

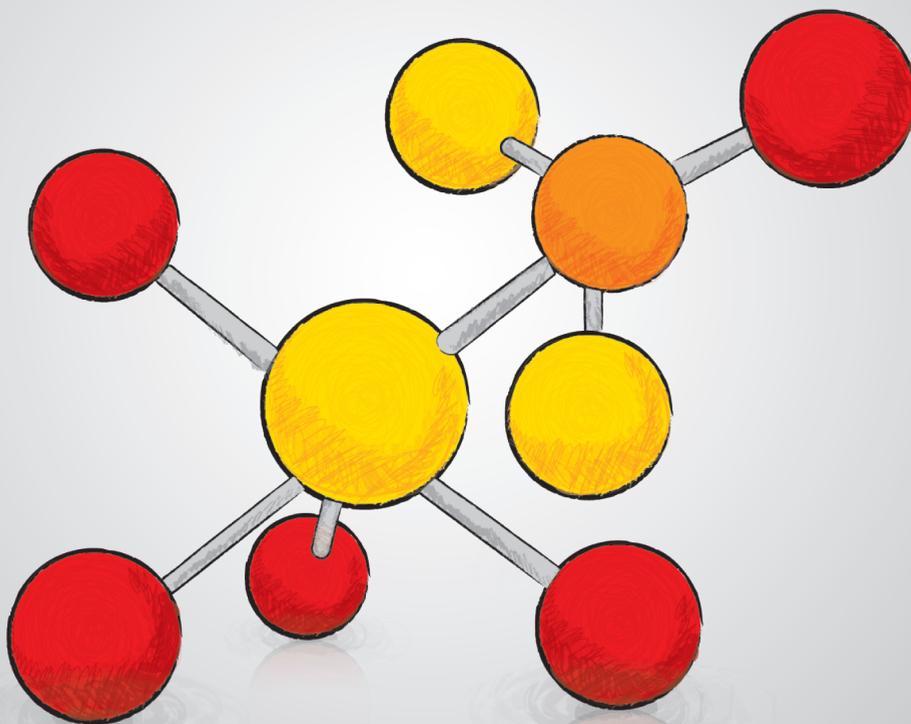
# DUGANDIA

Revista de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad del Atlántico

Volumen 2 No. 1

Enero - Junio 2006

Nueva época





# DUGANDIA

Revista de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad del Atlántico

Volumen 2 No. 1

Enero - Junio 2006

Nueva época

<b>Rectora</b>	<b>Ana Sofía Mesa De Cuervo</b>
<b>Vicerrectora de Docencia</b>	<b>Fernando Cabarcas</b>
<b>Vicerrectora de Investigaciones, Extensión y Proyección social</b>	<b>Rafaela Vos Obeso</b>
<b>Vicerrector Administrativo y Financiero</b>	<b>Freddy Díaz Mendoza</b>
<b>Vicerrectora de Bienestar</b>	<b>Anabella Martínez Gómez</b>
<b>Decano de Ciencias Básicas</b>	<b>Doctor Luis C. Gutiérrez Moreno</b>
<b>Director de la Revista</b>	<b>Neil Torres López, Msc</b>
<b>Comité Editorial</b>	<b>Ramón Matos Mareño, Phd</b> <b>Julio Trochez Mondragón, Phd</b> <b>Carmina Vargas Zapata, Phd</b> <b>Catalino De La Rosa Torres, Msc</b>
<b>Comité Científico</b>	<b>Rubén Vargas Z., Phd. Univalle</b> <b>Francisco Cepeda C., Phd. Unal</b> <b>Elisa Baggio Saitovitch, Phd, U.Brasil</b> <b>Jorge Robles Camargo, PhD, U. Javeriana</b>
<b>Directivas Académicas</b>	<b>Decano de la Facultad de ciencias Básicas</b> <b>Luis Carlos Gutiérrez Moreno</b>
	<b>Programa de Física</b> <b>Neil Torres López</b>
	<b>Programa de Biología</b> <b>Octavio Galvis Cortés</b>
	<b>Programa de Química</b> <b>Eduardo Martínez Maury</b>
	<b>Programa de Matemáticas</b> <b>Jorge Rodríguez Contreras</b>
<b>Portada</b>	
<b>Daniela Henao Jimenez</b>	<b>Impreso y hecho en Colombia</b>
<b>Diseño y montaje Digital</b>	<b>Universidad del Atlántico</b>
<b>Daniela Henao Jimenez</b>	<b>Barranquilla</b>
	<b>Printed and made in Colombia</b>

La revista DUGANDIA es la publicación oficial de la Facultad de ciencias básicas de la Universidad del Atlántico, con periodicidad semestral. El contenido expresado en sus artículos es de responsabilidad de sus actores. La reproducción total o parcial sin fines comerciales está totalmente autorizada indicando la fuente.



# Contenido

<b>Pag.</b>	<b>Articulo</b>
7	Editorial
8	Diagnóstico de la epifauna del mesolitoral rocoso presente en el costado oeste de la ensenada de la Concha Parque Nacional Natural Tayrona (Departamento del Magdalena)
15	Desarrollo de un sistema de monitoreo en tiempo real para temperatura
19	Simulación por BPM de la propagación de un haz gaussiano en diferentes medios ópticos
26	Ejemplos selectos de sonoquímica: una alternativa ecoamigable
45	Reacción de Fisher, Características y evolución sintética hacia el desarrollo de diversidad Molecular en sistemas indólicos Bioactivos
56	Acción antifúngica del extracto etanólico y sus fracciones de polaridad creciente del epicarpio de Lima ( <i>Citrus Aurantifolia</i> Swingle) aplicada a <i>Botrytis cinerea</i> y <i>Monilia Fructicola</i> causante de la podredumbre gris de la uva ( <i>Vitis vinifera</i> ) y la podredumbre morena en el durazno ( <i>Prunus serotina</i> Ehrh)
64	Aplicación del Método de Rietveld en el análisis de la estructura de los compuestos RNiBC
70	Caracterización de una fuente conmutada de alto voltaje alimentando un laser pulsado de nitrógeno molecular



# Editorial

La revista DUGANDIA, órgano de publicación científica de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad del Atlántico, presenta su tercer número de su nueva época.

En este número presentamos ocho (8) artículos originales producto de investigaciones llevadas a cabo por los grupos de investigación de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad del Atlántico, de los cuales cuatro (4) corresponden a Física, tres (3) a Química y uno (1) a Biología. Los artículos han sido evaluados por pares académicos con trayectoria destacada en cada una de sus áreas.

Para este número dedicado a la química ciencia que contribuye al conocimiento, a la protección del medio ambiente, mejoramiento de la salud y al desarrollo económico.

De otro lado atendiendo a las nuevas tendencias de difusión de revistas se presenta esta en formato electrónico, de libre acceso a través del portal <http://www.uniatlantico.edu.co>. El número también continuará siendo editado en papel para colecciones en bibliotecas en el país y el exterior. Lo anterior garantiza una mayor visibilidad en la comunidad académica regional, nacional e internacional.

# **DIAGNOSTICO DE LA EPIFAUNA DEL MESOLITORAL ROCOSO PRESENTE EN EL COSTADO OESTE DE LA ENSENADA DE LA CONCHA, PARQUE NACIONAL NATURAL TAYRONA (DEPARTAMENTO DEL MAGDALENA)**

*Por*

*Mariela lobo<sup>2</sup>, Carlos Orozco<sup>2</sup>, Carolina Posso<sup>2</sup>, José Luis Valega<sup>2</sup>, Oscar Villaveces<sup>2</sup>, Octavio Galvis<sup>1</sup>*

## **1 Profesor Departamento de Biología, 2 Estudiantes Programa d Biología RESUMEN**

El mesolitoral rocoso es una franja del litoral caracterizada por albergar una gran comunidad de organismos que soportan las constantes inmersiones y emersiones mareales. Con el propósito de evaluar la organización y la abundancia de los organismos presentes en el mesolitoral rocoso, costado oeste de la Ensenada de Concha en el Parque Nacional Natural Tayrona, departamento del Magdalena, Colombia se hizo en el mes de marzo del 2005, un muestreo y conteo de la epifauna en la zona mesolitoral rocosos utilizando la técnica del transecto cuadrículado, de un metro de ancho por 220 de largo, cruzado cada 10 m de distancia por un transecto perpendicular al transecto longitudinal (costillas).

Según los resultados obtenidos, la diversidad del Mesolitoral Rocosó costado oeste de Bahía Concha es Alto. La estación con mayor Riqueza específica fue la estación 8 con 32 especies y con la mayor abundancia de individuos (74338). La que presentó la menor Riqueza fue la estación 11 con 1834 individuos, distribuidos en 17 especies. La mayor Diversidad la presentó en la estación 2 con 9102 individuos distribuidos en 24 especies. La estación que presentó Dominancia fue la 5 con 7242 individuos distribuidos en 24 especies.

## **Introducción**

Los litorales rocosos son ambientes con características muy particulares que propician el desarrollo de comunidades de organismos que presentan adaptaciones para sostenerse y sobrevivir en superficies verticales, para resistir periodos prolongados de desecación, para soportar cambios fuertes de salinidad y temperatura, y aguantar el fuerte impacto de las olas (Margalef 1993). La fauna típica de este ecosistema está constituida por gasterópodos de las familias Littorinidae, Neritidae, Trochidae, Muricidae, bivalvos perforadores como los Mytilidae, Pholadidae, quitones (moluscos poliplacóforos), crustáceos trepadores como los cangrejos de las familias Grapsidae y Xanthidae y crustáceos de vida sésil como *Balanus* sp y *Tetraclita* sp. La flora está constituida básicamente por algas rojas (Rhodophyceae), verdes (Cloroficeae) y pardas (Phaeophyceae).

Se pueden distinguir tres sectores principales relacionados con la intensidad de la exposición a la humectación, cada uno caracterizado por una flora y una fauna típicas.

En la Zona supralitoral, humedecido por el aerosol marino, está colonizado por moluscos es-

pecialmente adaptados a las condiciones extremas de sequedad, que se alimentan de la delgada película de algas microscópicas que recubren las rocas la *Littorina* sp, y *Tectarius muricatus*). En el sector inferior del supralitoral, humedecido periódicamente por las olas, hay una mayor diversidad de organismos entre los que se cuentan los bivalvos de los géneros *Brachidontes* e *Isognomon*, gasterópodos del género *Littorina* y *Nerita*, quitones como *Acanthopleura* sp y *Chiton* sp y crustáceos (*Grapsus* sp). Además, algunas algas resistentes a la desecación forman aquí algunos parches. En este sector son usuales los charcos intermareales en donde es frecuente encontrar algunos individuos juveniles de varias especies de peces.

El Mesolitoral, cubierto y mojado por las olas durante la marea alta, se caracteriza por un crecimiento exuberante de algas como *Ulva* sp, *Chaetomorpha* sp y *Ectocarpus* sp, de las cuales se alimentan una serie de invertebrados como quitones (*Chiton* sp), gasterópodos, crustáceos y erizos (*Echinometra*). Además, se encuentran algunos filtradores como balanos, y moluscos depredadores de los géneros *Purpurea* y *Thais*. El amenazado caracol *Cittarium pica* habita principalmente esta zona.

El Infralitoral, permanentemente sumergido o sólo excepcionalmente expuesto por períodos de tiempo cortos, se caracteriza por la abundancia de algas de los géneros *Sargassum*, *Dicthyota*, *Codium*) de alta productividad primaria y rápido crecimiento, que sirven de refugio y sustrato a gran cantidad de herbívoros entre invertebrados y peces. Suele ser una transición hacia las comunidades coralinas que se forman debajo de esta franja (Margalef 1986).

Desde la perspectiva de las comunidades que habitan los acantilados rocosos, los litorales se pueden clasificar en dos grandes grupos según su origen geológico. El primero corresponde a aquellos litorales que sufren procesos de abrasión constantes (inestables) que en su mayoría compone el Caribe colombiano, con la consecuente remoción de grandes porciones de sustrato, en cuyas superficies se desarrollan comunidades incipientes que son reemplazadas frecuentemente y que no alcanzan los estadios de sucesión avanzados. El segundo corresponde a aquellos litorales que sufren procesos de abrasión y remoción de sustrato a tasas muy bajas, son más estables, y por ende resultan profusamente colonizados por una amplia variedad de organismos que, con el tiempo, alcanzan estadios avanzados de sucesión (Rupert & Barnes 1995). La importancia de los litorales rocosos a nivel ecológico es individualización de un hábitat exclusivo para muchas especies de invertebrados y algunos peces permitiendo el establecimiento de comunidades ricas en especies y abundantes en número de individuos por especie (Margalef 1993).

La ecorregión Tayrona junto a la subcorregión Capurganá, son las únicas que presentan sustratos rocosos consolidados y estables para Colombia (CORPES 1992). Respecto a su estado de conservación o deterioro de los componentes de esta comunidad biótica, recientemente se adelantó un estudio para evaluar el estado de las poblaciones de *Cittarium pica*, principal producto explotado en este tipo de ambiente en el Caribe colombiano y que figura como vulnerable en el Libro Rojo de Invertebrados Marinos Amenazados de Colombia (Gracia y Díaz 2002).

Los acantilados rocosos del Caribe colombiano no sufren con tanta severidad los efectos producidos por los cambios de marea como otros lugares del mundo, ya que ésta alcanza apenas de 50 cm de magnitud y en consecuencia, no son muy extensos los sectores del litoral que se ven expuestos a la desecación y las altas temperaturas.

De igual forma, las comunidades que allí se establecen, ocupan franjas de amplitudes mínimas que permite encontrar reunidos en unos pocos metros cuadrados los organismos del supra, el meso y el infralitoral. Es así como factores tales como oleaje, tipo de sustrato y pendiente, se convierten en los determinantes de la composición y la estructura de las comunidades epilíticas litorales.

La variedad y diversidad de organismos que componen la comunidad de la zona mesolitoral rocoso ha despertado un gran interés investigativo que ha permitido desarrollar este trabajo, con el propósito de resaltar la importancia ecológica de los organismos estudiados en este sector, costado oeste de Bahía Concha; evaluando su abundancia y organización, lo cual sirve de base para estudios posteriores, ampliando el conocimiento acerca de la fauna y vegetación de este importante ecosistema del Caribe colombiano.

## Área de estudio

El Parque Nacional Natural Tayrona PNNT está ubicado al norte del departamento del Magdalena, en las estribaciones de la Sierra Nevada de Santa Marta, entre los 11° 21' y 11° 16' latitud norte y entre los 76° 13' y 74° 13' longitud oeste. Comprende desde Punta venado en Taganga hasta la desembocadura del río Piedras, abarcando 15000 ha de territorio (12000 ha Terrestres y 3000 ha Marinas). Hace parte del Sistema de Parques Nacionales Naturales desde 1964, cuando fue declarado Parque Nacional Natural.

Bahía Concha pertenece al sistema de bahías de Santa Marta y del Parque Tayrona. Estas bahías están ubicadas en los vértices de la Sierra nevada de Santa Marta, que se internan en el Mar Caribe. Las formas caprichosas de los relieves de cuchilla de San Lorenzo, entre los ríos Palomino y Gaira, determinan la existencia de pequeñas, pero hermosas bahías, desde punta Gaira hasta el cabo de San Juan de Guía. Santa Marta, Taganga, Concha, Chengue, Gayraca, Nejuangue, Cinto, Guachaquita y Palmiro conforman un entorno fascinante de arrecifes coralinos y pastos marinos, donde conviven infinidad de peces, moluscos, esponjas, algas; interactuando el medio con matorrales, manglares y mas de 100 especies de mamíferos, 200 especies de aves y 50 especies de reptiles (Díaz & Puyana 1994). La zona de estudio se localiza entre los 11°18'00" y los 11°18'06" de latitud norte y los 74°10'10" y los 74°08'47" de longitud oeste; forma parte del PNNT, área protegida que se estableció desde 1964, debido a la singularidad de la biota, del paisaje y su valor histórico-cultural.

El área de muestreo está ubicada en el sector occidental de Bahía Concha, cuyo sustrato se caracteriza por la presencia de pizarra, pocas rocas emergentes, oleaje permanente calmado en horas de la mañana y medio día y fuerte en horas de la tarde, para lo cual los organismos que lo habitan están adaptados a la influencia del fuerte oleaje y a un sustrato inestable.

Metodología

La obtención de la información se realizó a través de la técnica del transecto cuadrículado, de un metro de ancho por 220 m de largo. Las cuadrículas tienen un tamaño interno de 0.5 m de lado subcuadrículado en cuadrillos de 0.1 m de lado. El transecto estuvo siempre sobre la rompiente. A cada diez metros de distancia se realizó un transecto perpendicular al transecto longitudinal (agujas o costillas) desde la parte Inferior del mesolitoral (zona de rompiente) hasta la parte superior del infralitoral, incluyendo en lo posible, parte del infralitoral. En este transecto perpendicular o vertical se muestreó con la cuadrícula de 0.5 m de la misma manera como se realizó el muestreo sobre el transecto longitudinal.

En el área de cada cuadrante de 0.5 m de lado se censó la biota macroscópica presente, enfatizando en la fauna: los organismos individuales se identificaron y contaron en forma discreta, mientras que las colonias después de identificarlas se midió su cobertura por especie.

Se identificaron las especies con la ayuda de claves taxonómicas, luego se procedió a aplicar las estadísticas básicas y los índices ecológicos riqueza, uniformidad, Shannon Wiener y de Simpson que arrojaron los siguientes resultados.

## Resultados

En los 220 m<sup>2</sup> muestreados se registraron 173844 individuos y 3.8 m<sup>2</sup> de organismos de la fauna colonial pertenecientes principalmente a los siguientes Phyla: Mollusca, Artropoda, Equinodermata, Cnidaria y Chordata, siendo Artropoda el phylum más representativo dentro del área muestreada. Dichos individuos se agruparon en 47 especies distribuidas en 11 estaciones diferenciadas por su cercanía o lejanía a la línea de rompiente y de acuerdo a la continuidad y forma del sustrato (figs. 1, 2, 3 y 4).

La aplicación de los Índices de Diversidad se sintetiza en las tablas 1 y 2.

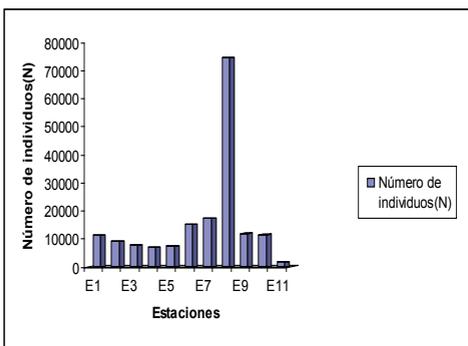


Figura 1. Distribución del número de individuos por estación de muestreo.

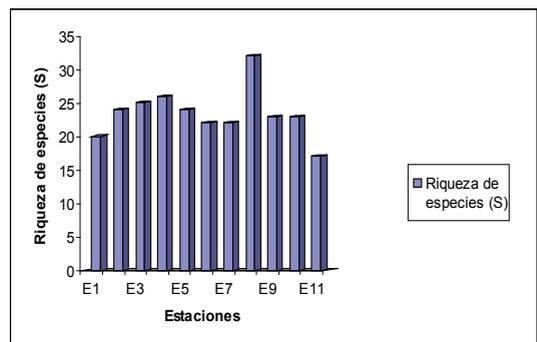


Figura 2. Variación de la riqueza de la comunidad epilitofaunística mesolitoral

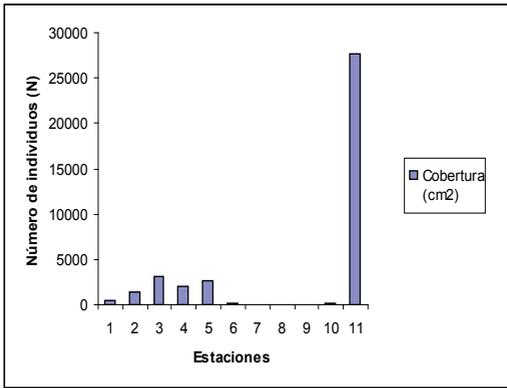


Figura 3. Abundancia por estación de muestreo de los organismos coloniales

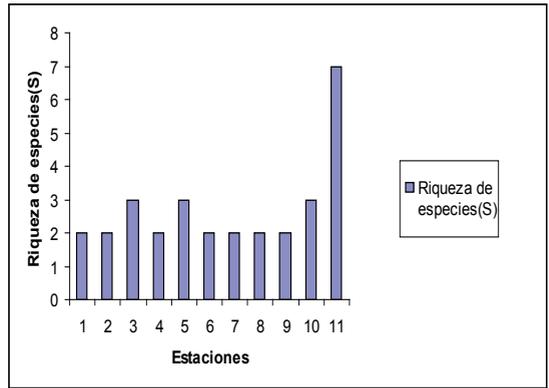


Figura 4. Variación de la riqueza de los organismos coloniales de la epilítofauna mesolitoral

Tabla 1. Resultado de la aplicación de los Índices Ecológicos a la comunidad faunística epilítica mesolitoral de la margen occidental de Bahía Concha en marzo del 2005 (individuos)

	1	2	3	4	5	6	7
Número de individuos (N)	11210	9102	7802	6790	7242	14956	17228
Riqueza de especies (S)	20	24	25	26	24	22	22
Uniformidad	0,52088	0,52753	0,42127	0,41058	0,33237	0,4101	0,40154
Índice de Margalef (DMg)	2,03763	2,52297	2,67793	2,83306	2,58786	2,18457	2,1529
Índice de Simpson (D <sub>Sp</sub> )	0,33516	0,33911	0,48724	0,47996	0,61104	0,46911	0,48512
Índice de Shannon (H')	1,56043	1,67651	1,35601	1,3377	1,05631	1,26763	1,24116
	8	9	10	11			
Número de individuos (N)	74338	11854	11478	1834			
Riqueza de especie (S)	32	23	23	17			
Uniformidad	0,41062	0,47801	0,42955	0,46043			
Índice de Margalef (DMg)	2,76382	2,34531	2,3534	2,12929			
Índice de Simpson (D <sub>Sp</sub> )	0,44266	0,39343	0,45789	0,36433			
Índice de Shannon (H')	1,42312	1,4988	1,34685	1,3045			

De otro lado, el índice de Morisita muestra la mayor similitud entre las estaciones E6-E7 (0,999), y la menor similitud entre las estaciones E1-E11 (0,724).

El índice de Jaccard hace mas notable las diferencias entre las combinaciones, siendo la de mayor similitud la combinación E4 – E5 (0,852) y la menor E7 - E11 (0,182).

La uniformidad muestra el mayor valor en la estación E2 (0,52753), y el menor valor en la estación E5 (0,33237).

El índice de Simpson nos muestra un mayor valor en la estación E5 (0,61104). Contrario a esto la estación E1 presenta el menor valor (0,33516).

El índice de Shannon muestra a la estación E2 como la de mayor diversidad y la E5 como la de menor número de especies con 17 y el menor número de individuos con 1834.

Las especies mas representativas fueron *Balanus* sp. y *Poliqueto* calcáreo con 112.278 y 17.694 respectivamente entre las especies contada individualmente; para los organismos sésiles coloniales las especies mas representativos fueron *Diploria* sp y *zooanthus pulchelus*

Tabla 2. Resultado de la aplicación de los Índices Ecológicos a la comunidad faunística epilítica mesolitoral de la margen occidental de Bahía Concha en marzo del 2005 (corales).

	1	2	3	4	5	6	7
<i>Cobertura (cm2)</i>	520	1460	3050	2020	2700	100	15
<i>Riqueza de especies (S)</i>	2	2	3	2	3	2	2
<i>Uniformidad</i>	0,96124	0,05909	0,74503	0,97432	0,64758	0,88129	0,9183
<i>Índice de Margalef (DMg)</i>	0,1599	0,13725	0,24929	0,13139	0,25313	0,21715	0,36927
	8	9	10	11			
<i>Cobertura (cm2)</i>	25	70	220	27620			
<i>Riqueza de especies (S)</i>	2	2	3	7			
<i>Uniformidad</i>	0,72193	0,86312	0,85086	0,48718			
<i>Índice de Margalef (DMg)</i>	0,31067	0,23538	0,37081	0,58672			
<i>Índice de Simpson (D<sub>Sp</sub>)</i>	0,66667	0,58592	0,41885	0,51908			
<i>Índice de Shannon (H')</i>	0,5004	0,59807	0,93477	0,948			

En los organismos sésiles coloniales se encuentra la estación E11 es la que presenta el mayor número de especies con 7 correspondiente a 27620 cm<sup>2</sup>. Las estaciones E1, E2, E4, E5, E6, E7, E8 Y E9 presentan el menor número de especies con dos cada una, siendo la estación E7 la menor con 15 cm<sup>2</sup>.

En la comparación de estaciones para las especies individuales se encontró que las combinaciones E3 - E11, E5 - E11 y E10 - E11 tienen el mayor número de especies en común con E3. Las combinaciones E1 - E7, E1 - E3, E1 - E9, E1 - E8, E2 - E9, E2 - E8, E2 - E7, E2 - E3, E3 - E6, E3 - E4, E4 - E9, E4 - E8, E4 - E2, E5 - E9, E5 - E8, E5 - E7, E6 - E7, E6 - E8 y E6 - E9 presentan el menor número de especies en común con una sola especie.

## Discusión

La estación E1 es la que presenta el mayor número de especies con 32, que a su vez presenta el mayor número de individuos con 56.139, seguida de la estación E4 con 26 especies.

La prevalencia de las especies coloniales conlleva a que las formas móviles y discretas se reduzcan considerablemente en número. Para las especies discretas la máxima abundancia se presentó en la estación E8 y la mínima en la E11 (figs. 1 y 3). Entre tanto, la máxima cobertura de las especies coloniales se encontró en la estación E11 y la mínima en la E7. Los procesos de competición por espacio y prelación establecen un equilibrio inverso entre el espacio disponible para cazar entre los dos tipos de organismo.

Coincidentalmente, el comportamiento de los índices de diversidad ( $DMg$  y  $H'$ ), dominancia ( $DSp$ ) y uniformidad ( $U$ ) con relación a los individuos discretos fue homogéneo y correspondieron a la conducta normal de estos índices (fig. 5). Sin embargo, el comportamiento de estos índices en los organismos coloniales fue totalmente caprichoso; la uniformidad fluctuó marcadamente en la estación E2, coincidiendo también con la más baja diversidad (fig. 6). Esta relación indica la existencia de una dominancia marcada de la especie *zooanthus pulchelus*. Es de notar que el comportamiento del índice de Shannon – Wiener y el de Margalef en las especies coloniales fue inverso en comparación con las especies discretas.

De otro lado, la comparación de la variación de la composición y la estructura de la comunidad entre las estaciones de muestreo mostró una alta similitud entre las estaciones E3, E4 y E5 con la E8 indicando una composición y estructura en composición similar (tabla 3). En la comparación de las estaciones para las especies individuales se encontró que la combinación 4-8 tienen el mayor número de especies en común con 26, seguida de las combinaciones 3-8 y 5-8 con 25 y 24 especies respectivamente. Las combinaciones 1-11, 7-11 y 2-11 presentan el menor número de especies en común con 6 especies.

## DESARROLLO DE UN SISTEMA DE MONITOREO EN TIEMPO REAL PARA LA TEMPERATURA

Estrada. A<sup>1</sup>, Rodríguez. S. A<sup>1</sup>, Caballero. E<sup>1</sup>, Valbuena D. S<sup>2</sup>, Racedo. N. F<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Espectroscopia Óptica de Emisión y Láser, GEOEL / Dpto de Física-Universidad del Atlántico

<sup>2</sup>Grupo Matincuc / Corporación Universitaria de la Costa

**Resumen.** En este trabajo se muestra el desarrollo de la calibración de un sistema de adquisición de datos para monitorear la temperatura en tiempo real utilizando un baño térmico, que permitió hacer medidas muy precisas y dar el ambiente adecuado para la calibración del sensor. Para tal fin se utilizó el sensor lm35 de precisión para medir la temperatura; éste se introdujo en el baño térmico que contenía la sal y hielo (hielo seco) que se encontraba a una temperatura inicial de  $8^{\circ}C$ . Se compara los valores experimentales de voltaje obtenidos por el sensor con los valores referenciados por el fabricante.

**Palabras Claves:** Temperatura, Calibración, Sensor, Baño Térmico.

**Abstract.** This work shows the development of the calibration of a data acquisition system to monitor the temperature in real time using a thermal bath, which led to very precise measures and provide the right atmosphere for the calibration of the sensor. To this end we used the sensor lm35 accuracy for measuring temperature, it was introduced into the bathroom heat contained salt and ice-dry, which was a one initial temperature of  $8^{\circ}C$ . It compares the experimental values obtained by the voltage sensor with the values referenced by the manufacturer.

**Key-Words:** Temperature, calibration, sensor, Thermal Baths.

## 1. Introducción

Fisiológicamente podemos notar los cambios de temperatura de un cuerpo, pero estos no son tan precisos, por esta razón el hombre se ha tomado la tarea de buscar soluciones más adecuadas para tal medida. Los termómetros son los instrumentos capaces de medir cuantitativamente estos cambios utilizando propiedades físicas que los mismos contienen. Con la ayuda de la tecnología en la actualidad se han desarrollado diferentes procesos de adquisición de datos que involucran la medición y el monitoreo de diferentes magnitudes físicas, para sistematizar la medición entre las cuales se encuentra la Temperatura [1]. Este trabajo se basa en la calibración de un sistema de monitoreo de temperatura a bajo costo que nos permite medir con buena exactitud.

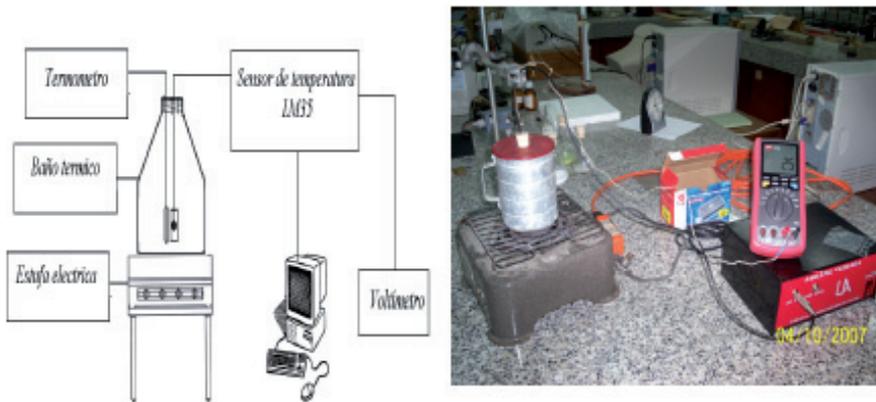


Figura 1: montaje experimental para la calibracion del lm35.

## 2. Detalles Experimentales y Resultados

Para generar el ambiente apropiado para realizar la calibración del sistema de monitoreo se preparó el sistema de hielo-seco, el cual consta de hielo común y sal de cocina. Se colocan los dos materiales en un recipiente metálico de forma cilíndrica, introduciendo el hielo alrededor de las paredes de éste, de tal forma que quede una cavidad en el centro. Al colocar cada nivel de hilo se le cubre con sal de cocina y así sucesivamente hasta llenarlo a su nivel más alto, con este sistema se logró llegar hasta  $8^{\circ}\text{C}$ , temperatura que midió la termocupla que utilizamos para la referencia. Al tener listo el baño térmico, se colocó en una termoresistencia para hacer que aumentara la temperatura (estufa), se introdujo el sensor con un recubrimiento especial para que no se le entrara agua y este acompañado de la termocupla de referencia, los cuales fueron colocados muy próximos para que los dos tomaran los datos en el mismo punto aproximadamente, como muestra la figura 1a. Finalmente se procedió a calibrar el sensor de temperatura lm35 teniendo en cuenta los valores dados por el fabricante [2]. En la figura 1a se puede observar que la evolución de la temperatura en el tiempo es monitoreada por medio del sistema de adquisición de datos a través del computador. El software implementado para la interfase gráfica fue Labview y C++, fue calibrado haciendo una relación entre el valor digital mostrado por la interfase y el valor medido de temperatura y voltaje dados por el sensor. En la figura 1b se observa el sistema real que se utilizó para la calibración del sensor lm35 de temperatura donde se muestra el multímetro (UNI – T; UT60series) que mide los valores de temperatura tomados por la termocupla que acompaña al sensor.

Después de haber implementado el sistema y haber obtenido los valores corre-

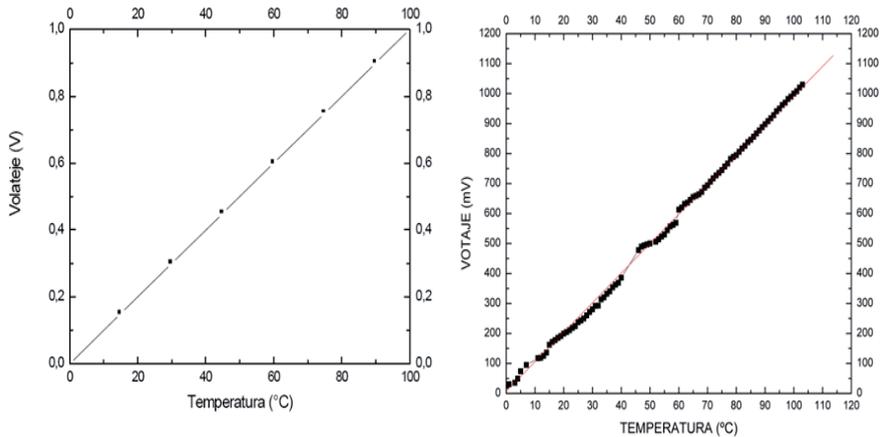


Figura 2: Curva experimental para el sensor lm35.

spondiente de voltaje con respecto a los valores de temperatura se pudo observar la linealidad del sensor y se comparó con la curva teorica dada por el fabricante [2]. La Figura 2a y 2b muestran la curva teorica y la curva experimental del sensor lm35.

Se puede notar que en la figura 2a, la grafica del fabricante [2] la temperatura mínima es de  $-55^{\circ}\text{C}$  y esto se debe a que se polariza el sensor con una fuente dual de 12V lo que permite que trabaje en su máximo rango comprendido entre  $-55^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  de mayor confiabilidad. En este trabajo no se polarizó el sensor y se comienza con un rango de 0 C a 105 C. El valor de la pendiente experimental es de  $9,851\text{mV}=\text{C}$  con un error de  $4,916\%$  contra el valor teorico. Figura 2b.

En la figura 3a se muestra los cambios de temperatura cuando acercamos al sensor una fuente de calor (que en este caso fue un cautin comun), y al retirarla de éste. Se observa la buena sensibilidad del lm35 que fue de 1 C. Tambien se monitoreó la temperatura cuando esta estaba constante; en este caso la temperatura fue de 27 C. Si observamos la figura 3b. El valor correspondiente para  $27^{\circ}\text{C}$  es de 250mV , concordando con la figura 2b donde podemos comprobar la exactitud del sistema de monitoreo el cual se desarrolló anteriormente [1].

### 3. Conclusiones

Se calibró el sistema para un intervalo de 0 a 100°C, el cual es un intervalo bastante amplio para mediciones de temperatura en un laboratorio de investigación. A pesar que el sensor lm35 no se colocó a trabajar con su máximo rango de temperatura, la calibración del sistema de monitoreo dio buenos resultados al comparar estos con los del fabricante [2]. La linealidad del sensor en el rango de trabajo fue medida como se observa en la figura 2b y su valor es de  $9,851\text{mV}=\text{C}$

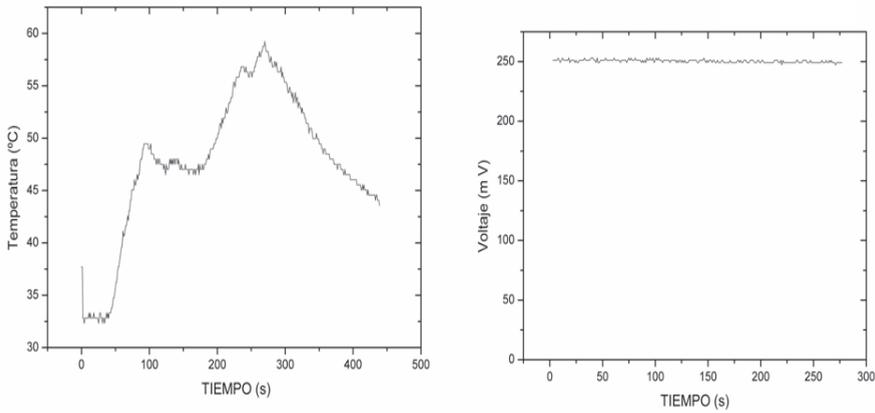


Figura 3: a) Monitoreo de la temperatura en el tiempo. b) Monitoreo a temperatura constante de 27 C.

C, se muestra una buena con...abilidad de 1 C en el rango comprendido en el rango de trabajo. Cabe resaltar que este trabajo es la continuacion del trabajo presentado por la referencia [1].

## Referencias

- [1] Estrada. M. A, Rodríguez. S. A, Caballero. E, Racedo. N. F, Revista Colombiana de Fisica, Vol. 39 No. 2, paginas, 2007
- [2] National semiconductor, LM35 Precision Centigrade Temperature Sensors; Noviembre 2000.

## SIMULACION POR BPM DE LA PROPAGACIÓN DE UN HAZ GAUSSIANO EN DIFERENTES MEDIOS ÓPTICOS

Vargas Y. I., Racedo N. F., Valbuena D. S.

Grupo de Espectroscopía Óptica de Emisión y Laser, Departamento de Física, Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía a Puerto Colombia, A.A. 1890, Barranquilla, Colombia, fracedo@uniatlantico.edu.co

**Resumen.** Se realizó el estudio de la propagación de un haz Gaussiano por medio de la implementación del algoritmo denominado método de la propagación del haz, *Beam Propagation Method, BPM*. En el estudio se consideran frentes de fase planos en la región paraxial. Para la implementación del *BPM* se desarrolló un software en *MATLAB* que muestra la propagación del haz en función de la distancia de propagación. Para realizar la simulación del haz, el algoritmo soluciona la ecuación de difracción de *Fresnel*. Para los cálculos numéricos se utilizó una longitud de onda de 632,8 nm y una cintura inicial del haz de 1 mm. A través de la implementación de procesos de convolución por transformada de Fourier el programa muestra las amplitudes de los picos Gaussianos inicial y difractado, permitiendo obtener resultados coherentes con los reportados en la literatura.

**Palabras claves:** *BPM*, difraccion, laser, haz, *Fourier*.

**Abstract.** It was realized a study of the propagation of a Gaussian beam through the implementation of the algorithm called the *Beam Propagation Method, BPM*. The study considered flat phase fronts in the paraxial approximation. The algorithm *BPM* was implemented in *MATLAB* which shows the propagation of the beam as a function of the distance propagation. To make the beam's simulation, the algorithm solves the Fresnel diffraction equation. For the numerical calculations we used a wavelength of 632.8 nm and an initial beam waist of the 1 mm. Through the implementation of convolution processes by Fourier transform the program shows the amplitudes of the initial and diffracted Gaussian peaks, allowing to obtain results consistent with those reported in the literature.

**Key-Words:** *BPM*, diffraction, laser, beam, *Fourier*.

## 1. Introducción

Los dispositivos optoelectrónicos integrados permiten procesar directamente la luz. Estos consisten en diversas configuraciones de estructuras micrométricas a través de las cuales se propaga la luz, tienen aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones y como sensores de magnitudes físicas, químicas y bioquímicas. Para el diseño y fabricación de dispositivos optoelectrónicos integrados es necesario la utilización de métodos numéricos que permitan conocer a priori la respuesta del dispositivo a una señal óptica de entrada, por ejemplo la luz

procedente de un láser. El *BPM* (*Beam Propagation Method*) se ha convertido en el método de referencia para este propósito. La idea principal es definir una región de cálculo finita que contenga al dispositivo y resolver allí la ecuación de onda. Esta ecuación gobierna la propagación de la luz y da cuenta de los fenómenos de reflexión, refracción e interferencias que se producen en la región de cálculo.

Para obtener simulaciones *BPM* precisas y reducir los recursos de cálculo necesarios, deben utilizarse condiciones de frontera adecuadas en los límites de la región de cálculo. El objeto de estas condiciones de frontera es permitir que las ondas radiadas que forman parte de la solución del problema de propagación, puedan escapar libremente hacia el exterior de la región de cálculo, evitando así las reflexiones artificiales que se producen en la frontera.

En términos simples los algoritmos *BPM* tratan de resolver el problema del cálculo de la propagación de la luz en un determinado dominio, transformando un problema difícil de valorar en la frontera, a uno más sencillo que permite su resolución. Para ello parten de una distribución inicial de campo eléctrico que representa una onda propagándose en una cierta dirección y se llega a una distribución de campo final mediante la aplicación de un proceso repetitivo de propagación de la onda en distancias cortas. De esta forma, la sucesiva colección de perfiles de campo a través de cada paso de propagación, da una clara idea de cómo se propaga la onda a través de la estructura.

El simulador implementado, utiliza el *BPM* en conjunto con la transformada rápida de *Fourier* (*FFT*) [1], para determinar la propagación de la luz en un dominio bidimensional. Actualmente se prefiere este algoritmo al de diferencias finitas, *FD*, pues es más versátil en la discretización y numéricamente más estable.

Para propósitos de diseño, los *BPM* 2D son normalmente suficientes para conseguir una buena aproximación del funcionamiento de un dispositivo óptico, dadas pocas condiciones de contorno. Su ventaja sobre los *BPM* 3D [4] son: mayor velocidad, uso de reducida memoria y análisis más simplificado.

A continuación se muestra la fundamentación teórica necesaria para llevar a cabo el estudio. Inicialmente, se considera a la ecuación de onda en su forma escalar:

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \nabla^2 E = 0 \quad (1)$$

Usando la aproximación del envolvente lentamente variable para la función de propagación de un haz Gaussiano en la dirección  $+z$ , podemos reescribir  $E(x, y, z)$  de la forma:

$$E(x, y, z) = E_e(x, y, z, t) e^{-jk_0 z} \quad (2)$$

Reemplazando lo anterior en (1), realizando algunas operaciones y utilizando la aproximación paraxial, obtenemos la expresión:

$$2jk_0 \frac{\partial E_e}{\partial z} = \nabla_{\perp}^2 E_e \quad (3)$$

donde  $k_0$  es el número de onda en el vacío y  $\nabla_{\perp}^2$  el *Laplaciano* transversal, es decir, en las direcciones laterales de la propagación.

La anterior ecuación describe la propagación de  $E_e(x, y, z)$  desde el perfil inicial:

$$E_e|_{z=0} = E_0 = E(x, y, z = 0) \quad (4)$$

Ahora, suponiendo que  $E_e$  es transformable, podemos emplear la definición de la transformada de *Fourier*

$$\begin{aligned} \tilde{E}_e(k_x, k_y; z) &= \mathcal{F}_{x,y} \{E_e(x, y, z)\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} E_e(x, y, z) e^{(jk_x x + jk_y y) dx dy} \end{aligned} \quad (5)$$

y sus propiedades para transformar (4) en una ecuación diferencial ordinaria *ODE*

$$\frac{dE_e}{dz} = \frac{j}{2k_0} (k_x^2 + k_y^2) \tilde{E}_e \quad (6)$$

La cual se puede resolver fácilmente, para obtener:

$$\tilde{E}_e(k_x, k_y; z) = \tilde{E}_{e0}(k_x, k_y) e^{\frac{jz}{2k_0} (k_x^2 + k_y^2)} \quad (7)$$

donde  $\tilde{E}_{e0}(k_x, k_y)$  es la transformada de *Fourier* de  $E_{e0}(x, y)$ . Si consideramos un sistema lineal con un espectro de entrada  $\tilde{E}_{e0}(k_x, k_y)$  en  $z = 0$ , cuyo espectro de salida está dado por  $\tilde{E}_e(k_x, k_y; z)$ . La respuesta de frecuencia espacial del sistema (función de transferencia paraxial por propagación), está entonces dada por:

$$\frac{\tilde{E}_e}{\tilde{E}_{e0}} \equiv H(k_x, k_y; z) = e^{\frac{jz}{2k_0} (k_x^2 + k_y^2)} \quad (8)$$

## 2. Detalles Procedimentales y Resultados

La estrategia del método de propagación del haz, *BPM* es la construcción de una relación, que transporta el campo óptico desde el plano transversal (situado en la coordenada longitudinal  $z$ ) al plano transversal  $z + \Delta z$ .

En la figura 1 se muestra el diagrama de flujo para el método *BPM*, en el cual se toma inicialmente la ecuación que describe el haz *Gaussiano* en el dominio espacial y luego se aplica la transformada de *Fourier* para expresarla en el dominio de las frecuencias.

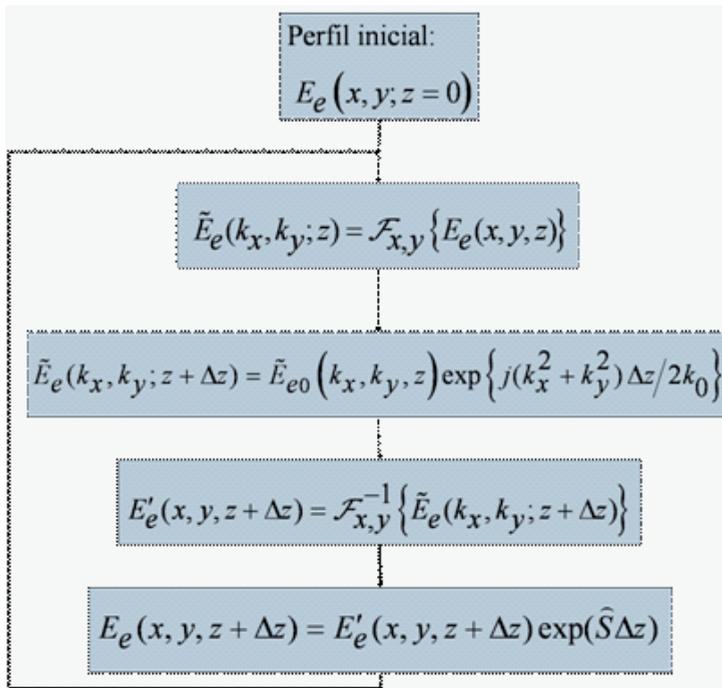


Figura 1. Diagrama de flujo para el método BPM.[1]

Para transportar el campo óptico al plano  $z + \Delta z$  se utiliza la función de transferencia de propagación en el espacio libre:

$$H = \exp \left\{ \frac{j(k_x^2 + k_y^2)}{2k_0} \Delta z \right\} \tag{9}$$

Obteniendo así el haz *Gaussiano* propagado en el dominio de las frecuencias. Se expresa luego en el dominio espacial utilizando la transformada inversa de *Fourier*.

Acto seguido, se reescribe  $E_e(x, y, z + \Delta z)$  en términos de un operador espacio-dependiente o no lineal (el cual depende del índice del medio),

$$\hat{S} = -j \left( -\frac{n_2}{2n_0^2} (x^2 + y^2) k_0 \right) \tag{10}$$

de esta manera, se obtiene la función de propagación a través del medio:

$$E_e(x, y, z + \Delta z) = E'_e(x, y, z + \Delta z) e^{(\hat{S} \Delta z)} \tag{11}$$

En la figura 2 se muestran la propagación del haz *Gaussiano* obtenido en función de la distancia de propagación utilizando el *BPM*, mostrando los picos *Gaussianos* inicial y difractado.

Se utilizó una *longitud de fondo* de 15 mm, *longitud del haz incidente* de 632,8 nm, *cintura del haz Gaussiano* de 1 mm, tamaño de paso en  $z$  de 2 m y  $z_{final}$  de 80 m.

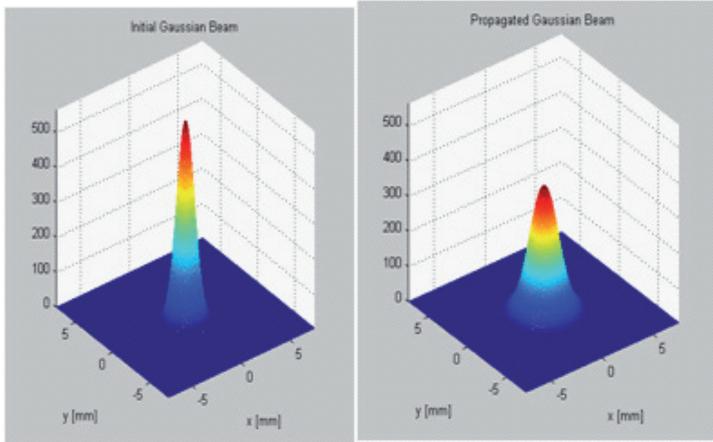


Ilustración del haz en  $z=0$

Propagación del haz en  $z$ .

Figura 2

El software desarrollado, muestra además la variación del ancho del haz a medida que se propaga en el eje  $z$ .

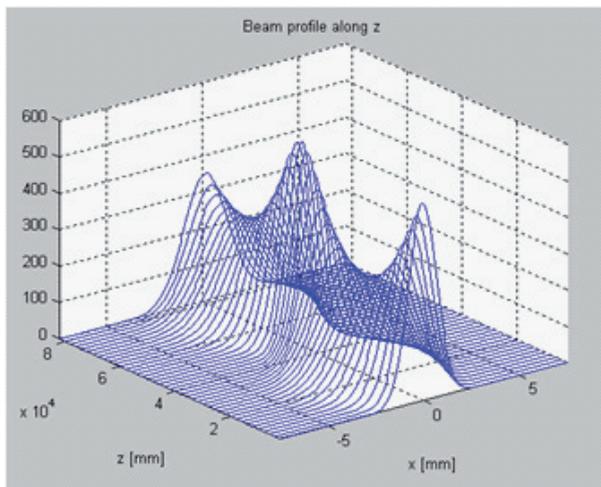


Figura 3. Perfil del haz a lo largo del eje  $z$ .

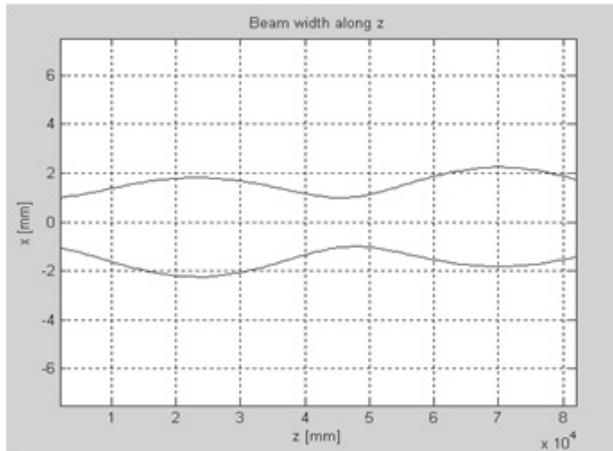


Figura 4. Ancho del haz a lo largo del eje z.

En las figuras 3 y 4 se muestran las gráficas generadas por el software en *MATLAB*. En las cuales se puede observar una variación periódica, esto debido a la difracción del haz, por lo que la radiación converge en los puntos en los que  $z = nf$ , siendo  $f$  el foco de la lente.

Se observa además, que la amplitud del haz *Gaussiano* disminuye alrededor del 60%, esto es,  $A_0 = 0,4A_{propagado}$ .

### 3. Conclusiones

En este trabajo hemos implementado procesos de convolución por transformada de *Fourier* para mostrar las amplitudes de los haces *Gaussianos* inicial y difractado, mostrando resultados coherentes con los esperados teóricamente.

El tiempo de cómputo del software es del orden de los milisegundos en un *PC* con procesador pentium 4, disco de 80Gb y memoria de 1Gb; lo cual nos permite realizar la simulación eficazmente.

Observamos que la propagación del haz *Gaussiano* en el eje  $z$  varía periódicamente, según sea el foco de la lente utilizada. Además, el ancho total de una *Gaussiana* a la mitad de su altura, (Full width at Half Maximum, FWHM) disminuye a medida que el haz se propaga (ver figura2).

### Referencias

- [1] Jarem, John M., Banerjee, Partha P., Computational Methods for Electromagnetic and Optical Systems. Publish-er: Marcel Dekker Incorporated. 2000
- [2] Kawano K., Kitoh T. Introduction to Optical Waveguide Analysis. John Wiley & sons, Inc. 2001

- [3] K. Rodriguez R., A. M. Guzmán. Propagación de haces atómicos en guías magnéticas. RCF, Vol.36, No.2, 2004
- [4] Wangüemert P. G. et al: Validación en situaciones 3D/vectoriales de una formulación PML del Método de Propagación del Haz

## EJEMPLOS SELECTOS DE SONOQUÍMICA: UNA ALTERNATIVA ECOAMIGABLE

*Dency José Pacheco, Edwin Coba Alfaro*

*Grupo de Investigación de Compuestos Heterocíclicos, Departamento de Química, Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía a Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia*

*e-mail: dencypacheco@mail.uniatlantico.edu.co*

### RESUMEN

La Química Verde tiene como meta proteger el ambiente mediante el desarrollo de nuevas metodologías no contaminantes; en este sentido la sonoquímica es un área que ha tenido un rápido crecimiento y ha hecho aportes importantes. En este artículo se discuten ejemplos de química orgánica sintética en los que se aplica la irradiación ultrasónica en combinación con reacciones multicomponente, y el empleo de disolventes ambientalmente benignos, como el agua y los líquidos iónicos. Se comparan los rendimientos, tiempos de reacción y selectividad con las metodologías convencionales.

Palabras Claves: Sonoquímica, reacciones multicomponentes, líquidos iónicos, química verde.

### Abstract

Green chemistry aims to protect the environment by developing new methodologies clean; in this sense the sonochemistry is an area that has experienced rapid growth and has made important contributions. In this paper we discuss examples of synthetic organic chemistry in which ultrasonic irradiation is applied in combination with multicomponent reactions, and the use of environmentally benign solvents such as water and ionic liquids. It compared yields, reaction times and selectivity with conventional methods.

Key-Words: Sonochemistry, multicomponent reactions, ionic liquids, green chemistry.

## 1. Introducción

El uso del ultrasonido en química (sonoquímica) le proporciona al químico sintético una metodología con un amplio potencial; los efectos del ultrasonido sobre las reacciones químicas son debido a la cavitación, un proceso físico de creación, crecimiento e implosión de cavidades gaseosas en el líquido irradiado. La cavitación induce temperaturas y presiones locales muy altas, condiciones estas que favorecen los cambios químicos. En este sentido la sonoquímica se ha constituido en una alternativa a los métodos tradicionales, por cuanto se mejoran los tiempos de reacción y el rendimiento de los productos en condiciones más suaves. Otras características que posee este campo emergente son el uso menores cantidades de disolventes peligrosos, el menor consumo de energía y el incremento de la selectividad de los productos. Características estas que han valido para incluirlo en la llamada Química Verde. En los últimos años se ha incrementado notablemente el número de publicaciones en las que se describen reacciones promovidas por ultrasonido. En esta revisión discutiremos ejemplos de química orgánica sintética en los que se emplea la irradiación ultrasónica en combinación con reacciones multicomponentes, y el empleo de disolventes ambientalmente benignos, como el agua y los líquidos iónicos; se hace un paralelo con las metodologías convencionales, es decir, reacciones bajo condiciones térmicas y/o agitación.

## 2. Introducción a la Química Verde

Los químicos han usado sus conocimientos y habilidades para preparar un gran número de nuevos materiales que han contribuido enormemente con el avance de la civilización moderna, tales como polímeros, cristales líquidos, nanopartículas y cerámicos; así mismo, han sido capaces de obtener sustancias con aplicaciones en áreas tan diversas como medicina, industria alimenticia, cosmética, colorantes y agroquímica, entre otras. Los procesos químicos empleados no solo producen los productos requeridos, sino también cantidades considerables de sustancias peligrosas e indeseadas; esto genera la necesidad de crear metodologías sintéticas que minimicen la contaminación química. Durante las últimas dos décadas se ha dirigido mucho esfuerzo en esta dirección con la creación de la Química Verde, término acuñado por Anastas en 1991 [1]. Fue desarrollada como respuesta a ley de contaminación de 1990, la cual declaraba como política nacional de los Estados Unidos el deber de eliminar la contaminación por medio de la mejora en el diseño (incluyendo cambios en la relación costo-efectividad en productos, procesos, uso de materia prima y reciclaje) en lugar de tratamiento y desecho [2]. La química verde tiene por objeto promover tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o generación de

sustancias peligrosas en el diseño, fabricación y utilización de productos químicos. Los 12 principios de la química verde muestran cómo esto puede ser alcanzado, 1) Prevención; 2) Economía atómica; 3) Síntesis de sustancias menos peligrosas; 4) Diseño de sustancias más seguras; 5) Disolventes y auxiliares más seguros; 6) Diseño para la eficiencia energética; 7) Uso de materia prima renovable; 8) Reducción de derivados; 9) Catalizadores; 10) Diseño para la degradación; 11) Análisis para la prevención de la contaminación en tiempo real; 12) Sustancias inherentemente más seguras para la prevención de accidentes [3]. Dentro de las metodologías verdes se pueden mencionar reacciones libres de disolventes, reacciones promovidas por microondas, síntesis electroquímica y la sonoquímica [4].

### **3. Antecedentes Históricos**

Los primeros que estudiaron los efectos del ultrasonido sobre las reacciones químicas fueron Richards y Loomis en 1927 [5]. Lograron hidrolizar sulfato de dimetilo en solución básica, y la reducción de yodato de potasio por tratamiento con ácido sulfuroso. Con algunas excepciones, el campo fue olvidado por cerca de 60 años; sin embargo, en los ochentas, la sonoquímica renace y empezó a ser ampliamente utilizada en diferentes áreas. La razón de este crecimiento fue la disponibilidad de equipos de laboratorio apropiados y baratos, como los baños de limpieza ultrasónica (baja intensidad) o sondas ultrasónica (alta intensidad) [6]. Las bases para los aparatos de ultrasonidos actuales fueron establecidas alrededor de 1880, con el descubrimiento del efecto piezoeléctrico por Pierre y Jacques Curie. La mayoría de los dispositivos modernos para la generación de ultrasonidos se basan en transductores (convertidores de energía mecánica o eléctrica en energía sonora), los cuales están constituidos por materiales piezoeléctricos, que responden a la aplicación de un potencial eléctrico a través de caras opuestas con un pequeño cambio en la dimensión; si el potencial es alternado con sonido de alta frecuencia, el cristal convierte la energía eléctrica en energía de vibración mecánica; con potenciales alternantes suficientemente altos se genera sonido de alta frecuencia (ultrasonido). Si ultrasonido de alta potencia, pero de baja frecuencia es aplicado a un sistema, es posible producir cambios químicos como resultado de la generación y colapso posterior de las burbujas de cavitación acústicamente generadas. La cavitación como fenómeno fue identificada y reportada por primera vez en 1895 por Thorneycroft y Barnaby [7] (la cavitación será abordada de manera más detallada posteriormente).

### 4. Fundamento Teórico

El ultrasonido (U.S.) se define como sonido de una frecuencia que está por encima del límite en el cual el oído humano puede responder. El rango normal de audición está entre 16 Hz y alrededor de 18 kHz, generalmente se considera que el ultrasonido se encuentra en frecuencias que van desde los 20 kHz hasta más allá de 100 MHz. La sonoquímica generalmente usa frecuencias entre 20 y 40 kHz y este es el rango empleado en los equipos comunes de laboratorio. Sin embargo desde que la cavitación acústica puede ser generada por encima de estos valores de frecuencias,

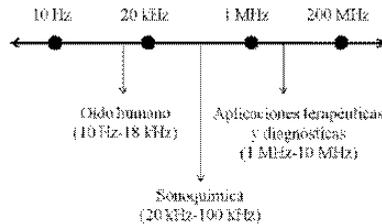


Figura 1. Rangos de frecuencia del sonido.

investigaciones recientes en sonoquímica usan rangos mucho más amplios (Figura 1) [8].

Como toda forma de energía, el ultrasonido es propagado por medio de una serie de ondas de compresión y rarefacción (expansión) inducidas en las moléculas del medio a través del cual pasa. Con suficiente potencia el ciclo de rarefacción puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido y las burbujas de cavitación se formarán. Estas burbujas crecerán después de algunos ciclos tomando algo de vapor o gas del medio (difusión rectificada) hasta alcanzar un tamaño de equilibrio en el que coincide la frecuencia de resonancia de la burbuja con la frecuencia del sonido aplicado. El campo acústico (forma en que se distribuye el sonido) experimentado por la burbuja no es estable debido a la interferencia de otras burbujas que se forman y resuenan (se encuentran en la misma frecuencia) a su alrededor. Como resultado algunas burbujas sufren una expansión repentina hasta alcanzar un tamaño inestable

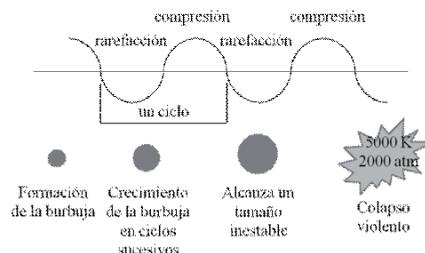


Figura 2. Ciclos de rarefacción-compresión con la formación de burbujas de cavitación.

y colapsan violentamente [9]. Es el producto de estas cavidades que colapsan las que generan la energía para efectos mecánicos y químicos (Figura 2).

Se han propuesto varias teorías que tratan de explicar el proceso de liberación de energía involucrado en la cavitación generada cuando el ultrasonido viaja a través de un líquido, de las cuales la más aceptada y entendible desde un punto de vista cualitativo es la teoría del “hot spot” [10], esta teoría se basa en el colapso de la burbuja de cavitación en el líquido, el cual produce enormes cantidades de energía a partir de la conversión de la energía cinética del líquido en movimiento en calor, el cual está contenido en la burbuja. La comprensión de las burbujas durante la cavitación es más rápida que el transporte térmico, resultando en la generación de puntos calientes (hot spot) localizados de corta vida [6]. Bernstein y Zakin especularon que en el interior de las burbujas de cavitación se pueden alcanzar temperaturas por encima de los 5000 K; posteriormente por medio de análisis espectroscópico de sonoluminiscencia (el cual se basa en la propiedad que tienen algunos líquidos de producir luz cuando son irradiados con ultrasonido) se han registrado temperaturas de  $4300 \pm 200$  durante la cavitación en agua [11]. Otra característica que se eleva en gran medida es la presión, estimándose valores de 1700 atm [7] y velocidades de calentamiento y enfriamiento cercanas a 1010 K/s [12].

## 5. Algunas Aplicaciones del Ultrasonido en Síntesis Orgánica

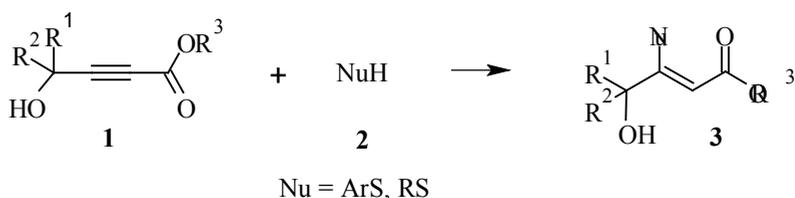
La aparición de un gran número de artículos, revisiones y libros indica claramente el impacto del ultrasonido en la síntesis orgánica en los últimos años [13-22]. Tomando en cuenta lo anterior, esta revisión pretende resaltar el uso de la sonoquímica como una alternativa eficiente y versátil desde el punto de vista de la Química Verde, la cual en uno de sus principios plantea “el uso de disolventes y auxiliares más seguros”. En este orden de ideas las investigaciones van direccionadas hacia la búsqueda de disolventes alternativos más amigables con el medio ambiente, y para ello deben poseer ciertas características como baja toxicidad, inertes, fáciles de reciclar y fáciles de eliminar de los productos; no obstante es necesario aclarar que no existe un disolvente “verde” perfecto que reúna todas estas características a cabalidad [23]. Dentro de los disolventes “verdes” más utilizados en la actualidad encontramos el agua y los líquidos iónicos; caracterizados por presentar mejoras en los rendimientos y tiempos de reacción cuando son combinados con la técnica de ultrasonido.

### 5.1 Reacciones en Medio Acuoso Mediadas por Ultrasonido

El uso de disolventes es en la mayoría de los casos parte esencial de los procesos químicos; así mismo, la elección de disolventes para una reacción determinada tendrá implicaciones de índole ambiental, por ello se dirigen esfuerzos considerables en el desarrollo de disolventes alternativos que tengan mínimo impacto sobre el medio ambiente [24]. Una de las alternativas desarrolladas en los últimos 20 años la constituye el uso del agua como medio de reacción [25], el uso del agua resulta atractivo por razones económicas y de seguridad, además de ser considerada como un disolvente ambientalmente benigno y reunir varias características, como ser no tóxico, abundante, barato y no inflamable, así como por poseer propiedades físicas y químicas únicas que hacen posible lograr selectividad y reactividad que no son posibles de conseguir con disolventes orgánicos [26].

Si bien la principal limitante para utilizar el agua como medio para las reacciones orgánicas es la solubilidad de los sustratos, se ha hallado que muchas reacciones orgánicas son más rápidas y eficientes en agua que en disolventes orgánicos, hecho atribuido al llamado “efecto hidrofóbico” que se origina por la tendencia que tienen las moléculas no polares de formar agregados intermoleculares a fin de disminuir el área interfacial agua-molécula orgánica, esto aglomera los reactivos no polares y en consecuencia la velocidad de reacción aumenta, debido a la cercanía de los reactantes en el estado de transición; además del efecto hidrofóbico, la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y las moléculas orgánicas juegan un papel crucial en la velocidad de las reacciones [27].

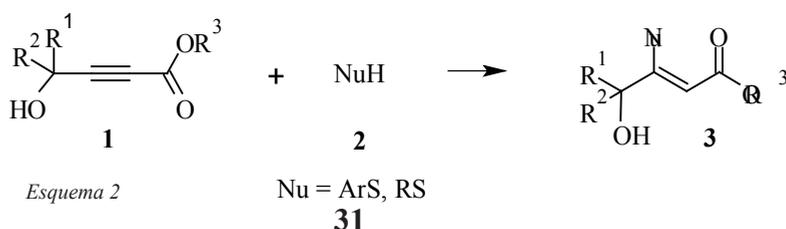
De esta forma, los beneficios potenciales de utilizar medios acuosos para llevar a cabo reacciones orgánicas en combinación con irradiación ultrasónica, se han aprovechado realizando diferentes tipos de reacciones, entre ellas se efectuó en 2009 una adición tipo Michael altamente regioselectiva de tioles 2 a 4-hidroxi-2-alkinoatos de etilo 1 bajo condiciones neutras [26] (Esquema 1), obteniendo como único producto el isómero 3, con un incremento en la velocidad de reacción en comparación con la misma reacción en disolventes orgánicos.



Esquema 1

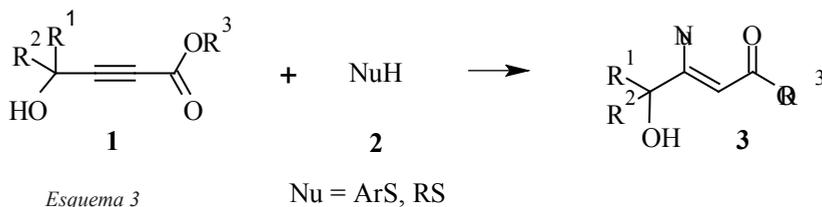
Al llevar a cabo la reacción en acetonitrilo el rendimiento fue inferior; sólo se obtuvo un rendimiento similar al de la reacción acuosa cuando se emplearon condiciones básicas y mayores tiempos de reacción. Aparentemente el papel del agua es participar en la formación de puentes de hidrógeno con el carbonilo del 4-hidroxi-2-alkinoato 1, incrementando de esta manera la electrofilicidad del carbono  $\beta$  del sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado. Igualmente, el tiol puede formar puentes de hidrógeno que logran activarlo frente a la reacción.

Cuando se emplearon aminas 4 en lugar de tioles 2 como nucleófilos bajo las mismas condiciones de reacción, se dió la reacción dominó adición/ciclación conduciendo a la formación de las lactonas 5 (Esquema 2). La irradiación ultrasónica mostró ventajas significativas en comparación con la agitación tradicional.



Esquema 2

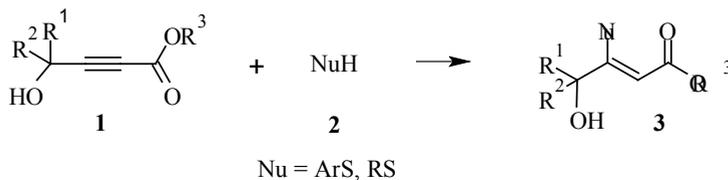
La regeneración de compuestos carbonílicos a partir de oximas representa una ruta potencial para la síntesis de aldehídos y cetonas; para cumplir con tal propósito se han desarrollado varios métodos, entre los cuales se pueden nombrar hidrólisis ácido-catalizada, desoximación oxidativa y desoximación reductiva; sin embargo, estas metodologías poseen inconvenientes como necesitar condiciones drásticas de reacción, procedimientos experimentales tediosos y el uso de disolventes tóxicos [28]. Basados en lo anterior, recientemente Li y colaboradores [29] llevaron a cabo la desprotección de oximas 6 tratándolas con paraformaldehído 7, en presencia de sílice de ácido sulfúrico y dodecilsulfonato de sodio (SDS) en agua con irradiación ultrasónica, a una frecuencia de 25 kHz a 50 °C, variando los tiempos de irradiación ultrasónica, para obtener el compuesto carbonílico 8 correspondiente (Esquema 3).



Es notorio que con esta metodología se emplean condiciones suaves, se evita el uso de disolventes orgánicos, se obtienen rendimientos elevados y el catalizador es reutilizable.

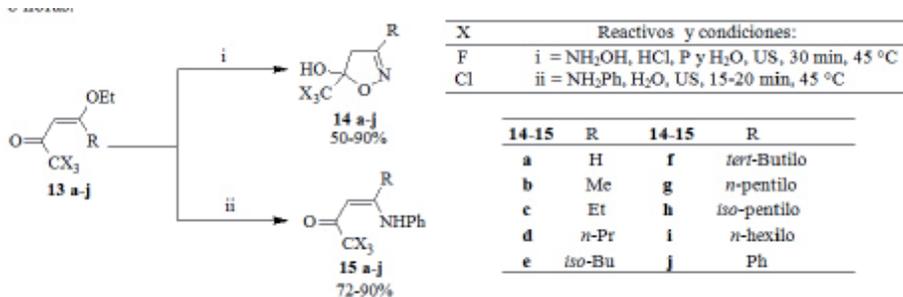
Otra reacción recientemente estudiada [30] con la combinación medio acuoso-sonicación es la que se da entre aldehídos 10 y etilendiamina 11 en presencia de N-bromosuccinimida (NBS) para formar 2-sustituidoimidazolinas 12 (Esquema 4) con altos rendimientos y en tiempos cortos de reacción (de 12-18 min); cuando esa misma reacción se realizó con métodos convencionales fue necesaria agitación durante tiempos prolongados.

Es de resaltar que los productos se formaron con una pureza muy alta, llegando inclusive a no necesitar purificación posterior a la reacción.



Martins y colaboradores [31], a partir de 1,1,1-trihalometil-4-alcoxi-3-alquen-2-onas 13 obtuvieron isoxazoles 14 y enamionas 15 (Esquema 5), derivados importantes como intermediarios en síntesis orgánica, por ejemplo isoxazoles han sido utilizados en la síntesis de fungicidas [32-33] y las enamionas son intermediarios sintéticos versátiles en la preparación de varios núcleos heterocíclicos [34-38]. Es necesario resaltar que el procedimiento experimental utilizado es simple y no requiere el uso de disolventes orgánicos, dándose las reacciones a

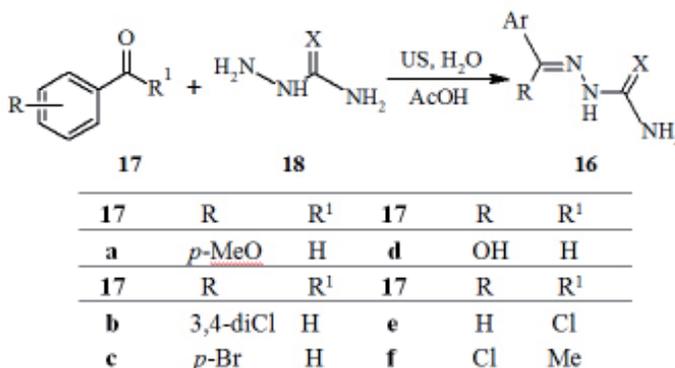
temperatura cercana a la del ambiente (45 °C). Tanto los isoxazoles como las enamionas se obtuvieron con rendimientos muy similares a los del método convencional, no obstante hay una marcada diferencia en los tiempos de reacción, lográndose conseguir una considerable reducción de los mismos con la irradiación ultrasónica [39-41]. En ese sentido, Stefani y colaboradores [42] obtuvieron enamionas del mismo tipo utilizando agua como disolvente, pero sin emplear ultrasonido como inductor de la reacción, y los tiempos de reacción oscilaron entre 30 minutos 8 horas.



Esquema 5

Leite y colaboradores [43] reportaron la síntesis de aril hidrazonas **16** a partir de aldehídos/cetonas aromáticos **17** y de hidrazidas **18** (semicarbazida, tiosemicarbazida y aminoguanidina), encontrando que las condiciones óptimas para la reacción se alcanzaban utilizando agua como disolvente y ácido acético como catalizador; hallaron además que la aplicación de ultrasonido incrementaba notablemente la velocidad de reacción y los rendimientos (20-30 min) comparado con la agitación tradicional que completa la reacción en un período entre 4-6 horas a temperatura ambiente (Esquema 6).

La reacción puede ser realizada efectivamente con una amplia variedad de aldehídos/cetonas e hidrazidas, dando en la mayoría de los casos rendimientos por encima del 85%, con la formación de productos cristalinos y la misma diastereoselectividad.



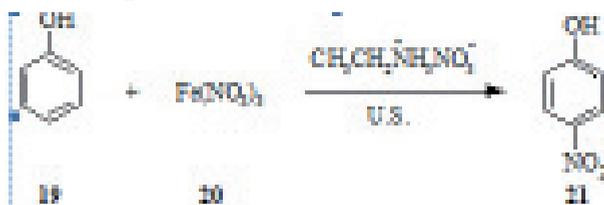
Esquema 6

## 5.2 Reacciones en Líquidos Iónicos Mediadas por Ultrasonido

En la sección pasada, a través de varios ejemplos, hemos visto como el agua ha emergido como un nuevo medio de reacción en química orgánica. Sin embargo, en ocasiones su aplicación se ve limitada por la baja solubilidad de sustratos orgánicos en medio acuoso, lo cual a menudo conduce a reacciones muy lentas. Como parte del desarrollo de protocolos de “Química Verde” en años recientes los líquidos iónicos han sido reconocidos como una nueva y notable clase de disolventes [44], junto a sus presiones de vapor muy bajas, muestran un amplio rango de operación (típicamente de  $-40$  a  $200$  °C), buena estabilidad térmica, y algo muy importante, la posibilidad de variar sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones [45]. Están constituidos sólo por iones (cationes y aniones), pero son líquidos a baja temperatura (típicamente puntos de fusión inferiores a  $100$  °C). El catión es de naturaleza orgánica, principalmente iones imidazolio o piridinio y un anión de diversa naturaleza, por ejemplo,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  y  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  [46].

Un gran número de publicaciones han aparecido en los últimos años relacionadas con reacciones orgánicas llevadas a cabo en líquidos iónicos, demostrándose que estas sales pueden ser usadas como disolventes para reacciones orgánicas, pues son capaces de incrementar la reactividad y/o la selectividad de numerosos procesos químicos [47-48].

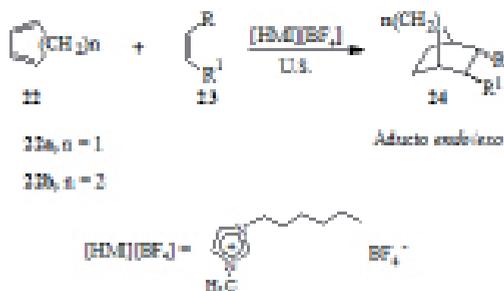
Un ejemplo que ilustra lo anterior lo constituye la nitración para-selectiva de fenoles 19 en líquidos iónicos, mediada por ultrasonido [49] la cual fue efectuada a temperatura ambiente usando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  20 o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  soportado en K10 montmorillonita (Clayfen). El líquido iónico empleado fue nitrato de etilamonio (Esquema 7). En la reacción en que se empleó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se obtuvo la conversión para-selectiva más elevada (85%) en cortos periodos de tiempo; en contraste, las reacciones en condiciones tradicionales presentan tiempos de reacción largos (5-15 h) con baja para-selectividad. La irradiación de la mezcla de reacción con ultrasonido, provocó la reducción drástica de los tiempos de reacción y un aumento en la selectividad hacia el isómero para.



Esquema 7

Teniendo en cuenta que las cicloadiciones son sensibles tanto a efectos térmicos, como de presión, se podría esperar que los efectos cavitacionales promovieran este tipo de reacción; sin embargo, las cicloadiciones sonoquímicas han tenido un éxito limitado [50], encontrándose además que la irradiación ultrasónica incrementa la estereoselectividad y el rendimiento sólo con la utilización de disolventes halogenados; dicho incremento se debe a que el ultrasonido promueve la generación in situ de haluro de hidrógeno, el cual actúa como catalizador [51].

Basados en esto, Bravo y colaboradores [52], exploraron condiciones de reacción en la que la sonicación se combinó con líquidos iónicos como disolventes, con ello lograron efectuar reacciones Diels-Alder entre dienos clásicos como ciclopentadieno 22a o 1,3-ciclohexadieno 22b y dienófilos selectos 23 (Esquema 8); el líquido iónico empleado fue tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio, [HMI][BF<sub>4</sub>].



La tabla 1 contiene los resultados experimentales que se obtuvieron con 22a y una serie de dienófilos carbonílicos. Para determinar la efectividad de metodología se llevaron a cabo las mismas reacciones en condiciones tradicionales y bajo sonicación, posteriormente se realizó una comparación de los rendimientos y las selectividades endo/exo (cuando la mezcla de estos estereoisómeros se obtuvo).

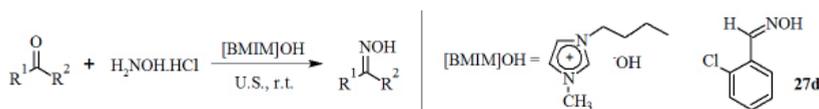
Tabla 1. Reacción entre dienófilos seleccionados y ciclopentadieno. t: tiempo; Rend.: Rendimiento; e: endo; ex:exo; Exp.:Experimento

Exp.	Dienofilo	Tradicional			Sonicación		
		t (min)	Rend (%)	e:ex	t (min)	Rend (%)	e:ex
1		60	52.1	86:14	60	89	88:12
2		30	90	>99:1	5	100	>99:1
3		30	80	96:4	5	98	93:17

Los registros muestran una clara mejora en los rendimientos de las reacciones irradiadas por ultrasonido; por ejemplo el rendimiento con algunos dienófilos  $\alpha,\beta$ -insaturados como metil vinil cetona o acroleína mostraron un notable incremento. Así, metil vinil cetona (experimento 1) aumentó de 52% en condiciones tradicionales a 89% durante el mismo tiempo de reacción pero con irradiación ultrasónica; cabe resaltar que los cambios en las proporciones endo/exo son menos pronunciados (de 84:16 con agitación a 88:12 con sonicación). En el caso del anhídrido maleico (experimento 2) o de 1,4-benzoquinona (experimento 3), se obtuvieron rendimientos similares tanto en la reacción en condiciones tradicionales como en la reacción

sonicada, sin embargo se puede apreciar tiempos de reacción más cortos con ultrasonido (de 30 min a 5 min). Con estos resultados se puede evidenciar que la cicloadición de Diels-Alder llevada a cabo a bajas temperaturas, puede ser activada de forma eficiente por ultrasonido empleando líquido iónico como medio de reacción.

Es conocido que las oximas son preparadas a partir de la condensación entre aldehídos o cetonas 25 con clorhidrato de hidroxilamina 26 en solución alcohólica, a reflujo, y en presencia de acetato de sodio o piridina. Recientemente se ha desarrollado una metodología en la que se reemplazó el reflujo por irradiación ultrasónica y el acetato de sodio o piridina por hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]OH (Esquema 9) [53].



Esquema 9

Para comprobar el alcance de este método los autores variaron las condiciones de reacción para la obtención de o-clorobenzaloxima 27d (Tabla 2). Por ejemplo se encontró que cuando la reacción se realizó por agitación a alta velocidad sin la presencia del catalizador solo se obtenía 50% de rendimiento en 60 min (Tabla 2, experimento 1). Cuando esta misma reacción se efectuó en presencia de [BMIM]OH (Tabla 2, experimento 3) se obtuvo un rendimiento de 85% en 5 min. Mientras que en presencia de [BMIM]OH y ultrasonido (Tabla 2, experimento 4), el o-clorobenzaloxima 27d se obtuvo con rendimiento cuantitativo. Además se intentó la misma reacción pero utilizando distintas bases convencionales como NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa (Tabla 2, experimentos 5-7) obteniéndose el producto en un 73%, 83% y 89% respectivamente. Se debe destacar de este trabajo el hecho que, incluso las cetonas a pesar de su baja reactividad en comparación con los aldehídos, reaccionaron con tiempos comparables a los de éstos lográndose, además, buenos rendimientos (Tabla 3).

Tabla 2. Condensación de o-clorobenzaldehído con clorhidrato de hidroxilamina en diferentes condiciones. t: tiempo; Rend: rendimiento.

Experimento	Catalizador	Método	t (min)	Rend (%)
1	Ninguno	Agitación	60	50
2	Ninguno	U.S.	5	71
3	[BMIM]OH	Agitación	5	85
4	[BMIM]OH	U.S.	5	100
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	U.S.	5	73
6	NaOH	U.S.	5	83
7	CH <sub>3</sub> COONa	U.S.	5	91
8	[BMIM]Cl U.S.	U.S.	5	74

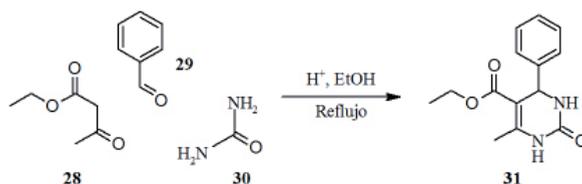
Tabla 3. Condensación de aldehídos y cetonas con clorhidrato de hidroxilamina con irradiación ultrasónica con el uso de [BMIM]OH como catalizador. t: tiempo; Rend: rendimiento.

<i>Experimento</i>	<i>Sustrato</i>	<i>t (min)</i>	<i>Rend.(%)</i>
1	3-O2NC6H4CHO	10	92
2	4-O2NC6H4CHO	15	99
3	2,4-Cl2C6H3CHO	5	95
4	2-Cl2C6H3CHO	5	100
5	4-Cl2C6H3CHO	10	97
6	C6H5CHO	5	91
7	(CH3)2NC6H4CHO	10	97
8	2-CH3O6C6H4CHO	5	99
9	4-CH3O6C6H4CHO	20	96
10	4-OHC6H4CHO	10	99
11	Ciclohexanona	10	87
12	C6H5COCH3	10	87

### 5.3 Reacciones Multicomponente Mediadas por Ultrasonido

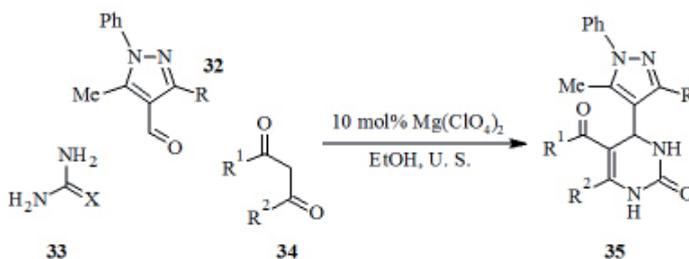
En la sección anterior quedó demostrado que los líquidos iónicos y el agua han emergido como disolventes eficientes y versátiles, en combinación con sonicación, para la promoción de reacciones, pudiéndose emplear en una amplia gama de reacciones orgánicas. Así mismo, el ultrasonido se ha empleado con éxito en reacciones multicomponentes, las cuales son una alternativa a los métodos químicos que se emplean de manera tradicional, caracterizándose por ser más eficientes y generar menos desechos, siendo su principal logro el conseguir la formación de varios enlaces en una sola etapa, lo cual permite la creación de productos moleculares complejos en un solo paso sintético, facilitando de esta manera la construcción de bibliotecas moleculares con diversidad estructural [54]. De esta forma su utilidad en la investigación y búsqueda de nuevos fármacos es invaluable por cuanto la diversidad estructural se puede alcanzar con ligeras variaciones en la estructura de los sustratos. De ahí que haya resurgido el interés hacia este tipo de reacciones, por cuanto ofrecen la posibilidad de automatización a través de metodología como la química combinatoria [55-63].

Una reacción multicomponente ampliamente conocida es la reacción de Biginelli, en la que se hacen reaccionar acetoacetato de etilo 28, aldehídos aromáticos 29 y úrea 30, en medio ácido, obteniéndose 4-aril-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-onas (DHPMs) 31 (Esquema 10). Debido al amplio rango de efectos biológicos y farmacológicos del núcleo DHPM [64-68], nuevos métodos para su obtención son deseables. En concordancia con lo anterior, Zhidovinova y colaboradores [69], reportaron que la reacción clásica de Biginelli era acelerada por ultrasonido 40 o más veces (2 a 5 minutos de reacción) si se le compara con el método tradicional, obteniéndose rendimientos entre 90-95%, independiente de la naturaleza del aldehído.



Esquema 10

Informan los autores que en la mayoría de los casos no fue necesaria purificación adicional (recristalización) a causa de la alta selectividad de la reacción que reduce la formación de subproductos. Stefani y colaboradores [70] desarrollaron una variante de la reacción de Biginelli por ultrasonidos en la que el catalizador empleado fue el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; el disolvente que mejores resultados arrojó fue el metanol y en ausencia del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  la ciclocondensación no ocurre. Los tiempos de reacción oscilaron entre 2.5-5 horas, y los rendimientos entre 65-90%. En este sentido Zhang y colaboradores [71] emplearon  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  como catalizador eficiente y, dada las propiedades biológicas de los derivados pirazoles [72-79], la variabilidad estructural la lograron empleando como aldehídos de partida formilpirazoles 32, así como úrea o tioúrea 33 y acetoacetato de etilo o 1,3-dicetona 34 (Esquema 11). Comparado con el calentamiento convencional (Tabla 4), los rendimientos alcanzados bajo irradiación ultrasónica se incrementa 2 o 3% en la mitad del tiempo. Encontrándose además que el catalizador es reutilizable.

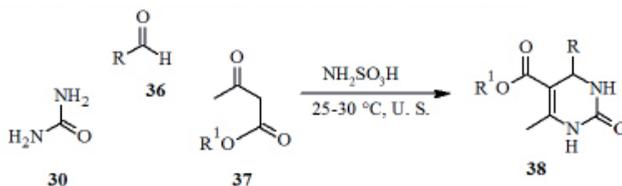


Esquema 11

Tabla 4. a Método A:  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  como catalizador en reflujo de EtOH a  $80^\circ\text{C}$  sin U.S.; Método B:  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  como catalizador en reflujo de EtOH a  $80^\circ\text{C}$  con U.S.; Exp.: Experimento; t: tiempo; Rend: rendimiento.

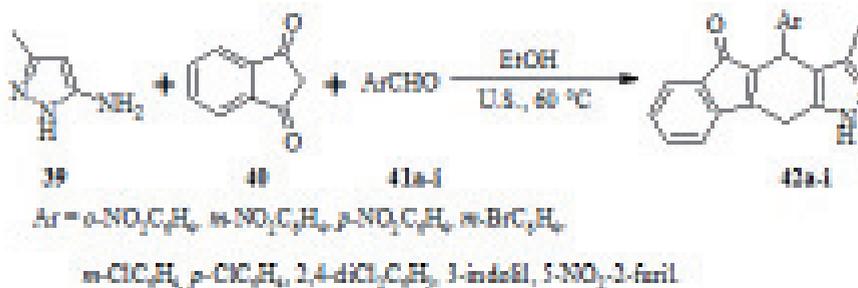
Exp.	R	R1	R2	X	Rend. (%) t (min)			
					Aa	Ba	Aa	Ba
1a	Cl	OEt	CH3	O	86.5	87.2	4	2
1a	Cl	OEt	CH3	O	92.5		4	-
1b	Cl	OEt	CH3	S	89.5	91.2	4.5	2.5
1c	Cl	OEt	Ph	O	72.1	75.4	5.5	3.0
1d	Cl	OEt	Ph	S	69.8	73.2	6.0	3.0
1e	Cl	CH3	CH3	O	83.4	86.4	4.0	2.0
1f	Cl	CH3	CH3	S	84.2	87.5	4.5	2.5
1g	Cl	Ph	CH3	O	73.0	76.4	6.0	3.0
1h	Cl	Ph	CH3	S	74.8	77.1	5.0	2.5

Otra propuesta para obtener DHPMs por sonicación ha sido descrita por Li y colaboradores [80] Los cuales basaron su método de síntesis en la utilización de ácido amidosulfónico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) como catalizador, llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente, con tiempos que oscilan entre 25 y 40 minutos y rendimientos entre 85 y 98%. Las condiciones óptimas de reacción incluyen una relación molar aldehído 36,  $\beta$ -cetoéster 37, urea 30 y catalizador 1:1, 1:1, 5:0.75, en etanol acuoso a 25-30 °C, bajo 25 kHz de irradiación ultrasónica (Esquema 12). También investigaron la reactividad de aldehídos alifáticos, n-hexanal, cinamaldehído y n-butanal; los dos primeros produjeron mejores rendimientos por irradiación ultrasónica que a reflujo; no ocurrió lo mismo con el n-butanal.



Esquema 12

Aparte de la reacción de Biginelli tradicional, existen varios procesos relacionados en los cuales se emplean bloques de construcción similares, pero el producto final difiere de la DHPM de Biginelli. Un ejemplo de tales reacciones es la propuesta por Nikpassand y colaboradores [81], quienes describen un método eficiente para la síntesis regioselectiva de pirazolopiridinas, a partir de 5-amino-3-metil-1H-pirazol, 2-H-indeno-1,3-diona 40 y aldehídos 41a-i con irradiación ultrasónica (Esquema 13). Una mezcla equimolar fue irradiada con ultrasonido (45 kHz) a 60 °C para generar los productos en 4-5 min, con rendimiento de 88-97% (Tabla 5). Una reacción de control en ausencia de irradiación ultrasónica fue realizada utilizando las mismas proporciones de los reactivos con los sustratos 41a y 41e en reflujo con etanol obteniendo los respectivos pirazolopiridinas con menores rendimientos y tiempos de reacción mucho más elevados.

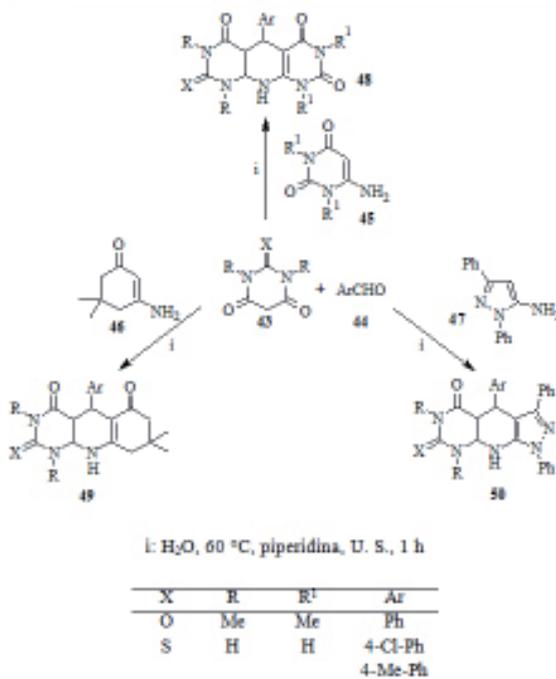


Esquema 13

Tabla 5. Síntesis de 4-aryl-3-metil-4,7-dihidro, 1H-pirazolo[3,4b]piridinas (4a-i) con ultrasonido. a En ausencia de U.S.; Exp.: Experimento.

Exp.	Reactivos	tiempo (min)	Producto	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	39+ 40 + 2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		4 (60) <sub>a</sub>	42a 97 (85) <sub>a</sub>
2	39 + 40 + 3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		5	42b 93
3	39 + 40 + 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		4	42c 96
4	39 + 40 + 3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		5	42d 88
5	39 + 40 + 2ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		5 (65) <sub>a</sub>	42e 91 (78) <sub>a</sub>
6	39 + 40 + 3ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		5	42f 88
7	39 + 40 + 4ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO		5	42g 89
8	39+ 40+2,4-diCl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CHO		4	42h 95
9	39+ 40 +5-NO <sub>2</sub> -Furil-CHO		4	42i 94

Recientemente Mosslemin y Nateghi [82]; llevaron a cabo reacciones multicomponentes en medio acuoso, bajo irradiación ultrasónica, obteniendo pirimidinas fusionadas a partir de ácidos barbitúricos 43, aldehídos 44 y, según el caso, aminouracilos 45, 3-amino-5,5-dimetilciclohex-2-enona 46 o 1,3-difenil-5-amino-1H-pirazol 47 (Esquema 14). Como en casos anteriores, el ultrasonido disminuye notablemente los tiempos de reacción y eleva los rendimientos.



Esquema 14

## 6. Conclusiones

La síntesis orgánica ha ido evolucionando en la búsqueda de metodologías más benignas con el ambiente, en este sentido la sonoquímica ha emergido como alternativa en la inducción de reacciones orgánicas, y se ha demostrado su utilidad en un amplio rango de las mismas, donde, en comparación con los métodos convencionales, mejora los rendimientos, acorta los tiempos de reacción, se logran condiciones más suaves, formación de menos subproductos y simplicidad en los manejos experimentales. Lo anterior representa sin lugar a dudas ventajas medioambientales, máxime cuando se combina la sonicación con el uso de agua o líquidos iónicos como disolventes, o se aplica en reacciones multicomponentes.

## 7. Referencias

- [1] P. Anastas and M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35, 686-694 (2002).
- [2] P. Anastas, I. Levy and K. Parent, *Green Chemistry Education*. (American Chemical Society, Washington, DC, 2009).
- [3] R. Sheldon, I. Arends and U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- [4] M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text*. (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002).
- [5] W. Richards and A. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3086-3100 (1927).
- [6] R. Cella and H. Stefani, *Tetrahedron* 65, 2619-2641 (2009).
- [7] L. Crum, *Ultrason. Sonochem.* 2, S147-S152 (1995).
- [8] T. Mason and P. Cintas, in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, edited by J. Clark and D. Macquarrie (Blackwell Science, Oxford, 2002).
- [9] J. A. Colucci, E. E. Borrero and F. Alape, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82, 525-530 (2005).
- [10] K. Jadidi, R. Gharemanzadeh, M. Mehrdad, H. R. Darabi, H. R. Khavasi and D. Asgari, *Ultrason. Sonochem.* 15, 124-128 (2008).
- [11] Y. T. Didenko, W. B. McNamara and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5817-5818 (1999).
- [12] C. P. Raj, N. A. Dhas, M. Cherkinski, A. Gedanken and S. Braverman, *Tetrahedron Lett.* 39, 5413-5416 (1998).
- [13] P. Boudjouk, in *Ultrasounds. Its Chemicals, Physicals and Biological Effects*, edited by K. Suslick (Wiley-VCH, Weinheim, 1988).
- [14] S. Deng, U. Gangadharmath and C.-W. T. Chang, *The Journal of Organic Chemistry* 71, 5179-5185 (2006).
- [15] H. Fillion and J. Luche, in *Synthetic Organic Sonochemistry*, edited by J. Luche (Plenum Press, New York, 1998).
- [16] B. H. Han and P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* 47, 5030-5032 (1982).
- [17] B. H. Han and P. Boudjouk, *Organometallics* 2, 769-771 (1983).
- [18] M. A. Margulis, *High Energy Chemistry* 38, 135-142 (2004).
- [19] T. Mason and J. Lorimer, *Sonochemistry*. (Ellis Horwood, Chichester, 1988).

- [20] T. Mason and J. Lorimer, *Applied Sonochemistry. The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- [21] T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.* 26, 443-451 (1997).
- [22] B. Török, K. Balázsik, K. Felföldi and M. Bartók, *Ultrason. Sonochem.* 8, 191-200 (2001).
- [23] F. M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*. (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009).
- [24] W. Wei, C. C. K. Keh, C.-J. Li and R. S. Varma, *Clean Techn. Environ. Policy* 7, 62-69 (2005).
- [25] D. Dallinger and C. O. Kappe, *Chem. Rev.* 107, 2563-2591 (2007).
- [26] A. Arcadi, M. Alfonsi and F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* 50, 2060-2064 (2009).
- [27] B. C. Ranu and K. Chattopadhyay, in *Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals*, edited by R. Ballini (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009).
- [28] P. G. M. Wuts and T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed. (John Wiley & Sons, New Jersey, 2007).
- [29] J.-T. Li, X.-T. Meng, B. Bai and M.-X. Sun, *Ultrason. Sonochem.* 17, 14-16 (2010).
- [30] G. Sant'Anna, P. Machado, P. Sauzem, F. Rosa, M. Rubin, J. Ferreira, H. Bonacorso, N. Zanatta and M. Martins, *Bioor. Med. Chem. Lett.* 19, 546-549 (2009).
- [31] M. A. P. Martins, C. M. P. Pereira, W. Cunico, S. Moura, F. A. Rosa, R. L. Peres, P. Machado, N. Zanatta and H. G. Bonacorso, *Ultrason. Sonochem.* 13, 364-370 (2006).
- [32] F. Chevreuil, A. Landreau, D. Seraphin, G. Larcher, S. Mallet, J. P. Bouchara and P. Richomme, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 22, 563-569 (2007).
- [33] W. Wei, W. Qunrong, D. Liqin, Z. Aiqing and W. Duoyuan, *Ultrason. Sonochem.* 12, 411-414 (2005).
- [34] S. M. Al-Mousawi, M. A. El-Asasery and M. H. Elnagdi, *Molecules* 15, 58-67 (2010).
- [35] A. A. Alnajjar, M. M. Abdelkhalik, A. Al-Enezi and M. H. Elnagdi, *Molecules* 14, 68-77 (2009).
- [36] S. Cacchi, G. Fabrizi and E. Filisti, *Org. Lett.* 10, 2629-2632 (2008).
- [37] J. P. Wan, S. F. Gan, G. L. Sun and Y. J. Pan, *J. Org. Chem.* 74, 2862-2865 (2009).
- [38] R. Zhang, D. Zhang, Y. Guo, G. Zhou, Z. Jiang and D. Dong, *J. Org. Chem.* 73, 9504-9507 (2008).
- [39] H. G. Bonacorso, M. A. P. Martins, S. R. T. Bittencourt, R. V. Lourega, N. Zanatta and A. F. C. Flores, *J. Fluorine Chem.* 99, 177-182 (1999).
- [40] M. A. P. Martins, P. Beck, W. Cunico, C. M. P. Pereira, A. P. Sinhorin, R. F. Blanco, R. Peres, H. G. Bonacorso and N. Zanatta, *Tetrahedron Lett.* 43, 7005-7008 (2002).
- [41] M. Hojo, R. Masuda and E. Okada, *Synthesis* 12, 1013 (1986).
- [42] H. A. Stefani, C. M. P. Pereira, F. A. Dörr and R. Cella, *ARKIVOC* vi, 19-24 (2005).
- [43] A. C. L. Leite, D. R. d. M. Moreira, L. C. D. Coelho, F. D. d. Menezes and D. J. Brondani, *Tetrahedron Lett.* 49, 1538-1541 (2008).
- [44] J. S. Wilkes, P. Wasserscheid and T. Welton, in *Ionic Liquids in Synthesis*, edited by P. Wasserscheid and T. Welton (Wiley-VCH, Weinheim, 2008), Vol. 1.
- [45] H. Olivier-Bourbigou and L. Magna, *J. Mol. Catal. Chem.* 182-183, 419-437 (2002).
- [46] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou and E. Min, *Catalysis today.* 74, 157-189 (2002).

- [47] C. Chiappe, in *Ionic Liquids in Synthesis*, edited by P. Wasserscheid and T. Welton (Wiley-VCH, Weinheim, 2008), Vol. 1.
- [48] C. Chiappe, in *Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals*, edited by R. Ballini (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009).
- [49] R. Rajagopal and K. V. Srinivasan, *Ultrason. Sonochem.* 10, 41-43 (2003).
- [50] P. Nebois, Z. Bouaziz, H. Fillion, L. Moeini, M. J. A. Piquer, J.-L. Luche, A. Riera, A. Moyano and M. A. Pericás, *Ultrason. Sonochem.* 3, 7-13 (1996).
- [51] T. P. Caulier and J. Reisse, *J. Org. Chem.* 61, 2547-2548 (1996).
- [52] J. L. Bravo, I. López, P. Cintas, G. Silvero and M. J. Arévalo, *Ultrason. Sonochem.* 13, 408-414 (2006).
- [53] H. Zang, M. Wang, B.-W. Cheng and J. Song, *Ultrason. Sonochem.* 16, 301-303 (2009).
- [54] H. M. Hügel, *Molecules* 14, 4936-4972 (2009).
- [55] G. Byk, H. E. Gottlieb, J. Herscovici and F. Mirkin, *J. Comb. Chem.* 2, 732-735 (2000).
- [56] G. Byk and E. Kabha, *J. Comb. Chem.* 6, 596-603 (2004).
- [57] G. A. Gross, H. Wurziger and A. Schober, *J. Comb. Chem.* 8, 153-155 (2006).
- [58] B. Khanetsky, D. Dallinger and C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* 6, 884-892 (2004).
- [59] J. V. Kharchenko, O. S. Detistov and V. D. Orlov, *J. Comb. Chem.* 11, 216-219 (2009).
- [60] L. Pisani, H. Prokopcova, J. M. Kremsner and C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* 9, 415-421 (2007).
- [61] A. Stadler and C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* 3, 624-630 (2001).
- [62] Z. Shen, S. Ji, S. Wang and X. Zeng, *Tetrahedron* 61, 10552-10558 (2005).
- [63] J. Kharchenko, O. Detistov and V. Orlov, *J. Comb. Chem.* 11, 216-219 (2009).
- [64] C. O. Kappe, *Acc. Chem. Res.* 33, 879-888 (2000).
- [65] D. Russowsky, R. F. Canto, S. A. Sanches, M. G. D'Oca, A. de Fatima, R. A. Pilli, L. K. Kohn, M. A. Antonio and J. E. de Carvalho, *Bioorg Chem* 34, 173-182 (2006).
- [66] I. S. Zorkun, S. Sarac, S. Celebi and K. Erol, *Bioorg Med Chem* 14, 8582-8589 (2006).
- [67] B. R. Prashantha Kumar, G. Sankar, R. B. Nasir Baig and S. Chandrashekar, *Eur. J. Med. Chem.* 44, 4192-4198 (2009).
- [68] M. M. Ghorab, S. M. Abdel-Gawad and M. S. El-Gaby, *Farmaco* 55, 249-255 (2000).
- [69] M. S. Zhidovinova, O. V. Fedorova, G. L. Rusinov and I. G. Ovchinnikova, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 52, 2527-2528 (2003).
- [70] H. A. Stefani, C. B. Oliveira, R. B. Almeida, C. M. Pereira, R. C. Braga, R. Cella, V. C. Borges, L. Savegnago and C. W. Nogueira, *Eur. J. Med. Chem.* 41, 513-518 (2006).
- [71] X. Zhang, Y. Li, C. Liu and J. Wang, *J. Mol. Catal. Chem.* 253, 207-211 (2006).
- [72] M. Arnost, A. Pierce, E. Haar, D. Lauffer, J. Madden, K. Tanner and J. Green, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20, 1661-1664 (2010).
- [73] L. Yin, M. Li, X. Wang and W. Zhang, *Biol. Pharm. Bull.* 32, 1032-1036 (2009).
- [74] R. Venkat, V. Vijayakumar and N. Suchetha, *Eur. J. Med. Chem.* 44, 3852-3857 (2009).

- [75] V. Padmavathi, T. Radha, K. Mahesh and A. Padmaja, *Chem. Pharm. Bull.* 57, 1200-1205 (2009).
- [76] T. Wang, M. Lamb, D. Scott, H. Wang, M. Block, P. Lyne, J. Lee, A. Davies, H. Zhang, Y. Zhu, F. Gu, Y. Han, B. Wang, P. Mohr, R. Kaus, J. Josey, E. Hoffmann, K. Thress, T. Macintyre, C. Omer and D. Yu, *J. Med. Chem.* 51, 4672-4684 (2008).
- [77] A. Bekhit, H. Ashour, Y. Abdel Ghany, D. Bekhit Ael and A. Baraka, *Eur. J. Med. Chem.* 43, 456-463 (2008).
- [78] Y. Sogawa, A. Shimizugawa, T. Ohyama, H. Maeda and K. Hirahara, *J. Pharmacol. Sci.* 111, 317-321 (2009).
- [79] K. Kobayashi, M. Uchiyama, H. Ito, H. Takahashi, T. Yoshizumi, H. Sakoh, Y. Nagatomi, M. Asai, H. Miyazoe, T. Tsujita, M. Hirayama, S. Ozaki, T. Tani, Y. Ishii, H. Ohta and O. Okamoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19, 3627-3631 (2009).
- [80] J. Li, J. Han, J. Yang and T. Li, *Ultrason. Sonochem.* 10, 119-122 (2003).
- [81] M. Nikpassand, M. Mamaghani, F. Shirini and K. Tabatabaeian, *Ultrason. Sonochem.* 17, 301-305 (2010).
- [82] M. H. Mosslemin and M. R. Nateghi, *Ultrason. Sonochem.* 17, 162-167 (2010).

# REACCIÓN DE FISCHER, CARACTERÍSTICAS Y EVOLUCIÓN SINTÉTICA HACIA EL DESARROLLO DE DIVERSIDAD MOLECULAR EN SISTEMAS INDÓLICOS BIOACTIVOS

*Carlos Mario Meléndez Gómez*

*Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos, Departamento de Química, Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía a Puerto Colombia, A.A. 1890, Barranquilla, Colombia, carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co*

## RESUMEN

Alcaloides como la fisostigmina, fisoivenina, flustraminas y eburnamonina, entre otros, son agentes promisorios, debido a sus interesantes propiedades biológicas. La reacción de Fischer es una de las metodologías de mayor versatilidad en la construcción de bibliotecas moleculares (metodología DOS) de compuestos indólicos, mostrando su evolución sintética hacia la búsqueda de mejores condiciones (solventes, sustratos, catalizadores).

### Abstract:

Alkaloids such as physostigmine, fisoivenine, flustramines and eburnamonine, among others, are promising and interesting agents due of their biological properties. Fischer's reaction is one of the most versatile methods in the construction of indols' molecular libraries (methodology DOS), showing synthetic evolution towards the search for best conditions (solvents, substrates, catalysts).

## Introducción

El esqueleto indólico es un fragmento presente en muchos compuestos biológicamente activos. Los alcaloides indólicos de origen natural o sintético presentan una amplia gama de actividades en sistemas biológicos, lo que ha generado a lo largo de la historia el desarrollo de un número importante de derivados.

Estos heterociclos polifuncionalizados pequeños juegan un rol importante en el proceso de descubrimiento de los fármacos y en el aislamiento e identificación estructural de las macromoléculas biológicas. Por ello, el desarrollo de nuevos métodos de construcción de los anillos nitrogenados es un tema de gran actualidad, además de ser muy promisorio.

Importancia biológica de los alcaloides indólicos aislados de fuentes naturales.

La familia de los compuestos indólicos es quizás la más importante a nivel biomédico, debido a su amplio espectro de actividades biológicas. La 5-hidroxitriptamina (serotonina) (1) (Figura 1), es un neurotransmisor monoamínico, que es sintetizado en las neuronas serotoninérgicas en el Sistema Nervioso Central (SNC) y las células enterocromafines (células de Kulchitsky)

en el tracto gastrointestinal de los animales y del ser humano. La serotonina también se encuentra en varias setas y plantas, incluyendo frutas y vegetales. Regula numerosas funciones fisiológicas, tales como: la contracción del músculo liso, vasoconstricción, sueño, percepción del dolor y la memoria, entre otras, que son consecuencias de su acción sobre diferentes tipos de receptores (5-HT1A, 5-HT1B, 5-HT1C, 5-HT1D, 5-HT2, 5-HT3, 5-HT4).[3] Algunos agonistas actuales basados en la estructura de esta molécula comprenden los derivados de sulfonamida sumatriptán (2), y los agentes naratriptán (3), rizatriptán (4) y zolmitriptán (5) [3]. Dichas moléculas tienen una gran aplicación para controlar los ataques agudos de migraña (Figura 1).

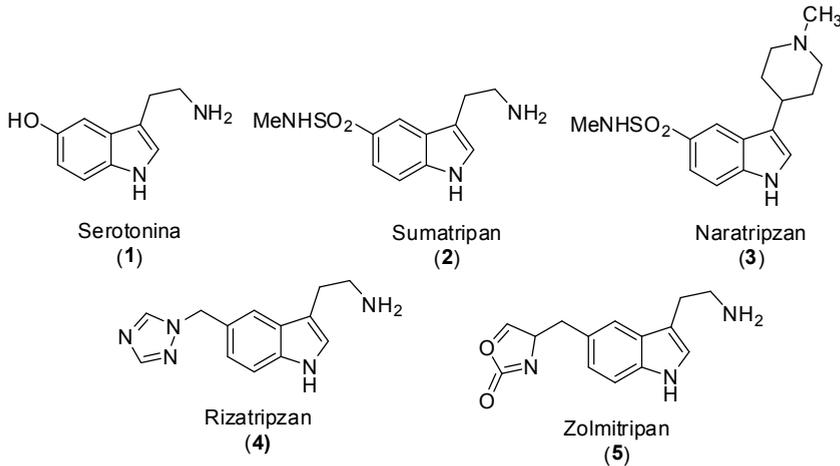


Figura 1

Los estudios bioquímicos muestran que el bloque inicial de construcción de una gran cantidad de alcaloides indólicos es el aminoácido aromático L-triptofano, el cual contiene un anillo indólico y tiene sus orígenes en la vía del shikimato.

Los alcaloides indólicos pentacíclicos son agentes muy estudiados [1], debido a su complejidad estructural y a sus interesantes actividades biológicas, la eburnamonina (6), fue aislada de la especie *Hunteria eburnea* [2], y ha presentado actividades antagonista de los receptores muscarínicos [3], la vincamina (7) aislada de *Vinca minor* y recientemente de la planta *Tabernaemontana corymbosa* [4] posee actividad antihipertensiva y sedante, además de actuar como bloqueador de los canales de Na<sup>+</sup> [5] y minovina (8) (Figura 2) aislada de *Vinca minor* [6].

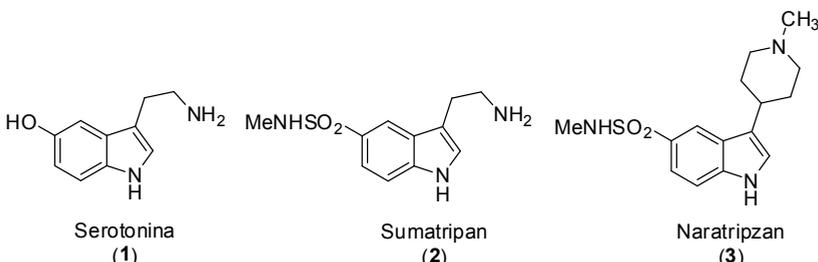


Figura 2

Los alcaloides indólicos fusionados poseen una amplia diversidad estructural. El sistema indolo[2,3-b]pirrólico es un sub-grupo de alcaloides indólicos aislados de fuentes naturales, que además de tener una arquitectura interesante, poseen un alto interés biológico. Las roquefortinas (9-11) son sistemas pirrolo fusionados biológicamente activos que contienen un núcleo hexahidro[2,3-b]indólico sustituidos con un grupo dimetil alilo (Figura 3).

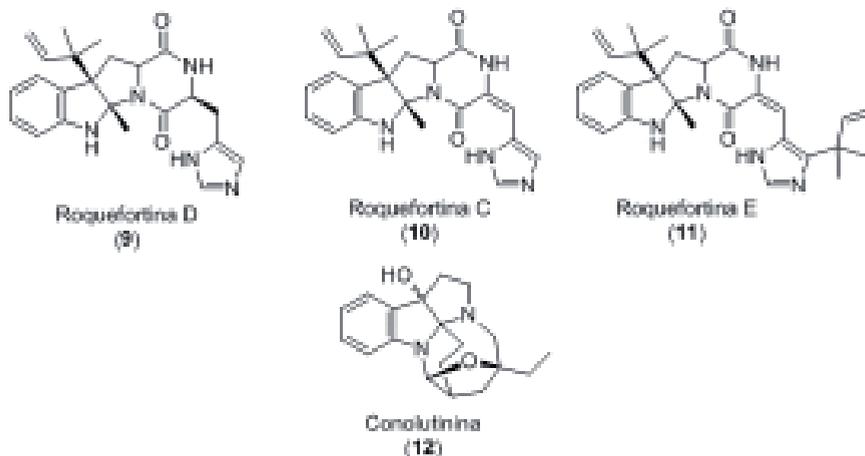


Figura 3

Esta familia de compuestos ha sido aislada de diversas colonias de *Penicillium roqueforti* [7], además de otras especies como *Gymnoascus reessii* [8]. La roquefortina C (10) es conocida como un alcaloide con actividad citotóxica [9] y neurotóxica [10], además de poseer actividad bacterioestática sobre bacterias Gram- positivas [11] y sobre el citocromo P-450. [12] Razón por la cual ha sido objeto de interés sintético [13]. Las plantas del género *Tabernaemontana* son conocidas por ser una fuente de alcaloides indólicos biológicamente activos [14], la conolutinina (12) es un alcaloide aislado de *Tabernaemontana corymbosa*, caracterizado por un sistema de anillos inusuales (centro di aza-espiro, fusionando anillos tetrahydrofuran-oxadiazepino) [15].

La enfermedad de Alzheimer es una de las formas más comunes de demencia, que afecta aproximadamente el 10% de la población por encima de los 65 años de edad. Ésta se caracteriza por degeneración cerebral irreversible que conlleva a la pérdida de la memoria, variaciones del juicio, dificultades para hablar, inhabilidad para escribir y finalmente la muerte [16]. Los tratamientos clínicos más promisorios para esta enfermedad se encuentran en el uso de inhibidores de la enzima acetil colinesterasa [17], que llevó a la introducción de la tacrina como primer agente aprobado como inhibidor de dicha enzima [18], además de otro tipo de inhibidores como donezepil [19], galantamina [20], rivastigmina (14) [21] y fisostigmina (13), entre otros.

La fisostigmina (13) y su análogo isostérico fisovenina (14) fueron aislados de *Physostigma venenosum* [22], las investigaciones muestran que estas moléculas pueden ser usada para

aliviar los síntomas de la enfermedad de Alzheimer [23], lo que convierte a esta familia de compuestos en un blanco interesante para el desarrollo de nuevos fármacos.

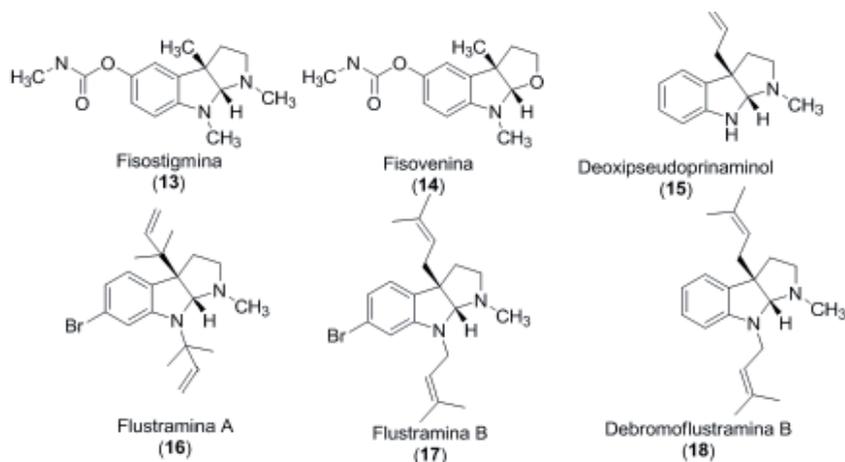


Figura 4

La fisostigmina (13) que contiene como base estructural un sistema hexahidropirrolo[2,3-b] indólico (Figura 4), es un inhibidor pseudo irreversible de la acetilcolinesterasa, responsable de formar complejos carbamoilados con la serina del sitio A [24]. Debido a su eficacia terapéutica esta molécula se ha convertido en un cabeza de serie, para la obtención de análogos con propiedades terapéutica mejoradas [25], lo que ha dado lugar al desarrollado de diversas estrategias sintéticas de construcción de estos alcaloides [26,27].

Otros compuestos que incorporan el esqueleto hexahidropirrolo [2,3-b]indólico [28], son los alcaloides desoxipseudopinaminol (15), las flustraminas A y B (16-17) y la debromoflustramina B1 (18) [29], aislados de la especie *Flustra foliacea* spp. Compuestos que poseen interesantes actividades antibacterianas, el desoxipseudopinaminol (15) es activo frente a cepas de *Staphylococcus aureus* resistentes a la meticilina (MIC < 40 µg/mL) [30], razón por la cual se ha incrementado el interés por este compuesto. Los estudios sintéticos sobre este tipo de alcaloides, han permitido la obtención de sistemas hexahidropirrolo[2,3-b]indólicos derivados del compuesto 15, con el fin de realizar modificaciones estructurales, que permitan analizar sus propiedades biológicas [31].

Una de las herramientas sintéticas más poderosas para la construcción de heterociclos de cinco miembros que contengan el heteroátomo de nitrógeno, es la reacción de Fischer entre hidrazinas y compuestos carbonílicos metodología ampliamente usada en la síntesis de numerosos sistemas heterocíclicos, está es una metodología versátil, que permite la diversificación estructural, pues pueden ser usadas diferentes arilhidrazinas, (fácilmente obtenibles a partir de las respectivas arilaminas), además de diversos compuestos carbonílicos, lo que hace de esta, una metodología versátil y altamente efectiva.

## Reacción de Fischer, características y evolución sintética hacia el desarrollo de diversidad molecular en sistemas indólicos

El anillo indólico es probablemente uno de los grupos más abundantes y estudiados en la naturaleza. Debido a la amplia diversidad molecular de los indoles biológicamente activos, no es sorprendente que este grupo de moléculas sea uno de los componentes estructurales más importantes en muchos agentes quimioterapéuticos.

Los indoles sustituidos han sido considerados como “estructuras privilegiadas” debido a que son capaces de enlazarse a muchos receptores con gran afinidad [32]. La síntesis y funcionalización de estos ha sido uno de los focos de mayor atención para los químicos orgánicos sintéticos [33]. Por más de 100 años, la reacción de Fischer se ha mantenido como una metodología importante en la síntesis de una gran variedad de compuestos intermediarios y biológicamente activos. Esta reacción es un método eficiente para la transformación de N-arilhidrazonas en indoles. En muchos casos, las reacciones de indolización son llevadas a cabo por calentamiento simple de cetonas o aldehídos y las arilhidrazinas con el ácido apropiado sin aislamiento de los intermediarios arilhidrazónicos.

Los avances de la reacción de Fischer incluyen la implementación de una gran variedad de grupos funcionales compatibles con los grupos clásicos (aldehídos y cetonas). Las N-arilhidrazonas son preparadas frecuentemente por condensación de una arilhidrazina y cetonas enolizables. Sin embargo, aunque pocas arilhidrazinas están disponibles comercialmente, éstas son preparadas generalmente por reducción de sales de arildiazonio, obtenidas a partir de las arilaminas apropiadas.

La reacción de Fischer se ha mantenido como una metodología importante en la síntesis de indoles sustituidos. Las tendencias actuales, se encuentran encaminadas a la búsqueda de nuevas condiciones menos severas y ambientalmente más amigables. La síntesis “one-pot” de indoles a partir de fenilhidrazina y cetonas en ácido acético usando radiación de microondas muestra ventajas sobre las condiciones térmicas convencionales [34]. El uso de Zeolitas [35], motmorillonita y bentonita se ha convertido en una alternativa en la síntesis de sistemas indólicos a partir de fenilhidrazinas y cetonas [36]. Así como el uso de agentes organometálicos, para formar cetiminas metaladas como agentes en la reacción de Fischer [37].

En general las condiciones utilizadas para esta metodología contemplan el uso de medios ácidos, ácidos de Brønsted ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $PPA$ ,  $AcOH$ ) [38], además de diferentes ácidos de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $PCl_3$ ) [39], entre otros.

La reacción de Fischer ha mostrado su eficiencia en la síntesis orientada a la diversidad (DOS) (Diversity Oriented Synthesis, por sus siglas en inglés) [40]. Indoles sustituidos han sido sintetizados usando diferentes arilhidrazinas, en medios ácidos fuertes, el ácido polifosfórico (PPA) es un agente ampliamente utilizado en la síntesis de diversos sistemas indólicos.

La síntesis de indoletilcarboxilato (19), se llevó a cabo usando PPA en tolueno a 95-100 °C (Figura 1) [41], mientras el fragmento indólico 2,3,4-trisustituido (20) precursor de la nosiheptina, (potente agente antibiótico) fue sintetizado usando PPA en AcOH (Figura 5) [42]. Por otra parte, modificaciones metodológicas utilizan condiciones menos drásticas como el ácido acético, medio de reacción efectivo en la síntesis de indolinonas sustituidas (22) [43], mientras el uso de agentes como el dihidropirano (aldehído protegido) llevó a la formación de indoles 3-hidroxiálquil sustituidos (21) en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido fuerte) en N,N-dimetilacetamida (DMAc) (Esquema 3) [44]. Además del empleo de cloruro de tionilo en la síntesis de indoles 2-sustituidos (23) (Figura 5) [45].

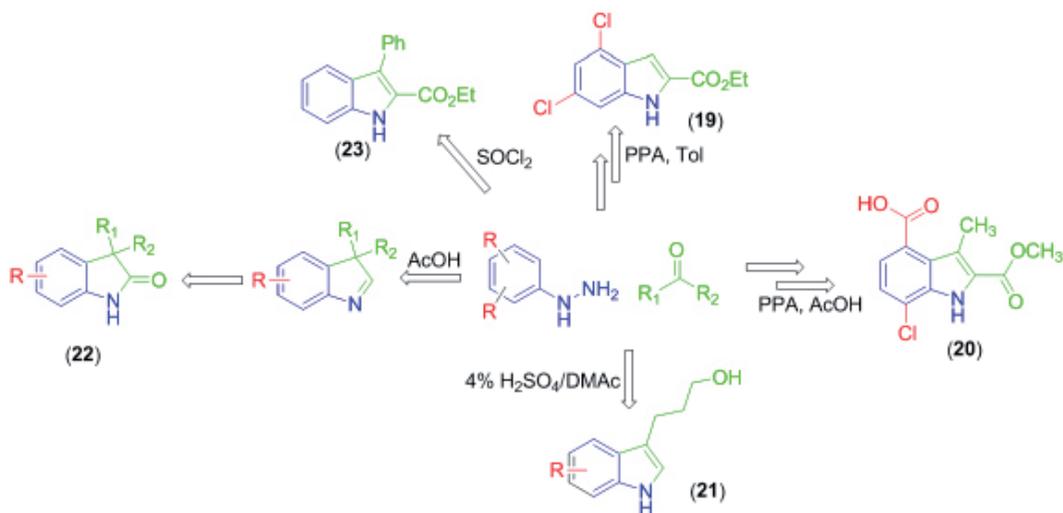


Figura 5

La metodología de indolización de Fischer permite además la síntesis y diversificación de sistemas indólicos policíclicos sustituidos. La estrategia sintética consiste en el uso de diversas arilhidrazinas y los compuestos carbonílicos adecuados, en medios ácidos fuertes usando tanto condiciones convencionales como la radiación de microondas, esta metodología ha sido aplicada en la síntesis de diversos sistemas indólicos, bases estructurales para la diversificación molecular (bibliotecas moleculares) que conlleva a la síntesis de nuevas moléculas con promisorias actividades biológicas [46]. Esta reacción ha sido ampliamente usada en la síntesis de alcaloides β- y γ-carbolínicos, los cuales se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza (plantas, microorganismos fúngicos, y organismos marinos) que han presentado actividades biológicas como agentes citotóxicos, antimaláricos y antimicrobianos, entre otros [47].

La búsqueda de condiciones ácidas adecuadas es una constante en esta metodología, ácidos de Brønsted como el ácido acético glacial y en solución etanólica fueron usadas en la síntesis de γ-carbolinas (27) [48] y el alcaloide arciriaflavin-A (28) [49] respectivamente (Figura 6). Mientras la síntesis de la criptosanguinolentina (29) requirió de condiciones fuertes de reacción (ácido acético/[HCl]) [50], así como la síntesis del azaindol híbrido (rutaecarpina-

piroxicam) (26) que requirió el uso de PPA a 180 °C [51]. Sin embargo, la implementación de condiciones no convencionales presenta ventajas con respecto a las clásicas condiciones ácidas, es el caso de la síntesis de los ciclohexano[b]indol sustituidos (25) que obtiene mejores rendimientos bajo radiación de microondas que usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y calentamiento (Figura 6) [52]. Además, de la implementación de condiciones menos drásticas, como el uso de ácidos de Lewis (BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>) en la síntesis de 2-tosil-pirido[3,4-b]indoles (24) en presencia de 1,1,2-tetracloroetano a 120 °C (Figura 6) [53].

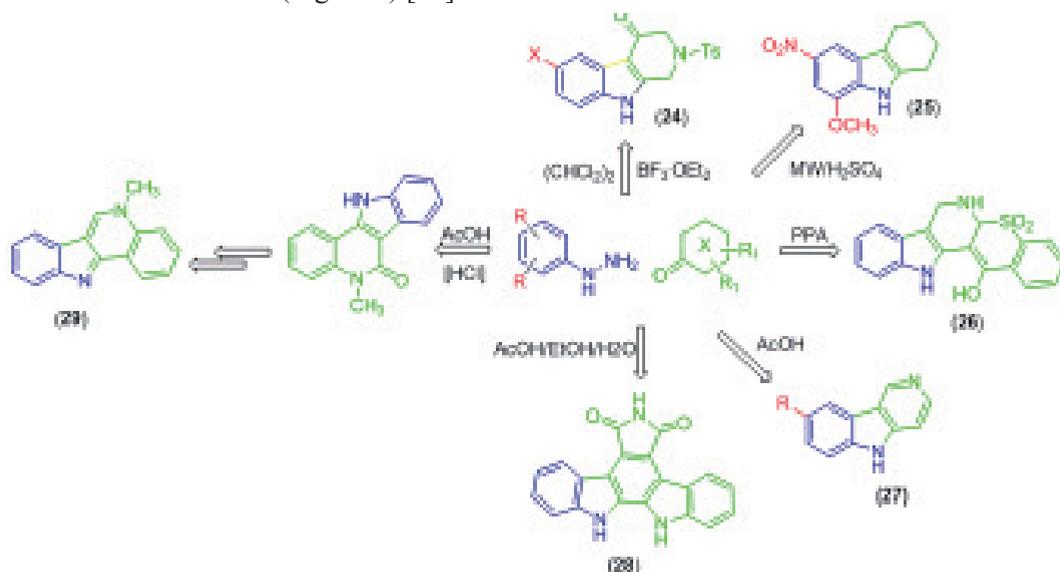


Figura 6

Las diversas tendencias investigativas presentan a la reacción de Fischer como una herramienta de obtención de sistemas indólicos sustituidos y fusionados, mostrando su alta relevancia en la estrategia DOS, la gran mayoría de las investigaciones usan las “clásicas” condiciones ácidas de reacción (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PPA). Sin embargo, la evolución sintética presenta una metodología hacia nuevas condiciones (solventes, catalizadores) y sustratos buscando alinearse con las nuevas tendencias de la química verde.

**Bibliografía**

- [1] (a) Ho, T.; Chen, C. *Helv. Chim Acta.* 2005, 88, 2764-2770; (b) Wee, A.; Yu, Q. *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 587-590; (c) Alves, J.; Simas, A.; Costa, P. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1999, 10, 297-306; (d) Yuan, Z.; Ishikawa, H.; Boger, D. *Org. Lett.* 2005, 7, 741-744.
- [2] Hermann, J.; Cregge, R.; Richman, J.; Kieczkowsky, G.; Normandin, S.; Quesada, M.; Semmelhack, C.; Poss, A.; Schelssinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1540-1544.
- [3] Proska, J.; Tucek, S. *Eur. J. Pharm.* 1996, 201-205.
- [4] Lim, K.; Thomas, N.; Abdullah, Z.; Kam, T. *Phytochemistry.* 2009, 70, 424-429.
- [5] Erdo, S.; Molnar, P.; Lakics, V.; Bence, J.; Tomoskozi, Z. *Eur. J. Pharm.* 1996, 314, 69-73.
- [6] Hermann, J.; Cregge, R.; Richman, J.; Kieczkowsky, G.; Normandin, S.; Quesada, M.; Semmelhack, C.; Poss, A.; Schelssinger, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1540-1544.
- [7] Ohmomo, S.; Kitamoto, H.; Nakajima, T. *J. Sci. Food Agric.* 1994, 211-215.
- [8] Clark, B.; Capon, R.; Lacey, E.; Tennant, S.; Gill, J. *J. Nat. Prod.* 2005, 68, 1661-1664
- [9] Larsen, T.; Gareis, M.; Frisvad, J. *J. Agric. Food. Chem.* 2002, 50, 6148-6152.
- [10] Arnold, D.; Scott, P.; McGuire, P.; Harwig, J.; Nera, E. *Food. Cosmet. Toxicol.* 1978, 16, 369-371.
- [11] Kopp-Holtwiesche, B.; Rehm, H. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* 1990, 10, 41-44.
- [12] Aninat, C.; Hayashi, Y.; Andre', F. and Delaforge, M. Molecular requirements for inhibition of cytochrome P450 activities by roquefortine. *Chem. Res. Toxicol.* 2001, 14, 1259-1265.
- [13] (a) Schiavi, B.; Richard, D.; Joullie, M. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 620-624; (b) Shangguan, N.; Hehre, W.; Ohlinger, W.; Beavers, M.; Joullie, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6281-6287; (c) Chela, W.; Joullie, M. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 8401-8404.
- [14] Van Beek, T.; Verpoorte, R.; Baerheim, A.; Leeuwenberg, A.; Bisset, N. *J. Ethnopharmacol.* 1984, 10, 1-156.
- [15] Lim, K.; Etoh, T.; Hayashi, M.; Komiyama, K.; Kam, T. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 752-754.

[16] (a) Bartus, R.; Dean, R.; Beer, B. *Science*. 1982, 217, 408–414; (b). Perry E. *Br. Med Bull.* 1986, 42, 63–69; (c) Bowen D.; Francis P.; Pangalos M. *Lancet*. 1992, 339, 132–133.

[17] (a) Wilkinson, D. *Psychiatry*. 2005, 4, 43-50; (b) Scarpini, E.; Scheltens, P.; Feldman, H. *Lancet Neurol*. 2003, 2, 539–547; (c) Racchi, M.; Mazzucchelli, M.; Porrello, E.; Lanni, C.; Govoni, S. *Pharm. Res*. 2004, 50, 441–451.

[18] Whitehouse, P. *Acta Neurol Scand Suppl*. 1993, 1, 42–45.

[19] Kelly, C.; Harvey, R.; Cayton, H. *BMJ*. 1997, 314, 693–694.

[20] Scott, L. *Drugs*. 2000, 60, 1095–1122.

[21] Siddiqui, M.; Wagstaff, A. *CNS Drugs*. 2006, 20, 739-747.

[22] Brossi, A. *J. Med. Chem*. 1990, 33, 2311-2319.

[23] Grieg, N.; Pei, X.; Soncrant, T.; Ingram, D.; Brossi, A. *Med. Res. Rev*. 1995, 15, 3-31.

[24] (a) Yu, Q.; Greig, N.; Holloway, H.; Brossi, A. *J. Med. Chem*. 1998, 41, 2371– 2379.

[25] (a) Schott, Y.; Decker, M.; Rommelspacher, H.; Lehmann, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2006, 16, 5840–5843; (b) Bolognesi, M.; Andrisano, V.; Bartolini, M.; Cavalli, A.; Minarini, A.; Recanatini, M.; Rosini, M.; Tumiatti, V.; Melchiorre, C. *Il Farmaco*. 2005, 60, 465–473.

[26] (a) Kulkarni, M.; Dhondge, A.; Borhade, A.; Gaikwad, D.; Chavhan, S.; Shaikh, Y.; Ningdale, V.; Desai, M.; Birhade, D.; Shinde, M. *Tetrahedron Lett*. 2009, 50, 2411–2413; (b) Asakawa, K.; Noguchi, N.; Takashima, T.; Nakada, M. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2008, 19, 2304–2309.

[27] (a) Tanaka, K.; Taniguchi, T.; Ogasawara, K. *Tetrahedron Lett*. 2001, 42, 1049–1052; (b) Ishibashi, H.; Kobayashi, T.; Machida, N.; Tamura, O. *Tetrahedron*. 2000, 56, 1469–1473; (c) Santos, P.; Srinivasan, N.; Almeida, P.; Lobo, A.; Prabhakar, S. *Tetrahedron*. 2005, 61, 9147–9156.

[28] Carle, J.; Christophersen, C. *J. Org. Chem*. 1980, 45, 1586–1589.

[29] Holst, P.; Anthoni, U.; Christophersen, C.; Nielsen, P. *J. Nat. Prod*. 1994, 57, 997–1000.

[30] (a) Dix, A.; Meseck, C.; Lowe, A.; Mitchell, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2006, 16, 2522–2524; (b) Hodgson, J.; Mitchell, M.; Thomas, M.; Waters, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 1995, 5, 2527-2528.

[31] (a) Miyamoto, H.; Okawa, Y.; Nakazaki, A.; Kobayashi, S. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 1805–1808; (b) Cardoso, A.; Marques, M.; Srinivasan, N.; Prabhakar, S.; Lobo, A. *Tetrahedron.* 2007, 63, 10211–10225; (c) Morales, M.; Rivera, E.; Joseph, P. *Tetrahedron: Asymmetry.* 2005, 16, 2493–2499; (e) Cardoso, A.; Srinivasan, N.; Lobo, A. Prabhakar, S. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 6663–6666.

[32] Evans, B.; Rittle, K.; Bock, M.; DiPardo, R.; Freidinger, R.; Whitter, W.; Lundell, G.; Verber, D.; Anderson, P.; Chang, R.; Lotti, V.; Cerino, D.; Chen, T.; Kling, P.; Kunkel, K.; Springer, J.; Hirshfield, J. J. *Med. Chem.* 1988, 31, 2235-2246.

[33] Gribble, G.W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2000, 1, 1045-1063.

[34] An, J.; Bagnell, L.; Cablewski, T.; Strauss, C.; Trainor, R. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2505-2511.

[35] Mhaske, S.; Argade, N. *Tetrahedron.* 2004, 60, 3417–3420.

[36] (a) Lipinska, T.; Guibé-Jampel, E.; Petit, A.; Loupy, A. *Synth. Commun.*, 1999, 29, 1349-1354; (b) Penieres, G.; Miranda, R.; García, J.; Aceves, J.; Delgado, F. *Heterocycl. Commun.* 1996, 2, 401-402.

[37] Simoneau, C.; Ganem, B. *Tetrahedron.* 2005, 61, 11374–11379.

[38] (a) Hillier, M.; Marcoux, J.; Zhao, D.; Grabowski, D.; Mckeon, A.; Tillyer, R. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 8385–8394; (b) Chen, C.; Shibata, M.; Rajeswaran, M.; Srikrishnan, T.; Dugar, S.; Pandey, R. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 2353–2356; (c) Suzuki, H.; Unemoto, M.; Hagiwara, M.; Ohyama, T.; Yokoyama, Y.; Murakami, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1999, 1, 1717–1723.

[39] Ackermann, L.; Born, R. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 9541–9544.

[40] Koppitz, M.; Reinhardt, G.; Lingen, A. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 911–914.

[41] Watson, T.; Horgan, S.; Shah, R.; Farr, R.; Schnettler, R.; Nevill, C.; Weiberth, F.; Huber, E.; Baron, B.; Webster, M.; Mishra, R.; Harrison, B.; Nyce, P.; Rand, C.; Gorklaski, C. *Org. Process Res. Dev.* 2000, 4, 477-487.

[42] Bentley, D.; Fairhurst, J.; Gallagher, P.; Manteuffel, A.; Moody, C.; Pinder, J. *Org. Biomol. Chem.* 2004, 2, 701-708.

[43] Liu, k.; Robichaud, A. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 461–463.

[44] Campos, K.; Woo, J.; Lee, S.; Tillyer, R. *Org. Lett.* 2004, 6, 79-82.

- [45] Yasui, E.; Wada, M.; Takamura, N. *Tetrahedron* 2009, 65, 461–468.
- [46] Shimizu, S.; Ohori, K.; Arai, T.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7547-7551.
- [47] Davidson, B. *Chem. Rev.* 1993, 93, 1771–1791.
- [48] Chen, J.; Chen, W.; Hu, Y. *Synlett*, 2008, 1, 77–82.
- [49] Alonso, D.; Caballero, E.; Medarde, M.; Tomé, F. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 4839–4841.
- [50] Dhanabal, T.; Sangeetha, R.; Mohan. P. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 4509–4510.
- [51] Bubenyák, M.; Noszál, B.; Kóczian, K.; Takács, M.; Béni, S.; Hermeicz, I.; Kökösi, J. *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 5711–5713.
- [52] Barbieri, V.; Ferlin, M. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 8289–8292.
- [53] Suzuki, H.; Tsukakoshi, Y.; Tachikawa, T.; Miura, Y.; Adachi, M.; Murakami, Y. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 3831-3834.

**ACCIÓN ANTIFÚNGICA DEL EXTRACTO ETANÓLICO Y SUS  
FRACCIONES DE POLARIDAD CRECIENTE DEL EPICARPIO DE  
LIMA (*Citrus aurantifolia* Swingle) APLICADA A *Botrytis cinerea* y *Monilia  
fructicola* CAUSANTES DE LA PODREDUMBRE GRIS EN LA UVA (*Vitis  
vinifera*), Y LA PODREDUMBRE MORENA EN EL DURAZNO  
(*Prunus serotina* Ehrh).**

*Yorley Andrea Duarte, Martha Beatriz Ramírez*

*Grupo GIPA, Departamento de Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte,  
Tunja-Boyacá, Colombia, yaduarte@unal.edu.co.*

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de evaluación de la actividad antifúngica de las fracciones EP, CHCl<sub>3</sub>, AcOEt y AQ obtenidas por el método de reparto con solventes de polaridad creciente, del epicarpio de la Lima (*Citrus aurantifolia* Swingle) en el control de crecimiento y esporulación de los Hongos *Botrytis cinerea* y *Monilia fructicola*. Los resultados mostraron una inhibición total por parte de las fracciones EP, CHCl<sub>3</sub> y AQ, en la fracción AcOEt se presentó un crecimiento lento pequeño y con poca esporulación en el caso de *Botrytis cinerea*. En la evaluación del crecimiento y esporulación del hongo *Monilia fructicola*, únicamente las fracciones EP y CHCl<sub>3</sub> presentaron una efectividad total. Los ensayos fueron realizados por el método de crecimiento radial, en medio de cultivo agar-papa-dextrosa (PDA) utilizando 200mg/ml de cada fracción diluidas en DMSO.

Palabras Claves: Extractos, Actividad antifúngica, Lima.

Abstract: This paper presents the results of evaluation of the antifungal activity of the fractions EP, CHCl<sub>3</sub>, and AQ AcOEt obtained by the method of distribution with solvents of increasing polarity, the exocarp of the Lime (*Citrus aurantifolia* Swingle) in the control of growth and sporulation fungus *Botrytis cinerea* and *Monilia fructicola*. The results showed a total inhibition by the EP fractions, CHCl<sub>3</sub> and AQ, the AcOEt fraction showed a growth is slow and small with little sporulation in the case of *Botrytis cinerea*, and in the assessment of growth and sporulation of the fungus *Monilia fructicola*, only EP and CHCl<sub>3</sub> fractions showed a total effectiveness. The tests were performed by the method of radial growth on potato-dextrose-agar (PDA) agar using 200mg/ml of each fraction diluted in DMSO.

Key-words: Extracts, antifungal activity, Lime.

## INTRODUCCIÓN

En Colombia la actividad económica gira en torno a la agricultura, representando el medio de subsistencia de muchos de sus habitantes, los cuales se ven afectados por el ataque de algunos hongos insectos y bacterias, que causan grandes pérdidas tanto en el cultivo como en el manejo poscosecha principalmente en frutas y hortalizas, agravado por la presencia de un alto nivel de humedad, dado que constituyen sustratos excelentes para estos patógenos [1,2,3]. En este trabajo se evaluaron alternativas de control de los hongos *Botrytis cinerea* y *Monilia fructícola* utilizando el epicarpio de la Lima (*Citrus aurantifolia* Swingle) sus propiedades y principios activos como método de control biológico por medio de un extracto etanólico y sus fracciones; los cuales pueden ser más eficientes, económicos sin riesgo de contaminación ambiental ni para la salud del consumidor. [4]

## DETALLES EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

La obtención del extracto etanólico crudo se realizó por el método de Maceración en frío. Para esto se seleccionaron de 350 g de material vegetal (epicarpio del fruto de Lima) limpio y seco, sumergiéndose en éter de petróleo durante un tiempo aproximado de ocho días. El epicarpio de Lima ya desengrasado se retiró y secó, posteriormente se sumergió en alcohol etílico del 95% [5,6]. Este extracto crudo fue filtrado y concentrado a presión reducida en un rotoevaporador Buchi R-205 y luego sometido a un proceso de partición (1:1) con disolventes de polaridad creciente, obteniendo las fracciones de Éter de Petróleo (FEP), Cloroformo (FCHCl<sub>3</sub>), Acetato de Etilo (FAcOEt) y la fracción Acuosa (FAQ), las cuales fueron representativas para los análisis de actividad antifúngica, para las pruebas químicas preliminares (PQP) y cromatográficas (CCD) [7,8,9].

El análisis preliminar de las fracciones EP, CHCl<sub>3</sub>, AcOEt y AQ del epicarpio de la Lima, mostraron la presencia de alcaloides, flavonoides, lactonas, glicósidos, triterpenoides, aldehídos y cetonas.

Para el desarrollo de las pruebas de determinación de la actividad antifúngica, las cepas de los microorganismos utilizados en este estudio fueron aisladas de material vegetal enfermo; duraznos para el caso de *Monilia fructícola* y uvas para el caso de *Botrytis cinerea* [9,10]. Para la purificación de cada uno de ellos se realizaron 3 resiembras consecutivas de la misma colonia a una nueva caja de petri en medio PDA, verificando su morfología microscópicamente; con los aislamientos purificados se realizaron las respectivas pruebas antifúngicas.

A cada una de las fracciones obtenidas con los solventes de polaridad creciente EP, CHCl<sub>3</sub>, AcOEt AQ se les determinó la actividad antifúngica por el método de crecimiento radial en placas y por la técnica de dilución en agar, determinándose el porcentaje de inhibición del crecimiento del microorganismo en cada extracto.

Los ensayos se realizaron en cajas de petri de 5 cm de diámetro utilizando cuatro repeticiones, teniendo en cuenta que el material de vidrio y el medio de cultivo utilizados en este estudio fueron previamente esterilizados en horno a una temperatura de 200°C y en autoclave a 125°C y 16 psi, respectivamente. El medio de cultivo seleccionado fue agar-papa-dextrosa (PDA), del cual se sirvieron 6 mL en las respectivas cajas, a las cuales se le adicionaron previamente 100  $\mu$ L de una concentración 200 mg/mL de cada una de las fracciones las cuales fueron disueltas en dimetilsulfóxido, se homogenizaron correctamente con el fin de incorporar y disolver cada una de las fracciones con el medio de cultivo.

Para la siembra de los hongos en la mezcla de extracto se usó un sacabocado de 5mm, se tomó un disco del hongo y se inoculó en el centro de la caja de petri hasta completar el número de extractos a estudiar. Cada una de las cajas se incubaron a una temperatura de 24°C; el diámetro de la colonia se tomó diariamente hasta cuando el hongo invadió el medio de cultivo del testigo absoluto.

El crecimiento observado se comparó con tres controles. Como control negativo se usó dimetilsulfóxido, como control positivo se usó Benomil 0,5 mg/L y el testigo absoluto la cepa pura, es decir solo el medio de cultivo y el microorganismo.

El hongo *Botrytis cinerea* presentó un crecimiento normal a través de los días en el testigo PDA o absoluto y en el control negativo o DMSO sin diferencias significativas entre sí; notándose un crecimiento total en las cajas de petri de 5 cm en el séptimo día. Indicando con esto que el hongo presenta un crecimiento rápido en un medio libre de compuestos o sustancias que puedan alterar o impedir su crecimiento, y que a cambio de esto, le aporta los nutrientes necesarios para continuar con su normal desarrollo. [11]

La efectividad de la FEP fue del 100% debido a que no se observó crecimiento alguno del hongo *Botrytis cinerea* en ninguno de los días evaluados; Según la CCD y las PQP se concluye que algunos metabolitos secundarios como glicósidos, triterpenoides y esteroides, aldehídos y cetonas se encuentran presentes en esta fracción (Tabla 1) y pueden ser los encargados de ejercer una acción fungicida, y desinfectante.

Tabla1. Pruebas Químicas Preliminares de las fracciones EP, FCHCl3 , FacOEt y FAQ

<i>Metabolito</i>	<i>FEP</i>	<i>FCHCl3</i>	<i>FacOEt</i>	<i>FAQ</i>
<i>Alcaloides</i>	-	+	+	+
<i>Flavonoides</i>	-	+	+	+
<i>Lactonas</i>	-	+	+	+
<i>Fenoles</i>	-	+	+	+
<i>Glicósidos</i>	+	+	+	+
<i>Triterpenoides y esteroides</i>	+	+	+	+
<i>Aldehídos</i>	+	+	+	+
<i>Cetonas</i>	+	+	+	+

La FCHCl<sub>3</sub> al igual que la FEP controló eficazmente el crecimiento del hongo *Botrytis cinerea*, aunque según la tabla 2, este presentó una mínima formación de micelio en el día quinto y séptimo con un crecimiento de 0.17 cm; notablemente es una cifra muy poco significativa comparada con la FEP. La FAQ al igual que la FEP y la FCHCl<sub>3</sub>, tuvo un efecto excelente debido a que inhibió completamente el crecimiento del hongo en cada uno de los días evaluados. Además las técnicas de análisis indicaron la presencia de muchos metabolitos especialmente los compuestos fenólicos, ya que son muy polares, y por lo tanto tienen una notable afinidad con el agua, que fue el disolvente utilizado para esta extracción, además a estos metabolitos se les han atribuido muchas propiedades biológicas y en esta investigación no son la excepción [13]. Por último la FAcOEt presenta un poder inhibitorio frente al *Botrytis cinerea* válido respecto al testigo PDA y al control negativo, mostrando un crecimiento lento de 0.8 cm, 1.15 cm y 1.2 cm en los días 3, 5 y 7 respectivamente (tabla 2).

El control positivo o Benomil, es uno de los fungicidas más efectivos en el control de hongos fitopatógenos [1] por consiguiente, este no permitió el crecimiento del hongo en ninguno de los días (tabla 2).

Tabla 2. Evaluación de las fracciones EP, FCHCl<sub>3</sub>, FAcOEt y FAQ en el crecimiento y esporulación del *Botrytis Cinerea*.

TRATAMIENTO	Diámetro (cm/Día)			Conidias
	3	5	7	
FEP	0d	0d	0d	0b
FCHCl <sub>3</sub>	0d	0.17d	0.17d	0b
FAcOEt	0.8c	1.15c	1.2b	15625b
FAQ	0d	0d	0d	0b
PDA	2.17a	3.35a	5.0a	677625a
PDA + DMSO	1.72b	2.82b	4.77a	637312.5a
PDA + Benomil	0d	0d	0d	0b

*Letras iguales no presentan diferencias significativas entre sí.*

En la tabla 3 se presentan los resultados de crecimiento del hongo *Monilia fructícola* de las diferentes fracciones analizadas, encontrándose que el testigo absoluto y el control negativo, indujeron el crecimiento del *Monilia fructícola* a los 3, 7 y 10 días sin diferencias significativas entre sí; el DMSO no afectó en nada el crecimiento normal del hongo y por el contrario permitió su desarrollo al igual que el testigo absoluto. Según los análisis de crecimiento realizados al *Monilia fructícola*, la FEP se presenta como un fungicida potencial de este hongo, debido a que no permitió su desarrollo en ninguno de los días evaluados; además las técnicas de análisis realizadas para esta fracción muestran la presencia de metabolitos secundarios (tabla 1) con una trayectoria de actividad biológica importante, por lo cual se puede decir que algunos de estos compuestos como los aldehídos y las cetonas pueden estar influyendo en la inhibición de este hongo que es tan perjudicial en muchos cultivos frutícolas. Así mismo la FCHCl<sub>3</sub> no presenta diferencias con la FEP, lo que realza su efectividad frente al *Monilia fructícola*, ya que inhibió

su crecimiento en un 100% en cada uno de los días controlados. En este extracto se encuentran principalmente algunos compuestos fenólicos que pueden ser los principales antifúngicos, ya que investigaciones acerca de ellos así lo demuestran [12,13]. Por el contrario la FAcOEt fue poco efectiva, debido a que permitió el crecimiento del *Monilia fructícola* en cada uno de los días evaluados 3, 7 y 10 con valores de 0.35 cm, 1.02 cm y 1.57 cm respectivamente, la FAQ al igual que la FAcOEt no fue totalmente efectiva contra el *Monilia fructícola*, aunque tampoco permitió que este se desarrollara completamente. El control positivo o benomil no permitió el crecimiento del *Monilia fructícola* en ninguno de los días, demostrando así la eficacia de este fungicida frente al hongo, sin diferencias con las fracciones FEP y FCHCl3 (tabla 3).

Finalmente, se puede demostrar que frente a este hongo, los metabolitos polares presentes en la fracción AcOEt y AQ ejercen una acción muy pequeña en cuanto a la inhibición del *Monilia fructícola*, por lo tanto no sería recomendable aplicar un producto de este tipo.

Tabla 3. Evaluación de los tratamientos frente al crecimiento y esporulación del *Monilia fructícola*.

TRATAMIENTO	Diámetro (cm/Día)			Conidias
	3	7	10	
FEP	0b	0c	0c	0c
FCHCl3	0b	0c	0c	0c
FAcOEt	0.35b	1.02b	1.57b	196475b
FAQ	0.32b	1.10b	1.60b	221000b
PDA	1.35a	3.17a	4.9a	532750a
PDA + DMSO	1.25a	2.97a	4.52a	501875a
PDA + Benomil	0b	0c	0c	0c

*Letras iguales no presentan diferencias significativas entre sí.*

Por lo descrito anteriormente, la actividad fungicida de la fracción CHCl3 puede estar dada principalmente por la presencia de compuestos fenólicos, específicamente por las flavononas; además de los otros metabolitos como las lactonas, que también son compuestos con actividad biológica marcada. Adicionalmente los metabolitos secundarios como las lactonas se encuentran ampliamente distribuidas en las Rutáceas familia a la cual pertenecen los cítricos, las cuales tienen importancia biológica antifúngica y antimicrobiana frente a bacterias gram + [14] y a las cuales se les puede atribuir parte de la responsabilidad en la inhibición de los hongos en la fracción CHCl3.

## CONCLUSIONES

De lo anterior, se concluye que los disolventes utilizados para el fraccionamiento fueron los adecuados, ya que estos fueron los encargados de extraer los metabolitos secundarios de diferentes polaridades, a los cuales se les atribuye la acción antifúngica frente al crecimiento y esporulación del hongo *Botrytis cinerea*.

Igualmente se pudo demostrar que frente al *Monilia fructícola*, los metabolitos polares presentes en la fracción AcOEt y AQ ejercen una acción muy pequeña en cuanto a la inhibición del mismo.

Teniendo en cuenta el análisis presentado en las pruebas antifúngicas por la FEP frente a *Botrytis cinerea* y *Monilia fructícola*, se evidenció la ausencia en el crecimiento de estos en esta fracción, por lo tanto se puede atribuir una actividad biológica, la cual puede estar dada por los triterpenoides que se encuentren presentes aquí, ya que estos pueden actuar como material químico de defensa. [12]

Otro factor determinante en la inhibición del crecimiento de los hongos por la fracción EP puede estar dado por la marcada presencia de aldehídos y cetonas, ya que a estos se les atribuyen propiedades antisépticas y desinfectantes las cuales pudieron influir en la ausencia del hongo. [14]

Las fracciones mas polares muestran la marcada presencia de flavonoides, en los cuales la actividad biológica depende de la concentración de estos y de los azúcares que se encuentren presentes en el material vegetal, los cuales también pueden contribuir con una actividad farmacológica.

El aislamiento e identificación de compuestos fenólicos se fundamenta en sus propiedades y en su polaridad. La extracción con agua puede presentar desventajas como la extracción de otros compuestos hidrosolubles, los cuales pueden bloquear la acción fungicida de algunos flavonoides presentes allí. Esto fue posiblemente la causa de la falta de inhibición por parte de la fracción acuosa frente a los hongos estudiados.

## REFERENCIAS

1. AGRIOS, George. fitopatología. Editorial Limusa, México, 1999.
2. BAUTISTA-BAÑOS, S., GARCÍA-DOMÍNGUEZ, E., BARRERA-NECHA, L.L., CHILPA, R., and WILSON, C.L., Seasonal evaluation of the postharvest fungicidal activity of powders and extracts of huamuchil (*Pithecellobium dulce*) action against *Botrytis cinerea*, *Penicillium digitatum* and *Rhizopus stolonifer* of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*. 29:81-92, 2003.
3. CACERES A. Plantas de uso Medicinal en Guatemala. Edición1ª. Universitaria. Vol.1. P 46, 31, 1996.
4. ARRUS, K., BLANK, G., ABRAMSON, D., CLEAR, R., and HOLLEY, R.A. *Journal of Stored Products Research*. 41: 513-527, 2005.
5. BILBAO, María del Rosario. Análisis fitoquímico preliminar. Armenia 1997.
6. BRUNETON, Jean. Elementos de Fitoquímica y farmacognosia. Editorial Acribia SA Zaragoza (España) 1991.
7. LOCK DE UGAZ, Olga. Investigación Fitoquímica. Métodos en estudio de productos naturales. Pontificia Universidad Católica del PERÚ 1998.
8. DOMINGUEZ, Xorge Alejandro. Cromatografía en papel y en capa delgada. Ed. Eva. Washington D.C 1975.
9. SANABRIA , Antonio. Análisis fitoquímico preliminar. Bogotá Colombia 1983.
10. GARCIA J.A, CANTON R, GARCIA, J. Métodos básicos para el estudio de la sensibilidad a los Antimicrobianos. Procedimientos en Microbiología, 2002.
11. ZANZ PEREZ, Bernabé. Microorganismos de los alimentos. Ed. Acribia Zaragoza España, 2001.
12. GIL-IZQUIERDO, A., RIQUELME, M. A., PORRAS, I., and FERRERES, F. Effect of the Rootstock and Interstock Grafted in Lemon Tree (*Citrus limon* (L.) Burm.) on the Flavonoid Content of Lemon Juice *J. Agric. Food Chem.*52 (2), pp 324–331, 2004.
13. MODAK, Brenda. Actividad antibacteriana de flavonoides aislados del exudado resinoso de *Heliotropium sinvatum*: Efecto del tipo de estructura. *Sociedad Chilena de Química*, V. 47, 2002.

14. LOTA, M., DE ROCCA SERRA, D., TOMI, F., JACQUEMOND, C., and CASANOVA, J. Volatile Components of Peel and Leaf Oils of Lemon and Lime Species. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (4), pp 796–805, 2002.

## APLICACIÓN DEL MÉTODO DE RIETVELD EN EL ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS $RNiBC$

Julio César Tróchez M.

Grupo de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico, Km 7 vía a Puerto Colombia, A.A. 1890, Barranquilla, Colombia, [juliotrochez@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:juliotrochez@mail.uniatlantico.edu.co)

**Resumen.** En este trabajo se presentan resultados de medidas de difracción de rayos X y su análisis correspondiente utilizando el método de Rietveld. La estructura cristalina de estos materiales es tetragonal perteneciente al grupo espacial  $P4/nmm$ . Con base en ésta estructura y grupo espacial se hizo el correspondiente análisis de las medidas de difracción de rayos X y se obtuvieron los parámetros de red, en donde se observa que  $a$  aumenta con el radio iónico mientras  $c$  permanece casi constante, resultando en un aumento en el volumen de la celda a medida que se aumenta el radio iónico. Este comportamiento es diferente al observado en los compuestos de la familia  $RNi_2B_2C$  en los que a diferencia de los compuestos  $RNiBC$  presentan una capa menos de  $R - C$ . Al aumentar el radio iónico se modifican las interacciones magnéticas dentro de las capas paralelas al plano  $ab$  y al tener dos tipos de contribuciones: una que se da entre los iones  $R$  solamente a través de intercambio indirecto por los electrones de conducción y la otra a través de los iones de  $C$ . A lo largo de la dirección  $c$ , la interacción entre las capas  $R - C$  es de tipo  $RKKY$  responsable por el ordenamiento magnético de largo alcance.

**Palabras Claves:** Borocarbonos, Propiedades estructurales, Interacciones magnéticas.

**Abstract.** Results of X-ray diffraction and their corresponding analysis by the Rietveld method are presented in this work. The crystalline structure of these materials is tetragonal belonging to the  $P4/nmm$  space group. Based in this information we analyze the X-ray diffraction measurements and obtained the cell parameter, where can be observed that  $a$  rises with the ionic radii but  $c$  still almost constant. So that a rising of cell volume with the ionic radii. This behavior unlike to the observed in the  $RNi_2B_2C$  compounds. The last compounds present a modified structure of  $RNiBC$  one where an  $R - C$  layer is missing. The magnetic interactions at  $ab$  plane can be modifying by they rising of ionic radii and two contributions take place: between  $R$  ions through conduction electrons and one mediated by  $C$  ions. Meanwhile along  $c$  axis the  $RKKY$  interactions take place, these interactions are responsible by long range magnetic order.

**Key-Words:** Borocarbides, Structural properties, Magnetic interactions.

## 1. Introducción

Los compuestos  $RNiBC$  y  $RNi_2B_2C$  han sido objeto de estudio en los últimos años [1], debido a sus propiedades superconductoras y magnéticas a bajas temperaturas. Pero también son relevantes sus características estructurales ya que estas dos series de compuestos presentan discrepancias y similitudes en cuanto a su comportamiento estructural por lo que es de esperarse diferente comportamiento magnético en éstas dos series de compuestos. Las dos familias presentan una estructura tipo  $Na - Cl$  invertida con grupo espacial  $P4/mmm$  e  $I4/nmm$  respectivamente. Estas estructuras derivadas de las del tipo  $ThCr_2Si_2$  con un elemento adicional, en este caso el  $C$ , Consiste de planos  $R - C$  separados a lo largo del eje  $c$ , por estructuras  $Ni - B$  [2]. En el caso de la familia  $RNiBC$  hay un plano adicional  $R - C$  de tal forma que se tienen biplanos  $R - C$  separados por subestructuras  $Ni - B$ . Esta diferencia se traduce en una fuerte interacción entre los momentos magnéticos de las tierras raras en los biplanos y un debilitamiento en las interacciones entre los biplanos a lo largo de la dirección  $c$ . Por lo tanto, teniendo en cuenta que son las interacciones entre los biplanos, responsables por el ordenamiento magnético de largo alcance, este tipo de interacciones en los biplanos se contraponen a ellas, observándose entonces un comportamiento diferente al de la familia de compuestos  $RNi_2B_2C$  [2]. Estas características pueden explicar el comportamiento magnético de los compuestos de la familia  $RNiBC$  en donde el  $ErNiBC$  presenta ferromagnetismo a temperaturas inferiores a  $4,5K$  [3], con los momentos magnéticos alineados en la dirección del eje  $c$ . En el caso del  $HoNiBC$  [4], el comportamiento es antiferromagnético entre los biplanos  $R - C$ , con los momentos magnéticos en la dirección del plano  $ab$ . El  $DyNiBC$  y el  $TbNiBC$ , presentan aparentemente coexistencia de comportamiento ferromagnético y antiferromagnético a baja temperatura. Esto se ha deducido de medidas de difracción de neutrones y magnetorresistencia [5]. Sobre el compuesto  $GdNiBC$  [5], se sabe que presenta un tipo de ordenamiento magnético que no ha sido determinado por medidas de difracción de neutrones, sin embargo los ajustes realizados en medidas de magnetoresistencia utilizando un modelo de dispersión por onda de espín isotrópico, evidencian un comportamiento magnético diferente a los otros compuestos, con un comportamiento lineal de la resistividad en función de la temperatura en el rango de bajas temperaturas. Este tipo de comportamiento también ha sido observado en otros compuestos intermetálicos con  $Gd$  [6], y por tanto podría ser atribuido al estado  $S$  del ion  $Gd^{+3}$ , pues no cabe duda que en este tipo de compuestos el anterior comportamiento no se relaciona con alguna interacción de los fonones ya que la temperatura de Debye de este compuesto está muy por encima de aquella a la cual se ordena magnéticamente [5], de otro lado estos compuestos exhiben un carácter tridimensional y por tanto no tendría sentido la contribución lineal para este tipo de comportamiento de la resistividad, ya que solo en sistemas unidimensionales es posible obtener un comportamiento lineal con  $T$  para la resistividad.

En este trabajo se presentan las características más relevantes de la estructura cristalina de estos compuestos, para tal fin, se hicieron medias de difracción

de rayos X a temperatura ambiente y los resultados de las mismas fueron ajustados mediante el método de Rietveld, utilizando el programa Fullprof.

## 2. Detalles Experimentales y Resultados

Las muestras de  $RNiBC$  fueron preparadas por el método de fusión en horno de arco a partir de metales puros (99,99%), fundiendo por tres ocasiones, volteando la muestra para cada fundida, con la finalidad de homogenizar la muestra. Una vez producidas las muestras, se envolvieron en láminas de  $Ta$  y se encapsularon en tubos de cuarzo al vacío para realizar el tratamiento térmico. Este se realizó en un horno previamente calentado a  $1000\text{ }^{\circ}C$  durante 48 horas, al final de este tiempo se realizó un enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Luego las muestras fueron fraccionadas para llevar a cabo medidas de: Difracción de rayos X a temperatura ambiente, susceptibilidad magnética desde 2K hasta 300K con campo magnético AC de 10Oe, magnetización desde 2K hasta 300K con campos de 0 a 7 teslas, magnetoresistencia desde 2K hasta 300K con campos de 0 a 7 teslas. Dos tipos de muestras fueron preparadas para realizar las medidas de difracción de neutrones y espectroscopía Mössbauer. En el primer caso se utilizó el isótopo  $^{11}B$ , con la finalidad de reducir la absorción de neutrones en el compuesto y en el segundo caso se utilizó un dopaje de 1% de  $^{57}Fe$  en el sitio del  $Ni$  para realizar las medidas de espectroscopía Mössbauer. Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas en las muestras por el método del polvo y una vez obtenidas se realizaron los ajustes correspondientes.

Los ajustes realizados a las medidas de difracción de rayos X de estos compuestos permitieron obtener los parámetros de red y estos se compararon con algunos resultados reportados en la literatura. Los parámetros cristalográficos se presentan en la tabla 1, en donde se observa un aumento del parámetro  $a$  y una disminución muy leve del parámetro  $c$ , esto también se puede notar en los resultados reportados por Lynn et al [2], en donde además se analiza el comportamiento las distancias entre los planos  $R-C$  que en la serie  $RNiBC$  es menor que la de los compuestos  $RNi_2B_2C$ . También se destaca el carácter altamente anisotrópico de estos compuestos, lo que puede evidenciarse en la relación entre los parámetros  $c/a$  a medida que se varía la tierra rara.

Tabla No.1 Parámetros de red de los compuestos  $RNiBC$

compuesto	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$\frac{a}{c}$	volumen ( $\text{\AA}^3$ )
$ErNiBC$	3,54452	7,55110	2,13037	94,86810
$HoNiBC$	3,55901	7,54024	2,11064	95,50827
$DyNiBC$	3,58049	7,53961	2,10575	96,65723
$TbNiBC$	3,59874	7,53793	2,09461	97,62309
$GdNiBC$	3,63341	7,53912	2,07494	99,52815

En la gráfica 1 se muestra los datos experimentales obtenidos de la medida de difracción de rayos X para el compuesto  $ErNiBC$  y el refinamiento de los

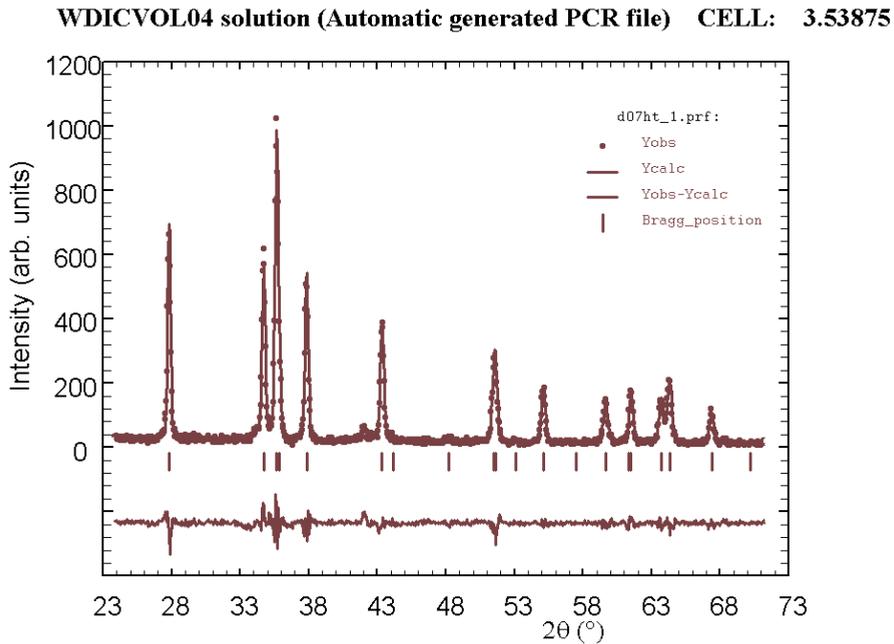


Figura 1: Espectro de difracción de rayos X para el ErNiBC con su correspondiente refinamiento Rietveld. En la parte inferior la diferencia entre el espectro medido y el calculado.

datos experimentales, como también la diferencia entre el refinamiento de estos datos y los valores experimentales. Los parámetros para el refinamiento de este compuesto son:  $\chi^2 = 2,14$ ,  $R_{wp} = 27,4$ ,  $R_{exp} = 18,76$ ,  $R_{bragg} = 0,209 \times 10^{-2}$ . En cuanto a los parámetros relacionados con las posiciones cristalográficas, y sitios de ocupación de los átomos esta es referida en el trabajo de Lyn et. al. [2]

En la gráfica 1 puede observarse el ajuste de los datos experimentales que fue realizado también en los otros compuestos. De éste ajuste fueron obtenidos los parámetros cristalográficos  $a$  y  $c$  que nos permitieron hacer el gráfico 2 y a partir de estos datos experimentales encontramos el volumen y  $a/c$  como aparece en la figura 3. Los resultados muestran que se sigue la ley de expansión de Vegard, para el parámetro  $a$ , sin embargo  $c$  disminuye lo que indica que a medida que se incrementa el radio de la tierra rara la estructura decrece en  $c$ , permitiendo mayor interacción entre los bi-planos  $R-C$ . Esta situación, sin embargo es más compleja, puesto que de acuerdo a los resultados obtenidos en las medidas de difracción de neutrones se infiere una fuerte interacción en los biplanos  $R-C$  que

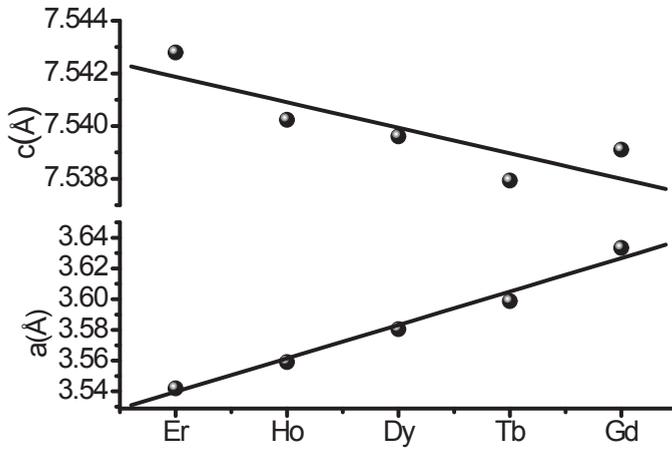


Figura 2: Parámetros a y c en función de la tierra rara.

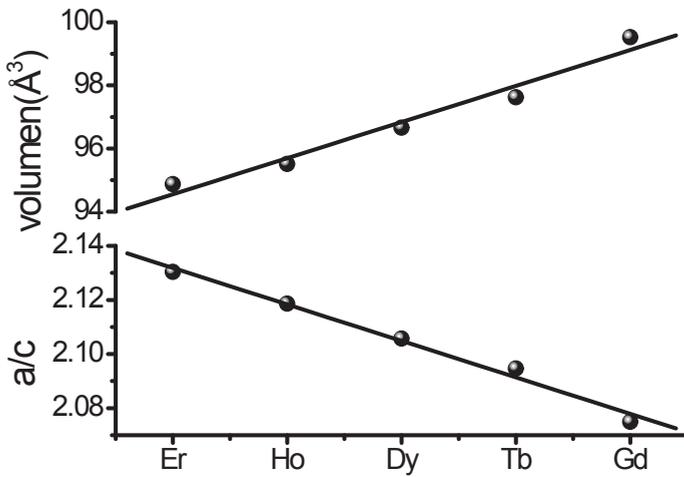


Figura 3: parametros c/a y volumen en funcion de la tierra rara

contribuye a debilitar las interacciones  $RKKY$  entre los biplanos, como puede evidenciarse de la coexistencia de fases ferromagnética y antiferromagnética en los compuestos de  $DyNiBC$  y  $TbNiBC$ . Medidas en esta serie de compuestos pero con dopaje de 1% de  $^{57}Fe$  en el sitio del Ni, se realizaron y presentan un comportamiento similar.

### 3. Conclusion

El análisis de las medidas de difracción de rayos X indica que en estos compuestos a aumenta con el radio iónico de la tierra rara mientras que  $c$  disminuye ligeramente, pero el volumen aumenta con el aumento de la tierra rara. Este comportamiento es compatible con el resultado de las medidas de difracción de neutrones ya que en ellas se evidencia una fuerte competencia entre las interacciones interplanares entre las bicapas  $R - C$  y las intraplanares en cada uno de los planos  $R - C$ .

### Referencias

- [1] Cava R J, Takagi H, Zandbergen H W, Krajewski J J, Peck W F Jr, van Dover R B, Felder R J, Siegrist T, Misuhashi K, Lee J O, Eisaki H, Carter S A, Uchida S, Nature 367, 146, 1994.
- [2] Bourdarot F, Lynn J W, Baggio-Saitovitch E, Huang Q, Sánchez D R, Skanthakumar S, Phys Rev. B, 64, 104410-1, 2001.
- [3] Chang L J, Tomy C V, Paul D Mc K, Andersen N H, Yethiraj M, J Phys: Cond Mat 8, 2119, 1996.
- [4] Zhou X Z, Kunkel H P, Williams G, J Phys: Condens Mat 8, L483, 1996.
- [5] Fontes M B, Trochez J C, Continentino M A, Giordanengo B, Bud'ko S L, Sánchez D R, Baggio-Saitovitch E M, Phys Rev. B, 60, 6781, 1999.
- [6] E.V. Sampathkumaran and I. Das, Phys. Rev. B, 51, 587, 1995.

## CARACTERIZACION DE UNA FUENTE CONMUTADA DE ALTO VOLTAJE ALIMENTANDO UN LASER PULSADO DE NITROGENO MOLECULAR

J. Álvarez<sup>1</sup>, O. Sandoval<sup>2</sup>, P. Pacheco<sup>3</sup>, R Sarmiento<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Estudiante de Maestría en Ciencias Físicas, SUE-Caribe.

<sup>1,2,3</sup> Grupo de Espectroscopía Óptica de Emisión y Laser, GEOEL  
Universidad del Atlántico, Km 7 vía a puerto Colombia. A.A. 1890  
Barranquilla-Colombia

**Resumen.** Se diseñó y construyó una fuente conmutada de alto voltaje para un amplificador laser pulsado de nitrógeno molecular N<sub>2</sub>. Su construcción está basada en la teoría de fuentes conmutadas que operan a frecuencias más altas que la frecuencia de la red de alimentación domiciliaria con un convertidor DC-DC en configuración Flyback. Para la construcción se empleó un circuito integrado TL494, un transformador Flyback y como elemento conmutador un transistor MOSFET. La fuente provee alto voltaje de salida que puede ajustarse internamente con un trimpot entre 8 y 12 kV requeridos para alimentar el amplificador y generar la descarga en el medio activo. La eficiencia y bajo rizado de la señal de salida de la fuente, permitió obtener pulsos de radiación cuasimonocromática a 337.1 nm (banda 0-0 de la transición electrónica C → B del Segundo Sistema Positivo del nitrógeno molecular), de corta duración y de gran ganancia (superradiante) a temperatura ambiente. Se obtuvo la evolución temporal del pulso de luz, La forma del voltaje de salida entre los electrodos de entrada del láser y se caracterizó el espectro de la radiación emitida.

**Palabras claves:** Fuente conmutada, configuración Flyback, Amplificador laser.

**Abstract.** Was designed and built a high-voltage switching power supply for a pulsed laser amplifier molecular nitrogen N<sub>2</sub>. Its construction is based on the theory of switching power supplies operating at frequencies higher than the frequency of the supply network at home with a DC-DC converter configuration Flyback. For construction used a TL494 integrated circuit, a flyback transformer as a MOSFET transistor switch. The source provides high output voltage can be adjusted internally with a trimpot between 8 and 12 kV required to power the amplifier and generate the discharge in the active medium. The efficiency and low ripple of the output signal of the source allowed to obtain radiation pulses cuasimonocromática to 337.1 nm (0-0 band of the electronic transition C → B of the second positive system of molecular nitrogen), short duration and high gain (superradiant) at room temperature. We obtained the temporal evolution of the light pulse, the shape of the output voltage between

the electrodes of the laser input and characterized the spectrum of radiation emitted.

**Keywords:** Switching power supply, flyback configuration, laser amplifier.

## 1. Introducción

La necesidad de construir fuentes de descarga de bajo peso y que ocupen poco espacio permitió incursionar en el estudio y diseño de fuentes conmutadas que trabajan a frecuencias mucho más altas que la suministrada por la corriente alterna domiciliaria y que para efectos de regulación utilizan el principio de variación del ciclo útil de la señal cuadrada denominada modulación por ancho de pulso PWM (Pulse-Width-Modulation) a frecuencia fija.

En este trabajo se describe el diseño, la construcción y caracterización de una fuente de alto voltaje conmutada cuando se encuentra alimentando un amplificador láser pulsado de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>). Su diseño se basa en el circuito integrado TL494 el cual contiene toda la circuitería interna requerida para este tipo de fuentes.

## 2. Topología de una fuente conmutada

Una aplicación típica de una fuente es convertir un voltaje AC en un voltaje DC regulado. Las fuentes convencionales utilizan reguladores lineales para reducir el voltaje de entrada al nivel deseado, es decir que en todo momento la corriente de la carga es suministrada por el suministro de entrada, entonces el exceso de potencia que no consume la carga se disipa en forma de calor disminuyendo notablemente la eficiencia de la fuente. No obstante existe un tipo de fuentes en donde el flujo de corriente es regulado con semiconductores de potencia (Transistores, diodos, Mosfet etc) los cuales son continuamente encendidos y apagados a una alta frecuencia. Estos dispositivos son conocidos como fuentes de alimentación conmutadas, las cuales ofrecen gran eficiencia comparadas con las fuentes lineales debido a que se puede controlar el flujo de corriente a través de la carga por medio de la conmutación de elementos semiconductores de potencia con bajas pérdidas de energía.

Una forma de controlar la potencia promedio entregada a una carga es controlando el voltaje promedio aplicada a ésta. Esto puede lograrse abriendo o cerrando un interruptor de forma rápida figura. No 1.

El voltaje promedio visto por el resistor de carga R esta dado por la expresión:

$$V_{0(promedio)} = (t_{(0)}/T) \times V_{(entrada)} \quad (1)$$

Donde  $t_{(on)}$  es el tiempo de encendido del suiche, T es el periodo de la señal. Entonces podemos observar que reduciendo  $t_{(on)}$  se reduce el voltaje promedio entregado a la carga. Este método de control se conoce como Modulación por Ancho de Pulso (Pulse Width Modulation PWM) [1]

1

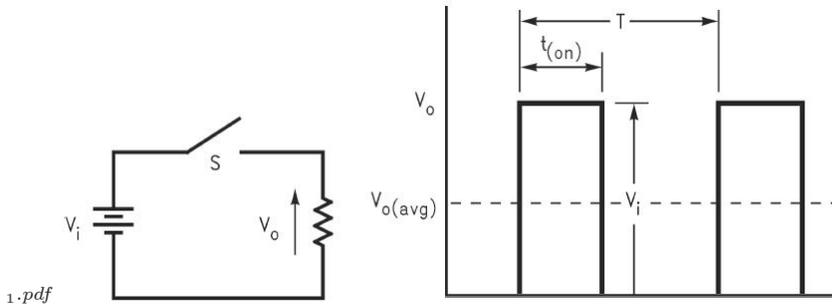


Figura 1: Control de la potencia entregada a una carga por medio de la Modulación por Ancho de Pulso (PWM).

Existen varias configuraciones que se pueden escoger a la hora de diseñar una fuente conmutada entre las cuales podemos citar: El regulador Buck y Boost, el convertidor Flyback, Forward, Push-Pull, Half-Bridge y Full Bridge. La elección correcta depende de la aplicación, de los requerimientos de potencia entre otros detalles.

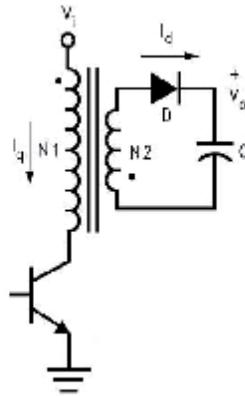
Para la construcción de la fuente se escogió la configuración Flyback por diferentes razones, la más importante es que el diseño del transformador en una fuente conmutada es un factor crítico y más si éste va a operar a grandes voltajes, además es posible conseguir en el comercio transformadores Flyback utilizados en los televisores de tubo de rayos catódicos (TRC) especialmente diseñados para trabajar a grandes tensiones los cuales traen internamente diodos ultrarápidos para rectificación de la corriente. La figura No 2 muestra el diagrama eléctrico para la configuración Fly-back [1].

El voltaje de salida para la configuración Flyback está dado por la expresión:

$$V_{0(salida)} = V_{(entrada)} \times (t_{(on)}) / (T - t_{on}) \times (N_2 / N_1) \quad (2)$$

Donde  $(N_2 / N_1)$  es la relación de vueltas entre el secundario y el primario del transformador. En los transformadores Flyback esta relación es alta lo que permite obtener grandes voltajes de salida.

2



2.jpg

Figura 2: Configuración Flyback. El diodo de rectificación D se encuentra dentro del transformador Flyback. El transistor es el elemento de conmutación.

### 3. Diagrama en bloques de la fuente construida.

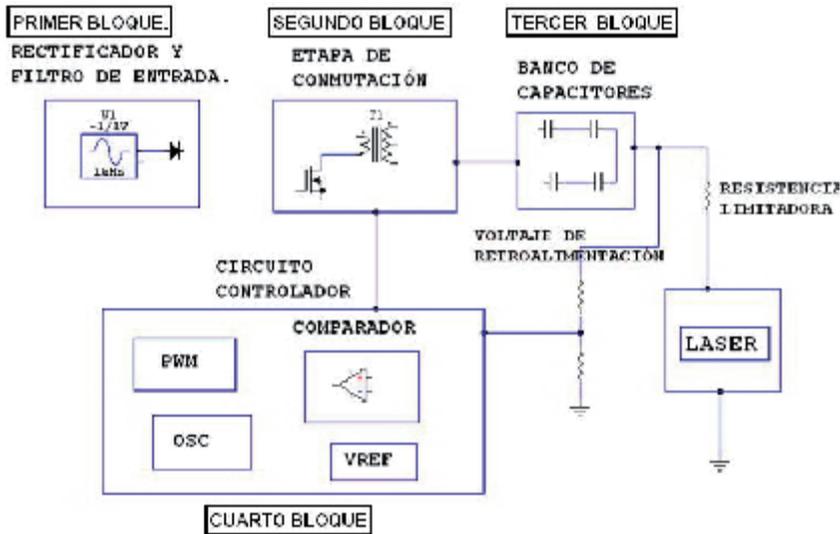
La fuente conmutada de alto voltaje cuenta con un convertidor DC-DC en configuración flyback utilizando un circuito integrado controlador PWM TL494. La fuente proporciona un voltaje de salida fijo de 10 kV, requerido para operar un amplificador láser pulsado de nitrógeno molecular.

En la Fig No 3 se muestra el diagrama en bloques de la fuente construida. En el primer bloque se rectifica y filtra la tensión alterna de entrada convirtiéndola en una continua pulsante. En este diseño se utiliza un voltaje de entrada de 25 VAC provenientes de un transformador aislador de red para reducir el riesgo al operarlas. Éste voltaje se rectifica con rectificador de onda completa para luego alimentar el circuito de control.

El segundo bloque se encarga de convertir el voltaje continuo en una onda rectangular de alta frecuencia, en éste caso se utilizó una frecuencia de 12kHz, por ser la frecuencia de operación sugerido por el fabricante del transformador y en la cual se obtuvieron los mejores resultados. Ésta onda rectangular es aplicada a una bobina o al primario de un transformador. El tercer bloque filtra la salida de alta frecuencia del bloque anterior, entregando así un voltaje fijo de 10 kV al circuito del laser a través de una resistencia limitadora de 100 K $\Omega$ .

El cuarto bloque se encarga de comandar la oscilación del segundo bloque. Esta configuración consiste de un oscilador de frecuencia fija, una tensión de referencia, un comparador de tensión y el modulador de ancho de pulso (PWM). El modulador recibe el pulso del oscilador y modifica su ciclo de trabajo según la señal del comparador, el cual coteja la tensión continua de salida del tercer bloque con la tensión de referencia, cambiando el ancho del pulso dependiendo de si la carga requiere o no más potencia[2].

3



3.jpg

Figura 3: Diagrama en bloques de la fuente conmutada construida.

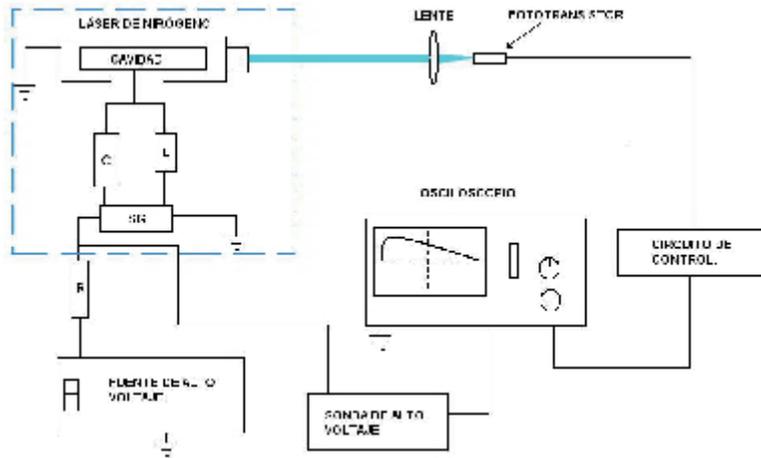
#### 4. Descripción experimental.

Para la caracterización de la fuente se realizó el montaje experimental que se muestra en la Fig. No 4. Para registrar el pulso luminoso se enfocó el haz con una lente de 50 mm de distancia focal y se utilizó un fototransistor de alta velocidad referencia BPW13 [3] ubicado en el foco de ésta. La señal del fototransistor se llevó a un osciloscopio de 150 MHz de frecuencia con memoria de barrido. La Figura 5 muestra varias capturas de la señal luminosa tomadas en diferentes instantes.

Se midió el voltaje de salida de la fuente utilizando una sonda especial para en éste tipo de medida y un voltímetro de precisión. El voltaje a plena carga presentó gran estabilidad y un rizado inferior 0,1kV:P posteriormente se conectó la sonda en el nodo de alta tensión del circuito pi cuando ella se ve en contra operando: La Fig: No 6 muestra el voltaje de alta tensión en los electrodos del laser:

Para comparar los resultados se procedió a realizar una simulación del circuito equivalente para el láser de nitrógeno [3], utilizando para ello el programa de simulación de circuitos Circuit Maker. La Fig. No 7 muestra el voltaje de salida, dada por la simulación, entre los electrodos internos del amplificador láser.

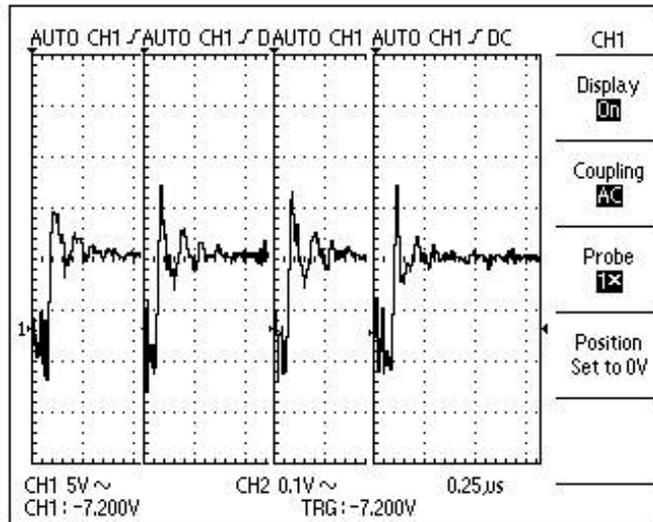
4



4.jpg

Figura 4: Montaje experimental utilizado para la caracterización de la fuente.

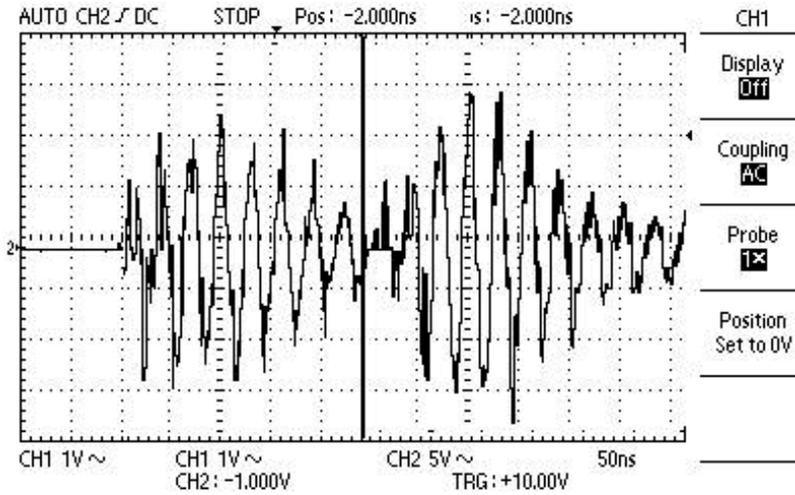
5



5.jpg

Figura 5: Señal luminosa capturada por el fototransistor en diferentes instantes.

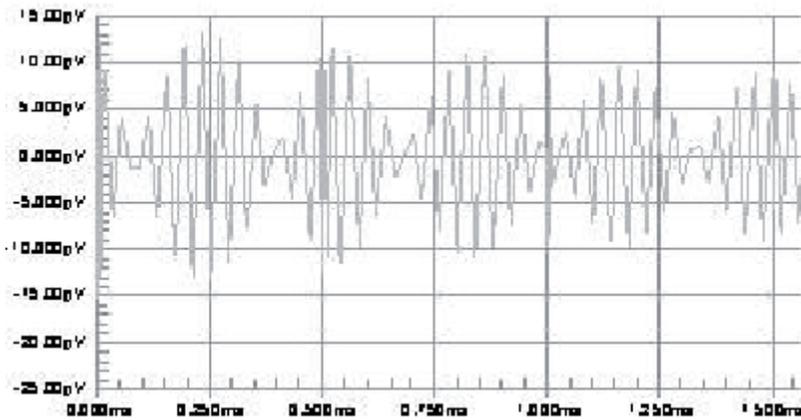
6



6.jpg

Figura 6: Voltaje de alta tensión entre los electrodos del laser de nitrógeno.

7

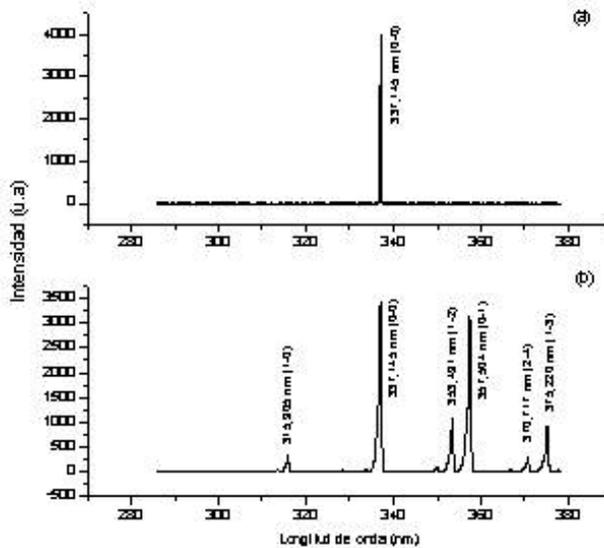


7.jpg

Figura 7: Voltaje de salida entre los electrodos del láser dados por la simulación en Circuit Maker.

En la Fig. No 8 se muestran los espectros de la radiación del laser y un tubo Geissler de nitrógeno, donde se observó y verificó que la longitud de onda de emisión del laser es de 337.145 nm correspondiente a transición (0-0) del SSP del N<sub>2</sub>. Se nota también una gran amplificación de la emisión respecto a las otras emisiones dando como resultado una gran pureza espectral de la señal, a pesar de no tener cavi-dad resonante.

8



s.jpg

Figura 8: a) Espectro de la radiación del amplificador laser de nitrógeno b) Espectro óptico de un tubo espectral de nitrógeno.

## 5. Conclusiones

La fuente opera con una frecuencia de 11.5 KHz, provee un voltaje fijo de 10 kV con una variación  $\pm 0.1$  kV trabajando a plena carga, y una intensidad máxima de 2 mA con una eficiencia cerca del 50 %.

Con la fuente construida se alimentó un sistema amplificador de un láser pulsado de N<sub>2</sub> que permitió obtener radiación amplificada a 337.1 nm de la banda 0-0, en la transición electrónica  $C \rightarrow B$  del N<sub>2</sub>.

## 6. Agradecimientos

Los autores agradecen a las directivas de la Universidad del Atlántico, la Junta Prociudadela Universitaria del Atlántico por el apoyo brindado en el desarrollo de esta investigación.

## Referencias

- [1] E. Ma, C.V. Thompson and Clevenger; J. Appl. Phys. **69**, 2211 (1991)
- [2] A.S. Edeltein, R.K. Everett, G.Y. Richardson, S.B. Qadri, E.I. Altman, J.C. Foley and J:H: Perepezko, J. Appl. Phys. **76**, 7850 (1994)
- [3] Hernandez Jorge E.; Electrónica & Computadores; Publicaciones Cekit S.A. **3**, 68 (1997)
- [4] Modulated DSC Compendium. Basic Theory & Experimental Considerations; Thermal Analysis & Rheology
- [5] Inorganic Index to the Powder Diffraction File, american Society for Testing and Materials, 1969

