



— REVISTA
PU 94
CE

PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL ECUADOR

ESCUELA DE QUÍMICA

3 DE MAYO-3 DE NOVIEMBRE DE 2012
QUITO-ECUADOR
ISSN 1013-89X


CENTRO DE
PUBLICACIONES
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL ECUADOR

Centro de Publicaciones
Escuela de Química
Revista PUCE
Quito-Ecuador

Rector

Dr. Manuel Corrales Pascual, S.J. (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Vicerrector

Ing. Pablo Ituiralde Ponce (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Director General Académico

Dr. Carlos Acurio Velasco (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Director del Centro de Publicaciones

Magíster Jesús Aguinaga Zumárraga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Directora Escuela de Ciencias Químicas

Dra. Lorena Meneses O. Ph.D.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Miembros del Comité Ejecutivo del Centro de Publicaciones (Comité Editorial):

Presidente (Editor en Jefe)

Magíster Jesús Aguinaga Zumárraga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Vocales (Comité Editorial):

Dr. Hugo Reinoso Luna (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Dr. Luis María Gavilanes Del Castillo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Secretario (Coordinador del Comité Editorial)

Lcdo. Walter Jiménez Sarabia (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Miembros del Comité Editorial de la Escuela de Ciencias Químicas

Dra. Lorena Meneses (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Mtr. Fernanda Pilaquinga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Mtr. Pablo Pozo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Secretaría

Fátima Tasiguano Morales (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Autores

Cristina Mena (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Fernanda Pilaquinga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Lorena Meneses (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pamela Carrillo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
David Romero (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Wendy Heredia (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Alejandra Hidalgo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Alexandra Hidalgo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Yolanda Jibaja (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Marco Dehesa (Universidad Politécnica Salesiana, Quito-Ecuador)
Migdalia Miranda (Universidad de La Habana-Cuba)
Fernanda Montaña (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pablo Pozo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pablo López (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Andrea Guzmán (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Corrector de estilo y ortografía

Alfonso Sánchez (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Colección n.º 94

3 de mayo de 2012

Publicación Semestral

ISSN. n.º 1013-89X

Registro de Derecho Autoral n.º 010645

La Revista de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador es una publicación semestral (mayo y noviembre) de su Centro de Publicaciones, que difunde trabajos académicos y científicos, estrictamente originales en español, en la áreas de Leyes, Pedagogía, Ingeniería, Economía, Biología, Química, Historia, Geografía, Antropología, Sociología, Filosofía, Teología, Comunicación, Lingüística, Literatura, Medicina, Administración, Arquitectura, Gestión Social, Psicología y Diseño, y es arbitrada por especialistas de indiscutible valor, cuyos nombres se mantienen en absoluta confidencialidad, recibe trabajos todo el año; el propósito de la Revista PUCE es difundir conocimientos, intercambiar experiencias e incentivar la producción del pensamiento especializado. El contenido de esta revista está dirigido a docentes, investigadores, estudiantes universitarios y público en general.

Los artículos son de responsabilidad exclusiva de sus autores

Los derechos de autor son exclusivos de la PUCE

Se prohíbe la reimpresión parcial o total con cualquier finalidad

Editorial: (Punto de Venta)
Centro de Publicaciones PUCE
Av. 12 de Octubre y Robles
Apartado n.º 17-01-2184
Telf.: 593-02-2991700
2991 700 (TRONCAL). Extensiones: 1013, 1014, 1711, 1122
Telf.: 593-02-2991711 (directo)
(se aceptan canjes)
jesus_aguinaga@hotmail.es
Quito-Ecuador.

Impresión:
PPL Impresores
Estados Unidos N16-56
593-02-2529762
pplimpresores@gmail.com
Quito-Ecuador

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA
ESTRUCTURA QUÍMICA
DEL ANETOL EXTRAÍDO DEL ANÍS
ESTRELLADO (*Illicium verum*) CON
EL PRODUCTO SINTÉTICO
Y COMPUTACIONAL

COMPARATIVE STUDY OF THE CHEMICAL
STRUCTURE OF ANETHOLE ISOLATED FROM
STAR ANISE (*Illicium verum*) WITH THE
SYNTHETIC AND COMPUTATIONAL PRODUCT

MARÍA FERNANDA PILAQUINGA
LORENA MENESES

Recibido 26 de marzo de 2012
Aceptado 9 de abril de 2012

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ANETOL EXTRAÍDO DEL ANÍS ESTRELLADO (*Illicium verum*) CON EL PRODUCTO SINTÉTICO Y COMPUTACIONAL

María Fernanda Pilaquinga¹, Lorena Meneses¹

PALABRAS CLAVES: Anetol, anís estrellado, síntesis, B3LYP, espectroscopía de infrarrojos

KEY WORDS: Anethole, star anise, synthesis, B3LYP, infrared spectroscopy

RESUMEN

En el presente estudio se comparó la estructura química del anetol extraído del anís de la especie *Illicium verum* con el producto sintético y computacional. La metodología experimental se basó en la extracción, aislamiento y purificación de anetol natural a partir de muestras comerciales de anís estrellado. El anetol sintético se preparó a nivel de laboratorio mediante una reacción selectiva a partir de anisol y cloruro de propionilo. El modelamiento com-

putacional de la síntesis química se realizó en el software *Gaussian03* con el empleo del funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases 6-31G (d) y se obtuvieron los espectros infrarrojos teóricos de los isómeros geométricos *cis* y *trans* anetol. La caracterización del anetol natural, sintético y teórico se realizó por espectroscopia de infrarrojos. Los resultados demostraron que la estructura química del principio activo del anís estrellado fue *trans*-anetol y del producto sintético *cis* y *trans* anetol. En el anís estrellado el rendimiento de aceite esen-

¹ Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas, Quito, Ecuador (mfpilaquingaf@puce.edu.ec).

cial fue 2,18 %, del cual 1,44 % corresponde al *trans*-anetol. En el anetol sintético se obtuvo un rendimiento del 58.18%. Finalmente, se comprobó computacionalmente que la estructura química del *trans*-anetol es más estable que su análogo *cis*, debido a una diferencia energética de 2.63 kcal/mol, es por ello que presenta mayor abundancia relativa en la naturaleza.

ABSTRACT

In this research, the chemical structure of anethole extracted from anise of *Illicium verum* has been compared with the synthetic and computational product. The experimental methodology carried out extraction, isolation and purification of natural anethole starting from commercial samples of star anise. Synthetic anethole was prepared by a selective reaction starting from anisole and propionyl

chloride. Computational modeling of synthesis reaction was carried out in *Gaussian03* software using the B3LYP method and 6-31G (d) basis set. Characterization of natural and synthetic anethole was done by infrared spectroscopy; theoretical IR spectra of *cis* and *trans*-anethole were obtained and optimized. By analyzing experimental and theoretical spectra, the results showed that the chemical structure of the extracted compound corresponds to *trans*-anethole meanwhile the synthetic product had both *cis* and *trans* anethole. Isolation yield from star anise was 2.18 % from which 1.44 was *trans*-anethole; contrary to the synthetic anethole which had a yield of 58.18%. The chemical structure of *trans*-anethole was studied computationally; compared to *cis*-anethole it showed an energy difference of 2.63 kcal/mol. Therefore, *trans*-anethole has great abundance in nature.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de modernos métodos de análisis instrumental permite una identificación exhaustiva de los componentes presentes en diferentes plantas, particularmente los responsables del perfil aromático, sutileza y finura de los productos naturales, lo cual

abre nuevas posibilidades en la obtención de compuestos interesantes. Con el avance de la Química Computacional, el modelamiento de rutas sintéticas apuesta a la producción de nuevos compuestos, para propiciar mayores adelantos en procesos que permiten

modificar productos naturales complejos con éxito, o se pueden obtener por síntesis total en un período relativamente corto.

El anetol por ejemplo, es el principio activo responsable del olor característico y de las propiedades medicinales atribuidas principalmente al anís de las especies *Illicium verum* y *Pimpinella anisum*. La importancia de este compuesto químico se basa en su potencial interés industrial y científico, ya que se emplea como materia prima en las in-

dustrias: alimenticia, agroindustrial, cosmética, farmacéutica, licorera y química.

En cuanto a su obtención a través de procesos de síntesis química, se presentan disponibles diferentes tipos de reacciones de acuerdo con el isómero geométrico deseado tipo *cis* o *trans* (ver Figura 1). Sin embargo, el modelamiento computacional de este tipo de moléculas orgánicas, es una rama de la química que en nuestro país no registra antecedentes.

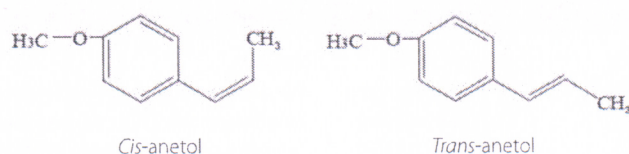


Figura 1: Isómeros geométricos del anetol (1-metoxi-4-(1-propenil)benceno)

I OBJETIVO

Comparar la estructura química del anetol extraído del anís estrellado de la especie *Illicium verum* con su correspondiente producto sintético y computacional mediante un análisis es-

pectroscópico infrarrojo experimental y teórico, para demostrar de esta manera el tipo de isómero geométrico que presenta mayor estabilidad y por lo tanto abundancia en la naturaleza.

II MATERIALES Y MÉTODOS

MUESTREO

Muestra: Anís estrellado (*Illicium verum*)

Tipo de muestreo: Norma ISO 948 para especias y condimentos

Lugar de muestreo: bodegas mayoristas de especias y condimentos de diferentes locales comerciales en la ciudad de Quito

Período de muestreo: las muestras se tomaron en cinco períodos correspondientes a un mes cada uno para asegurar que pertenezcan a lotes diferentes

Número total de muestras: 25

Tipo de muestras: la información de las muestras tomadas se indica en la Tabla 1

Tabla 1: Información de las muestras analizadas

Marca comercial	Presentación	Tratamiento posterior a la recolección y secado
Sin marca	Cajas de 10 Kg	Ninguno
Doña Petra®	Empaques de 100 g	Tamizado, secado, selección, empaçado
El Aroma®	Empaques de 50 g	Tamizado, secado, selección, empaçado
El Sabor®	Empaques de 50 g	Tamizado, secado, selección, empaçado
Mc Cormick®	Empaques de 25 g	Tamizado, secado, selección, irradiación, empaçado

OBTENCIÓN DEL ANETOL DEL ANÍS DE LA ESPECIE *Illicium verum*

El método de extracción del aceite esencial de anís estrellado se realizó mediante una destilación simple (Le Fevre, 2000), debido a las ventajas que presenta sobre otras técnicas como destilación por arrastre de vapor y Soxhlet. La purificación del anetol obtenido a partir del aceite esencial se realizó por

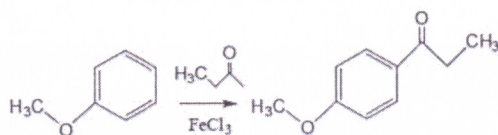
cromatografía de columna y su identificación por cromatografía de capa fina al emplear como estándar de anetol 99.99% de marca Merck®. Al revelar la placa con ácido fosfomolibdico al 20% en etanol se observaron manchas en color azul oscuro correspondientes al anetol. Para caracterización experimental del compuesto se empleó el espectrofotómetro *Perkin Elmer Spectrum BX IR-TF*® modelo 75779.

SÍNTESIS DEL *TRANS*-ANETOL

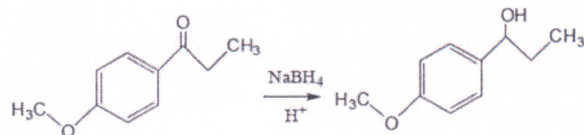
Para la obtención de anetol sintético, se realizó una reacción selectiva de anisol y cloruro de propionilo (Grove *et al.* 2006). La reacción consta de tres etapas, en la primera, el anisol es convertido en 4-metoxipropiofenona por una acilación de Friedel-Crafts. En el si-

guiente paso, el grupo cetónico se reduce al alcohol correspondiente con borohidruro de sodio (NaBH_4). Finalmente, el 1-(4-metoxifenil)-1-propanol es deshidratado en presencia de una catálisis ácida con sulfato ácido de potasio (KHSO_4) y convertido en anetol (ver Esquema 1).

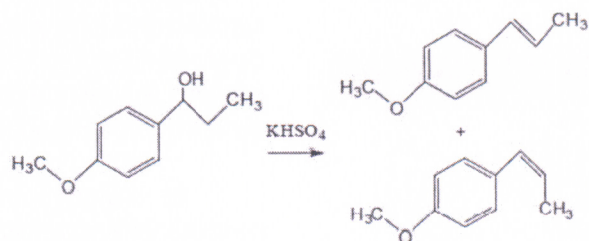
Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3



Esquema 1. Preparación del anetol sintético

MODELAMIENTO COMPUTACIONAL

Se empleó el software *Gaussian 03* para la optimización de las geometrías de las moléculas que intervinieron en el proceso de síntesis química realizado a nivel de laboratorio. Con los valores de energía Hartree Fock (HF)

mediante el uso del funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G (d), se observó el perfil energético de la reacción. Posteriormente las frecuencias de vibración molecular se visualizaron con el programa *GaussView 3.09*. Y, finalmente se obtuvieron los espectros infrarrojos teóricos del *cis* y *trans* anetol.

RESULTADOS

El rendimiento del aceite esencial extraído del anís estrellado fue del 2.18%. En la Tabla 2, se indica que el resultado promedio de anetol natural presente en las muestras analizadas fue del 1.44%. Las propiedades físicas y químicas del anetol se muestran en la Tabla 3. Por espectroscopia infrarroja se determinó que el isómero geométrico presente en el aceite esencial es 100% *trans*-anetol.

Tabla 2: Rendimiento de anetol obtenido

Muestra	% <i>trans</i> -anetol
Sin marca	1.39
"Doña Petrona"	1.33
"El Aroma"	1.11
"El Sabor"	1.61
"Mc Cormick"	1.78
\bar{x}	1.44
σ	0.16

Tabla 3: Propiedades físicas y químicas

Valores experimentales	
Aspecto	Cristales
Color	Transparente-blanquecino
Olor	Anisado
Sabor	Picante
Punto de fusión	22.55 °C
Solubilidad	Diclorometano, hexano

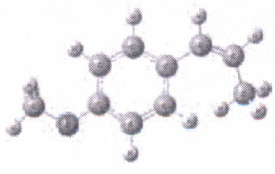
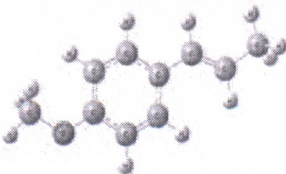
El rendimiento de la reacción de síntesis química realizada en el laboratorio fue del 58.18%, del cual el 81.45% corresponde a *trans*-anetol y 18.55% de *cis*-anetol. El análisis espectroscópico confirmó la presencia de los dos tipos de isómeros en el producto obtenido.

En cuanto al modelamiento computacional, los resultados indicaron que la energía potencial se incrementa mientras las moléculas reaccionan en-

tre sí, alcanzan un máximo y los átomos se reacomodan para formar los enlaces químicos característicos de los productos que finalmente se obtienen. Al comparar la energía de los isómeros *cis* y *trans*, se observó una diferencia energé-

tica de 2.63 kcal/mol, resultado que concuerda con cálculos realizados por Grove y colaboradores a nivel de MM (Molecular mechanics) y AM1 (Austin Model 1) como se puede apreciar en la Tabla 4.

Tabla 4: Diferencia energética entre el *cis* y *trans* anetol

	 <i>cis</i>	 <i>trans</i>	<i>cis-trans</i>
MM	26.36	24.17	2.19 kcal
AM1	-7.66	-9.32	1.66 kcal
HF	-460.50	-463.13	2.63 kcal

IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La determinación estructural del anetol natural y sintético se realizó por comparación con el espectro infrarrojo (IR) del estándar de anetol. Al comparar los espectros IR experimentales con los teóricos mostrados en la Tabla 5, se observó una correlación muy similar entre los picos característicos. La mínima diferencia se debe, a que las moléculas modeladas computacionalmente se optimizan en fase gaseosa.

La presencia del isómero *trans* se muestra en la frecuencia 25 con su banda característica a 962.28 cm^{-1} , que es similar a la longitud de onda indicada en los espectros IR del *trans*-anetol natural y sintético. Los picos a 963 y 837.23 cm^{-1} corresponden a enlaces C-H (torsión), que confirman la presencia de un *trans*-alqueno y un enlace doble *para*-disustituido. Para el isómero *cis*-anetol, se observó en la frecuencia 23 una

banda característica a 939.178 cm^{-1} , semejante a la longitud de onda del espectro IR del anetol sintético.

Tabla 5: Comparación de bandas de los espectros experimentales y teóricos del anetol natural, sintético y computacional

	<i>cis</i> cm^{-1}	<i>trans</i> cm^{-1}	Enlace C-H	Enlace C-O-C
Espectro del estándar	-	963.09	Aromático: 3022.42 Alifático: 2911.63	Asimétrico: 1282.09 Simétrico: 1033.34
Espectro anetol natural	-	963.00	Aromático: 3022.41 Alifático: 2911.77	Asimétrico: 1282.13 Simétrico: 1034.00
Espectro anetol sintético	930.22	962.78	Aromático: 3022.13 Alifático: 2928.53	Asimétrico: 1282.22 Simétrico: 1034.58
Espectro teórico	939.18	962.28	Aromático <i>cis</i> : 3056.71 Aromático <i>trans</i> : 3044.90 Alifático <i>cis</i> : 3000.57 Alifático <i>trans</i> : 3000.36	Asimétrico <i>cis</i> : 1291.39 Asimétrico <i>trans</i> : 1276.39 Simétrico <i>cis</i> : 1025.83 Simétrico <i>trans</i> : 1024.88

Los espectros IR teóricos del *cis*-anetol y *trans*-anetol se muestran en las Figuras 2 y 3 respectivamente. El número de modos vibracionales está dado por la expresión $3n-6$, donde

$n=23$ es el número de átomos de la molécula ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$), que dan como resultado 63 modos vibracionales para el anetol, que es exactamente el número de bandas que presentan los espectros.

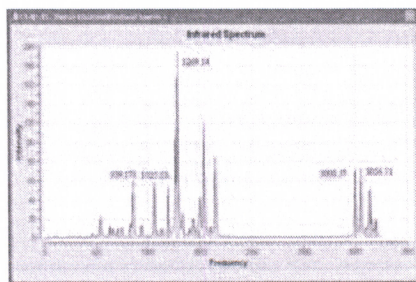


Figura 2: Espectro IR teórico *cis*-anetol

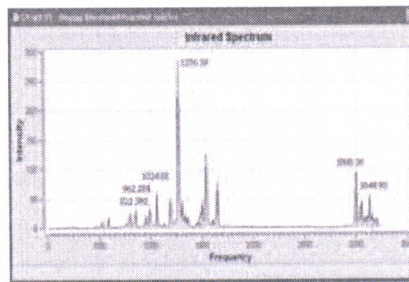


Figura 3: Espectro IR teórico *trans*-anetol

V CONCLUSIONES

Se concluyó mediante un análisis espectroscópico infrarrojo experimental y teórico, que el anetol natural corresponde al isómero geométrico *trans* y el anetol sintético a las formas *cis* y *trans*.

De acuerdo con el modelamiento computacional realizado, la diferencia energética entre los isómeros *cis* y *trans* fue de 2.63 kcal/mol, con lo

cual se demuestra que el *trans*-anetol es un producto químicamente estable; de esta manera, se explica porqué en la naturaleza se produce en un 99%.

Se demostró que el método que produce mayor cantidad de *trans*-anetol se obtiene por procesos sintéticos; sin embargo la separación isomérica y el costo son sus principales desventajas.

AGRADECIMIENTO

A la Lic. Carlota Córdova y al Lic. Ramiro Merino por la revisión final de este estudio.

LITERATURA CITADA

Frisch, E. & Foresman, F. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods* (2a. ed.). Pittsburgh, USA: Gaussian Inc.

Grove, T., DiLella, D. & Volker, E. (2006). Stereospecific Synthesis of the Geometrical Isomers of a Natural Product. *Journal of Chemical Education*, 83 (7), 1055.

Le Fevre, J. (2000). Isolating trans-Anethole from Anise Seeds and Elucidating,

Its Structure: A Project Utilizing One- and Two-Dimensional NMR Spectrometry. *Journal of Chemical Education*, 77 (3), 361.

Ryu, J., Seo, J., Lee, Y., Lim, Y., Ahn, J. & Hur, H. (2005). Identification of *syn*- and *anti*-anethole-2,3-epoxides in the metabolism of *trans*-anethole by the newly isolated bacterium *Pseudomonas putida* JYR-1. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (15), 5954-5958.