

Caracterización de las propiedades ópticas de Betacianinas y Betaxantinas por espectroscopía Uv-Vis y barrido en Z

Marañón-Ruiz V. F., Rizo de la Torre L. del C.
Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Vida
Universidad de Guadalajara

Chiu-Zarate R.*
Departamento de Ciencias Exactas y Tecnología
Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara
Paseos de la Montaña 1144, Lagos de Moreno, Jalisco México
(Recibido: 30 de noviembre de 2010; Aceptado: 20 de octubre de 2011)

En este trabajo se presenta el estudio de las propiedades ópticas no lineales de los fitocolorantes del betabel (*Beta vulgaris*) conocidos como Betalainas. Las Betalainas fueron extraídas en medio metanólico, y el extracto de Betalainas fue purificado por cromatografía en columna y seguido por cromatografía en capa fina. Las Betaxantinas y Betacianinas obtenidas del extracto fueron caracterizadas por espectroscopía ultravioleta y los cambios en el índice de refracción no lineal fueron estudiados mediante la técnica de barrido en Z utilizando un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm y una potencia de 4 mW.

Palabras clave: Betavulgaris; Propiedades ópticas no lineales; Técnica de Z-scan

In this work we present the study on the nonlinear properties of phytodyes of beet root (*Beta vulgaris*) known like Betalains. Betalains was extracted in two different systems: water and methanol, and the extract of betalains was purified by chromatography in column and followed by thin layer chromatography. The Betaxanthins and Betacyanins obtained of the extract were characterized by ultraviolet spectroscopy and nonlinear refraction index changes were observed when these films were exposed to an intensity distribution illumination. A 4 mW He-Ne laser at 633 nm was used to illuminate the samples.

Keywords: Betavulgaris; Nonlinear optical properties; Z-scan technique

1. Introducción

Entre los metabolitos mayoritarios encontrados en la raíz del betabel están las Betalainas, que son pigmentos hidrosolubles y existen como sales en las vacuolas de las células vegetales. Dichos compuestos son derivados del Ácido Betalámico, que son los responsables de su coloración roja característica. En el área de alimentos han sido empleados principalmente como colorantes naturales. Químicamente, la definición de Betalainas abarca a todos los compuestos con estructuras basadas en la fórmula general mostrada en la figura 1, son derivados de la condensación de una amina primaria o secundaria con el Ácido Betalámico [1,2]. El cromóforo de la Betalaina se puede describir como un compuesto protonado 1,2,4,7,7-pentasustituido y el sistema 1,7-diazaheptametilina [3]. Su color se le atribuye a sus dobles enlaces conjugados, en donde el máximo de absorción de luz a 480 nm es para las Betacianinas amarillas y si se desplaza a 540 nm este es característico de las Betacianinas rojas.

Las Betalainas están constituidas por dos grupos de estructuras: las Betacianinas y las Betaxantinas, ambos grupos de moléculas son ópticamente activas ya que poseen dos centros quirales en C-2 y C-15. La hidrólisis de

la Betacianina produce Betanidina, o el epímero en C-15 Isobetanina o una mezcla de las dos agliconas. La diferencia principal entre las Betacianinas y las Betaxantinas es que las primeras poseen un grupo glicósido y las segundas poseen un grupo indol (figura 2).

La caracterización óptica no lineal de colorantes ha sido un campo extensamente estudiado desde finales del siglo pasado, sin embargo, en la literatura, no existen reportes de la caracterización óptica no lineal en fitocolorantes, por lo que se presenta como una interesante oportunidad de incursionar en esta área como un amplio abanico de posibilidades. El propósito básico de esta investigación es explorar la relación entre la estructura de las Betalainas y sus propiedades ópticas especialmente las no lineales, y que pudieran ser usados como potenciales materiales en dispositivos ópticos de procesamiento de la información.

Las Betalainas pueden ser buenos candidatos como materiales fotónicos [4] y esto se debe a que las Betalainas estructuralmente pueden ser explicadas mediante el modelo de Push-Pull. A éste modelo se le conoce así debido a que en un extremo de la molécula se encuentra un grupo electro-donador (D), es decir que es rico en electrones, mientras que el otro extremo de la molécula hay un grupo electro-aceptor (A), que es deficiente en electrones unidos

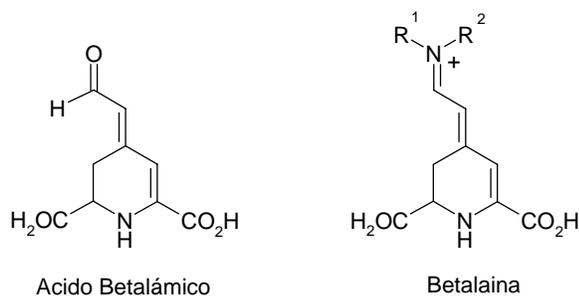


Figura 1. Acido Betalámico y Betalaina.

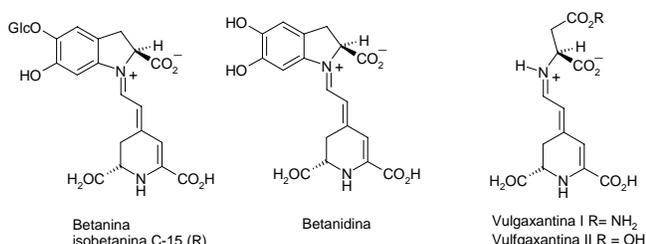


Figura 2. Estructuras de Betacianinas y Betaxantinas.

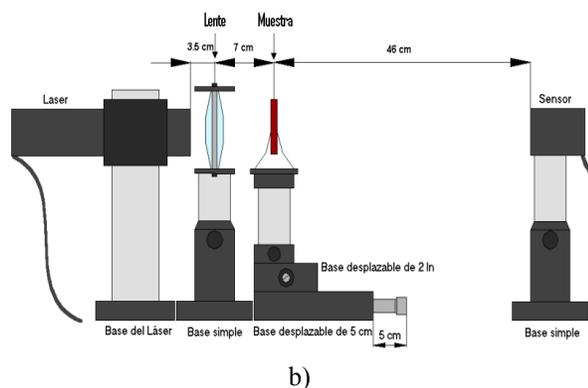
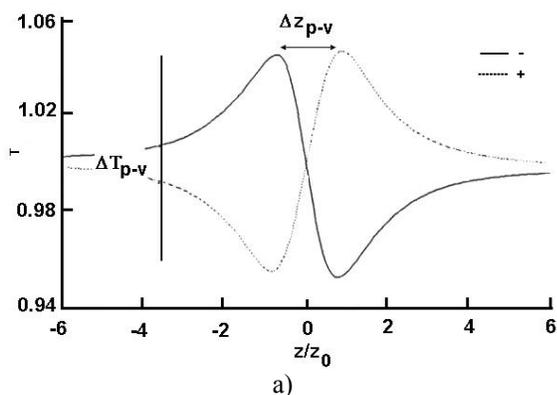


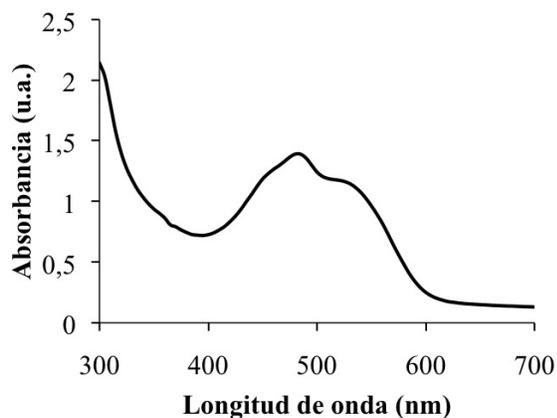
Figura 3. a) Curva característica ideal de una medición de barrido en Z de una muestra con respuesta óptica no lineal. b) Arreglo experimental para determinar el barrido en Z.

por un sistema π -conjugado. Esto significa entonces que un lado de la molécula jala electrones y el otro lado de la molécula empuja electrones (Push-Pull) generando un proceso de transferencia electrónica intramolecular. Este tipo de sistemas facilita el movimiento de electrones dentro de la misma molécula, acompañando por un cambio en las poblaciones electrónicas de los niveles HOMO a LUMO. La energía de separación entre los niveles HOMO y LUMO determinará la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga intramolecular, la cual puede ajustarse para que coincida con longitudes de onda en el rango de la luz visible o de un láser sintonizable, simplemente por variaciones controlables en el carácter D y A de los grupos de cada extremo. Es posible calcular teóricamente los estados basal y excitado de una molécula y utilizar dichos resultados en la estimación cualitativa de la eficiencia del proceso de transferencia intramolecular; éste parámetro es una vía indirecta para determinar propiedades ópticas no lineales (ONL) potenciales. [5]

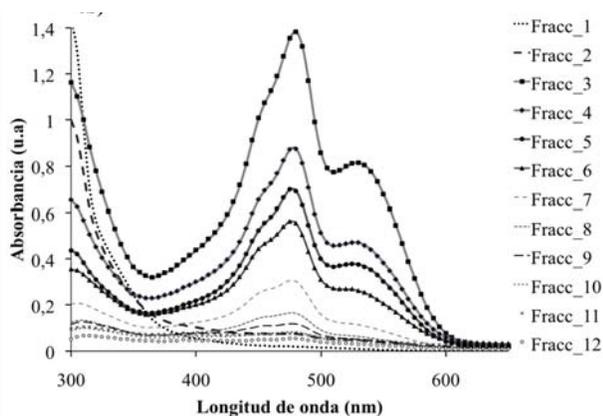
Las bases teóricas de la ONL se desarrollaron gradualmente al paso del tiempo, fundamentadas principalmente en la teoría electromagnética de la luz, específicamente de la teoría electrónica de la dispersión de la teoría atómica. La interacción de la radiación electromagnética con la materia es un fenómeno común. Cuando un haz luminoso atraviesa un material transparente o semitransparente, se puede percibir que la radiación no sufre modificaciones significativas en sus propiedades, tales como su longitud de onda o frecuencia, su amplitud, su polarización, su intensidad, etc. Este tipo de interacción que no modifica las propiedades de onda se conoce como interacción lineal. Un fenómeno no lineal ocurre cuando alguna de las propiedades de onda se modifica (como el doblaje de frecuencia o suma de frecuencias), como una consecuencia de una interacción entre el material y la onda electromagnética, conocido como fenómeno ONL de segundo orden. Sin embargo, los fenómenos no lineales no son evidentes cuando la fuente de radiación es poco intensa y dispersa, por lo que su contribución en los fenómenos ópticos cotidianos es prácticamente imperceptible. También existen fenómenos ópticos de tercer orden, cuarto orden etc. Pero para poder observarlos es necesario fuentes láser cada vez más intensos. El momento dipolar inducido se expresa mediante la siguiente ecuación 1 [5]:

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1)$$

Donde μ es el componente del momento dipolar inducido y E es el componente del campo electromagnético aplicado. Los coeficientes α , β y γ son los componentes de la polarizabilidad lineal, la primera hiperpolarizabilidad, y el tensor de la segunda hiperpolarizabilidad respectivamente. El primer término se refiere a la respuesta ONL al campo eléctrico incidente. En donde el tensor β se refiere a los efectos ONL de segundo orden tales como la generación del segundo armónico, el cual ocurre si se



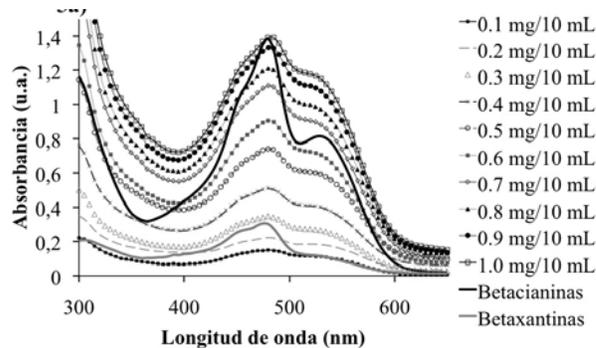
a)



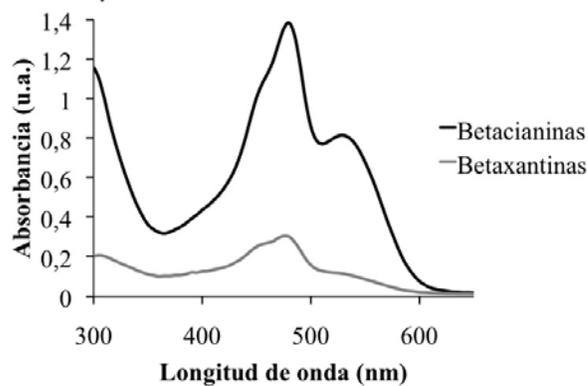
b)

Figura 4. a) Espectro de absorción del barrido de concentraciones del betabel crudo para cuantificar las Betaninas y Betaxantinas. b) Espectros de absorción de las Betacianinas y Betaxantinas obtenidas por CC.

aplica un haz láser y la luz incidente que cruza el medio no es igual al rayo refractado, pues cambia la frecuencia (cambio de color), la amplitud, la polarización, la trayectoria y otras características de propagación de la luz. Como resultado, la longitud de onda es la mitad de la longitud de onda incidente y por lo tanto es posible almacenar información con una mayor densidad. Una molécula orgánica del tipo Donador- π -Aceptor (D- π -A o Push-Pull) presentará coeficientes ONL de segundo orden más intensos cuando el puente de π conjugado que une a un grupo electrodonador y un grupo electrotractor tenga mayor longitud, porque de esta forma se incrementa el dipolo molecular de los estados basal y excitados. Las moléculas orgánicas con propiedades ONL tienen en su estructura electrones π deslocalizados que pueden polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado y pueden verse favorecida por la introducción de grupos D o A, y esto es una gran ventaja, debido a que cuando los electrones interactúan con el campo eléctrico oscilante de



a)



b)

Figura 5. Espectros de absorción de: 1) Crudo de betalainas 1.0 mg/ 10 mL, 2) Espectros de absorción de las fracciones obtenidas por CC.

la luz, van a mostrar una preferencia a moverse del grupo D al grupo A y estarán reuentes a ir en sentido contrario. [5]. Una vía directa para medir la respuesta ONL de las muestras es la técnica de barrido en Z [6].

La técnica de barrido en Z es frecuentemente usado para realizar mediciones de la fuerza de la no linealidad de tipo Kerr, y es capaz de medir los cambios en el índice de refracción, así como el signo de la no linealidad del material bajo estudio, los cuales pueden ser cuantificados de manera simple sin la necesidad de cálculos complejos. Esta técnica utiliza un haz láser gaussiano para excitar la muestra, dentro de este proceso, los fotones son absorbidos por los átomos de la muestra, dando lugar a dos tipos de absorción: la absorción lineal y la absorción NL. Asociado con la absorción NL, está el cambio en el índice de refracción del material, el cual está determinado por la ecuación 2:

$$n = n_0 + n_2/2|E|^2 \tag{2}$$

Donde n_0 es el índice de refracción lineal, n_2 es el índice de refracción no lineal y $|E|^2$ es la intensidad del campo aplicado.

Esta información se obtiene empleando técnicas experimentales tales como el barrido en Z (*Z-scan*), que permite resolver la contribución relativa de ambos efectos (absorción y refracción no lineales), incluyendo su signo.

Para el desarrollo de éste trabajo, se propone la caracterización de la respuesta óptica, incluyendo el estudio de la dependencia espectral de las contribuciones absorbiva y refractiva a la respuesta no lineal, y de la dependencia en irradiancia de estas contribuciones y demostrar mediante los resultados obtenidos que pueden ser usados como colorantes alternativos en procesos optoelectrónicos. Por lo que como primer paso fue realizar la separación de Betacianinas y Betaxantinas por cromatografía en columna (CC) y los fitocolorantes aislados se caracterizaron por espectroscopía ultravioleta. Para medir la actividad óptica no lineal en las Betalainas, se usó la técnica de barrido en Z para determinar los cambios inducidos en el haz del láser, por lo que se empleó un láser He-Ne con una potencia de 4 mW a 633 nm.

2. Materiales y métodos

2.1. Extracción de los fitocolorantes

A 1 Kg de la raíz de betabel se le retiró la cáscara, y posteriormente el betabel limpio fue cortado en trozos de aproximadamente 2 cm³. El betabel cortado se colocó en un matraz de 5 L y se le agregaron 3 litros de metanol recién destilado. La mezcla se puso a reflujo durante 5 horas, posteriormente fue evaporado el disolvente en un evaporador rotatorio a presión reducida hasta sequedad y se obtuvieron 95 gr de producto. Se separaron 10 gr del crudo de fitocolorante por la técnica de cromatografía en columna (CC), se empleó sílica gel 60 (0.040-0.063 mm) marca Merck 1.09385.100. Como eluyente se empleó una mezcla de Etanol: Metanol (2:1 v/v), se recolectaron 12 fracciones de 100 ml aproximadamente, la purificación fue monitoreada por la técnica de cromatografía en capa fina (CCF) usando placas cromatográficas de sílica gel de aluminio marca Aldrich Z19329-1. Para el revelado de las placas se usó una lámpara de UV (Upland, USA) de 254 nm y vapores de yodo.

2.2. Caracterización de las muestras por espectroscopía UV-Vis

La caracterización de las Betalainas se realizó por espectroscopía UV-Vis (Figuras 4 y 5). El espectro de absorción fue realizado en un equipo JENWAY 6405 uv/vis spectrophotometer. De las fracciones obtenidas de la cromatografía en columna se tomaron alícuotas de 1 ml y se pusieron en celdas de polipropileno de 1 cm. Los parámetros espectrales son el pico de absorción, longitud de onda, y el coeficiente de extinción molar.

2.3. Caracterización de las muestras por la técnica de barrido en Z para determinar el índice de refracción no lineal

La técnica de barrido en Z sirve para determinar no linealidades tanto positivas (autoenfocantes) como

negativas (autodesenfocantes) en materiales ópticos no lineales y se puede determinar el índice de refracción no lineal de un material. La intensidad a lo largo del eje z es detectada usualmente a través de una abertura finita pequeña colocada sobre un detector a campo lejano, esta intensidad es obtenida en función de la posición z de la muestra. El espesor de la muestra d es usualmente considerado más pequeño que la longitud de difracción del haz enfocado z_0 ($z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$), donde ω_0 es la cintura mínima del haz gaussiano y la muestra es considerada como una lente delgada fotoinducida de longitud focal variable. Para una no linealidad débil el pico y valle ocurren a la misma distancia del plano focal y para no linealidades cúbicas de tipo Kerr, la distancia entre pico y valle es aproximadamente 1.7 z_0 . Para cambios de índices de refracción fotoinducidos fuertes (cambios de fase superiores a 2π), la simetría de la curva no se mantiene.

Ambas curvas (picos y valles) cambian a lo largo del eje z y correspondiendo al signo de la no linealidad. Si en el gráfico del barrido en Z aparece primero un máximo (pico) seguido de un mínimo (valle) se dice que el signo de la no linealidad es negativa, si ocurre lo contrario, si aparece primero un mínimo seguido de un máximo, entonces se dice que es una no linealidad positiva (figura 3a) [7].

Para realizar el experimento de caracterización de las Betalainas de barrido en Z se usó un láser He-Ne de longitud de onda de 633 nm como fuente de excitación. El perfil gaussiano del láser fue enfocado por una lente positiva, con una distancia focal de 5 cm. La intensidad del pico del haz incidente fue de $I_0 = 3.9 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ y z_0 fue encontrado en 0.285 cm. El diagrama del arreglo experimental usado es mostrado en la figura 3b. Las muestras usadas fueron disueltas en agua y se colocaron en celdas de 1.8×10^{-2} cm de espesor, y estas fueron trasladadas a través de la región focal a lo largo de la dirección de propagación del haz del láser. Se determina la posición donde la intensidad de la transmitancia muestra una cresta o valle. Las curvas de barrido en Z de las Betalainas son mostradas en la Figura 6.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la absorción lineal

En la figuras 4 y 5 se muestran los espectros de absorción del estudio de separación y caracterización de las Betalainas. En la Figura 4a se muestra el espectro de absorción del extracto crudo del betabel realizado en metanol. En la figura 4b se presentan los espectros de absorción de las 12 fracciones obtenidas por CC. En la Figura 5a se muestran los espectros de absorción de las Betalainas para determinar cuantitativamente las concentraciones obtenidas por medio de la CC. En la figura 5b se muestran los espectros de absorción de las Betacianinas y Betaxantinas puras.

Con la finalidad de tener como referencia las bandas de absorción características de cada grupo de moléculas,

primero se obtuvo el espectro de absorción del crudo de Betalainas (figura 4a), en donde se observaron 2 máximos de absorción, uno cercano a 484 nm y otro en 545 nm. Esta descrito en la literatura [8] que la primera banda corresponde a las Betaxantinas y la banda cercana a los 545 nm que corresponde a las Betacianinas.

Uno de los principales problemas para la separación de fitocompuestos por la técnica de CC, es que éstos tienen factores de referencia (Rf) muy cercanos entre sí, por lo que se usa alguna espectroscopia para monitorear la separación de fitocompuestos y no solamente monitorearla por la técnica de CCF que es el método tradicionalmente empleado. En este caso, las bandas de absorción entre Betacianinas y Betaxantinas difieren entre sí no solo en la forma sino también en desplazamiento del máximo de absorción. En las figuras 4 y 5, se observó la absorción característica del ciclo-Dopa (270-298 nm).

Al realizar el seguimiento de la CC para cada fracción se observa en la figura 4b, el decaimiento de la banda en 545 nm que indica que las Betacianinas están saliendo de la columna cromatográfica a partir de la fracción 3 hasta la fracción 6. Las Betaxantinas salen de la CC a partir de la fracción 7 hasta la fracción 8.

Para cuantificar las Betacianinas y Betaxantinas obtenidas de la CC existentes en el crudo de betabel, se empleó la espectroscopía UV-Vis. La cuantificación se hizo con un barrido con diferentes concentraciones a partir del crudo de las Betalainas (figura 5a), el resultado indicó que se obtuvieron aproximadamente 1.0 mg/ 10 mL de Betacianinas y 0.3 mg/ 10 mL de Betaxantinas como se muestra en la figura 5a. Estos datos se corroboraron cuando se juntaron las fracciones de la 3-6, después de que se evaporaron a presión reducida en un rotavapor y se obtuvieron 36 mg de Betacianinas; para el caso de las Betaxantinas se obtuvieron 12 mg después de que se juntaron y evaporaron a sequedad las fracciones de la 7-9.

En la Figura 5b, se presentan las Betacianinas y Betaxantinas puras. Al analizar cada espectro se observan las absorciones generadas por las transiciones $\pi-\pi^*$ del sistema 1,7-diazaheptametilino, ya que tanto las Betacianinas como Betaxantinas contienen este sistema, ambas exhiben un máximo de absorción de luz visible que aparece alrededor de 480 nm. Esta banda de absorción es característica de las Betaxantinas presentándose con una coloración amarilla. Sin embargo, si el aminoácido de las Betaxantinas es sustituido por un grupo indol auxocrómico, en el extremo del sistema conjugado 1,7-diazaheptametilino lo que se obtiene son las Betacianinas. El cambio de grupo funcional altera la conjugación del sistema π , por lo tanto, repercute en el máximo de absorción visible el cual se desplaza aproximadamente a 540 nm. En cuyo caso ésta absorción es característica de las Betacianinas con una coloración roja, debido al desplazamiento batocrómico derivado del cambio de un grupo electrodonador [8].

3.2. Caracterización de la absorción no lineal

El índice de refracción no lineal de tercer orden n_2 y el coeficiente de absorción no lineal β , de las Betalainas en agua para una $I_0 = 3.9 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ fueron evaluados por las mediciones de barrido en Z. En la figura 6 se muestran los perfiles de las curvas de barrido en Z para el crudo de Betalainas, las Betacianinas y Betaxantinas, las cuales presentaron un efecto desenfocante en solución, es decir presentaron no linealidades negativas semejantes a las del colorante rojo de metilo [9].

El desplazamiento en la fase del eje $\Delta\phi_0$ en el foco está relacionado al índice de refracción no lineal (n_2) dado por la ecuación 3 (ver Tabla 1):

$$\Delta\phi_0 = kn_2L_{ef}I_0 \quad (3)$$

Donde:

I_0 = La intensidad del haz del láser rojo en el foco ($z = 0$)

k = El número de onda láser rojo ($k = 2\pi/\lambda$)

λ = La longitud de onda

Para calcular el grosor efectivo de las muestras se empleó la siguiente relación 4:

$$L_{ef} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha \quad (4)$$

Donde:

L = El grosor de la muestra

α = El coeficiente de absorción lineal

Para calcular la cintura de del haz del láser se usó la ecuación 5 [6]:

$$Z_0 = \pi\omega_0^2 / \lambda \quad (5)$$

Donde:

ω_0 = La cintura del haz del láser

Z_0 = La cintura de Rayleigh láser

Para calcular la cintura formada por el haz del láser en los experimentos se empleó la ecuación 6 [6]:

$$\omega_0 = \frac{(4\lambda / \pi)(f / d)}{2} \quad (6)$$

donde:

f = La distancia focal de la lente utilizada = 5 cm

d = El diámetro del haz del láser utilizado = 84×10^{-3} cm

La diferencia entre las transmitancias entre el pico T_p y el valle T_v es una cantidad medible y la diferencia ΔT_{p-v} está definida como la transmitancia normalizada de la muestra en la posición Z, para obtenerla se empleó la siguiente relación [6b,7]:

Tabla 1. Constantes de los láseres usados para la medición de barrido en Z de las Betalainas.

Betalainas	α (ref8)	ΔT_{p-v}	n_2 (cm^2/W)	$\Delta\phi_0$	β (cm/W)
Crudo de Betabel^{a,b}	1120	0.03	5.21×10^{-7}	0.0738	0.334
Betacianina 1 1^{a,c}	1120	0.28	2.00×10^{-6}	0.6896	0.43
Betacianina 2^{a,d}	1120	0.25	2.47×10^{-6}	0.6157	0.669
Betaxantinas^{a,c}	750	0.1	3.5×10^{-6}	0.2463	0.257

I_0 (W/cm^2) = 3.9×10^{-3} , k (cm^{-1}) = 9.926×10^4 , λ (cm) = 6.33×10^{-5} , ω_0 (cm) = 2.4×10^{-3} , z_0 = 0.286, L_{ef} (m) = 8.92×10^{-4} . ^a Láser 633 nm. ^b P = 0.23 μW , ^c P = 0.56 μW , ^d P = 0.34 μW

$$\Delta T_{p-v} = T_p - T_v \quad (7)$$

La relación se obtiene de las curvas de barrido en Z. La transmitancia normalizada se obtuvo con un valor de $\Delta T_{p-v} = 0.114$. Para calcular el desplazamiento en la fase del eje $\Delta\phi_0$ se emplea la siguiente aproximación [5]:

$$\Delta\phi_0 \approx \Delta T_{p-v} / 0.406 \quad (8)$$

Para calcular el índice de refracción no lineal (n_2) se calculó usando la expresión 9 dado por [6,7]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406 \left[k I_0 \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \right]} = \frac{\Delta\phi_0}{k I_0 L_{ef}} \quad (9)$$

Por último, la parte imaginaria de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden [χ^3] se estimó usando los valores del coeficiente de absorción no lineal (β) empleando la ecuación 10 [10]:

$$\beta = (2\sqrt{2} \Delta T_{p-v}) / (I_0 L_{ef}) \quad (10)$$

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1: Los trazos del barrido en Z cuando se hacen a apertura cerrada se espera que sean simétricos con respecto al foco ($Z = 0$), en donde se tiene un mínimo de transmitancia. Sin embargo, el barrido en Z que se realizó de las muestras se hicieron a apertura cerrada. Al realizar las mediciones, las curvas de las transmitancias obtenidas comienzan con un pico seguido de un valle (figura 6). Esto indica que la refracción no lineal es negativa, es decir que existe un auto-desenfocamiento. En este sentido, el efecto del autodesenfocamiento debido a la variación del índice de refracción es originado por una variación local de temperatura [7,10].

La asimetría que presentan que las curvas (figura 6) indica un cambio grande en la fase NL, aún cuando la

longitud de onda del láser utilizado ($\lambda = 633$ nm), se encuentra lejano de la banda de absorción de la Betalainas. dado a que el coeficiente de absorción para esta longitud de onda es pequeño, sin embargo es suficiente para producir un proceso significativo del tipo D- π -A en las Betacianinas y Betaxantinas.

Utilizando el modelo propuesto por Reynoso-Lara [12] se realizó una simulación numérica. Como se muestra en la figura 6, los resultados experimentales muestran una excelente concordancia con los resultados simulados.

Al incorporar un sistema indol en las Betacianinas, trae como consecuencia el crecimiento de la cadena en el grupo cromóforo favoreciendo notablemente la susceptibilidad en el cambio en el índice de refracción no lineal, y que está íntimamente ligado a un incremento en el proceso de polarización originado por el incremento en la conjugación del sistema π . En este caso, cuando el sistema π conjugado que une a un grupo electrodonador (1,7-diazaheptametino) y un grupo electroatractor es cambiado de un grupo aminoácido a un grupo indol, se incrementa la longitud del sistema π , de esta forma también se incrementa el dipolo molecular de los estados basal y excitados. Por lo que los derivados de las Betalainas que tienen en su estructura electrones π deslocalizados, pueden polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado, y este fenómeno puede ser favorecido por la introducción de grupos D o A. Esto es una gran ventaja, debido a que cuando los electrones interactúan con el campo eléctrico oscilante de la luz, van a mostrar una preferencia a moverse del grupo

D al grupo A y estarán renuentes a ir en sentido contrario [4].

También es importante notar que el cambio en el índice de refracción no lineal, es mayor en las Betacianinas y Betaxantinas puras que en el crudo de las Betalainas, esta diferencia probablemente se deba a que existen otros

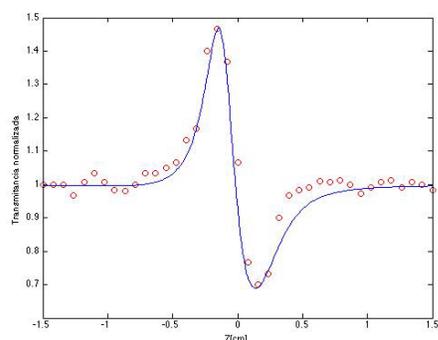
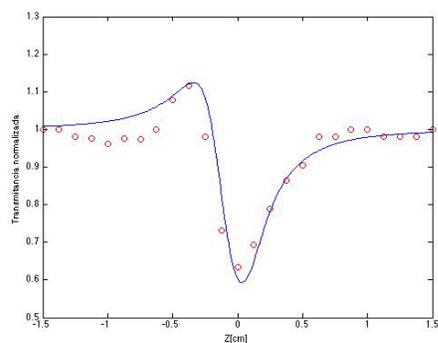
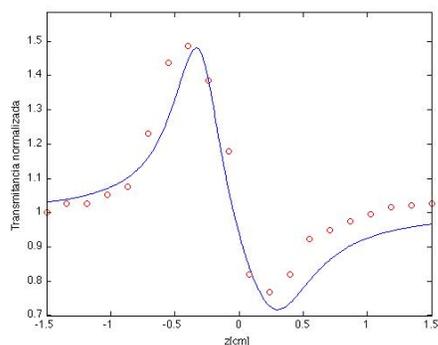
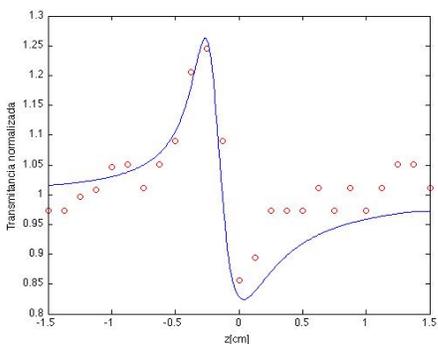
a) Crudo betalainas, $I = 0.23$ mWb) Betacianinas 1, $I = 0.56$ mWc) Betacianinas 2, $I = 0.34$ mWd) Betaxantinas, $I = 0.56$ mW

Figura 6. Curvas de barrido en Z para una longitud de onda de 633 nm, para celdas de 20 μm . Las líneas continuas corresponden a las simulaciones numéricas. a) Crudo de las Betalainas, b) y c) Betacianinas, d) Betaxantinas.

fitocompuestos en el crudo de las Betalainas como son glicosidos (azucares) o pequeñas cantidades de clorofilas, que hacen que se compita por los procesos de polarización en la moléculas y que además pueden intervenir otros procesos de tipo térmico, de isomerización entre otros.

Las Betalainas en general ofrecen un modelo del tipo Donador- π -Aceptor (D- π -A o Push-Pull), el cual se corrobora con los altos coeficientes de absorción no lineal. Las Betalainas puras presentaron cambios de fase mayores que cuando se encuentran mezclados (crudo de Betalainas), esto se debe muy probablemente a que el cambio de fase en las Betaxantinas es mayor antes del foco z_0 (figura 6c) y en las Betacianinas se presenta el cambio de fase después del foco z_0 (figura 6b). La suma de ambos procesos en el crudo de las Betalainas, da como resultados un cambio simétrico (figura 6a). Los valores obtenidos de manera general representan coeficientes ONL intensos [10-12], y se explican básicamente en función de dos factores: 1) el cambio de grupo electroattractor y 2) el alargamiento en la cadena π conjugada. Los valores obtenidos se deben a las grandes polarizabilidades que existen en el sistema 1,7-diazaheptametino presente tanto en las Betaxantinas como en las Betacianinas y que se reflejan como propiedades ópticas no lineales de tercer orden [4].

4. Conclusiones

En este trabajo se aislaron los fitocolorantes conocidos como Betacianinas y Betaxantinas a partir de la raíz del Betabel por medio de la técnica de cromatografía en columna y se demostró que estructuralmente pueden ser excelentes candidatos del modelo Push-Pull. Este es el primer trabajo que se desarrolla para la caracterización de propiedades ópticas no lineales en colorantes naturales o fitocolorantes. Las Betalainas en general se presentan como un excelente modelo del tipo Donador- π -Aceptor (D- π -A o Push-Pull), el cual se corrobora con los coeficientes de absorción lineal y no lineal. Los resultados obtenidos de manera experimental usando tanto la espectroscopía UV-vis como la técnica de barrido en Z, fueron correlacionados y se determinó que presentan intensos cambios en la fase no lineal, aun cuando la longitud de onda de excitación se encuentra fuera de la banda de absorción de éstas Betalainas. Las Betacianinas al presentar una fusión de un anillo indol al sistema 1,7-diazaheptametino, generan un sistema π conjugado extenso que puede experimentar procesos intramoleculares de transferencia electrónica intensos debido a que estos anillos mantienen una conformación muy rígida coplanar, las grandes hiperpolarizabilidades presentadas en las Betacianinas son reflejo de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden presentes y que son requisito para crear sistemas moleculares optoelectrónicos. Estos resultados son alentadores para aplicarlos en posibles dispositivos ópticos no lineales como filtros ópticos.

Referencias

- [1]. Piatelli, M. The Betalains: Structure, Biosynthesis and Chemical Taxonomy. In: Conn, E. E., Ed., and the Biochemistry of Plants: A Compressive Treatise. Secondary Planta Products. Academic Press. New York, **17**, 557 (1981).
- [2]. Strack, D., Steglich, W., Wray, V., Betalains. In: Methods in plant Biochemistry, Academic Press Orlando, **8**, 421 (1993).
- [3]. Piatelli, M. Betalains. In: Goodwin, T. W. Ed, Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, Academic Press, New York, **1** 560 (1976).
- [4]. Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, André. J. Mater. Chem., **7**, 2175 (1997).
- [5]. a) Hrobarik, P.; Zahradnik, P.; Fabian, W. M. F. Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 495 (2004). b) de la Torre G.; Sánchez L.; Martín N. Anales de la Real Academia Española de Química. Oct-Dic, 5 (2002).
- [6]. a) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. IEEE Quantum Electron. **26**, 760 (1990) b) Van Stryland, E. W.; Sheik-Baha.; Charact. Tech. Tab. Org. NonLinear Mat., 655 (1998). c) Sheik-Bahae, M. Said, A. A.; Van Stryland, E. W. Opt. Lett. **14**, 955 (1989). d) Pálfalvi, L. Tóth, B. C. Almási, G. Fülöp, J. A. Hebling, J. Appl. Phys. B **97**, 679 (2009).
- [7]. Iturbide Castillo, M.D.; Sánchez –Mondragón, J.J.; Stepanov, S. I. Optik, **100**, 49 (1995).
- [8]. a) Muñoz M. O. Estudios Químicos y Farmacológicos de *Beta Vulgaris* (Var. *Chilensis*), Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2008. b) Sánchez-González N. Extracción y caracterización de los principales pigmentos del *Opuntia joconostle* c.v. (xoconoxtle), Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, 2006. c) Soriano Santos, J.; Franco Zavaleta, M.E.; Pelayo Zaldívar C.; Armella Villapando M. A.; Yáñez López, M. L.; Legarreta, I. Guerrero. Rev. Mex. Ing. Quim. **6**,19 (2007).
- [9]. Tian, Y.; Wang, G.; Li, F.; Evans, D.G. Mat. Lett. **61**, 1662 (2007).
- [10]. Reynoso Lara, E.; Navarrete Meza, Z.; Iturbe Castillo, M. D.; Treviño Palacios, C. G.; Martí Panameño, E.; Arroyo Carrasco, M. L. Opt. Express, **15**, 2517 (2007).
- [11]. Fuh, A. Y.-G.; Lin H.-C.; Mo, T.-S.; Chen, C.-H. Opt. Exp. **13**, 10634 (2005).
- [12]. Porras-Aguilar, R.; Ramirez-San-Juan, J.C.; Baldovino-Pantaleón, O.; May-Arrijoja, D; Arroyo-Carrasco, M.L.; Iturbe – Castillo, M.D.; Sánchez-de-la-Llave, Ramos-García, R. Opt. Exp. **17**, 3417 (2009).