mol. Catal.*, **1991**, <u>67</u> (1): 79-90.

60. **Corma, A., Planelles, J., Sánchez-Marin, J., and Tomás, F.**, The nature of acids sites on fluorinated v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.*, **1985**, <u>92</u> (2): 284-287.

61. Kao, H.M., Grey, C. P., Pitchumani, K., Lakshminarasimhan, P. H., and Ramamurthy, V., Activation conditions play a key role in the activity of zeolite CaY: NMR and product studies of Brönsted acidity, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, <u>102</u> (28): 5627-5638.

62. **Kiricsi, I., Förster, H., Tasi, G., and Nagy**, **J. B.,** Generation, characterization, and transformations of unsaturated carbenium ions in zeolites, *Chem. Rev.*, **1999**, <u>99</u> (8): 2085-2114.

63. Yoon, K. B., Electron- and charge-transfer reactions within zeolites, *Chem. Rev.*, **1993**, <u>93</u> (1): 321-339.

64. **Chen, F.R, Fripiat, J. J.,** Free radicals formed in the adsorption of saturated hydrocarbons on H-mordenite, *J. Phys. Chem.*, **1993**, <u>97</u> (22): 5796-5798.

65. **Greensfelder, B. S., Voge, H. H., and Good, G. M.**, Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons: Mechanisms of reaction, *Ind. Eng. Chem.*, **1949**, <u>41</u> (11): 2573-2584.

66. **Planelles, J., Sanchez-Marin, F., Tomás, F., and Corma, A.**, On the formation of methane and hydrogen during cracking alkanes, *J. Mol. Catal.* **1985**, <u>32</u> (3): 365-375.

67. **Tung, S. E., and McIninch, E.,** Zeolitic aluminosilicate: I. Surface ionic diffusion, dynamic field, and catalytic activity with hexane on CaY, *J. Catal.* **1968**, <u>10</u> (2):166-174.

68. **Cozens, F. L., Bogdanova, R., Régimbald, M., García, H., Martí, V., and Scaiano**, **J. C.,** Photochemical and thermal behavior of styrenes within acidic and nonacidic zeolites. Radical cation V*ersus* carbocation formation, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, <u>101</u> (15): 6921-6928.

69. **Breck, D.W.,** Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use, 1<sup>st</sup> Ed., Ed. John Wiley & Sons: New York, 1974, p.529.

70. Datka, J., Sulikowski, B. and Gil, B., IR spectroscopic studies of dealuminated and realuminated zeolite HY, *J. Phys. Chem.*, **1996**, <u>100</u> (27): 11242-11245.

71. Baraldi, I., Carnevali, A., Caselli, M., Momicchioli, Ponterini, F., and Berthier, G., Theoretical and photophysical study of photoisomerism of cyanine dyes: bisphenylaminopentamethine cyanine (BPPC), *J. Mol. Struct. (Teochem),* **1995**, <u>330</u> (1): 403 - 410.

72. Garavelli, M., Bernardi, F., Robb, M.A., and Olivucci, M., The short-chain acroleiniminium and pentadieniminium cations: towards a model for retinal photoisomerization. A CASSCF/PT2 study, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, <u>463</u> (1): 59-64.

73. Bernardi, F., M. Olivucci, M. A. Robb, G. Tonachini, The role of conical intersections and excited state reaction paths in photochemical pericyclic reactions, *J. Photoch. Photobio A*, **1997**, <u>105</u> (1): 365-367.

74. **Impronta, R., and Santoro, F.,** A theoretical study on the factors influencing cyanine photoisomerization: the case of thiacyanine in a gas phase and in methanol, *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, <u>1</u> (2): 215-229.

75. Molnar, F., Ben-Nun, M., Martínez, T.J., and Schulten, K., Characterization of a conical intersection between the ground and first excited state for a retinal analog, *J. Mol. Struct.* (Theochem), **2000**, <u>506</u> (1): 169-178.

76. Vendrame, R., Coluci, V.R. and Galvão, D.S., Comparative parametric method 5 (PM5) study of *trans*-stilbene, *J. Mol. Structure* (Theochem), 2004, <u>686</u> (1): 103–108.

77. **Chiang, W.Y. and Laane**, **J.,** Fluorescence spectra and torsional potential functions for *trans*-stilbene in its S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) electronic states, *J. Chem. Phys.*, **1994**, <u>100</u> (4): 8755.

78. **Quenneville, J. and Martínez**, **T.J.**, *Ab initio* study of *cis-trans* photoisomerization in stilbene and ethylene, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, <u>107</u> (6): 829-837.

79. **Saltiel, J., Sears, D.F., Jr., Ko, D. H., Park, K. M.**, CRC Handbook of organic photochemistry and photobiology, 1<sup>st</sup> Ed., Ed. CRC Press: Boca Raton, 1995, Vol 3.1250 p.

80. Boronat, M., Viruela, P. and Corma, A., Theoretical study of the mechanism of zeolite-catalyzed isomerization reactions of linear butenes, *J. Phys. Chem. A*, **1998** <u>102</u> (6): 982-989.

81. **Boronat, M., Viruela, P., and Corma, A.,** A theoretical study on the mechanism of the superacid-catalyzed unimolecular isomerization of *n*-alkanes and *n*-alkenes. Comparison between *ab initio* and density functional results, *J. Phys. Chem.*, **1996**, <u>100</u> (41): 16514-16521.

82. Brink, M., Jonson, H., and Ottosson, C.-H., Triplet state Z/E-photoisomerizations of polyenes: A comparison of *ab-initio* and density functional methods, *J. Phys. Chem. A* **1998**, <u>102</u> (32): 6513.

83. **Said, M., and Malrieu, J. P.**, Styrene *cis-trans* photoisomerisation treated through a Heisenberg non-empirical hamiltonian, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, <u>102</u> (4): 312-316.

84. **Gemein, B., and Peyerimhoff, S. D.**, Radiationless transitions between the first excited triplet state and the singlet ground state in ethylene: A theoretical study, *J. Phys. Chem.*, **1996**, <u>100</u> (50): 19257-19267.

85. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, JR., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Ll, X., KNOX, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez; C. and Pople, J.A., Gaussian, Wallingford CT, 2004. Gaussian 03, Revision C.01.

86. **Pilling, M.J., and Seakins, P.W.,** Reaction kinetics, 1<sup>st</sup> Ed., Ed. Oxford Science Publications: Oxford, 1995, p.305.

87. **Pross, A.**, Theoretical and physical principles of organic reactivity. 1<sup>st</sup> Ed., Ed. John Wiley & Sons: New York, 1995, p. 294.

88. Ladler, K. J., and King, M. C., The development of transition-state theory, *J. Phys. Chem.*, **1983**, <u>87</u> (15): 2657-2664.

Agarwal, P.K., *Cis/trans* Isomerization in HIV-1 capsid protein catalyzed by cyclophilin A: Insight from computational and theoretical studies, *Proteins*, 2004, <u>56</u> (3): 444-463.

90. **Foresman, J. B., and Frisch**, *Æ*., Exploring chemistry with electronic structure methods, 2<sup>nd</sup> Ed., Gaussian, Inc: Pittsburgh, 1996, 302 p.

91. **Wang, L., and Wang, X.,** Ab initio study of photoisomerizaton mechanisms of push-pull *p,p*'-disubstituted azobenzene derivatives on S1 excited state, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2007**, <u>847</u> (1): 1-9.

92. **Zyubina, T. S., and Razumov, V.F.,** A theoretical study on the mechanism of iodine-photocatalyzed *cis-trans* isomerization of stilbene, *Photochemistry*, **2001**, <u>32</u> (2): 123-129.

93. Vaughan, D. E. W., and Strohmaier, K.G., US Patent 5,637, 287 (1997)

94. Benesi, H. A. Acidity of catalyst surfaces. I. Acid strength from colors of adsorbed indicators, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, <u>78</u> (21): 5490-5495.

95. Benesi, H. A., Acidity of catalyst surfaces. II. Amine titration using Hammett indicators, *J. Phys. Chem.*, **1957**, <u>61</u> (7): 970-974.

96. Vimont, A., Thibault-Starzyk, F., and Lavalley, J. C., Infrared spectroscopic study of the acidobasic properties of beta zeolite, *J. Phys. Chem.*, **2000**, <u>104</u> (2): 286-291.

97. Sommer, J., Hachoumy, M., and Garin, F., Zeolite Y-catalyzed versus superacid-catalyzed protium-deuterium exchange in alkanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, <u>116</u> (12): 5491-5492.

98. **Calvert, J.G., and Pitts, J. N.,** Photochemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc: London, 1966, 899 p.

99. **Renschler, C. L., and Harrah, L.A.,** Determination of quantum yields of fluorescence by optimizing the fluorescence intensity, *Anal. Chem.*, **1983**, <u>55 (</u>4): 798-800.

100. Fujii, R., Furuichi, K., Zhang, J.P., Nagae, H., Hashimoto, H., and Koyama, Y., *cis*-to-*trans* Isomerization of spheroidene in the triplet state as detected by time-resolved absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **2002**, <u>106</u> (11): 2410-2421.

101. Gao, G., Wei, C.C., Jeevarajan, A.S., Kispeut, L.D., Geometrical isomerization of carotenoids mediated by cation radical/dication formation, *J. Phys. Chem.*, **1996**, <u>100</u> (13): 5362.

102. **Koyama, Y., and Fujii, R.**, *cis-trans* Carotenoids in photosynthesis: configurations, excited-state properties and physiological functions, *Adv. Photosynth.*, **1999**, <u>8</u>: (2) 161-168.

103. Koyama, Y., and Mukai, Y., *in* Biolomecular Spectroscopy, Part B; Clark,
R.J.H., Herster, R.E. (Eds); Ed. Wiley & Sons Ltd.: Chicester U.K., 1993; Chapter
2.

104. **Straub, O.**, In: Key to carotenoids, 2<sup>nd</sup> Ed.; Ptander, H. (Ed.), Birkhaüser Verlag, Basel, 1987. 587p.

105. **Waldeck, D.H.,** Photoisomerization dynamics of stilbenes, *Chem. Rev.,* **1991**, <u>91</u> (3): 415-436.

106. Cundall, R. B., and Pamer, T.F, Thermal isomerization of butane-2, *T. Faraday Soc.*, **1961**, <u>57</u>: 1936-1937.

107. Douglas, J. E., Rabinovitch, B. S., and Looney, F. S., Kinetics of the thermal *cis-trans* isomerization of dideuteroethylene, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23: 315-318.

108. **Rabinovitch, B. S., and Michel, K. W.,** The thermal unimolecular *cis-trans* isomerization of *cis*-butene-2, *J. Am. Chem. Soc.,* **1959**, <u>81</u> (19): 5065-5071.

109. **Benson, S.W.,** Thermochemical Kinetics, 1<sup>st</sup> Ed., John Wiley & Sons, Sydney, 1968, p. 223.

110. **Carey, F.A., and Sundberg, R.J.** Advanced organic chemistry. Part A: structure and mechanisms. 3<sup>rd</sup> Ed., Ed. Plenum Press: New York, 1990, 802 p.

111. **Iwata, K., Ozawa, R., and Hamaguchi, H.-O.,** Analysis of the solvent- and temperature- dependent Raman spectral changes of  $S_1$  *trans*-stilbene and the mechanism of the *trans*- to *cis*- isomerization: Dynamic polarization model of vibrational dephasing and the C=C double bond rotation, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, <u>106</u> (14): 3614-3620.

112. McBee, J.K., Kusha, V., Alvarez, R., de Lera, A.R., Prezhdo, O., Haeseeler, F., Sokal, I., Palczewski, K., Isomerization of *all-trans*-retinol to *cis*-retinols in bovine retinal pigmento epithelial cells: dependence on the specificity of retinoid-binding proteins, *Biochemistry*, **2000**, <u>39</u> (37): 11370-11380.

113. Rando, R.R., The biochemistry of the visual cycle, *Chem. Rev.*, 2001, <u>101</u>
(7): 1881-1896.

114. Adamson, A. W., Vogler, A., Kunkely, H., Wachter, R., Photocalorimetry. Enthalpies of photolysis of *trans*-azobenzene, ferrioxalate and cobaltioxalate ions, chromium hexacarbonyl, and dirhenium decarbonyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, <u>100</u> (4): 1298-1300.

115. Corruccini, R. J., and Gilbert, E. C., The heat of combustion of *cis*- and *trans*- azobenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, <u>61</u> (10): 2925-2927.

116. **Haberfield, P., Block, P.M., and Lux, M.S.,** Enthalpies of solvent transfer of the transition states in the *cis-trans-* isomerization of azo compounds. The rotation Vs the nitrogen inversion mechanism, *J. Am. Soc.*, **1975**, <u>97</u> (20): 5803-5806.

117. Krishnamorthy, G., Schieffer, S., Shevyakov, S., Asato, A.E., Wong, K.,
Head, J., and Liu, R.S. H., *S-cis*-conformers in low-temperature irradiation of dienes: Hula-twist mechanism of isomerization, *Res. Chem. Intermed.*, 2004, <u>30</u> (4): 397-405.

118. Yeung, J.C.Y., Chasse, G.A., Frondozo, E.J., Torday, L.L., and Papp, J.G., Cationic intermediates in *trans*-to-*cis*- isomerization reaction of allylic systems. An exploratory ab initio study, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2001**, <u>546</u> (1): 143-162.

119. **Tanabe, Y., Kyotani, H., Akagi, K., and Shirakawa**, **H.**, Mechanism of *cistrans* thermal isomerization of polyacetilene, *Macromolecules*, **1995**, <u>28</u> (12): 4173-4178.

120. Norikane, Y., and Tamaoki, N., Photochemical and thermal *cis-/trans-* isomerization of cyclic and noncyclic azobenzene dimmers: effect of a cyclic structure on isomerization, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, <u>1</u> (5): 1296-1302.

121. Guisnet, M., Fouhe, V., Bellun, M., Bournville, J.P., and C. Traves, Isomerization of N-hexano on platinum dealuminated mordenite catalysts. I.

Influence of the silicon-to-aluminium ratio of the zeolite, *Appl. Cat.*, **1991**, <u>71</u> (2): 283-293.

122. **Maache, M., Janin A., Lavalley, J.C., Joly, J.F., and Benazzi, E.,** A Acidity of zolites beta dealuminated by acid leaching: an FTIR study using different probe molecules (pyridine, carbon monoxide), *Zeolites*, **1993**, <u>13</u> (6): 419-426.

123. Datka, J., Marscmeyer, S., Neubaver, T., Meusinger, J., Papp, H., Schütze, F. –W., and Szpyt, I., Physicochemical and catalytic properties of HZSM-5 zeolites dealuminated by the treatment with steam, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100 (34): 14451-14456.

124. Zhdanov, S. P., Kosheleva, L. S., and Titova, T. I., Comparative FT Infrared Study of Structural Changes Occurring on Dealumination of Zeolite Na-Y with Ethylenediaminetetraacetic or Hydrochloric acid, *Russ. Chem. Bull.*, 1993, <u>42</u> (2): 239-242.

125. **Docquir, F., Norberg, V., Toufar, H., Paillaud, J. –L., and Su, B. L.,** Infrared study on the adsorption behavior of methylamine in a series of large pore cationic zeolites. A further confirmation of three types of interaction between methylamine and zeolites, *Langmuir*, **2002**, <u>18</u> (15): 5963-5966.

126. Makarova, M. A., Garforth, A., Zholobenko, V. I., Dwyer, J. Earl, G. J., Raulence, D., Proceedings of the 10<sup>th</sup> international zeolite conference; Weitkamp, J., *et al.* (Eds.); Ed. Elsevier: Amsterdam, **1994**; p. 365.

127. Janin, A., Maache, M., Lavalley, J.C., Joly, J. F., Raatz, F., and Szydlowski, N., FT IR study of the silanol groups in dealuminated HY zeolitesnature of the extraframework debris, *Zeolites*, **1991**, <u>11</u> (1): 391-393. 128. Sang, S., Liu, Z., Tian, P., Liu, Z., Qu, L., and Zhang, Y., Synthesis of small crystals zeolite NaY, *Mater. Lett.*, **2006**, <u>60</u> (11): 1131-1133.

129. **W. F. Kladnig**, Use of Hammett indicators for acidity measurements in zeolites, *J. Phys. Chem.*, **1979**, <u>83</u> (6): 765-766.

130. Barthomeuf, D., Zeolite acidity titration with colored indicators, *J. Phys. Chem.*, **1979**, <u>83</u> (6): 766-767.

131. **Barthomeuf, D., and Beamont, R.,** X,Y aluminium-deficient, and ultrastable faujasite-type zeolites: III. Catalytic activity, *J. Catal.* 1973, <u>30</u> (2), 288-297.

132. **Atkinson, D., and Curthoys, G.,** Acid-site distribution on faujasite –type zeolites determined by *n*-butylamine titration. 1. Comparison of the use of Hammett and arylmethanol indicators on zeolites X, *J. Phys. Chem.*, **1980**, <u>84</u> (11): 1358-1360.

133. Frenkel, M., Use and abuse of some Hammett indicators for the determination of surface acidity, *Anal. Chem.*, **1975**, <u>47</u> (3): 598-599.

134. Whitmore, F. C., Mechanism of the polymerization of olefins by acid catalysts, *Ind. Eng. Chem.*, **1934**, <u>26</u> (1): 94-95.

135. Haw, J.F., Richardson, B.R., Oshiro, I. S., Lazo, N. D., and Speed, J.A., Reactions of propene on zeolite Hy catalyst studied by in situ variable temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, <u>111</u> (6): 2052-2058.

136. **Richardson, B.R., Lazo, N.D., Schettler, P.D., White, J.L., and Haw, J.F.**, Reactions of butadiene in zeolite catalyst by in situ variable-temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, <u>112</u> (8): 2886-2891.

137. White, J.L., Lazo, N.D., Richardson, B. R., Haw, and J. F., *In situ* solidstate NMR investigation of cracking reactions on zeolite HY, *J. Catal.*, **1990**, <u>125</u>: 260-265.

138. **Glasoe, P.K., and Bush, C.N.,** An Examination of the Exchange of Deuterium from Deuterium Oxide in Carbon Tetrachloride Solution with Hidrogen in Glass using Infrared Spectrometry, *Anal. Chem.*, **1972**, <u>44</u> (4): 833-834.

139. **Ngyuen, T. A.**, Las reglas de Woordward Hoffmann, Ed. Reverté, Bogotá, 1974, 201p.

140. **Grob, R.,** Modern practice of gas chromatography. Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 3<sup>rd</sup> Edition, **1995**, 856 p.

141. Caldwell, R. A., Ghali, N. I., Chien, C.-K., De Marco, D., Smith, Tricyclo[5.3.0.02,8]deca-3,5,9-triene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, <u>109</u> (9): 2857-2858.

142. Lewis, F. D., Bassani, D.M., Caldwell, R.A., and Unett, D. J., Singlet state *cis, trans* photoisomerization and intersystem crossing of 1-arylpropenes. *J. Am. Chem. Soc.*,1994, <u>116</u> (23): 10477-10485.

143. Arai, T., Sakuragi, H., and Tokumaru, K., Photosensitized *cis-trans* isomerization of  $\beta$ -alkylstyrenes, *B. Chem. Soc. Japn.*, **1982**, <u>55</u> (16): 2204-2206.

144. Petterson, M., Maçôas, E.M.S., Khriachtechev, L., Fausto, R., and Räsänen, M., Conformational isomerization of formic acid by vibrational excitation at energies below the torsional barrier, *J. Am.Chem. Soc.*, **2003**, <u>125</u> (14): 4058-4059.

145. **Ronayette, J., Arnaud, R., Lebourgeois, P., Lemaire, J.,** Photochemical isomerization of azobenzene in solution, *Can. J. Chem.*, **1974**, <u>52</u> (10): 1848-1857.

146. Schultz, T., Quenneville, J., Levine, B., Toniolo, A., Martínez, T.J., Lochbrunner, S., Schmitt, M., Shaffer, J.P., Zgierski, M.Z., and Stolow, A., Mechanism and dynamics of azobenzene photoisomerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, <u>125</u> (27): 8098-8099.

147. Yamashita, S., Ono, H., Toyama, O., The *cis-trans* photoisomerization of azobenzene, *B. Chem. Soc. Japn.*, **1962**, <u>35</u> (12): 1849-1853.

148. Zimmermann, G., Ghow, L. 'Y., Paik, U. 'J., The photochemical isomerization of azobenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, <u>80</u> (14): 3528-3531.

149. Arai, T., Hozumi, Y., Takahashi, O., and Fujimori, K., One-way *cis-trans* photoisomerization of azulenylethenes, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, <u>104</u> (1): 85-89.

150. Barr, J. W., Bell, T.W., Catalano, V.J., Cline, J.I., Phillips, D.J., and **Procupez, R.,** Syntheses, structures and photoisomerization of (E)- and (Z) -2*tert*-butyl-9-(2,2,2,-triphenylethylidene)fluorine. *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, <u>109</u> (51): 11650-11654.

151. **Seydack, M., and Bending, J.,** The anomalous excited-state temperature behavior of *trans*-4,4-diaminostilbene and *trans*-4,4-di(phenyl-ureanyl)-stilbene, *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, <u>105</u> (24): 5731-5733.

152. Fischer, G., Muszkat, K. A., and Fischer, E., Thermodynamic equilibrium between cis- and trans-isomers in stilbene and some derivatives, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, <u>10</u> (11): 1156-1158.

153. Kim, J.E., Tauber, M.J., and Mathies, R.A., Wavelength dependent *cistrans* isomerization in vision, *Biochem.*, **2001**, <u>40</u> (46): 13774-13778.

154. Shin, E.J., Bae, E.Y., Kim, S.H., Kang, H.K., and Shim, S.C., Photophysical properties and photoisomerization behaviour of 1-(9-anthryl)-2-(n-pyridyl)ethenes (n = 2,3, or 4), aza analogues of 1-(a-anthryl)-2-phenylethene, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, <u>107</u> (1): 137-146.

155. **Morris, J.V., Mahaney, M.A., and Huber, J.R.,** Fluorescence quantum yield determinations. 9, 10-diphenylantracene as a reference standard in different solvents, *J. Phys. Chem.*, **1976**, <u>80</u> (9): 969-974.

156. **Schwarz, F. P., and Wasik, S.P.,** Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene, and benzo[e]pyrene in water, *Anal. Chem.*, **1976**, <u>48</u> (3): 524-528.

157. Dawson, W.R., and Windsor, M.W., Fluorescence yields of aromatic compounds, *J. Phys. Chem.*, **1968**, <u>72</u> (9): 3251.

158. **Klessinger, M.,** Konische durchdringungen und der mechanismus von singulett-photoreaktionen, *Angew. Chem.*, **1995**, <u>107</u> (2): 597-598.

159. **Klessinger, M., and Michl, J.,** Excited states and photochemistry of organic molecules, 1<sup>st</sup> Ed., Ed. VCH Publishers: Cambridge, 1995, p. 281.

160. **Robert, M., and Savéant, J. –M.,** Photoinduced dissociative electron transfer: Is the quantum yield theoretically predicted to equal unity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, <u>122</u> (3): 514-517.

161. Lewis, F.D., Petisce, J.R., Oxman, J. D., and Nepras, M. J., One-way photoisomerization of *cis*-stilbene via a cation radical chain mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, <u>107</u> (1), 203-207.

## ANEXOS



Anexo A. Espectros de masas y rutas de fragmentación.



100 110 120 130

m/z

0 30

**Tabla I**. Estabilidad de iones moleculares,  $W_{M+}$ , e intensidades relativas de los iones característicos en los espectros de masas (EI, 70 eV) del *trans*-anetol y del *cis*-anetol.

Molécula	W <sub>M+'</sub> , %	<i>m/z</i> (%)					
		M+.	[M-H]⁺	[M-CH₃]⁺	[M-OCH₃]⁺	[M-CH <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]⁺	
trans-Anetol	23	148 (100%)	147 (57%)	133 (26%)	117 (32%)	105 (30%)	
<i>cis</i> -Anetol	22	148 (100%)	147 (57%)	133 (26%)	117 (33%)	105 (30%)	

		m/z (%)						
Dímero	W <sub>M+`</sub> , %	M+.	[M- CH₃]⁺	[M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - H] <sup>+</sup>	[M- CH <sub>3</sub> - C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O ] <sup>+</sup>	[M- C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O] <sup>+.</sup>	[M- C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O ] <sup>+</sup>	
<u>11</u>	0,6	296 (4%)	267 (1%)	249 (1%)	175 (4%)	148 (100%)	121 (12%)	
<u>12</u>	4,7	296 (81%)	267 (9%)	249 (15%)	175 (36%)	148 (67%)	121 (100%)	
<u>13</u>	6,6	296 (<1%)	_	—	_	148 (100%)	121 (4%)	
<u>14</u>	1,2	296 (88%)	267 (8%)	249 (9%)	175 (38%)	148 (34%)	121 (100%)	
<u>15</u>	0,5	296 (<1%)	_	_	_	148 (100%)	121 (5%)	

**Tabla II**. Estabilidad de iones moleculares,  $W_{M+}$ , e intensidades relativas de los iones característicos de los dímeros <u>11-15</u> en los espectros de masas (EI, 70 eV).

**Tabla III**. Estabilidad de iones moleculares,  $W_{M+}$ , e intensidades relativas de los iones característicos de los dímeros <u>16</u> - <u>23</u> en los espectros de masas (EI, 70 eV).

Dímero	W <sub>M+</sub> -, %	m/z (%)					
		M <sup>+.</sup>	[M- C₂H₅]⁺	[M- C₂H₅- C7H8O]⁺	[M- C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O]⁺	[M- C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O]⁺	
<u>16</u>	4,8	296 (13%)	267 (5%)	159 (24%)	148 (1%)	121 (100%)	
<u>17</u>	5,8	296 (12%)	267 (7%)	159 (28%)	_	121 (100%)	
<u>18</u>	1,7	296 (4%)	_	159 (2%)	148 (100%)	121 (38%)	
<u>19</u>	1,3	296 (3%)	_	159 (3%)	148 (100%)	121 (34%)	
<u>20</u>	7,6	296 (28%)	267 (100%)	159 (28%)	148 (2%)	121 (17%)	
<u>21</u>	5,0	296 (24%)	267 (100%)	159 (31%)	148 (1%)	121 (19%)	
<u>22</u>	6,5	296 (34%)	267 (100%)	159 (82%)	_	121 (42%)	
<u>23</u>	5,2	296 (28%)	267 (100%)	159 (98%)	148 (3%)	121 (30%)	



Figura 2. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 11.



 $M^{+.}, m/z 296 (4\%)$ 

*m*/*z* 148 (100 %)

R=Metoxifenilo
Figura 3. Ruta de fragmentación del dímero 11.



Figura 4. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 12.



147

Figura 5. Ruta de fragmentación del dímero 12.



Figura 6. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 13.



 $M^{+.}$ , m/z 296 ( <1%) R= Metoxifenilo

Figura 7. Ruta de fragmentación del dímero 13.



Figura 8. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 14.



Figura 9. Ruta de fragmentación del dímero 14.



Figura 10. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 15.



R = Metoxifenilo

Figura 11. Ruta de fragmentación del dímero 15.



Figura 12. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 16.



Figura 13. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 17.



Figura 14. Ruta de fragmentación de los dímeros 16 y 17.



Figura 15. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 18



Figura 16. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 19.





Figura 17. Ruta de fragmentación de los dímeros 18 y 19.

Figura 18. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 20.



154

m/z

Figura 19. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 21.



**Figura 20**. Ruta de fragmentación propuesta para los dímeros <u>**20**</u> (*E*)-1,3*bis*((4,4')-metoxibencil)-2-metilpent-1-eno y <u>**21**</u> (*Z*)- 1,3-*bis*((4,4')-metoxibencil))-2metilpent-1-eno.





Figura 21. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 22.



**Figura 23**. Ruta de fragmentación propuesta para los dímeros <u>22</u>, (*E*)-3,4*bis*((4,4')-metoxibenceno)-hex-2-eno y <u>23</u>, (*Z*)-3,4-*bis*((4,4')-metoxibenceno)-hex-2eno.



Figura 24. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero 16 deuterado.







Figura 26. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero <u>20</u> obtenido sobre la zeolita HDY.



**Figura 27**. Espectro de masas (EI, 70 eV) del dímero <u>23</u> obtenido sobre la zeolita HDY.



Figura 28. Espectro de masas (EI, 70eV) y rutas de fragmentación del metoxibenceno.



*m*/*z* 105 (79%)

Figura 29. Espectro de masas (EI, 70 eV) y rutas de fragmentación del benzaldehído.

## Anexo B. Determinación del orden de reacción de la isomerización del *trans*anetol usando el método de velocidades iniciales.

La reacción se repitió para 100 °C y los productos fueron analizados por GC-FID. La reacción se monitoreó durante 16 h para dos concentraciones iniciales: 0,35 y 0,55 M. Las curvas se ajustaron a un polinomio de segundo grado, de la siguiente forma (**Tabla I**):

**Tabla I**. Valores de velocidades iniciales, -d[t-A]<sub>o</sub>/dt, para cada concentración inicial, [t-A]<sub>o</sub>

[ <i>t</i> -A] <sub>o</sub> , M	Polinomio	R <sup>2</sup>	-d[ <i>t</i> -A]₀/dt
0,35	[t-A]= 0,015t <sup>2</sup> - 0,0344t +	0,93	0,0344
	0,3252		
0,55	[ <i>t</i> -A]= 0,0028t <sup>2</sup> - 0,0545t +	0,89	0,0545
	0,5178		

El orden de reacción calculado a partir de las velocidades iniciales (d[t-A]<sub>o</sub>/dt ) fue de 0,87, aproximadamente uno. Las curvas para cada concentración inicial se presentan en la **Figura 1**.



**Figura 1**. Variación de la concentración de [*t*-A] con el tiempo. **•**.  $[t-A]_o = 0,55M \blacklozenge$ .  $[t-A]_o = 0,34$  M. Valores por triplicado con barras de error.











<u>15</u> **Figura 1**. Geometrías optimizadas de los dímeros <u>11-15</u>, obtenidos por el método HF al nivel 6-31G\*\*.

Posición del	ótomo	Соо	oms)	
átomo	atomo	Х	Y	Z
1	С	0,62267	1,93821	-0,51036
2	С	0,30811	3,01812	0,56962
3	С	-0,91910	1,80421	-0,80436
4	С	-1,14309	3,09738	0,02885
5	н	1,03870	2,46510	-1,36179
6	н	-1,11399	1,96822	-1,86005
7	Н	-1,89383	3,01579	0,80619
8	н	0,87959	3,92996	0,41444
9	С	1,55259	0,77515	-0,24693
10	С	2,74962	0,70287	-0,94090
11	С	1,30284	-0,24299	0,68105
12	С	3,67478	-0,31584	-0,73889
13	Н	2,98516	1,46184	-1,66765
14	С	2,20409	-1,26065	0,89522
15	Н	0,38720	-0,25275	1,23863
16	С	3,40203	-1,30601	0,18686
17	Н	4,58490	-0,31568	-1,30735
18	Н	1,99887	-2,03884	1,60721
19	С	-1,65191	0,52826	-0,43321
20	С	-1,53650	-0,56769	-1,29008
21	С	-2,44462	0,37320	0,69585
22	С	-2,17434	-1,76407	-1,03170
23	Н	-0,92512	-0,48231	-2,17191
24	С	-3,09371	-0,82484	0,96584
25	н	-2,57132	1,18215	1,38972
26	С	-2,96034	-1,89414	0,10373
27	н	-2,06151	-2,60347	-1,69435
28	н	-3,69683	-0,93366	1,84958
29	0	-3,57410	-3,07968	0,38159
30	0	4,21807	-2,34349	0,46992
31	С	-1,45565	4,33038	-0,81207
32	Н	-2,43310	4,24604	-1,27893
33	н	-1,45382	5,22765	-0,19932
34	Н	-0,72230	4,46954	-1,60230
35	С	0,42662	2,63235	2,03857
36	н	1,45491	2,41562	2,30822
37	н	0,08258	3,45432	2,66136
38	н	-0,17039	1,76239	2,28818
39	С	5,43973	-2,46419	-0,19868
40	Н	5,91155	-3,35574	0,18841
41	Н	5,29901	-2,57391	-1,26992
42	Н	6,08419	-1,61086	-0,00921
43	С	-4,84851	-3,24810	-0,18510
44	Н	-5,20244	-4,22368	0,11835
45	Н	-5,53925	-2,48867	0,17012
46	Н	-4,80642	-3,20337	-1,26961

**Tabla I.** Coordenadas cartesianas obtenidas en la optimización del dímero obtenida por el método HF al nivel 6-31G \*\*.

Posición del	<i>.</i> .	Coordenadas (Angstroms)			
átomo	atomo	Х	Y	Z	
1	С	-0,74752	2,68799	0,54305	
2	С	-0,59457	1,14380	0,71634	
3	С	0,72736	2,70050	0,05672	
4	С	0,59280	1,19447	-0,27600	
5	Н	-0,91651	3,22790	1,47025	
6	Н	1,37308	2,81188	0,92406	
7	Н	0,21106	1,10462	-1,28836	
8	Н	-0,20721	0,96305	1,71523	
9	С	1,78407	0,27690	-0,13216	
10	С	2,30150	-0,38442	-1,23987	
11	С	2,41660	0,07451	1,09276	
12	С	3,40635	-1,21545	-1,13980	
13	Н	1,83495	-0,25236	-2,20137	
14	С	3,51843	-0,75272	1,20627	
15	Н	2,04666	0,56386	1,97643	
16	С	4,01709	-1,39919	0,08624	
17	Н	3,78908	-1,73130	-2,00222	
18	Н	3,99021	-0,91407	2,15910	
19	С	-1,76628	0,21515	0,49338	
20	С	-2,90073	0,33629	1,29493	
21	С	-1,75399	-0,79155	-0,46128	
22	С	-3,98791	-0,50130	1,13820	
23	Н	-2,93119	1,09624	2,05769	
24	С	-2,83873	-1,64177	-0,62503	
25	Н	-0,88649	-0,93676	-1,07845	
26	С	-3,95818	-1,49372	0,16993	
27	Н	-4,85495	-0,40579	1,76725	
28	Н	-2,81380	-2,42903	-1,35721	
29	0	-5,01705	-2,34209	0,03018	
30	0	5,08570	-2,23803	0,20063	
31	С	-1,78733	3,13837	-0,47837	
32	Н	-2,79085	2,96886	-0,10381	
33	Н	-1,68498	4,19991	-0,68347	
34	Н	-1,70228	2,60747	-1,42105	
35	С	1,19722	3,65307	-1,03084	
36	Н	1,15915	4,68553	-0,69402	
37	Н	2,22542	3,43291	-1,30420	
38	Н	0,59272	3,57338	-1,92860	
39	С	6,34589	-1,63750	0,04115	
40	Н	7,08449	-2,41833	0,15831	
41	Н	6,44683	-1,19247	-0,94461	
42	Н	6,51341	-0,86962	0,79098	
43	С	-6,00678	-1,92826	-0,87655	
44	Н	-5,60173	-1,82192	-1,87886	
45	Н	-6,77185	-2,69234	-0,87950	
46	Н	-6,44623	-0,98178	-0,57443	

**Tabla II** Coordenadas cartesianas obtenidas en la optimización del dímero <u>12</u> obtenida por el método HF al nivel 6-31G \*\*.

Posición del	ótomo	Coo	rdenadas (Angstro	oms)
átomo	atomo	Х	Y	Z
1	С	-0,54618	1,13617	0,70113
2	С	0,67074	1,30446	-0,24611
3	С	-0,75727	2,68093	0,63736
4	С	0,71833	2,79516	0,16575
5	н	1,34595	2,90196	1,04636
6	Н	0,34861	1,24444	-1,28252
7	Н	-0,94961	3,13496	1,60493
8	С	1,87283	0,40379	-0,05608
9	С	3,14909	0,90674	0,15717
10	С	1,72105	-0,98178	-0,09964
11	С	4,23996	0,06453	0,31863
12	Н	3,30906	1,96850	0,20310
13	С	2,80009	-1,82952	0,06419
14	Н	0,74441	-1,40503	-0,25462
15	С	4,06640	-1,30469	0,27167
16	Н	5,22260	0,46469	0,49432
17	Н	2,66882	-2,89682	0,04595
18	0	5,13099	-2,13622	0,46169
19	С	1,12002	3,84246	-0,86325
20	Н	2,16377	3,73277	-1,14282
21	н	0,53079	3,76336	-1,77096
22	Н	0,98974	4,84674	-0,46917
23	С	5,79112	-2,54889	-0,70750
24	н	6,19612	-1,69934	-1,25011
25	н	6,60101	-3,19652	-0,40113
26	н	5,12258	-3,09751	-1,36479
27	С	-1,69019	0,19200	0,40554
28	С	-2,48320	-0,25978	1,45860
29	С	-2,01522	-0,24402	-0,87438
30	С	-3,56106	-1,10001	1,24805
31	Н	-2,24837	0,04597	2,46401
32	С	-3,09028	-1,09011	-1,09805
33	Н	-1,42476	0,06542	-1,71733
34	С	-3,86771	-1,51606	-0,03711
35	н	-4,15577	-1,45197	2,07201
36	Н	-3,32220	-1,43312	-2,09053
37	0	-4,90724	-2,37180	-0,25086
38	С	-6,15475	-1,76432	-0,47265
39	н	-6,87075	-2,56027	-0,62347
40	н	-6,45815	-1,16576	0,38150
41	н	-6,13133	-1,13023	-1,35432
42	С	-1,81963	3,16933	-0,34103
43	Н	-1,70322	2,74718	-1,33371
44	Н	-2,81010	2,90023	0,01065
45	Н	-1,78237	4,25057	-0,43531
46	Н	-0,16167	0,89558	1,68748

**Tabla III.** Coordenadas cartesianas obtenidas en la optimización del dímero <u>13</u> obtenida por el método HF al nivel 6-31G\*\*.

Posición del	ótomo	Coo	rdenadas (Angstro	oms)
átomo	atomo	Х	Y	Z
1	С	-0,57437	1,19695	0,51517
2	С	-0,71923	2,73390	0,28889
3	С	0,57440	1,19697	-0,51530
4	С	0,71926	2,73392	-0,28882
5	н	-0,15746	1,05503	1,50792
6	Н	0,83055	3,30594	-1,20607
7	н	-0,83047	3,30576	1,20624
8	н	0,15753	1,05513	-1,50808
9	С	1,76587	0,27731	-0,37029
10	С	2,84547	0,41319	-1,24270
11	С	1,82831	-0,72906	0,58315
12	С	3,95108	-0,41005	-1,15660
13	н	2,81730	1,17420	-2,00461
14	С	2,93233	-1,56547	0,67593
15	н	1,00558	-0,88438	1,25710
16	С	3,99617	-1,40325	-0,18933
17	н	4,77483	-0,30341	-1,83970
18	н	2,96454	-2,35246	1,40810
19	С	-1,76582	0,27726	0,37020
20	С	-2,84527	0,41294	1,24284
21	С	-1,82846	-0,72887	-0,58347
22	С	-3,95089	-0,41028	1,15676
23	Н	-2,81695	1,17377	2,00491
24	С	-2,93249	-1,56526	-0,67625
25	н	-1,00588	-0,88401	-1,25765
26	С	-3,99616	-1,40326	0,18927
27	Н	-4,77451	-0,30380	1,84005
28	Н	-2,96484	-2,35207	-1,40860
29	0	-5,07216	-2,23827	0,11994
30	0	5,07216	-2,23828	-0,11999
31	С	-6,11002	-1,81731	-0,72823
32	Н	-6,88313	-2,57163	-0,67945
33	Н	-6,51843	-0,86351	-0,40633
34	Н	-5,76517	-1,72234	-1,75386
35	С	6,10986	-1,81748	0,72844
36	Н	6,88300	-2,57177	0,67962
37	Н	6,51831	-0,86360	0,40681
38	Н	5,76484	-1,72273	1,75403
39	С	1,79163	3,17066	0,70259
40	Н	1,73001	2,62118	1,63706
41	Н	2,78806	3,01949	0,30139
42	Н	1,67892	4,22701	0,93114
43	С	-1,79163	3,17087	-0,70238
44	Н	-1,72985	2,62183	-1,63709
45	Н	-2,78805	3,01932	-0,30129
46	Н	-1,67911	4,22734	-0,93044

**Tabla IV.** Coordenadas cartesianas obtenidas en la optimización del dímero <u>14</u> obtenida por el método HF al nivel 6-31G\*\*.

Posición del	ótomo	Coor	oms)	
átomo	atomo	Х	Y	Z
1	С	-0.845506	1,90571	0,77145
2	С	0,66511	1,91947	0,32725
3	С	-1,07280	3,09816	-0,19785
4	С	0,24644	2,71794	-0,92516
5	Н	-1,96097	3,03067	-0,81570
6	Н	-0,96656	2,17350	1,81659
7	Н	0,00273	2,03174	-1,73070
8	Н	1,17949	2,59922	0,99980
9	С	-1,62893	0,63060	0,53451
10	С	-2,33648	0,34812	-0,61901
11	С	-1,64320	-0,34403	1,53875
12	С	-3,03443	-0,84669	-0,78618
13	Н	-2,36595	1,05595	-1,42685
14	С	-2,32476	-1,52825	1,39465
15	Н	-1,10352	-0,16487	2,45293
16	С	-3,03135	-1,79055	0,22237
17	Н	-3,56955	-1,01115	-1,70175
18	Н	-2,32795	-2,26771	2,17422
19	С	1,50159	0,66632	0,23131
20	С	2,48823	0,42509	1,18210
21	С	1,33222	-0,28274	-0,77385
22	С	3,27919	-0,71096	1,13978
23	Н	2,64463	1,13795	1,97397
24	С	2,11761	-1,42036	-0,82901
25	Н	0,57185	-0,14714	-1,51989
26	С	3,09491	-1,63542	0,12815
27	Н	4,03150	-0,88909	1,88729
28	Н	1,96940	-2,15311	-1,60205
29	0	3,85316	-2,76857	0,09031
30	0	-3,67389	-2,97712	0,17284
31	С	-4,40197	-3,32124	-0,96962
32	Н	-3,76590	-3,36825	-1,84864
33	Н	-4,81762	-4,30068	-0,78200
34	Н	-5,21189	-2,62115	-1,15242
35	С	5,03395	-2,68004	-0,66509
36	Н	5,69678	-1,91533	-0,27005
37	Н	5,52194	-3,64295	-0,60252
38	Н	4,81945	-2,45359	-1,70565
39	С	-1,09235	4,45196	0,50683
40	Н	-1,08394	5,26882	-0,20874
41	Н	-1,99305	4,54652	1,10652
42	Н	-0,24292	4,58502	1,17016
43	С	1,19031	3,78269	-1,46235
44	Н	2,09993	3,32418	-1,83986
45	Н	0,73589	4,33711	-2,27934
46	Н	1,47525	4,49521	-0,69468

**Tabla V**. Coordenadas cartesianas obtenidas en la optimización del dímero <a href="https://doi.org/15.00"><u>15</u></a>obtenida por el método HF al nivel 6-31G\*\*.



Coordenada de reacción, enlace C-H

Figura 2. Perfil de energía construido para la isomerización del *trans*-anetol *vía* una ruptura heterolítica, por el método B3LYP al nivel 6-31G\*\*.



Anexo D. Difractogramas de las zeolitas NaY, F1, F2 y F3.

169

Figura 1. Difractogramas de las zeolitas NaY y F1.



Figura 2. Difractogramas obtenidos de las zeolitas F2 y F3.



# Anexo E. Análisis por fluorescencia de Rayos X de las zeolitas F1, F2 y F3.



									11.
-	Qu	antitativ	e Result[Qual-Quant.][F	1 ZEOLITA HY	DESALU	]			
F	ïle 1	View Pro	ocess Help						
	<b>B</b>	싼							
	Gro	up: M	INERALES GEO_0618						
	San	nple : F	1 ZEOLITA HY DESALU						
	Laye	er Info	Analyte	Result		(Std. Dev.	) ProcCalc.	Line	Intensity
	1	Layerl							
	1	Layer		6.000	um	()	Fix		
	1	Elem.	C10H804	100.000	*	()	Fix		
	В	Base							
	2	Elem.	Si02	70.915	*	( 0.142)	QuantFP	SiKa	5.578
	2	Elem.	A1203	23.989	÷	( 0.123)	QuantFP	AlKa	0.896
	2	Elem.	Na20	5.096	*	( 0.765)	QuantFP	NaKa	0.007

**Figura 1**. Porcentajes de SiO<sub>2</sub>,  $AI_2O_3$  y de  $Na_2O$  en la zeolita F1, obtenidos por fluorescencia de Rayos X.

M	Quan	ntitative	e Result[Qual-Quant.][	F2 SI-AL-NA]					
File	Vie	ew Pro	cess Help						
8	<u>۴</u>	<u>۲</u>							
G	àroup	: М	INERALES GEO_0618						
S	ample	e: F	2 SI-AL-NA						
La	ayer Ir	nfo	Analyte	Result		(Std. Dev.	.) ProcCalc.	Line	Intensity
	1 T								
	т г	Layeri							
	1 L	Layeri Layer		6.000	um	()	Fix		
	1 L 1 L 1 E	Layeri Layer Elem.	C10H804	6.000 100.000	um *	() ()	Fix Fix		
-	1 L 1 L 1 E 	Layeri Layer Slem. Base	C10H804	6.000 100.000	um *	() ()	Fix Fix		
-	1 L 1 L 1 E  B B 2 E	Layeri Layer Elem. Base Elem.	C10H804	6.000 100.000 	um * *	() () ( 0.144)	Fix Fix QuantFP	  SiKa	7.129
	1 L 1 E  B B 2 E 2 E	Layer: Layer Elem. Base Elem. Elem.	C10H804 Si02 A1203	6.000 100.000 76.535 22.325	um * *	() () ( 0.144) ( 0.115)	Fix Fix QuantFP QuantFP	SiKa AlKa	7.129 0.992

**Figura 2**. Porcentajes de SiO<sub>2</sub>,  $AI_2O_3$  y de  $Na_2O$  en la zeolita F2 obtenidos, por fluorescencia de Rayos X.

🗹 Q ս	antitativ	e Result[Qual-Quant.][51	D4 HUGO]					
File	View Pro	ocess Help						
8	<u>#</u>							
Gro	up: M	INERALES GEO_0515						
San	nple: 5	04 HUGO						
Laye	er Info	Analyte	Result		(Std. Dev.	.) ProcCalc.	Line	Intensity
1	Layerl							
1	Layer		6.000	um	()	Fix		
1	Elem.	C10H804	100.000	*	()	Fix		
В	Base							
2	Elem.	Si02	77.312	*	(0.122)	QuantFP	SiKa	12.785
2	Flom	11203	22 224	*	( 0,098)	QuantFP	AlKa	1.758
4	плеш.	A1203	00.001	~	( 0.050)	formeron vi	*****	2.100

**Figura 3**. Porcentajes de SiO<sub>2</sub>,  $AI_2O_3$  y de  $Na_2O$  en la zeolita F3 obtenidos, por fluorescencia de Rayos X.



Anexo E. Actinometría química usando ferroxialato de potasio como actinómetro.

Figura 1. Cambio de la concentración del ferrioxalato de potasio con el tiempo.



Figura 2. Espectro UV del ferrioxalato de potasio.

Anexo G. Artículo.



Article

# **Anethole Isomerization and Dimerization Induced by Acid Sites or UV Irradiation**

# Hans T. Castro, Jairo René Martínez \* and Elena Stashenko

Chromatography Laboratory, CIBIMOL, Research Center of Excellence CENIVAM, Building 45, Universidad Industrial de Santander, Carrera 27 calle 9, Bucaramanga, Colombia

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: rene@tucan.uis.edu.co; Tel.: +57(7)6456737; Fax: +57(7)6358210.

Received: 21 May 2010; in revised form: 21 June 2010 / Accepted: 25 June 2010 / Published: 22 July 2010

**Abstract:** The formation of *cis*-anethole and various dimers as a result of the exposure of *trans*-anethole to microporous solid acids (dealuminated HY zeolites), or UV-Vis irradiation was established by means of high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. 3,4-bis-(4-Methoxyphenyl)-(*E*)-hex-2-ene was the most abundant compound among eight different methoxyphenyl-disubstituted hexenes produced by electrophilic addition and elimination reactions induced by HY zeolites. (1a,2a,3b,4b)-1,2-bis(4-Methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane was the principal component in the mixture of 5 methoxyphenyl-disubstituted cyclobutanes found, together with *cis*-anethole, after UV-Vis irradiation of a *trans*-anethole solution in toluene.

Keywords: trans-anethole; photoisomerization; HY zeolite; cis-anethole; dimerization

#### **1. Introduction**

*trans*-Anethole (**1a**) is one of the main constituents of anise, clove, cinnamon and thyme essential oils [1-3]. *trans*-Anethole-containing oils are widely used in the food and liquor industries [4], although their use has been the subject of discussion due to the formation of *cis*-anethole (**1b**) when *trans*-anethole is exposed to UV radiation or acidic conditions. *cis*-Anethole is toxic, and possesses an unpleasant scent and flavor [5]. We have previously reported that isomerization of *trans*-anethole takes place during the catalytic transformation of anise oil over zeolite Y [6].

Zeolites are porous crystalline aluminosilicates formed by  $[SiO_4]^{-4}$  and  $[AIO_4]^{-5}$  tetrahedral units. The relative amounts of these two building blocks determine the negative charge of the framework. This charge is compensated by the presence of counterions such as sodium, calcium or proton. Protonic dealuminated zeolites have found important applications as petroleum cracking catalysts. They contain Brønsted-type acid sites associated to framework Al [7]. Their use as catalysts is mainly related to their high acidity [8]. In this work we present the results of GC-MS analysis of the products (which included anethole dimers) resulting from the exposure of *trans*-anethole to HY zeolites, at 30, 60 and 90 °C. Details of the hydrogen transfer between zeolite and *trans*-anethole were based on GC-MS analysis of the reaction products obtained when deuterated acid zeolites, HDY, were used.

*trans*-Anethole exposure to UV radiation and its chemical transformation have been investigated by different authors. Lewis and Kojima [9,10] studied *trans*-anethole photoisomerization at two excitation wavelengths,  $\lambda_{exc}$  (281 and 313 nm), under different reactant concentrations, and in the absence or presence of various electron acceptors. Among their results, the authors highlighted the formation of *cis*-anethole and five dimers, products of [2+2] cycloaddition and electron transfer. One dimer (**6e** in our work) was reported as the only one formed from *trans*-anethole; whereas a different dimer (**6c** in our work) was formed from *trans*-anethole only in the presence of electronic acceptors (cyanoanthracene, CA, 9,10-dicyanoanthracene, DCA, and 1,4-dicyanobenzene, DCB). We present results on the study of UV-Vis-induced isomerization and dimerization of *trans*-anethole in toluene, which indicate that dimer formation could take place without the addition of electronic acceptors.

#### 2. Results and Discussion

#### 2.1. trans-Anethole treatment with HY zeolites

A total of nine compounds (> 0.1%) were tentatively identified by means of GC-MS of the mixture obtained after exposure of *trans*-anethole to HY zeolites at 30, 60 and 90 °C, for 5 h. The distinction between geometrical isomers was based on the comparison of their molecular ion abundances in their mass spectra, and some characteristic ion-fragments. (*E*)-geometry was associated with the more stable molecular ion of the two isomers. Since there were no standard substances available, dimer structure assignment relied strongly on the comparison of typical fragment losses found in their mass spectra and on the structures which appear in Scheme 1. Table 1 presents the relative amounts (%) of *trans*-anethole and its transformation products. The structural formulae of dimers **2a–5b** appear in Scheme 1. Dimer **5b** (20–63%) was the most abundant compound obtained under the conditions presented in Table 1. *cis*-Anethole (**1b**, 1–2%), the dimers [M<sup>+</sup>, m/z 296] **2a** (0.4–2.7%), **2b** (0.7–4%), dimers **3a** and **3b** (1–23%), **4a** (0.4–5%), **4b** (0.71–11%) and **5a** (<0.1%) were also found as transformation products.



Scheme 1. Proposed formation routes for dimers 2a - 5b from *trans*-anethole (1a).

Zeolite

T, °C

 $99 \pm 0.02$ 

\_\_\_\_

\_\_\_\_

---

\_\_\_\_

---

 $45.0\pm0.80$ 

 $2 \pm 0.17$ 

 $1.0 \pm 0.08$ 

 $2.0 \pm 0.06$ 

 $1.0 \pm 0.08$ 

 $2.0 \pm 0.05$ 

tr

45 + 0.30

 $9.0 \pm 0.86$ 

 $3 \pm 0.16$ 

 $0.9 \pm 0.03$ 

 $9.0\pm0.03$ 

 $3 \pm 0.04$ 

 $11 \pm 0.11$ 

tr

 $63 \pm 0.92$ 

Compd.

cis-Anethole

trans-Anethole

2a

2b

3a. 3b

4a

4b

5a

5b

e to HY	zeolites (5	5 h).				F	( , . , , .	
		,	Relat	tive amoun	t, % <sup>a</sup>			
	HY1 HY2			HY1 HY2 HY3				
30	60	90	30	60	90	30	60	90
$0.3 \pm 0.02$	$1.9\pm0.24$	$0.8\pm0.01$	$0.2 \pm 0.01$	$1.2 \pm 0.80$	$0.9\pm0.11$	$0.2\pm0.03$	$1.2\pm0.08$	$0.4\pm0.06$

 $12 \pm 1.1$ 

 $2 \pm 0.08$ 

 $4 \pm 0.24$ 

 $9\pm0.09$ 

 $5 \pm 0.06$ 

 $7 \pm 1.3$ 

tr

 $60 \pm 0.4$ 

 $99.0 \pm 1.7$ 

\_\_\_

\_\_\_

---

---

---

\_\_\_

 $76 \pm 1.4$ 

 $0.4 \pm 0.18$ 

 $0.7 \pm 0.05$ 

 $1.0\pm0.19$ 

 $0.45 \pm 0.05$ 

 $0.71 \pm 0.06$ 

tr

 $20 \pm 1.2$ 

 $30 \pm 23$ 

 $2.7 \pm 0.92$ 

 $1.7 \pm 0.74$ 

 $5 \pm 2.02$ 

 $1.0 \pm 0.38$ 

 $3.0 \pm 1.14$ 

tr

 $55 \pm 18$ 

**Table 1.** Relative amounts of *trans*-anethole and its transformation products (>0.1%), after its exposure to HY

 $99 \pm 0.01$ 

\_\_\_

\_\_\_\_

---

---

\_\_\_

---

<sup>a</sup> Mean  $\pm$  s (n = 3); tr = trace (<0.1%)

The relative amount of dimers increased with temperature (Table 1), whereas *cis*-anethole was formed in higher amount at 60 °C than at either 30 or 90 °C. This suggests that competition between isomerization and dimerization exists and it is consistent with the existence of a common intermediate, *i.e.* protonated anethole, for both processes. The increase of the dimers as the temperature was incremented could be explained by a higher reaction rate for dimerization than for isomerization.

There are very few publications in the scientific literature on the dimers presented in Table 1. Structures **3a–5b** appeared in studies on biological activity and synthetic estrogens carried out in the first half of the last century [11,12]. Dimer **5b** was mentioned by Whitmore in the context of a study on olefin polymerization with acid catalysts [13]. Scheme 1 contains the proposed formation scheme for dimers 2a-5b. The two intermediary carbocations resulting from protonation of the *trans*-anethole double bond bind each one with a neutral molecule at two different locations. The most stable carbocation, stabilized by resonance, leads to dimers 4a–5b. The second carbocation produces the less abundant dimers 2a–3b. The orientation of the attack of the incoming *trans*-anethole molecule on the carbocation determines whether the **a** or **b** isomer is formed. Although only the *trans*-isomer was employed in the scheme proposed in Scheme 1, in principle, some of the dimers 2a-5b could also result from the addition of a molecule of *cis*-anethole to either cationic intermediary. However, the very low cis-anethole amounts make this a rare event.

### 2.2. Transformation of trans-anethole exposed to deuterated zeolite, HDY

Based on the *in situ* <sup>13</sup>C-NMR determination of alkoxides, various studies [14–20] have proposed a carbenium-mediated mechanism for *trans*-anethole isomerization or oligomerization. Since both reactions take place in the same medium, it is possible that some dimers result from the reaction of a just-formed *cis*-anethole molecule with the cation obtained from the highly abundant *trans*-anethole. As evidenced in their mass spectra (Figure 1), peaks corresponding to cis- or trans-anethole fragmentation products which do not contain methoxy groups, incorporate deuterium. The presence of

 $8.0 \pm 1.9$  $1.4 \pm 0.17$ 

 $2.6 \pm 0.27$ 

 $23 \pm 2.2$ 

 $2.2 \pm 0.18$ 

 $5.9 \pm 1.2$ 

tr

 $57 \pm 5.6$ 

deuterium in both *cis*- and *trans*- anethole after the treatment of pure *trans*-anethole with deuterated faujasite supports the proposed formation scheme in which isomer interconversion occurs (Scheme 1).

**Figure 1.** Mass spectra (EI, 70eV) of anethole isomers and their deuterated analogs formed after the exposure of *trans*-anethole to deuterated acid faujasite, HDY. A. *trans*-Anethole and its isotopomer. B. *cis*-Anethole and its isotopomer.



The *cis*-anethole mass spectra of Figure 1 were obtained from the GC-MS analysis of the products of *trans*-anethole exposure to either acidic faujasite, HY, or deuterated acidic faujasite, HDY, allowing us to affirm that *cis*-anethole formation was due to the zeolite treatment. The ratio of characteristic fragment ion abundances in the mass spectrum of deuterated *cis*-anethole (m/z 117/118 = 22/26; m/z 133/134 = 19/18; m/z 148/149 = 100/77), compared to those of *cis*-anethole formed on the non-deuterated faujasite HY (m/z 117/118 = 33/5; m/z 133/134 = 25/4; m/z 148/149 = 100/14), showed an increased abundance of deuterated *cis*-anethole when HDY was used. Thus, an electrophilic deuterium addition to the sp<sup>2</sup> carbon of the *trans*-anethole double bond, takes place during the isomerization or dimerization processes.

The ratios of the ion abundances at m/z 148 and 149 of deuterated *trans*-anethole are similar to those observed in the deuterated *cis*-anethole mass spectrum. This agrees with the existence of an intermediary carbocation that gives rise to either isomer at a similar rate. An isomerization scheme is proposed in Scheme 2. The relatively high abundance of m/z 149 in the mass spectra of isomerization products (both *cis*- and *trans*-antehole), indicative of the presence of deuterium, suggests that the

neutral product may be formed by the loss of a proton different from that which participated in the electrophilic addition.

Scheme 2. Proposed scheme for *trans*-anethole isomerization over deuterated faujasite, HDY.



Typical mass spectra of the dimers formed after *trans*-anethole exposure to deuterated faujasite HDY, appear in Figure 2. Ions at m/z 297 and 298 in the mass spectra of all dimers indicate single and double deuteration, respectively, which results from the participation of one or two deuterated molecules of either *cis*- or *trans*-anethole. The signal of the non-deuterated molecular ions (m/z 296) was in all cases of lower intensity than that of the monodeuterated dimers (m/z 297). Scheme 3 shows a mechanism proposed for the dimerization process, applied to the case of dimer **5b**, which was the most abundant product. In the observed mass spectra (electron impact ionization, 70 eV), peaks of the various deuterated ions derived from these structures were of high intensities (Figure 2).



**Figure 2.** Mass spectra (EI, 70 eV) of anethole dimers formed as a result of *trans*-anethole exposure to deuterated faujasite HDY.

#### 2.3. trans-Anethole phototransformation

Figure 3 shows the chromatographic profiles of the mixtures that resulted from the irradiation of a *trans*-anethole toluene solution with UV-Vis at -5, 5 and 15 °C for 2 h. In addition to *cis*-anethole, five other compounds were identified at relative amounts above 0.1% in all cases. Anethole (*cis*- and *trans*-) and their dimers were tentatively identified according to reported data [9,10] and the comparison of their mass spectra (EI, 70 eV) fragmentation patterns, and calculated dipole moments and ionization potentials (Table 2). The interaction of an S<sub>1</sub> excited *t*-A molecule with another one in its ground state, S<sub>0</sub> in a [2 + 2] cycloaddition leads to dimers **6c** (anti head-to-head) and **6e** (syn head-to-head). The structure of dimer **6e**, the most abundant product (peak 7) in the chromatograms (Figure 3), was assigned by Nozaki *et al.* [21] based on independent synthesis and NMR spectra. This dimer was the only sensitizer-free *trans*-anethole dimerization (313 nm) product reported by Lewis and Kojima [9,10]. The mass spectrum of dimer **6c** had been reported by Meyer and Metzger [22]. Dimer **6c** (peak 5), the second most-abundant product in the chromatograms (Figure 3), was obtained in Lewis and Kojima's experiments when a sensitizer (1,4-dicyanobenzene, cyanoanthracene) was present. Marquez *et al.* included dimer **6c** as one of the products of *trans*-anethole electron transfer reaction with radical cation tri-(4-bromophenyl) ammonium [23].







Dimer 5b, D<sub>2</sub>
Figure 3. Chromatographic profiles of the different products obtained during transanethole photoreaction (UV-Vis) in toluene at -5, 5, and 15 °C for 2 h. 1. *cis*-Anethole; 2. trans-anethole; 3. Dimer 6a; 4. Dimer 6b; 5. Dimer 6c; 6. Dimer 6d; 7. Dimer 6e.



<b>Table 2.</b> Anethole dimers 6a–6e formed during trans-anethole photoreact	tion.
---	-------

Dimer	Molecular structure, R = p-Methoxy-phenyl	$\begin{array}{c} \text{DB-5 column} \\ t_{\text{R}}, \min \\ (\text{Fig. 3}) \end{array} RI$		t <sub>R</sub> , min (Polar column, DB-WAX)	Dipole moment, Debye	EI (eV)
ба	R	29.6	2139		2.11	7.90



Dimers **6a**, **6b** and **6d** have been found among *cis*-anethole photodimerization (at 313 nm) products, but not among *trans*-anethole irradiation products, formed in the presence or absence of sensitizer [10,24]. Their formation during *trans*-anethole UV-Vis irradiation may be explained by the reaction of *cis*-anethole formed during the experiment. Figure 4 shows a continuous increase of *cis*-anethole concentration during the experiment (2 h) at the three temperatures employed. The relative amounts of **6a**, **6b** and **6d** dimers showed a small increase. Thus, we conclude that the rate of *trans*-anethole photoisomerization is higher than that of *cis*-anethole photodimerization. Dimer **6d** formation was linked in Lewis and Kojima's work with oxygen sensitization of *trans*-anethole. In the present work, *trans*-anethole UV-Vis irradiation experiments were conducted in a sealed reactor that had been maintained under dry nitrogen flow to remove molecular oxygen. No epoxides were found among the UV-Vis irradiation products. The scheme of formation proposed for the various photodimerization products is shown in Scheme 4.

Caldwell *et al.* [24] observed *cis*-anethole configuration retention in [2+2] reactions with singlet 9-cyanophenanthrene. The dimer structures proposed here maintain the *cis*-anethole stereochemistry. Dimerizations result from  ${}^{1}t$ -A\*- ${}^{1}t$ -A, and to a lesser extent, from  ${}^{1}t$ -A\*- ${}^{1}c$ -A interactions. The latter happens with lower frequency due to the low *cis*-anethole concentration. Table 3 presents conversions and selectivities determined after UV-Vis *trans*-anethole toluene solution irradiation for 2 h at -5, 5 and 15 °C. *cis*-Anethole and dimer **6e** were the most abundant products. While *trans*-anethole conversion increased with temperature, the selectivity towards *cis*-anethole decreased, whereas those

of **6c** and **6e** dimers increased. This shows the competition that exists between isomerization and dimerization.



Figure 4. Variation of *cis*-anethole concentration during *trans*-anethole UV-Vis iiradiation.

**Table 3.** Conversion and selectivities of *trans*-anethole (in toluene) photoreaction products (UV-Vis, 120 min, -5, 5 and 15  $^{\circ}$ C).

тı	trans- Anethole	Selectivity, %					
ГC	conversion, %	cis-anethole	6a	6b	6c	6d	6e
-5	30	42	<1	2	5	1	50
5	35	38	<1	2	5	2	54
15	52	34	<1	<1	8	1	57

Scheme 4. Scheme proposed for *trans*-anethole photodimerization products.



# 2.4. Quantum yield of trans-anethole photoisomerization

Quantum yields of the formation of *cis*-anethole  $(\Phi_{1a\to 1b})$  and **6c**  $(\Phi_{1a\to 2c})$  and **6e**  $(\Phi_{1a\to 2e})$  dimers at -5, 5 and 15 °C, were calculated as the ratio of reaction rate over flux of absorbed photons (Table 4). In each case, the reaction rate was calculated as the slope of the plot of concentration Vs time. Figures 4 and 5 show the linear nature of the concentration profiles of *cis*-anethole and dimers **6c** and **6e**. Potassium ferrioxalate solutions were employed in the actinometric determination of flux as  $3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$  mol photon L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

**Figure 5.** Concentration profiles of dimers **6c** and **6e** during *trans*-anethole UV-Vis irradiation for 2 h.



Table 4. Quantum yields determined for *trans*-anethole isomerization and dimerization.

T (%C)	cis-Anethole	6c Dimer	6e Dimer
I ( C)	${}^{\mathbf{a}}\Phi_{{}_{1a ightarrow 1b}}$	${}^{\mathbf{b}}\Phi_{1a\rightarrow 2c} \times 10^{6}$	${}^{\mathbf{c}}\Phi_{_{1a \rightarrow 2e}}$
-5	0.09	6	0.08
+5	0.11	5	0.09
+15	0.12	5	0.10
	-		

<sup>a</sup> CV(%) = 1.1%; <sup>b</sup> CV(%) = 1.6%; <sup>c</sup> CV(%) = 1.2%; n = 3

The monotonous increase of *trans*-anethole photoisomerization and dimerization products (Figures 4 and 5) is consistent with a higher rate for the reaction of excited singlet *trans*-anethole ( $^{1}t$ -A\*) with *trans*-anethole than that observed for its reaction with *cis*-anethole. Since *cis*-anethole is being formed, encounters of  $^{1}t$ -A\* with *cis*-anethole are much less likely than those with *trans*-anethole. Additionally, *cis*-anethole has been reported as less reactive than *trans*-anethole in the photocycloaddition with 9-cyanophenanthrene and 6-methylphenantridine [24]. The much higher abundance of **6c** and **6e** dimers in comparison with **6a** and **6b** dimers is another consequence of this reaction rate difference.

The quantum yields obtained (Table 4) are close to those reported for *trans*-anethole photoisomerization in hexane and acetonitrile ( $\Phi_{1a\rightarrow1b} = 0.12$  and 0.13, respectively) [26]. The increase of quantum yields with temperature indicates the existence of an energy barrier in photoisomerization and photodimerization. The  $\Phi_{1a\rightarrow1b}$  values determined after multichromatic UV-Vis irradiation of *trans*-anethole in toluene (0.35 M) are similar to the values reported for *trans*-anethole photoisomerization after monochromatic (254, 281, or 313 nm) irradiation [9,10]. Thus, there is no appreciable dependence of quantum yield on excitation wavelength. The quantum yield for *trans*-retinal photoisomerization ( $\Phi_{t\rightarrow c} \sim 0.67$ ) has been found to be independent of excitation wavelength [25]. On the other hand, conformational photoisomerization [26] of *trans*-stilbene and stilbene derivatives [27], some fluorinated compounds [28], and azobenzene and its dimers [29–34] has been reported as irradiation wavelength dependent.

#### 3. Experimental

### 3.1. General

*trans*-Anethole (99%), ammonium nitrate (98%)  $D_2O$  (99.96% deuteration), NaY zeolite, were obtained from Aldrich Chemical Co. Inc (Milwaukee, WI, USA). Toluene (99%, reagent grade) and DCl (20% in  $D_2O$ , 99.5% deuteration) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). *cis*-Anethole chromatographic reference data were obtained from hydrodistilled anise seed essential oil. HCl (ACS grade, 37%) was obtained from J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA).

Chromatographic quantification was performed with an HP 5890A Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA) gas chromatograph equipped with a split/splitless injection system (split ratio 6:1), a flame ionization detector (FID) and a DB-5 (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) capillary column ( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ ) coated with 5%-phenyl-poly(methylsiloxane). Synthetic air (zero grade), H<sub>2</sub> (99.995%), N<sub>2</sub> (99.995%), and He (99.995%), were obtained from Aga-Fano S.A. (Bucaramanga, Colombia). The oven temperature was programmed from 80 °C (1 min) @10 °C/min to 230 °C (5 min). The injection port and detector temperatures were maintained at 250 and 280 °C, respectively. Chromatographic data were processed with HP ChemStation A.06.03 (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA) software.

Two GC–MS systems were employed: an Agilent Technologies 6890 Plus gas chromatograph (Palo Alto, CA) equipped with an Agilent Technologies 5973N mass selective detector (EI, 70 eV, m/z 40–350) and an Agilent Technologies 6890 gas chromatograph coupled to an Agilent Technologies 5975 mass selective detector (EI, 70 eV, m/z 40–350). Both systems were equipped with a split/splitless injector (split ratio 1:30), a 7863 automatic injector and an MS-ChemStation G1701-

DA data system that included the spectral libraries WILEY 138K, NIST 2002, and QUADLIB 2004. A fused-silica 5% phenylpoly(dimethylsiloxane) capillary column (DB-5MS, J&W Scientific) of 60 m, 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m, d<sub>f</sub>, and a fused-silica cross-linked, bonded poly(ethylene glycol) capillary column (DB-WAX, J & W Scientific, Folsom, CA, USA) of 60 m, 0.25 mm, i.d. 0.25  $\mu$ m, d<sub>f</sub>, were employed. The oven temperature program employed with the DB-5MS column was from 100 °C (3 min) to 200 °C (5 min) at 10 °C/min, then to 280 °C (40 min) at 15 °C/min. For the DB-WAX column, the oven temperature was programmed from 100 °C (3 min) to 200 °C (5 min) at 10 °C/min at 4 °C/min. The ionization chamber and the transfer line temperatures were kept at 230 °C and 285 °C, respectively. The following are the mass spectral data of the various dimers encountered as *trans*-anethole photoreaction products.

(Z)-1,4-bis(4-Methoxyphenyl)-2,3-dimethylbut-1-ene (**2**<sup>a</sup>).  $W_{M^+}$  (4.8%). m/z (I%):  $M^+$  296(12), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup> 267(7), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 159(28), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(100).

(*E*)-1,4-bis(4-methoxyphenyl)-2,3-dimethylbut-1-ene ( $2^{b}$ ). W<sub>M+</sub>. (5.8%). *m*/z (I%): M<sup>+</sup>· 296(13), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 267(5), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 159(24), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup> 148(1), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(100).

 $\begin{array}{l} (Z) -3, 5 \mbox{-}bis(4 \mbox{-}methoxyphenyl) -4 \mbox{-}methylpent -2 \mbox{-}ene \ (\mathbf{3^a}). \ W_{M^+} \ (1.7\%). \ m/z \ (I\%): \ M^+ \ 296(4), \ [M-C_2H_5 \mbox{-}C_7H_8O]^+ \ 159(2), \ [M-C_{10}H_{12}O]^+ \ 148(100), \ [M-C_{12}H_{15}O]^+ \ 121(38). \end{array}$ 

(*E*)-3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-methylpent-2-ene (**3**<sup>b</sup>). W<sub>M+'</sub> (1.3%). m/z (I%): M<sup>+.</sup> 296(3), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 159(3), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup> 148(100), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(34).

 $(E)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-2-methylpent-1-ene (\mathbf{4^{a}}). W_{M^{+}} (7.6\%). m/z (I\%): M^{+} 296(28), [M-C_{2}H_{5}]^{+} 267(100), [M-C_{2}H_{5}-C_{7}H_{8}O]^{+} 159(28), [M-C_{10}H_{12}O]^{+} 148(2), [M-C_{12}H_{15}O]^{+} 121(17).$ 

(Z)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-2-methylpent-1-ene ( $\mathbf{4}^{\mathbf{b}}$ ). W<sub>M+</sub>. (5.0%). *m/z* (I%): M<sup>+</sup>. 296(24), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 267(100), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 159(31), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup> 148(1), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(19).

(Z)-3,4-bis(4-methoxyphenyl)hex-2-ene ( $5^{a}$ ). W<sub>M+</sub>. (6.5%). *m/z* (I%): M<sup>+</sup>. 296(34), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 267(100), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 159(82), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(42).

(*E*)-3,4-bis(4-methoxyphenyl)hex-2-ene (**5**<sup>b</sup>). W<sub>M+'</sub> (5.2%). *m*/z (I%): M<sup>+.</sup> 296(28), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 267(100), [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 159(98), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup> 148(3), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(30).

(1a,2a,3a,4b)-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**6**<sup>a</sup>). W<sub>M+'</sub> (6.6%). *m*/z (I%): M<sup>+</sup>· 296(4), [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 267(1), [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-H]<sup>+</sup> 249(1), [M-CH<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 175(4), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>· 148(100), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(12).

(1a,2b,3a,4a)-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**6**<sup>b</sup>). W<sub>M+'</sub> (4.7%). m/z (I%): M<sup>+</sup>· 296(81), [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 267(9), [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-H]<sup>+</sup> 249(15), [M-CH<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 175(36), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>· 148(67), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(100).

(1a,2b,3a,4b)-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**6**<sup>c</sup>). W<sub>M+</sub> (0.6%). m/z (I%): M<sup>+</sup>· 296(<1), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>· 148(100), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(4).

(1a,2b,3b,4a)-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (6<sup>d</sup>). W<sub>M+</sub> (1.2%). m/z (I%): M<sup>+</sup>· 296(88), [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 267(8), [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-H]<sup>+</sup> 249(9), [M-CH<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> 175(38), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>· 148(34), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(100).

(1a,2a,3b,4b)-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3,4-dimethylcyclobutane (**6**<sup>e</sup>). W<sub>M+'</sub> (0.5%). m/z (I%): M<sup>+</sup>· 296(<1), [M-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>· 148(100), [M-C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup> 121(4).

### 3.2. Faujasite preparation and characterization

NaY zeolite (10 g) was suspended at 60 °C for 2 h in an aqueous ammonium nitrate solution (1M, 150 mL) under continuous stirring (1,000 rpm). It was dried afterwards (100 °C, 12 h) and placed in a quartz tube (1 cm I.D.) in a cylindrical oven and heated to 550 °C under a steam flow at 1.38 bar. Heating periods of 2, 4 and 6 h led to the formation of zeolite samples HY1, HY2 and HY3, respectively. They were subsequently treated with HCl (0.5 M, 6 h, continuous stirring) to remove extra-framework aluminum.

# 3.3. Zeolite characterization

Dealuminated HY zeolites were characterized by means of elemental analysis (energy dispersive X-ray fluorescence, Shimadzu EDX 800 HS; Columbia, MD, USA), infrared spectroscopy (Bruker, Tensor 27; Billerica, MA, USA) and X-ray diffraction (Rigaku D-MAX-III/B; Tokyo, Japan).

# 3.4. trans-Anethole treatment with dealuminated HY zeolites

*trans*-Anethole toluene solutions (2 mL, 0,1 M) were placed into three screw-capped test tubes (10 mL), each one containing a different zeolite (zeolites HY1, HY2 and HY3, 25 mg). Zeolites had been previously activated (100  $^{\circ}$ C, 12 h). Reactions were performed by heating the tubes in a water bath (30, 60 and 90  $^{\circ}$ C, 5 h). After chromatographic analysis of the resultant mixtures, conversion and selectivities were calculated as follows:

Molecular ion stabilities,  $W_{M+}$ , were calculated from the dimers' mass spectra and used to distinguish configuration isomers: according to equation 4, the molecular ion abundance is divided by the sum of abundances of all fragment ions > m/z 50:

# 3.5. trans-Anethole treatment with deuterated HY zeolite

Zeolite F1 (10 mg) was suspended in DCl/D<sub>2</sub>O (1:9, 1 mL) and heated to 60 °C for 6 h. It was then vacuum filtered and dried (100 °C, 12 h). An infrared spectrum of the resulting material was acquired

(Bruker Tensor FT-IR spectrometer). This zeolite sample was then suspended in a test tube (screw cap, 10 mL) with a *trans*-anethole toluene solution (0,1 M, 2 mL) and heated to 60 °C for 5 h under continuous stirring. The tube was filled under dry nitrogen flow. The mixture was decanted and analyzed by GC-MS in selected ion monitoring mode (SIM). The selected ions corresponded to the molecular ion and its main fragments, together with their deuterated analogs (m/z 148, 149, 117, 118, 133, 134).

#### 3.6. Phototransformation kinetics

A *trans*-anethole toluene solution (0.35 M, 15 mL) was irradiated in an Ace Glass (Vineland, NJ, USA) 7880 photoreactor assembly with a 5.5 Watt Pen-Ray gaseous Hg discharge UV-Vis lamp, at 5 °C for 120 min under constant stirring (100 rpm). *trans*-Anethole toluene solution aliquots (10  $\mu$ L) were withdrawn every 20 min and analyzed by GC-FID, using the external standard (*trans*-anethole) method for quantification.

### 3.7. Quantum yield determination

The Pen Ray UV lamp emission spectra were recorded with a high resolution HRG000c6-UV-NIR spectrometer (Ocean Optics, Dunedin, FL, USA) at the Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory of the Industrial University of Santander (Colombia). Discrete emission lines were found at 255, 313, 366, 405, 437, 548, and 579 nm. Quantum yields were determined as the quotient between the time derivative of the concentration and the flux, according to the following equation, in which X stands for *cis*-anethole, dimer **2c**, or dimer **2e**:

(5)

Potassium ferrioxalate was used for the actinometric determination of Ia, the number of quanta absorbed by *trans*-anethole per unit concentration, per unit time, according to the IUPAC recommended procedure [35].

#### 4. Conclusions

Isomerization and dimerization are concurrent processes in the *trans*-anethole transformation observed during its exposure to acid sites in a zeolite or UV-Vis irradiation. Proton transfer from the zeolite to *trans*-anethole generates cationic intermediaries which lead the formation of eight different anethole dimers (methoxyphenyl-disubstituted hexenes). Their relative amounts agreed with those expected from the relative stability of the intermediary cationic species. The use of deuterated zeolites showed that the proton eliminated during the isomerization process is not necessarily the same proton transferred to the *trans*-anethole molecule when the cationic intermediary is formed. *cis*-Anethole and five isomeric methoxyphenyl-disubstituted cyclobutanes were observed as products of the transformation induced by the UV-Vis irradiation of *trans*-anethole.

### Acknowledgements

Financial support from Colciencias (Grant RC-432-2004) is gratefully acknowledged. The collaboration and guidance of Jose Antonio Henao and Olger Mendoza, M. Sc., in the X-ray diffraction and fluorescence experiments are acknowledged, as well as the oven loan from the Condensed Materials Laboratory of Jorge Martínez.

# References

- 1. Leung, A.Y.; Foster, S. *Encyclopedia of Common Natural Ingredients: Used in Food, Drugs, and Cosmetics*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2003; pp. 36-38.
- Pareck, S.K.; Trivedi, K.C.; Maheshwari, S.K.; Gangarade, S.K.; Gangarade, S.K.; Masheshwari, M.L.; Gupta, R. Studies on cultivation of anise in India. *Indian Perfum.* 1980, 24, 88-92.
- Cosentino, C.I.G.; Tuberodo, B.; Pisano, M.; Satta, V.; Mascia, E.; Palmas, F. *In-vitro* antimicrobial activity and chemical composition of sardinian *Thymus* essential oils. *Lett. Appl. Microbiol.* 1999, 29, 130-135.
- 4. 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.
- Smith, R.L.; Cohen, S.M.; Doull, J.; Feron, V.J.; Goodman, J.I.; Marnett, L.J.; Munro, I.C.; Portoghese, P.S.; Waddell, W.J.; Wagner, B.M.; Adams, T.B. Criteria for the safety evaluation of flavoring substances the expert panel of the flavor and extract manufacturers association. *Food Chem. Toxicol.* 2005, *43*, 1141–1177.
- 6. Stashenko, E.E.; Martínez, C.R.; Martínez, J.R.; Shibamoto, T. Catalytic transformation of anise oil (*Pimpinella anisum L.*) over zeolite Y. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1995**, *18*, 501-503.
- 7. Biaglow A.I.; Parrillo D.J.; Kokotailo G.T.; Gorte R.J. A study of dealuminated faujasites. *J. Catal.* **1994**, *148*, 213-223.
- 8. Weitkamp, J.; Puppe, L. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*; Springer: Heidelberg, Germany, 1999; p. 564.
- 9. Lewis, F.D.; Kojima, M. Electron transfer induced photoisomerization, dimerization and oxygenation of *trans*-and-*cis*-anethole. The role of monomer and dimer cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8664-8670.
- 10. Lewis, F.D.; Kojima, M. Photodimerization of singlet *trans*-and-*cis*-anethole. Concerted or stepwise? J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 8660-8664.
- Anand, P.; Maya, G; Tewari, S.C; Rastogi, S.N; Roy, S.K. Biological profile of 1,2-diethyl-1,3bis-(p-methoxyphenyl)-1-propene—A new oral non-steroidal contraceptive. *Indian J. Exp. Biol.* 1980, 18, 557-560.
- 12. Wessely, I.F.; Kerschbaum, E.; Kleedorfer, A.; Prillinger, F.; Zajic, E. Synthetic estrogens. *Monatsh. Chem.* **1940**, *73*, 127-158.
- 13. Whitmore, F.C. Mechanism of the polymerization of olefins by acid catalysts. *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26*, 94-95.

- 14. Tung, S.E.; Mc. Ininch, E. Zeolitic aluminosilicate: I. Surface ionic diffusion, dynamic field, and catalytic activity with hexane on CaY. *J. Catal.* **1968**, *10*, 166-174.
- 15. Docquir, F.; Norberg, V.; Toufar, H.; Paillaud, J.-L.; Su, B.L. Infrared study on the adsorption behavior of methylamine in a series of large pore cationic zeolites. A further confirmation of three types of interaction between methylamine and zeolites. *Langmuir* **2002**, *18*, 5963-5966.
- 16. Janin, A.; Maache, M.; Lavalley, J.C.; Joly, J.F.; Raatz, F.; Szydlowski, N. FT IR study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites-nature of the extraframework debris. *Zeolites* **1991**, *11*, 391-393.
- 17. Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marin, J.; Tomás, F. The nature of acids sites on fluorinated v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **1985**, *92*, 284-287.
- 18. Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559-614.
- 19. Haw, J.F.; Richardson, B.R.; Oshiro, I.S.; Lazo, N.D.; Speed, J.A. Reactions of propene on zeolite HY catalyst studied by in situ variable temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052-2058.
- 20. Richardson, B.R.; Lazo, N.D.; Schettler, P.D.; White, J.L.; Haw, J.F. Reactions of butadiene in zeolite catalyst by in situ variable-temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2886-2891.
- 21. Nozaki, H.; Otani, I.; Noyori, R.; Kawanisi, M. Photochemical reactions of *trans*-anethole. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2183-2192.
- 22. Meyer, S.; Metzger, J.O. Use of electrospray ionization mass spectrometry for the investigation of radical cation chain reactions in solution: detection of transient radical cations. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1108-1114.
- 23. Marquez, C.A.; Wang, H.; Fabbretti, F.; Metzger, J.O. Electron-transfer-catalyzed dimerization of trans-anethole: Detection of distonic tetramethylene radical cation intermediate by extractive electrospray ionization mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17208-17209.
- 24. Lewis, F.D.; Bassani, D.M.; Caldwell, R.A.; Unett, D.J. Singlet state *cis, trans* photoisomerization and intersystem crossing of 1-arylpropenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10477-10485.
- 25. Kim, J.E.; Tauber, M.J.; Mathies, R.A. Wavelength dependent *cis-trans* isomerization in vision. *Biochemistry* **2001**, *40*, 13774-13778.
- Petterson, M.; Maçôas, E.M.S.; Khriachtechev, L.; Fausto, R.; Räsänen, M. Conformational isomerization of formic acid by vibrational excitation at energies below the torsional barrier. *J. Am.Chem. Soc.* 2003, *125*, 4058-4059.
- 27. Seydack, M.; Bending, J. The anomalous excited-state temperature behavior of *trans*-4,4-diaminostilbene and *trans*-4,4-di(phenyl-ureanyl)-stilbene. J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 5731-5733.
- 28. Barr, J.W.; Bell, T.W.; Catalano, V.J.; Cline, J.I.; Phillips, D.J.; Procupez, R. Syntheses, structures, and photoisomerization of (E)- and (Z) -2- *tert*-butyl-9-(2,2,2,-triphenyl-ethylidene)fluorine. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11650-11654.
- Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. Photosensitized *cis-trans* isomerization of β–alkylstyrenes.
   *B. Chem. Soc. Japn.* 1982, 55, 2204-2206.

- Norikane, Y.; Tamaoki, N. Photochemical and thermal *cis-/trans-* isomerization of cyclic and noncyclic azobenzene dimmers: effect of a cyclic structure on isomerization. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, *1*, 1296-1302.
- 31. Ronayette, J.; Arnaud, R.; Lebourgeois, P.; Lemaire, J. Photochemical isomerization of azobenzene in solution. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1848-1857.
- Schultz, T.; Quenneville, J.; Levine, B.; Toniolo, A.; Martínez, T.J.; Lochbrunner, S.; Schmitt, M.; Shaffer, J.P.; Zgierski, M.Z.; Stolow, A. Mechanism and dynamics of azobenzene photoisomerization. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 8098-8099.
- 33. Yamashita, S.; Ono, H.; Toyama, O. The *cis-trans* photoisomerization of azobenzene. *B. Chem. Soc. Japn.* **1962**, *35*, 1849-1853.
- 34. Zimmermann, G.; Ghow, L.Y.; Paik, U.J. The photochemical isomerization of azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3528-3531.
- 35. Kuhn, H.J.; Braslavsky, S.E.; Schmidt, R. Chemical Actinometry. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105-2146.

Sample Availability: Samples of the compounds are available from the authors.

© 2010 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an Open Access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).