

00573 8



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

24

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE
p-TOLUENSULFONILHIDRAZONAS (p-TSHs) Y SUS
PRECURSORES Y ACTUALIZACION DEL PATRON
DE FRAGMENTACION POR ESPECTROMETRIA DE
MASAS DE LAS p-TSHs.

INFORME DE TRABAJO
PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ORGANICA)
QUE PRESENTA:
Q.B. RUBEN SANABRIA TZINTZUN



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

265291



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

Presidente: Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar
Primer Vocal : Dra. Rocío Pozas Horcasitas
Segundo Vocal : Dra. Martha Albores Velasco
Tercer Vocal : Dra. Martha Aguilar Martínez
Secretario: Dr. Roberto Martínez
Primer Suplente: Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo
Segundo Suplente: Dr. Eduardo Díaz Torres

ASESOR :

c. Dr. René Miranda Ruvalcaba

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over a horizontal line.

SUSTENTANTE :

Q. B. Rubén Sanabria Tzintzún

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al c. Dr. René Miranda Ruvalcaba por su ayuda y dirección en la realización de este trabajo y en especial por la amistad y comprensión que me ha brindado permanentemente.

Al Dr. Ignacio González Martínez Jefe del Area de electroquímica de la UAM - Iztapalapa por su valiosa colaboración, así como el tiempo, las sugerencias y aportaciones dedicadas al presente trabajo.

Al M. C. Atilano Gutiérrez por su apoyo técnico en la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear, realizados en los laboratorios de instrumentación en la UAM-Iztapalapa

Al I. Q. Luis Velasco y M. C. Francisco Javier Pérez Flores por su apoyo técnico en la obtención de los espectros de masas, realizados en el laboratorio de espectrometría de masas del Instituto de Química de la UNAM.

A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico de la UNAM por el apoyo económico recibido mediante el proyecto IN 301791 para realizar estudios de posgrado.

Al Cuerpo Docente de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química por compartir sus conocimientos.

DEDICATORIA

A Dios, mi padre celestial, por todas y cada una las bendiciones otorgadas.

A mi madre, gracias por haberme dado vida y parte de tu tiempo, por darme amor y cariño, sea este un pequeño homenaje, a tu memoria.

A mi esposa Amalia quiero dedicar este humilde trabajo con profundo respeto y cariño. Gracias por ser el amor de mi vida y por ser la piedra angular de mi existencia.

A mi hijo Salomón Rubén por ser como eres. Te quiero mucho.

A Doña Teresa por su paciencia, comprensión y cariño.

A todos los compañeros de trabajo de la Sección de Química Orgánica de la FES Cuautitlán UNAM.

“El maestro ideal es aquel que se ofrece como puente que tiende a sus discípulos a fin de que, a invitación suya, puedan cruzarlo. Sin embargo, una vez que con su ayuda lo han franqueado, el puente se viene abajo clamorosamente. El maestro les alienta, entonces, a construir sus propios puentes.”

Nikos Kazantzakis

“...Si eres una persona que ama, dominarás las palabras y no consentirás que las palabras te dominen. Te dirás a ti mismo lo que esta palabra significa tan sólo después de descubrir por tu propia experiencia lo que quiere decir, no por creer lo que los demás te digan...”

Leo Buscaglia

INDICE

GLOSARIO2
RESUMEN3
ANTECEDENTES4
OBJETIVO17
DISCUSIÓN Y RESULTADOS18
CONCLUSIONES56
PARTE EXPERIMENTAL58
BIBLIOGRAFÍA65

GLOSARIO

A	Amperes
Ag	Plata
<i>ar</i>	Abundancia Relativa
CDCl ₃	Cloroforno Deuterado
CH ₃ CN	Acetonitrilo
D ₂ O	Oxido de Deutero = Agua Deuterada
DMF	Dimetil Formamida
DMSO	Dimetil Sulfoxido
E	Potencial (V)
EG	Etilenglicol
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
EMBRA	Espectrometría de Masas por Bombardeo Rápido de átomos
EMIE	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
EMIQ	Espectrometría de Masas por Ionización Química
EMDIC-BE*	Espectrometría de Masas por Disociación Inducida por Colisión -Barridos Enlazados*
<i>Epa</i>	Potencial de Pico Anódico (V)
<i>Epc</i>	Potencial de Pico Catódico (V)
<i>ESC</i>	Electrodo Saturado de Calomel
EtOH	Alcohol Etilico (Etanol)
HCl	Acido Clorhídrico
Hg	Mercurio
<i>i</i>	Corriente (A)
<i>ipa</i>	Corriente de Pico Anódica (A)
<i>ipc</i>	Corriente de Pico Catódico (A)
<i>ir</i>	Infrarojo
<i>J</i>	Constante de Acoplamiento en Hzs
KBr	Bromuro de Potasio
M	Molaridad
<i>m/z</i>	Relación Masa/Carga
M*	Ion Molecular
Me ₂ CO-d ₆	Acetona Hexadeuterada = 2-propanona-hexadeuterada
mL	Mililitros
mM	Milimoles
V/s	Volts/segundo
N ₂	Nitrogeno
Na	Sodio
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -Hexano
NH ₂ NH ₂ .H ₂ O	Hidracina Monohidratada
P.B.	Pico Base.
p. f.	Punto de Fusión
ppm	Partes por Millón
Pt	Platino
PTBA	Perclorato de Tetrabutilamonio
<i>p</i> -ClTS	Cloruro de <i>p</i> -Toluenosulfonio
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -Toluenosulfonilhidracina (<i>p</i> -Tosilhidracina)
<i>p</i> -TSH	<i>p</i> -Toluenosulfonilhidrazona (<i>p</i> -Tosilhidrazona)
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear Protónica
<i>rde</i>	Electrodo Disco Anillo Rotatorio
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
v	Velocidad de Barrido del Potencial (V/s)
V	Volts
VC	Voltametría Cíclica (Voltamperometría Cíclica)
<i>μm</i>	Micrómetros
δ	Desplazamiento Químico en ppm
ν _{max}	Número de Onda (cm ⁻¹)

RESUMEN

El empleo de las *p*-toluensulfonilhidrazonas (***p*-TSHs**) en síntesis orgánica es tan amplia como su relación con otros grupos funcionales, ya que dichas moléculas se pueden utilizar como sustratos para múltiples transformaciones.¹ Al respecto, éstas pueden ser fácilmente escindidas para regenerar a las correspondientes cetonas o aldehídos. De particular relevancia para estos compuestos es la reacción de Bamford-Stevens,² en ésta las respectivas sales monosódicas de las ***p*-TSHs**, por inducción térmica, generan olefinas: vía carbenos en condiciones apróticas o vía carbocationes en condiciones próticas. De manera más reciente y en correlación a la reacción antes mencionada surgieron las reacciones de Shapiro y Caglioti-Magi.³

En relación con el presente trabajo y desde el punto vista electroquímico, Tissot⁴ propone una metodología para fragmentación de ciertas ***p*-TSHs**, manifestándose lo que podría denominarse un "Shapiro electroquímico", vía la formación de un superóxido, que es una base fuerte.

Así mismo en un estudio posterior, Delay,⁵ informa sobre la oxidación anódica de las ***p*-TSHs** de biciclopentadecanonas a cetonas acetilénicas, lo cual se puede considerar como una modificación de la reacción de Eschenmoser.⁶

Además la ruptura electroquímica de grupos protectores se ha incrementado ampliamente en los últimos años como una área de investigación.⁷ Como aportación de ésta, se ha encontrado, que mediante el control adecuado del potencial y en disolventes apróticos, es posible establecer un método particularmente selectivo para remover al grupo protector de interés, sin afectar los otros centros reactivos de moléculas polifuncionales.⁸

En este informe de trabajo se presentan y discuten los resultados del uso de un disolvente electroquímicamente inerte, el acetonitrilo. Se realizó en primer instancia el estudio voltamperométrico de las moléculas sustratos: cetonas, ***p*-TSA** e hidracina así como de las ***p*-TSHs** para caracterizarlas electroquímicamente. Finalmente se estableció para las ***p*-TSHs** obtenidas, un patrón de fragmentación común a las siguientes técnicas: **EMIE, EMIQ y EMBRA**; así mismo se validó el patrón propuesto mediante los métodos de *Disociación Inducida por Colisión - Barridos Enlazados y Alta Resolución*.

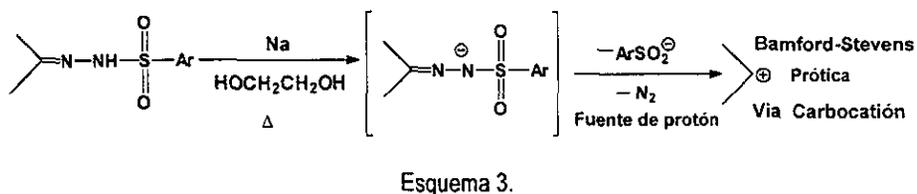
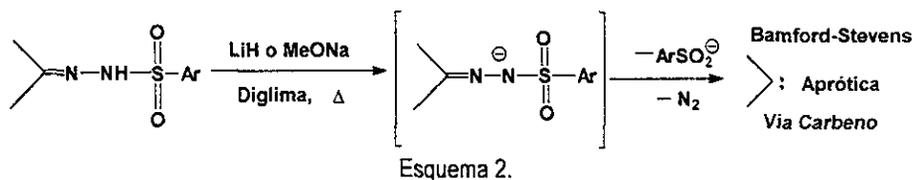
ANTECEDENTES

Las *p*-toluensulfonilhidrazonas (*p*-TSHs) en general, son compuestos sólidos cristalinos y fáciles de preparar a partir de compuestos carbonílicos. Las *p*-TSHs, pueden ser fácilmente escindidas para regenerar a las cetonas o aldehidos correspondientes mediante diversos métodos. En la **tabla 1** se resumen algunos de los métodos relacionados para tal efecto.

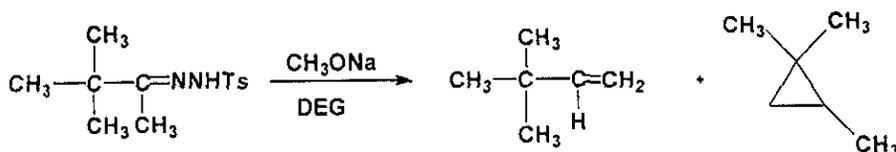
TABLA 1. Regeneración de Compuestos Carbonílicos a Partir de *p*-Toluensulfonilhidrazonas.

Reactivo	Rendimiento %	Tiempo	Referencias
MeONa / Me ₂ SO	12-67	10-18 min	9
NaOCl	60-85	5 min	10
NBS / MeOH	74-91	3-4 min	11
TiCl ₃	80-95	1 h	12
<i>intercambio con acetona</i>	5-83	16-70 min	13
BF ₃ .Et ₂ O	83-97	6-18 h	14
Na ₂ O ₂	69-73	6 h	15
UF ₆	56-96	2 h	16
NaHCO ₃ / Br ₂	69-82	10 h	17
NaNO ₂ / CF ₃ CO ₂ H	91-94	1-2 h	18
Fe(NO ₂) ₃ / Soportado en montmorrillonita K-10	76-82	2-3 h	19
CuSO ₄ .5H ₂ O / H ₂ O	85-100	2-48 h	20
KO ₂ / Cloruro de 2-nitrobencensulfonilo	83-98	6-9 h	21
KHSO ₅ / Acetona	67-99	12-144 h	22
Me ₃ SiCl / Me ₂ SO	87-98	2-3 h	23

condiciones apróticas (**esquema 2**) o carbocationes en condiciones próticas (**esquema 3**). Las reacciones próticas tienen valor sintético limitado, debido a que normalmente se obtienen productos que presentan transposiciones o bien mezclas de regioisómeros. En cambio, las reacciones apróticas son más importantes, ya que muestran una excelente regioselectividad en la proporción de las olefinas obtenidas.



Los disolventes próticos frecuentemente incrementan la variedad de productos que es posible obtener. Por ejemplo, bajo condiciones próticas la *p*-TSH de la pinacolona forma solamente la olefina transpuesta tetrametiletilénica; mientras que bajo condiciones apróticas se descompone a una olefina no transpuesta y un ciclopropano² (**esquema 4**), por el contrario la *p*-TSH de la ciclohexanona da solamente ciclohexeno, tanto en condiciones próticas²⁵ como apróticas.²



Esquema 4.

En las condiciones originales de Bamford-Stevens, la base se prepara *in*

situ, adicionando sodio metálico al disolvente antes de agregar la *p*-TSH, el disolvente comúnmente empleado es el etilenglicol (EG).

Los efectos de los disolventes en el curso de la reacción llevaron a la conclusión de que bajo condiciones prácticas los intermediarios son iones diazonio y/o carbocatión, pero cuando no existe una fuente de protones, el intermediario es un carbeno.^{2, 26} Sin embargo, estudios posteriores han revelado que algunos productos, que se pensaba provenían de carbenos, probablemente se formaron a partir de intermediarios catiónicos.

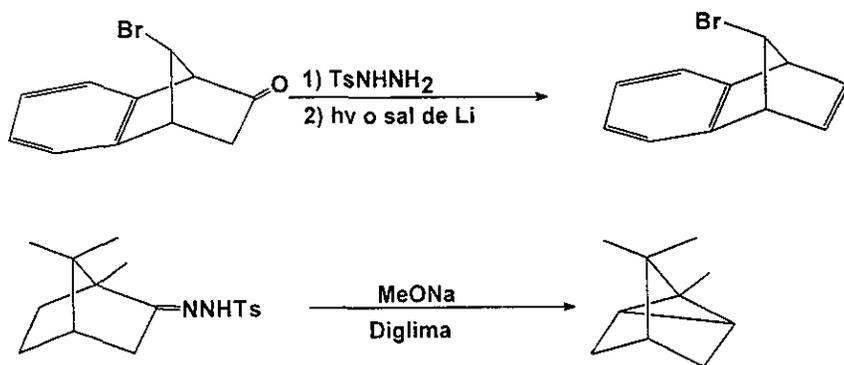
La propiedad donadora de protones del disolvente, o la carencia de ésta no es el único criterio importante para determinar el camino de la reacción, y en consecuencia poder predecir los productos. Igualmente, bajo condiciones apróticas, pueden predominar los productos derivados de intermediarios catiónicos cuando se usa menos de un equivalente de base. Lo anterior se debe a que el hidrógeno unido al nitrógeno es ligeramente ácido.²⁶

Por otro lado las *p*-TSHs están completamente en forma de sal cuando uno o más equivalentes de la base están presentes. En ausencia de la base, la *p*-TSH libre puede actuar como donador de protones resultando productos catiónicos.²⁷

La reacción práctica se usa en ocasiones como método para formar olefinas, pero no es muy usual debido a que el intermediario catiónico da lugar a transposiciones.²⁸ En los casos en que la eliminación es el camino predominante para dar una olefina, la regioselectividad del proceso es frecuentemente baja.

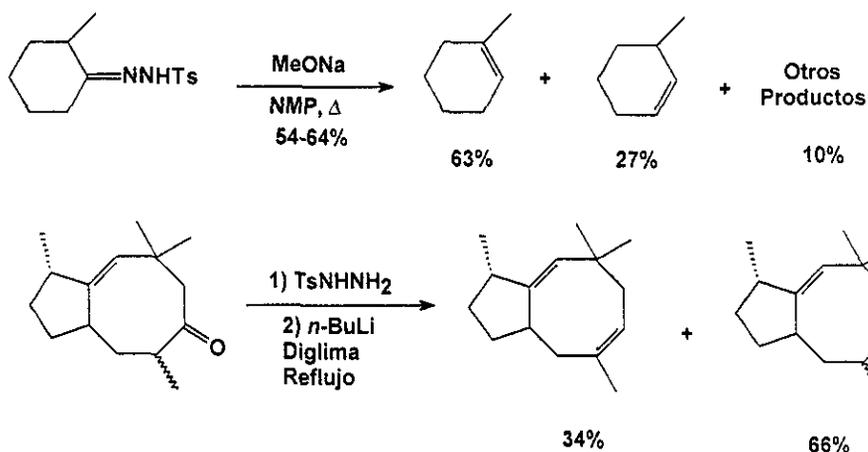
En la reacción aprótica (**esquema 3**) se utiliza un disolvente con poca o nula capacidad para donar protones, el uso de la diglima (dimetil éter del dietilenglicol) es típico de esta reacción; así mismo pueden ser utilizados otros éteres de mayor punto de ebullición. Un proceso aprótico de este tipo generalmente se desarrolla en presencia de una sal de litio, potasio o sodio.

Como el protón N-H de las arenulfonilhidrazonas es relativamente ácido, la desprotonación es posible con bases relativamente débiles, tales como hidruro de litio, hidruro de potasio o metóxido de sodio; sin embargo la base más empleada en este procedimiento es el metóxido de sodio. Es conveniente mencionar que las *p*-TSHs de cetonas cíclicas de 5 y 6 miembros dan como producto olefinas bajo estas condiciones, mientras que, los anillos menores dan lugar a productos bicíclicos vía inserción transanular de carbenos (esquema 5)^{29, 30}



Esquema 5.

En general, la reacción aprótica suele dar olefinas con buenos rendimientos; y existen algunos ejemplos de excelente control regioquímico. El regioisómero más altamente sustituido es el que suele predominar; por ejemplo, la descomposición térmica de la sal sódica de la *p*-TSH de la 2-metilciclohexanona, origina una mezcla 2:1 de metilciclohexenos³¹ (esquema 6). Un caso particular es en el que se observa una leve preferencia (2:1) para la formación de la olefina regioisomérica menos sustituida, la síntesis de Paquette del precapneladieno.³² Esto es un ejemplo que también ilustra que, la inserción transanular no siempre es el camino preferido en los anillos menores; aunque estas selectividades son típicas, existen excepciones.

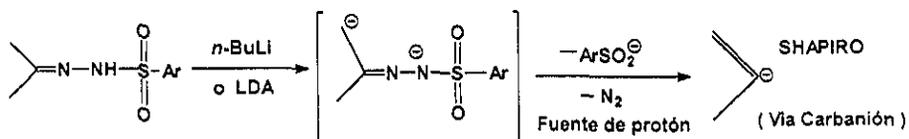


Esquema 6.

Reacción de Shapiro: Cuando las *p*-TSHs se tratan con reactivos de alquil-litio, presentan una reacción mecanísticamente diferente, vía un intermediario alquencil-litio, el cual también da olefinas; este proceso, es conocido, como reacción de Shapiro.^{3, 33}

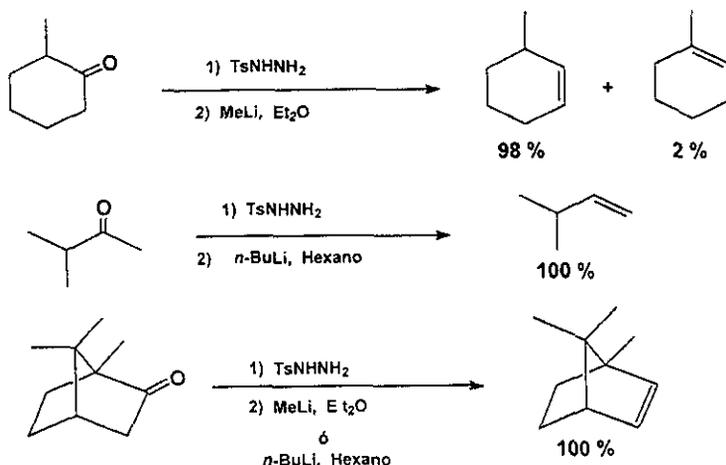
La reacción de Shapiro ha sido modificada para permitir la captura del intermediario vinílico con diversos electrófilos; este aspecto de la química de las arensulfonilhidrazonas, ha sido sujeto de revisión exhaustiva.³⁴

En contraste con la reacción de Bamford-Stevens, la modificación de Shapiro genera olefinas sin transposiciones o reacciones de inserción. Muchas tosil- o trisil-hidrazonas al menos con un protón α experimentan desprotonación en presencia de bases fuertes para dar un anión que se descompone *in situ*, formando como producto una olefina (esquema 7).



Esquema 7

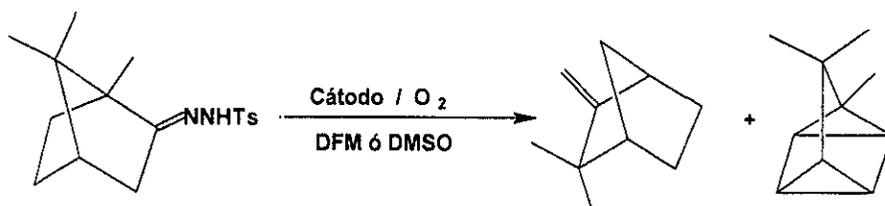
En el **esquema 8**, se muestran varios ejemplos de dicha reacción. Uno de los más valiosos atributos de las arenosulfonilhidrazonas como fuente de vinil-litios es que la reacción exhibe una fuerte preferencia por la formación de uno de los posibles vinil-litios regioisoméricos. En general, se puede confiar en que para tosil- o trisilhidrazonas sustituidas asimétricamente, la desprotonación del monoanión ocurre predominantemente en la posición α menos sustituida para dar, después de la eliminación, la olefina tipo Hoffman (**esquema 8**). Hay algunas delimitaciones para la reacción de Shapiro, la más prominente es que, las arenosulfonilhidrazinas de aldehídos no forman olefinas.



Esquema 8

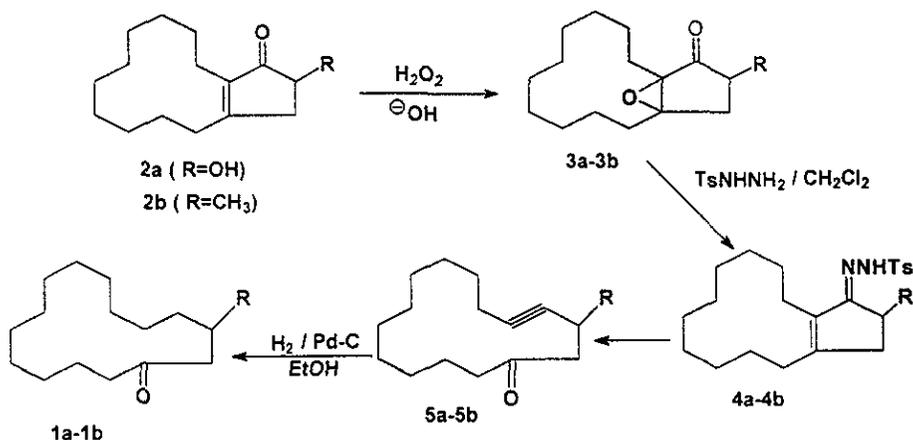
Electroquímica de las *p*-TSH.- A continuación se resumen los trabajos que implican aspectos electroquímicos de las *p*-TSHs; Tissot ⁴ en 1986, desarrolló una metodología para la fragmentación de ciertas *p*-TSHs, en ese estudio se informa de algunos parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia de carga y la constante de velocidad para la reacción electroquímica, además de evaluar la generación electroquímica de un superóxido, esto por reducción de oxígeno en disolventes apróticos vg DMSO y DMF; utilizándose tanto voltamperometría cíclica (VC) como la técnica de

electrodo de disco anillo rotatorio (*rrde*) con el fin de investigar el mecanismo de la reacción electroquímica. También se emplearon como electrodo de trabajo y contraelectrodo el Pt (ánodo) y Hg (cátodo) respectivamente y como electrolito soporte una disolución de perclorato de tetrabutil amonio (**PTBA**) 0.1M, y como electrodo de referencia Ag /AgCl /LiCl (saturado en EtOH) a 20 °C, a un potencial de reducción a -0.90 V. Así mismo se efectuó una electrólisis a escala preparativa, usando en electrodo de gota de mercurio (Hg) en DMSO y DMF, en una disolución 0.1 M de PTBA, para la fragmentación de algunas *p*-TSHs, ejemplo particular la *p*-TSH del alcanfor que generó Canfeno (**1a**) y triciclono (**1b**) (**esquema 9**) Alternativamente se intentó desarrollar una metodología eficiente para la fragmentación de *p*-TSHs bajo condiciones poco drásticas, mediante la electrogeneración de un superóxido. A causa de la naturaleza poco básica del superóxido, este método no puede generalizarse, pero puede ser aplicado en aquellas *p*-TSHs cuyo pKa = 23.



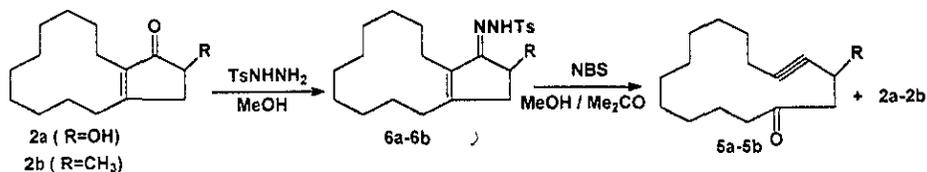
Esquema 9.

En un trabajo posterior, Delay⁵ informó sobre la fragmentación anódica de las *p*-TSHs de bicicloptadecanonas a cetonas acetilénicas, obteniéndose dos compuestos interesantes: la exaltona (**1a**) y la muscona (**1b**), macrocíclicos causantes del olor característico del almizcle (**esquema 10**).



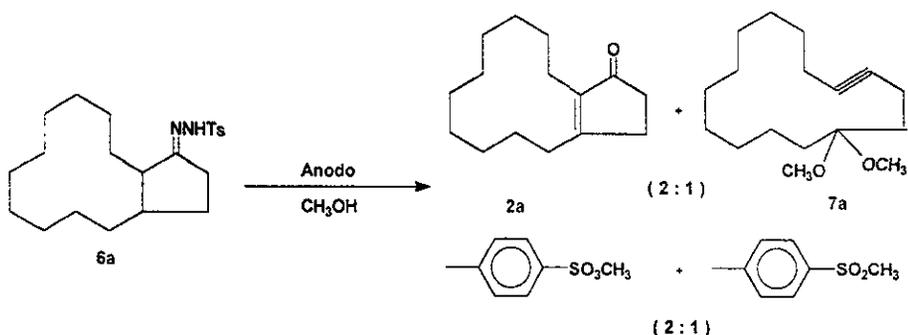
Esquema 10

Las dificultades encontradas en las etapas de formación de los sistemas de oxirano (rendimientos de 60 y 0 % para **3a** y **3b** respectivamente) han conducido a modificaciones adecuadas; estas se dan principalmente en los pasos de la oxidación **2—3**, así como en la formación de las hidrazonas **3—4** (esquema 11). Las oxidaciones de los intermediarios de *p*-TSHs (**6a-6b**) se han efectuado por medio de hipocloritos o N-bromoimidaz en presencia de disolventes hidroxílicos a bajas temperaturas.



Esquema 11

En vista del interés cosmético para la exaltona y la muscona, se ha investigado a fondo esta fragmentación, particularmente mediante el empleo de otras técnicas de oxidación. Resultando así de forma particular, un proceso anódico, que permite un fácil control de la velocidad de reacción; el cual puede considerarse como una modificación de la reacción de Eschenmoser ⁶ (esquema 12).



Esquema 12

VOLTAMPEROMETRIA CICLICA .- En años recientes se ha apreciado un resurgimiento del interés en la aplicación de las técnicas electroanalíticas para estudiar reacciones de oxidación y reducción en muchos tipos de compuestos. La técnica más ampliamente utilizada es la voltamperometría cíclica (VC), la cual ha demostrado su capacidad para proporcionar información cualitativa y cuantitativa acerca de los pasos en una reacción redox con un poco de tiempo y esfuerzo en la adquisición e interpretación de los datos. Cuando se desea obtener información cuantitativa, o cuando se requiere información que difícilmente se pueden obtener por VC, se emplean frecuentemente técnicas suplementarias como la cronoamperometría, voltametría de disco rotatorio, disco anillo y polarografía de corriente alterna.³⁵

La voltamperometría cíclica es frecuentemente la primera técnica a usar en el estudio electroquímico de un compuesto, material biológico o superficie del electrodo. La efectividad de la VC es resultado de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamograma resultante es análogo a un espectro convencional ya que proporciona información importante del parámetro buscado.

La voltamperometría cíclica consiste en aplicar un potencial controlado variable a un electrodo, el cual está inmerso en una solución sin agitar con el fin de medir la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo es

referido por medio de un electrodo de referencia, generalmente es el electrodo ESC o un electrodo de Ag / AgCl.³⁵

El potencial impuesto, (con ayuda de un potenciostato) puede considerarse como una señal de excitación, que consiste en un barrido lineal de potencial con respecto al tiempo dando como resultado una onda de tipo triangular, esta excitación triangular de potencial varía el potencial del electrodo entre dos valores llamados límites de potencial (**figura 1**).

El control del potencial en VC, da como resultado varios beneficios en comparación a técnicas más pasivas o estáticas como la potenciometría. Si se mide el potencial de un electrodo sumergido en la disolución electrolítica respecto a un electrodo de referencia, entonces se obtiene poca información.

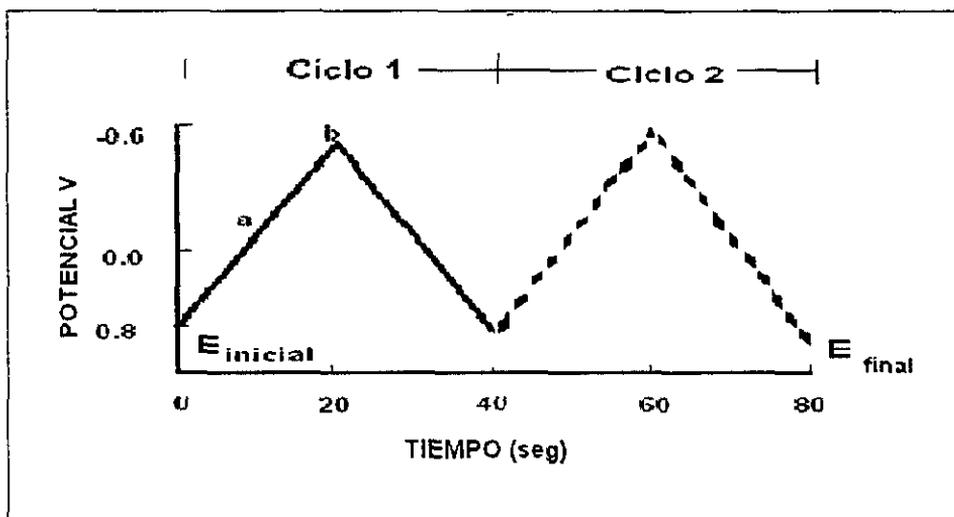


Figura 1.- Señal típica de excitación para la voltamperometría cíclica un potencial triangular, con potenciales que fluctúan de -0.6 a 0.8 V.

El potencial indica el estado de equilibrio termodinámico involucrado para cada par redox en la disolución; si el potencial del electrodo es forzado a cambiar de su valor de equilibrio, los electrones serán transferidos entre el electrodo y la disolución adyacente para el reajuste de las concentraciones de las diversas especies, tanto oxidadas como reducidas, a nuevos valores dictados por el

potencial aplicado; por lo tanto un voltamperograma es obtenido por la medición de la corriente en un electrodo de trabajo mientras dura el barrido de potencial, la corriente puede ser considerada como una respuesta a esa señal de perturbación, dando como resultado una gráfica de corriente (en el eje vertical) contra potencial (en el eje horizontal). Como el potencial cambia linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede también considerarse como eje de tiempo.

Las características de este máximo, dan a la voltametría cíclica una de sus mayores ventajas. Si existe una reacción química homogénea acoplada a la transferencia de electrones, que consume el producto formado durante el barrido inicial, durante el tiempo necesario a un barrido en sentido contrario, el máximo de corriente de signo opuesto estará ausente de la gráfica. El tamaño, forma, y posición de estos máximos, como función de la velocidad de barrido y el potencial de inversión del barrido, pueden servir como criterio para diagnosticar la naturaleza concerniente a una reacción química homogénea acoplada a la transferencia de electrones.

Las reacciones químicas que ocurren en la disolución adyacente al electrodo, pueden obedecer a uno de los innumerables mecanismos cinéticos posibles en la naturaleza; además, pueden ocurrir reacciones sucesivas de transferencia de carga en los mecanismos del electrodo. Los resultados esperados pueden ser calculados matemáticamente combinando las leyes de difusión de Fick, la ecuación de Nernst y la cinética (constantes de rapidez y de equilibrio) de las reacciones homogéneas.³⁵

Un voltamperograma cíclico típico se muestra en la **figura 2**, para el cual se utilizó un ultramicroelectrodo ($10\ \mu\text{m}$ de diámetro) de Pt en una solución consistente en ferroceno 1 mM como especie electroactiva, en perclorato de tetrabutilamonio 1 mM en acetonitrilo, como electrolito soporte.

El potencial de la señal de excitación usado para obtener este voltamograma es el que se muestra en la **figura 1**, pero con un potencial de

barrido negativo de -0.6 V. Entonces, el eje vertical en la **figura 1**, es ahora el eje horizontal en la **figura 2**, El potencial inicial (E) de 0.8 V. aplicado a (a) evita la electrólisis de [ferroceno]³⁺ cuando el voltamograma se inicia. El barrido del potencial es catódico, barrido directo como indica la flecha. Cuando el potencial es suficiente para reducir [ferroceno]³⁺, la corriente catódica es indicada en (b) debido al proceso del electrodo.³⁶

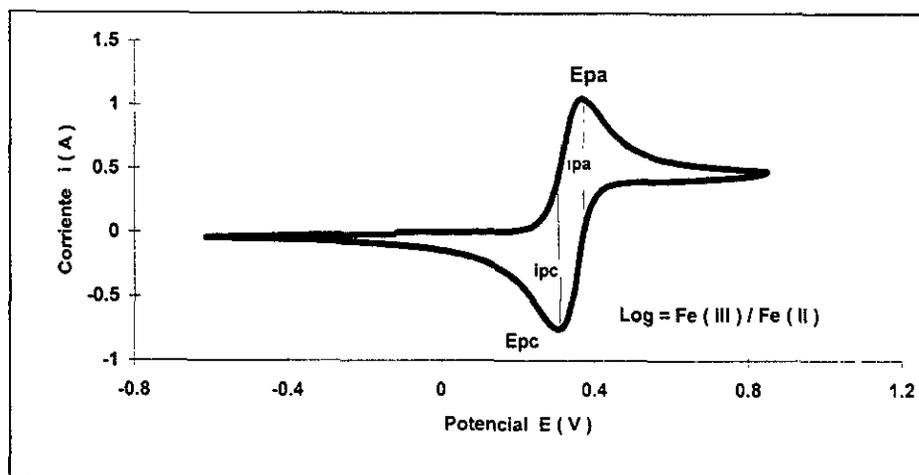


Figura 2.- Voltamperograma cíclico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) a donde $v = 100$ V/s, desde 0.8 V hasta -0.6 V de ventana electroactiva para el ferroceno en acetonitrilo a una concentración 1 mM.

OBJETIVO GENERAL

Síntesis y estudio del comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica de una serie de *p*-toluensulfonilhidrazonas y sus precursores.

Así como el estudio por espectrometría de masas de las *p*-toluensulfonilhidrazonas.

Objetivos particulares

- a).- Sintetizar una serie de *p*-toluensulfonilhidrazonas.
- b).- Realizar en primer instancia el estudio voltamperométrico de las moléculas substratos: acetofenona, benzofenona, 9-fluorenona, (+)-alcanfor, hidracina y *p*-toluensulfonilhidracina para caracterizarlas electroquímicamente.
- c).- Después efectuar el estudio voltamperométrico de las *p*-toluensulfonilhidrazonas.
- d).- De acuerdo con los resultados voltamperométricos adquiridos, analizar el efecto de la estructura tanto de los precursores como de los productos en el proceso de oxidación - reducción electroquímica.
- e).- Finalmente establecer para las *p*-toluensulfonilhidrazonas obtenidas, un patrón de fragmentación común a las siguientes técnicas de Espectrometría de Masas: Impacto Electrónico, Ionización Química y Bombardeo Rápido de Átomos; así mismo validar el patrón propuesto mediante los métodos de Disociación Inducida por Colisión - Barridos Enlazados y Alta Resolución.

RESULTADOS Y DISCUSION

ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO: Se utilizó la voltamperometría cíclica, con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico tanto de las cetonas como de sus p-toluensulfonilhidrazonas correspondientes, para lo cuál primeramente se determinó la ventana de electroactividad del medio electrolítico para cada uno de los substratos tanto en dirección catódica como en la anódica. En la **figura 3** se puede apreciar claramente el experimento respectivo para el disolvente y el electrolito soporte, en el intervalo entre -3.45 V y 2.35 V; la ausencia de picos en este intervalo de potencial es indicativa de la pureza del medio utilizado.

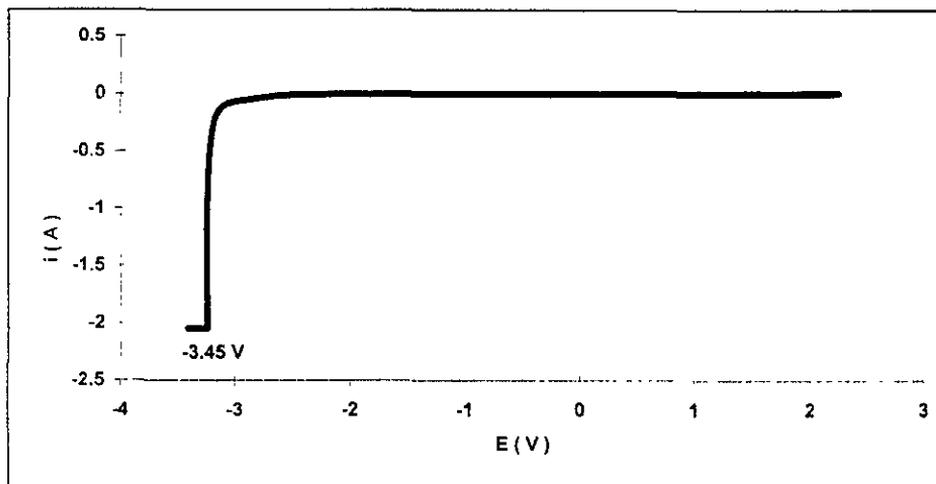


Figura 3- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en donde $v = 100$ V/s, desde 2.35 V hasta -3.45 V para el cloruro de tetrabutilamonio (PTBA) a una concentración 1 mM en acetonitrilo (CH_3CN).

CETONAS: ACETOFENONA.- En la **figura 4** se presenta el voltamperograma cíclico para la acetofenona, que se obtuvo a partir del potencial de corriente nula (0.5 V) en dirección catódica, en la región anódica no se detectó ninguna señal, por lo que solo se presenten las señales de la región catódica, barriendo hasta -3.05 V, en la que se solo se aprecia un proceso de

reducción irreversible a -2.72 V; además de dos pequeñas señales anódicas a -1.72 V y -0.64V, respectivamente.

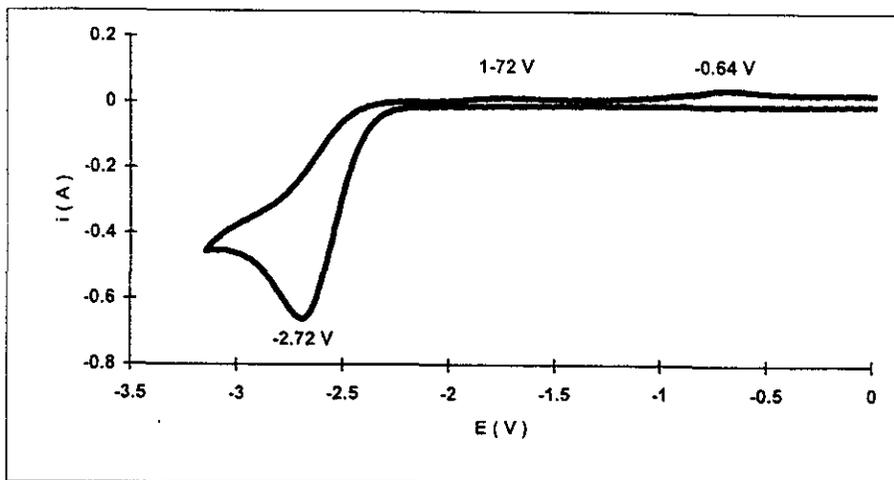


Figura 4.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100$ V/s, para la acetofenona a una concentración 1 mM

En la **figura 4** se aprecia un proceso de reducción irreversible y posteriormente tal parece que se llevan a cabo reacciones químicas acopladas, ya que al invertirse la señal no se observa ningún proceso de oxidación considerable, en donde se aprecie la oxidación del anión radical que se forme al reducir la acetofenona.

Se realizó el estudio de la influencia de la velocidad de barrido del potencial de 0.1 V/s en intervalos de 10 V/s hasta llegar 100 V/s a fin de poder conocer su comportamiento con respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial. Como se puede observar en las **figuras 5 y 6**, no hay ninguna variación de importancia, sólo se puede apreciar que a menores velocidades, se generan respuestas del mismo tipo que las que se pueden determinar con técnicas estacionarias.

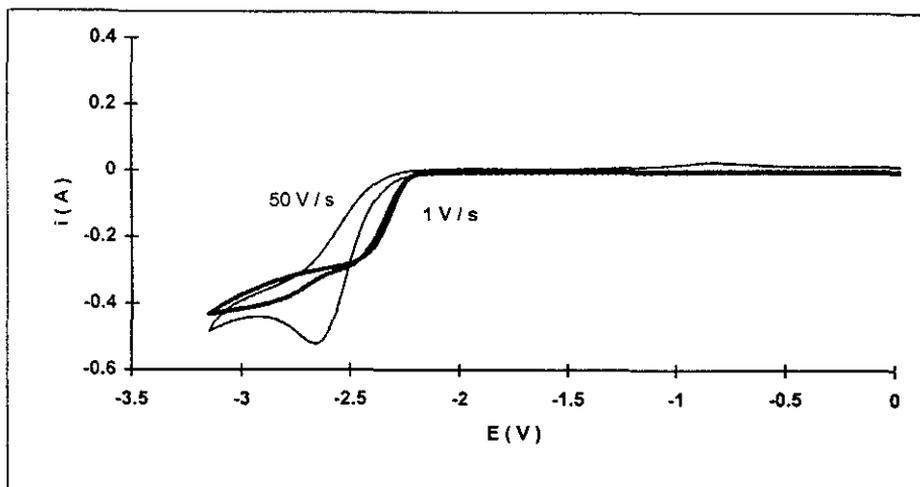


Figura 5.- Voltamperogramas típicos obtenidos con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 1 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$ para la acetofenona a una concentración 1 mM.

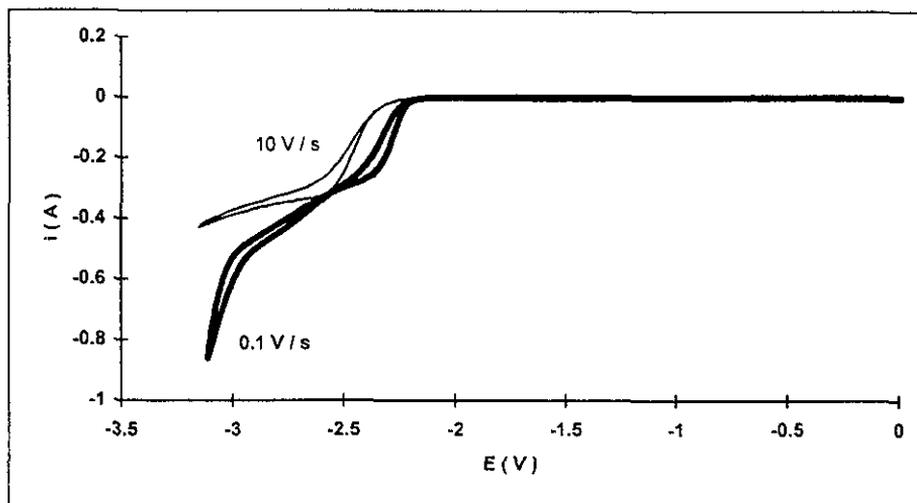
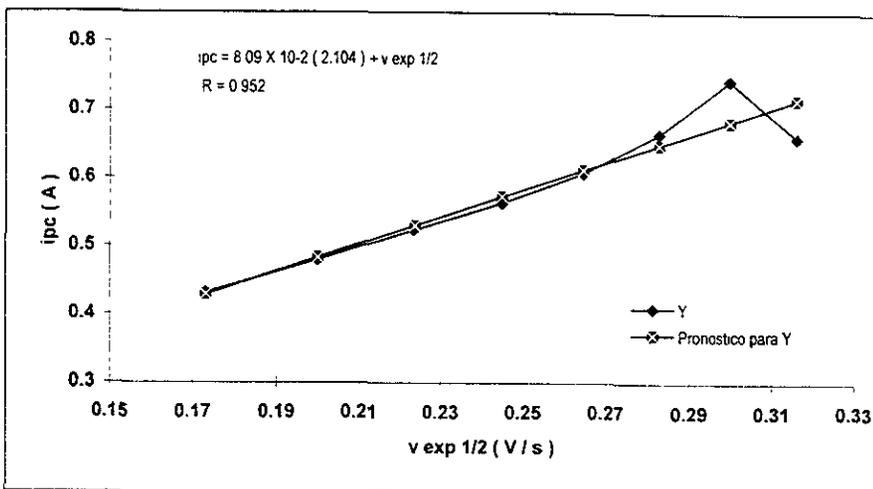


Figura 6.- Voltamperogramas típicos obtenidos con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 0.1 \text{ V/s}$ y $v = 10 \text{ V/s}$ para la acetofenona a una concentración 1 mM.

Además a partir de los valores obtenidos del estudio del incremento de la velocidad, se tabularon los valores de i_{pc} vs $v^{1/2}$. En la gráfica 1 se puede observar que el cambio de la corriente de pico catódico (i_{pc}) es directamente

proporcional a $v^{1/2}$. Este comportamiento generalmente está asociado a un proceso electroquímico limitado por difusión.



Gráfica 1.- Variación de la Corriente del pico de reducción (i_{pc}) de la acetofenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$).

En la **figura 7**, al ampliar la ventana catódica hasta -3.45 V para la **acetofenona**, se puede apreciar el proceso de reducción irreversible que corresponde a la formación del anión radical de la **acetofenona** a -2.525 V y además apreciamos otra señal, a valores más catódicos la correspondiente al medio, pero ahora se tiene un proceso de oxidación irreversible a -3.25 V. Esto puede ser debido a que se están oxidando los productos de reducción del solvente o bien a un proceso de reacciones químicas acopladas.

BENZOFENONA.- en la **figura 8** se aprecia el voltamperograma cíclico típico para la **benzofenona** el cual se inició a partir del potencial de corriente nula (0.5 V) y en dirección catódica, hasta -2.35 V, en el que se tiene el proceso de reducción a -2.172 V, así mismo se observa un pico de oxidación a -1.431 V, el cual se sugiere, puede deberse a la oxidación de los productos de una reacción química acoplada al proceso de reducción, por esta razón además se observa claramente que es un proceso quasirreversible.

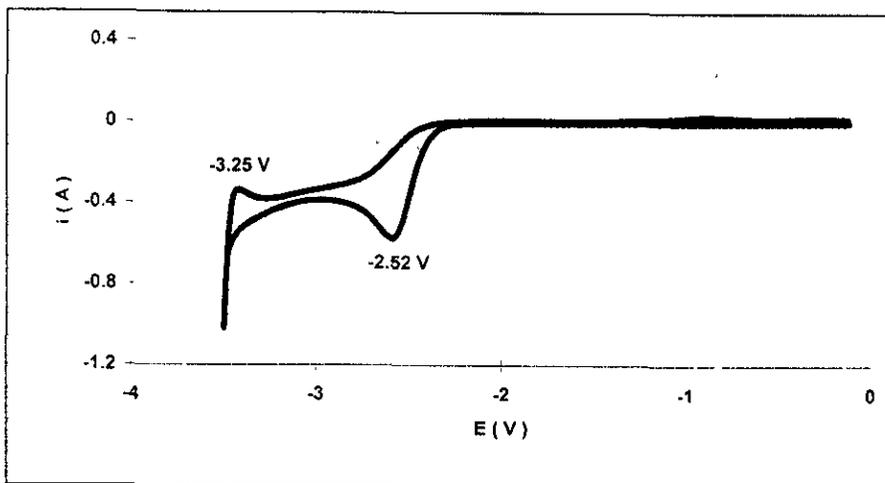


Figura 7.- Voltamperograma a típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100 \text{ V/s}$, desde 0.0 V hasta -3.45 V para la acetofenona a una concentración 1 mM.

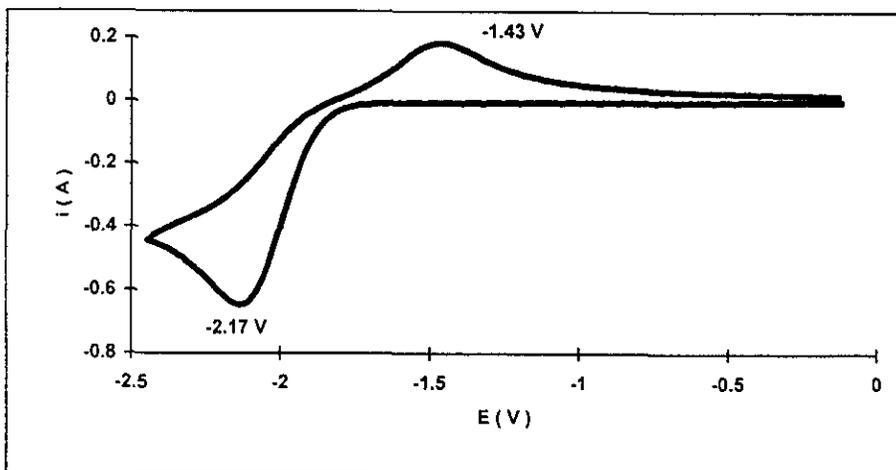


Figura 8.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100 \text{ V/s}$, para la benzofenona a una concentración, 1 mM

Continuando con el estudio de la **benzofenona** se amplió el barrido catódico hasta -3.25 V, en la **Figura 9**, se sigue observando el proceso de óxido-reducción anteriormente descrito, pero además ahora, apreciamos otro

proceso irreversible; el primer pico corresponde a $ipc_2 = -2.93$ V el cual se atribuye a una reducción posterior de la especie química formada en el primer proceso de reducción, y el segundo pico: $ipa_2 = -3.167$ V a una oxidación que corresponde a la descomposición del disolvente.

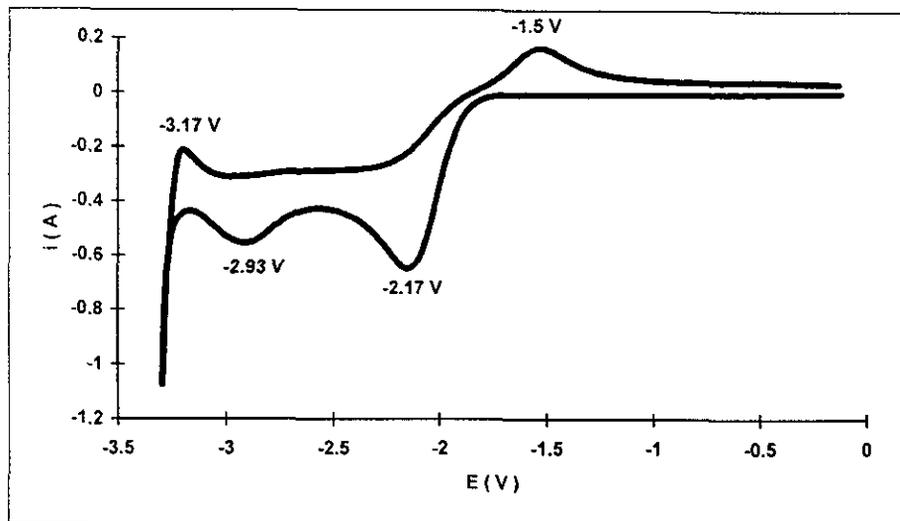


Figura 9.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu m$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100$ V/s, para la benzofenona a una concentración, 1 mM.

Se realizó también un estudio del efecto de la velocidad de barrido del potencial, variándole desde 0.1 V/s hasta 100 V/s. Como se puede observar en las **figuras 10 y 11**, no hay ninguna variación de importancia, solo se puede destacar que al disminuir la velocidad, se generan señales del tipo técnicas estacionarias.

Además, a partir de los valores obtenidos del estudio de variación de la velocidad, con los valores de ipc vs $v^{1/2}$ se obtuvo la **gráfica 2** en la que podemos observar, que a velocidades de barrido de potencial hasta de 90 V/s se presenta una dependencia lineal de la corriente y a velocidades más altas se observa una pequeña desviación, en esta gráfica también podemos resaltar que la variación de la corriente de pico anódico (ipa) es directamente proporcional a la

la raíz cuadrada de la velocidad ($v^{1/2}$), lo que es indicio de que el proceso de reducción de la benzofenona está controlado por un proceso de difusión.

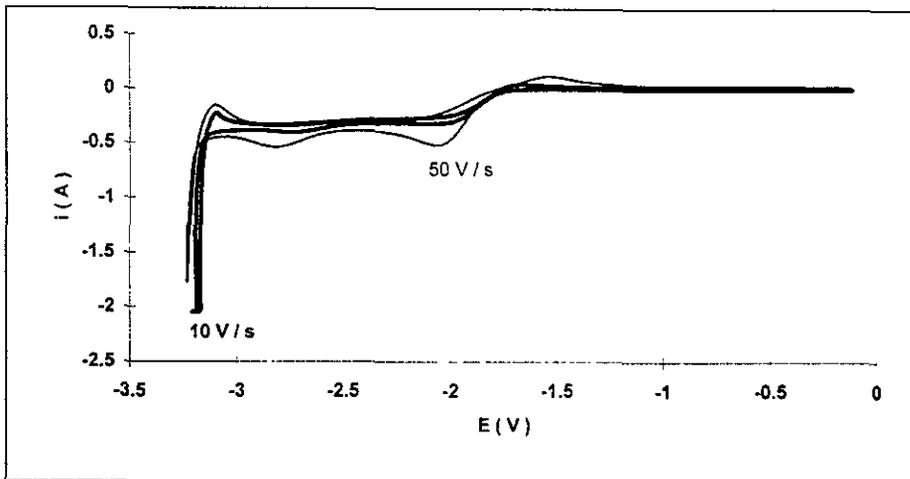


Figura 10.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 10 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, para la benzofenona a una concentración, 1 mM

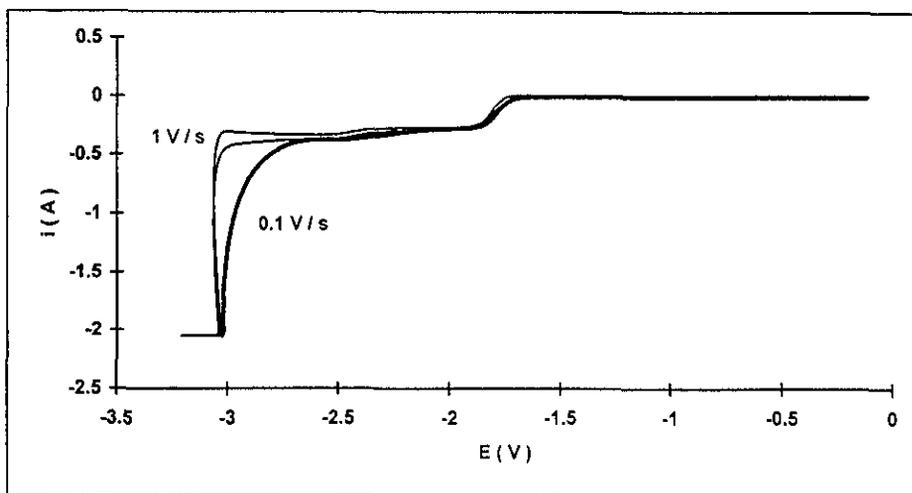
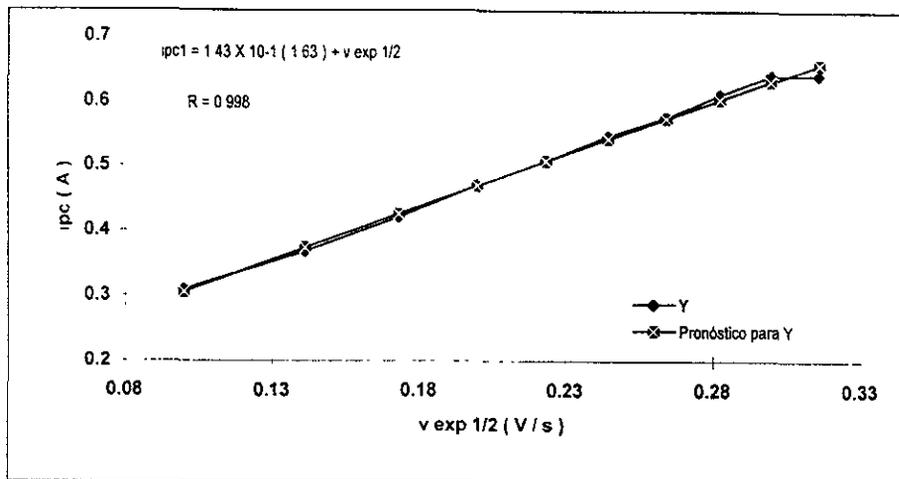


Figura 11.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 1 \text{ V/s}$ y $v = 0.1 \text{ V/s}$, para la benzofenona a una concentración, 1 mM



Gráfica 2.- Variación de la Corriente del pico de reducción (i_{pc}) de la benzofenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$).

9-FLUORENONA ; En la **figura 12**, se presenta el voltamperograma cíclico típico para la **9-fluorenona**, el cuál se inició a partir del potencial de corriente nula

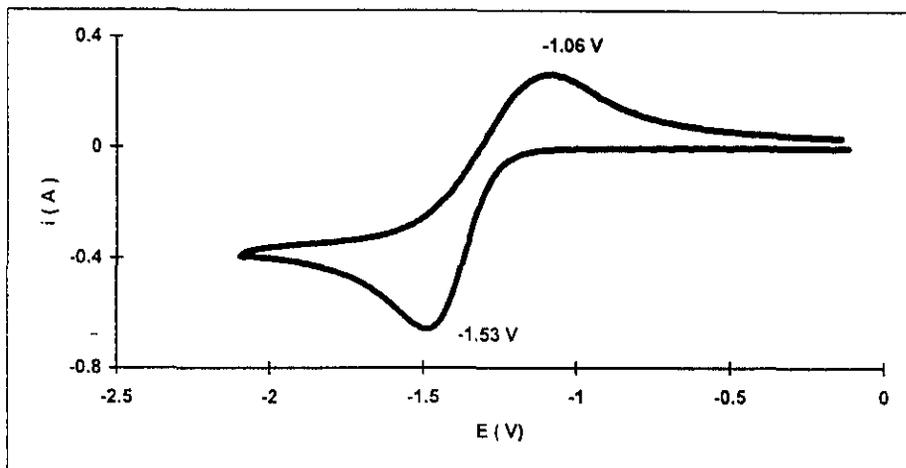


Figura 12.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de $\text{PTBA}/\text{CH}_3\text{CN}$ donde $v = 100 \text{ V/s}$, para la **9-fluorenona** a una concentración 1 mM

(0.5 V) y en dirección catódica hasta -2.0 V, donde se observa una señal de reducción en -1.53 V y que corresponde a la generación del anión radical de la 9-fluorenona, posteriormente al regresar se observa un proceso de oxidación del anión radical correspondiente a -1.06 V con lo que así tenemos un proceso de transferencia de electrón sin reacciones químicas acopladas.

Posteriormente se estudió la variación de la velocidad de barrido del potencial desde 0.1 V/s hasta 100 V/s para conocer su comportamiento con respecto a la velocidad, como se puede ver en las figuras 13 y 14. No se aprecia ninguna variación del comportamiento electroquímico de dicha entidad, sólo podemos observar que al ir disminuyendo la velocidad las señales tienden a comportarse como si se estuviese trabajando con técnicas estacionarias, lo que se puede atribuir al ultramicroelectrodo de Pt que se utilizó en este estudio.

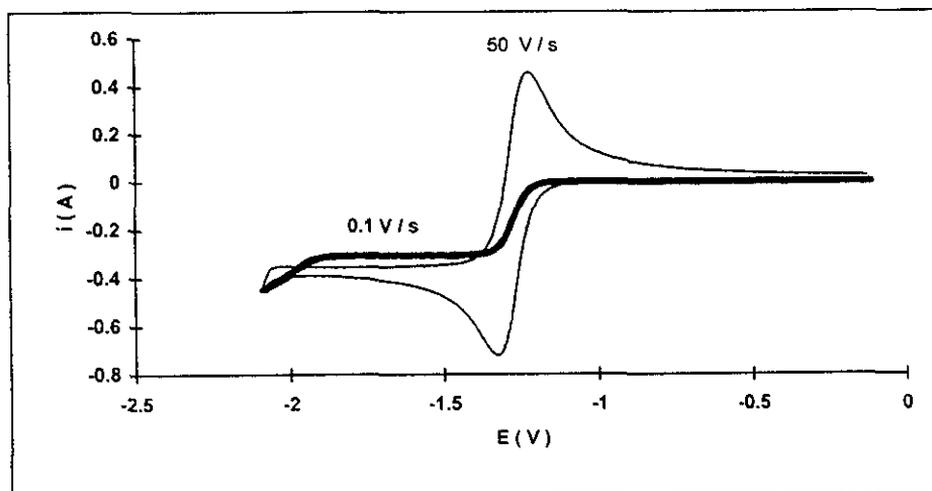


Figura 13.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 0.1 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, para la 9-fluorenona a una concentración 1 mM

Después, a partir de los valores obtenidos del estudio de variación de la velocidad, con los valores de i_{pc} vs $v^{1/2}$ se obtuvo la gráfica 3 en la que podemos apreciar, que tanto a velocidades muy altas (100 V) como a muy bajas (0.1 y 1 V) se detectan desviaciones a la dependencia lineal de la corriente; en

esta gráfica también se puede resaltar que la variación de la corriente de pico catódico es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad, indicativo de que el proceso de reducción de la **9-fluorenona** está controlado por la difusión.

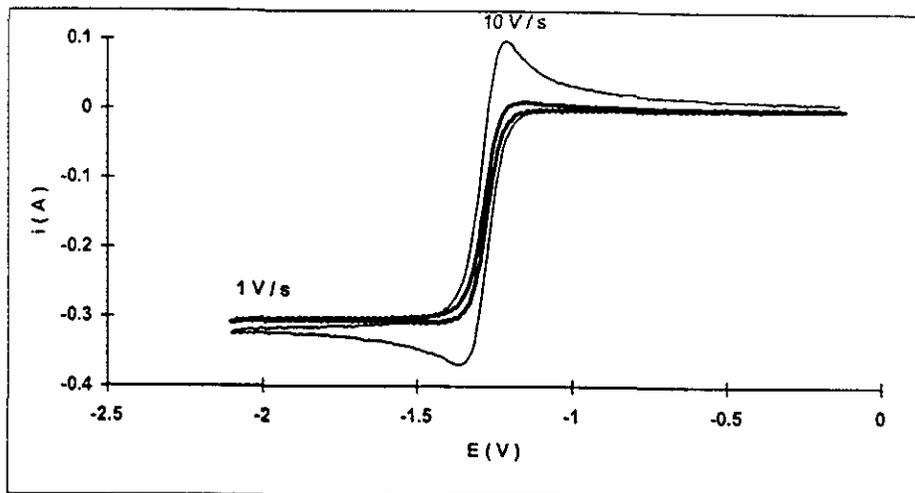
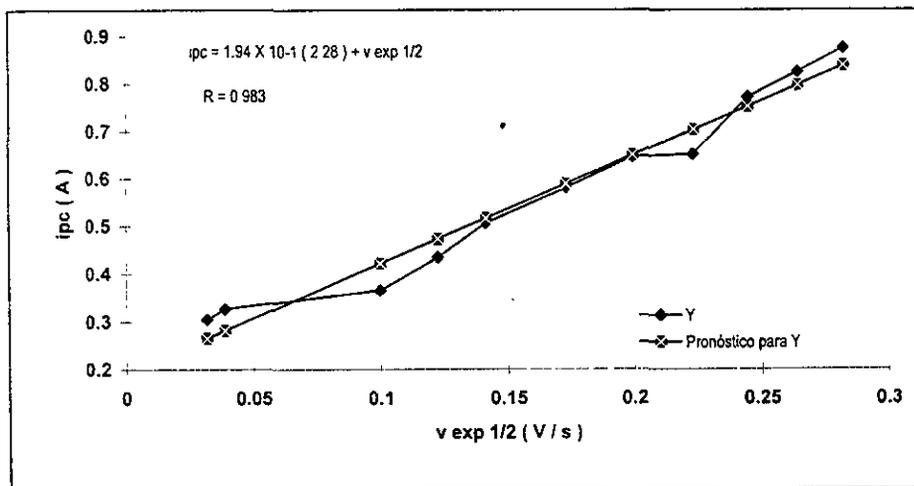


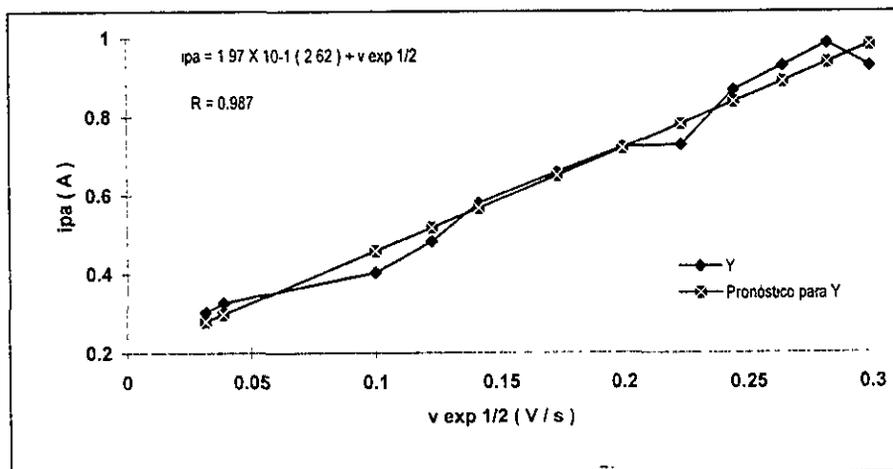
Figura 14.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 1.0 \text{ V/s}$ y $v = 10.0 \text{ V/s}$, de 0.0 V hasta -2.0 V para la 9-fluorenona a una concentración 1 mM.

En la **gráfica 4**; ahora tenemos el $ipa \text{ vs } v^{1/2}$, se observa casi el mismo comportamiento que en la **gráfica 3** con lo que podemos afirmar que el proceso electroquímico para este compuesto está controlado por difusión.

Continuando con el estudio de la **9-fluorenona** se incrementó el barrido catódico hasta -3.0 V, donde en la **figura 15**, se observan dos procesos; la primera señal aparece a -1.51 V y como se menciona corresponde a la formación del anión radical de la **9-fluorenona**, la segunda señal corresponde a otra reducción reducción en este caso se considera que corresponde a la reducción del otro anión radical de la **9-fluorenona**; la señales de oxidación correspondientes se tienen en -2.18 V para el primer pico, y la señal que aparece en -1.13 V a la segunda oxidación, para de está manera cerrar el ciclo de la voltamperometría.



Gráfica 3.- Variación de la corriente del pico de reducción (i_{pc}) de la 9-fluorenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$).



Gráfica 4.- Variación de la corriente de pico anódica (i_{pa}) de la 9-fluorenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

En las figuras 16 y 17 se puede apreciar el comportamiento con respecto a la velocidad para la 9-fluorenona, pero ahora para la voltamperometría cíclica con la ventana electroquímica de hasta -3.0 V, donde se observa que las señales del potencial son independientes de la velocidad de barrido, además que al disminuir

la velocidad de barrido, las señales se generan de manera semejante a las generadas en un proceso de técnicas estacionarias.

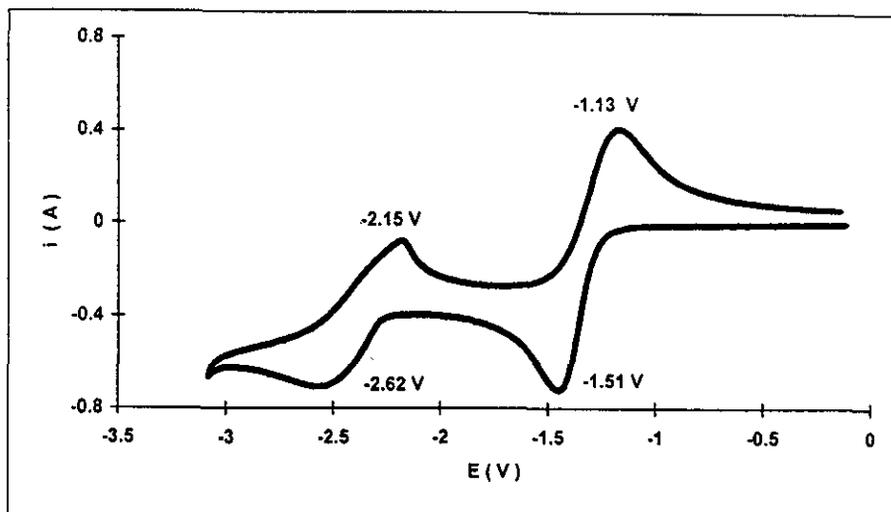


Figura 15.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100$ V/s, para la 9-fluorenona a una concentración 1 mM

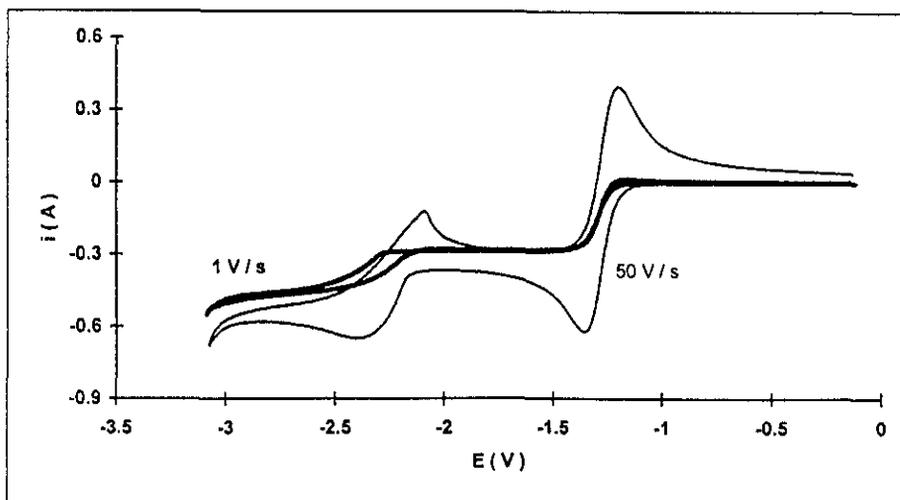


Figura 16.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN a las $v = 1$ V/s y $v = 50$ V/s, para la 9-fluorenona a una concentración 1 mM

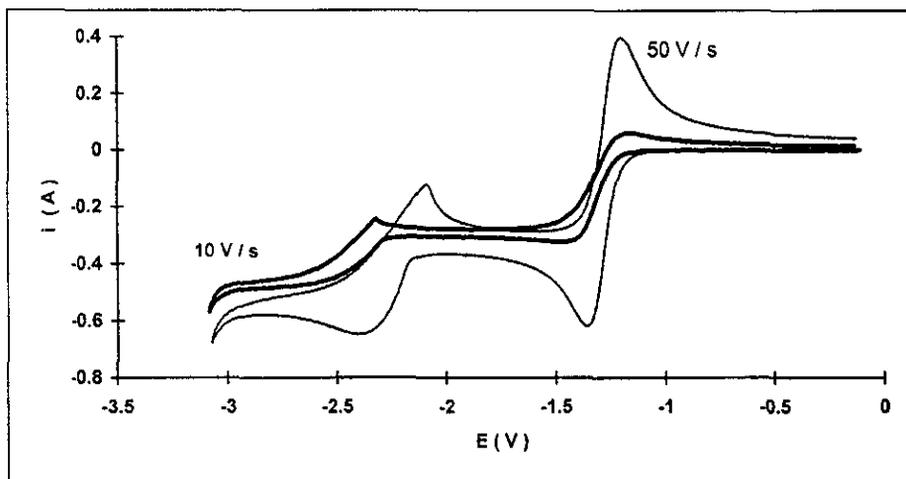


Figura 17.- Voltamperograma a típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 0.1 M de $\text{PTBA}/\text{CH}_3\text{CN}$ donde $v = 10 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, para la 9-fluorenona a una concentración 0.1 M

(+)-ALCANFOR; En las condiciones desarrolladas este sustrato no presentó actividad electroquímica como lo podemos apreciar en la **figura 18**; donde se barrió desde el potencial de corriente nula (0.5 V) hacia dirección

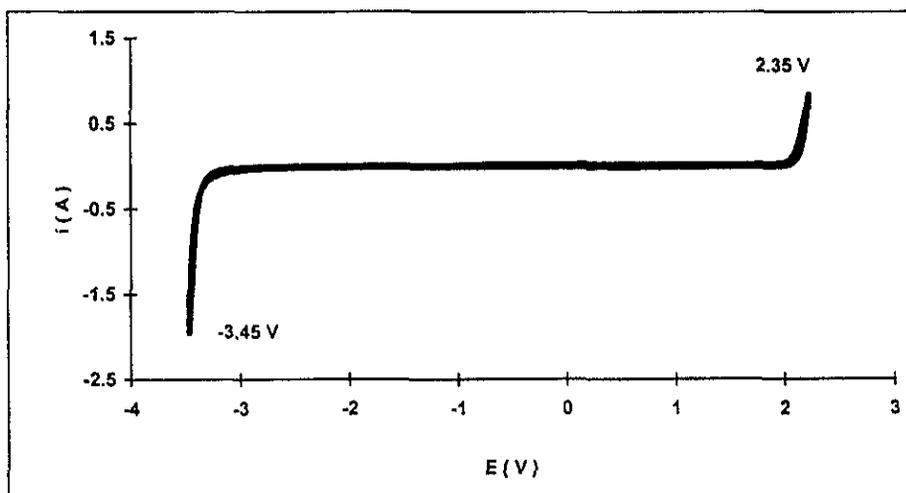


Figura 18.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de $\text{PTBA}/\text{CH}_3\text{CN}$ donde $v = 100 \text{ V/s}$, para (+)-alcanfor a una concentración 1 mM .

catódica (-3.45 V) y posteriormente se invierte el potencial en dirección anódica (2.35 V) para terminar el ciclo en el punto inicial, donde podemos apreciar que no hay ninguna alteración de la corriente, con lo cuál queda demostrada su nula actividad electroquímica de este compuesto bajo esta condiciones de trabajo; Por otro lado en la **figura 19** se aprecia el barrido del potencial, nuevamente partiendo del potencial de corriente nula hacia la dirección anódica (2.35 V) y posteriormente hacia la catódica (-3.45 V), para así concluir finalmente que el (+)-**alcanfor** no presenta ninguna actividad electroquímica.

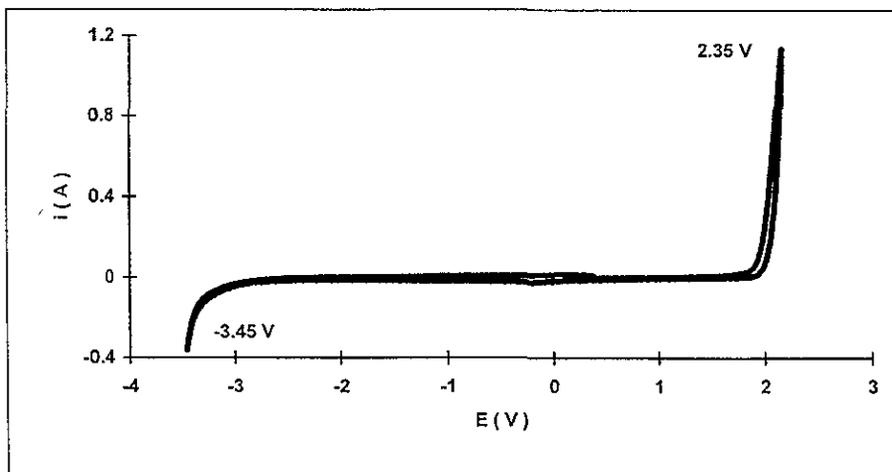


Figura 19.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100 \text{ V/s}$, de 2.35V hasta -3.45V para (+)-alcanfor a una concentración 1 mM.

HIDRACINA ; En la **figura 20** que corresponde al voltamperograma cíclico para la **hidracina**, al realizar el barrido de potencial en dirección anódica hasta 2.35 V, en 1.035 V se aprecia un proceso irreversible de oxidación de la hidracina, proponiéndose la formación del catión radical hidracinio; posteriormente, al regreso se observa un pequeño hombro que asemeja otro proceso de oxidación al mismo potencial; por otro lado al realizar el barrido de potencial en la dirección catódica (-2.5 V se observa una señal en -0.393 V) resalta un proceso de reducción irreversible de la especie producto de oxidación, posteriormente en -0.464 V se observa otra señal pequeña de oxidación y al

concluir el ciclo (0.578 V) se manifiesta el proceso de oxidación inicial, desplazado a menor potencial, esto indica que las especies formadas en el proceso total, están modificando la interfase metal - solución

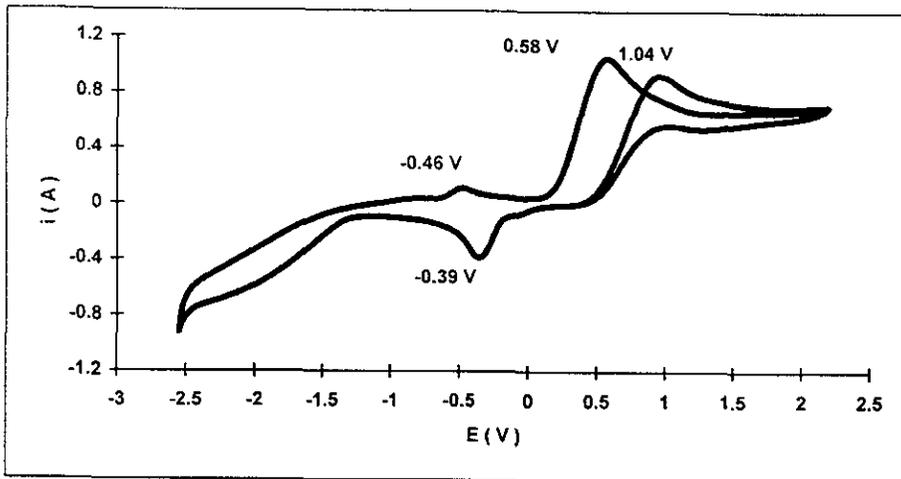
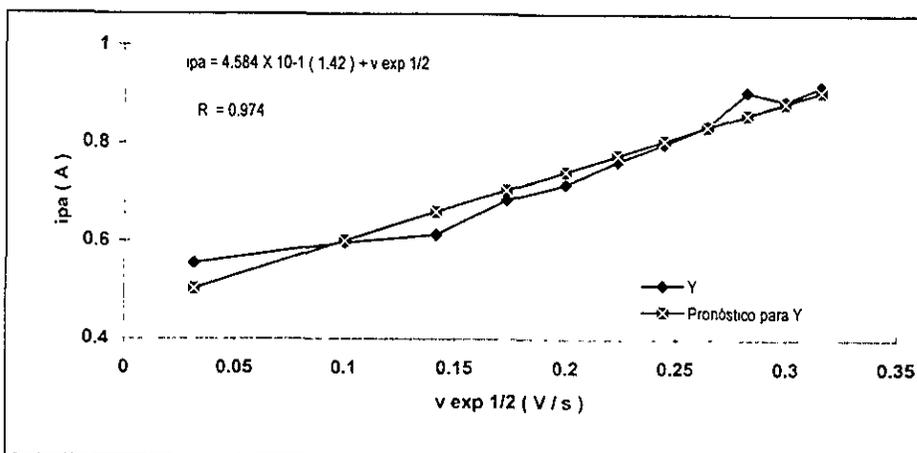


Figura 20.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v=100$ V/s, desde 2.35 V hasta -2.50 V para la hidracina a una concentración 1 mM.

A su vez, de los datos obtenidos del estudio de variación de la velocidad, con los valores de función de la corriente (i_{pa} vs $v^{1/2}$) se obtuvo la **gráfica 5**



Gráfica 5.- Variación de la corriente de pico anódica (i_{pa}) de la hidracina con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

apreciándose cierta dependencia lineal, al respecto se puede considerar que el proceso está controlado por difusión.

***p*-TOLUENSULFONILHIDRACINA (*p*-TSA)**; Así mismo, se adquirió el voltamperograma cíclico de la ***p*-TSA** (figura 21). Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica hasta 2.35 V; se presenta una señal intensa a 1.63 V correspondiente al proceso de oxidación irreversible para la ***p*-TSA**, para generar el catión radical tosilhidracinio ; a su vez al regresar a la región catódica hasta -2.5 V, se detecta un proceso reductivo centrado en -0.185 V y que se asigna a la reducción del catión radical formado en 1.63 V. En comparación con la hidracina, se graficaron los respectivos valores de i_{pa} vs $v^{1/2}$; observándose una vez más que las velocidades de barrido de potencial hasta 90 V/s dependen linealmente de la corriente. Adicionalmente en la gráfica 6 se observa una variación de la corriente de pico anódico (i_{pa}) es directamente proporcional a $v^{1/2}$, lo cuál es indicio de que este proceso también está regido por difusión.

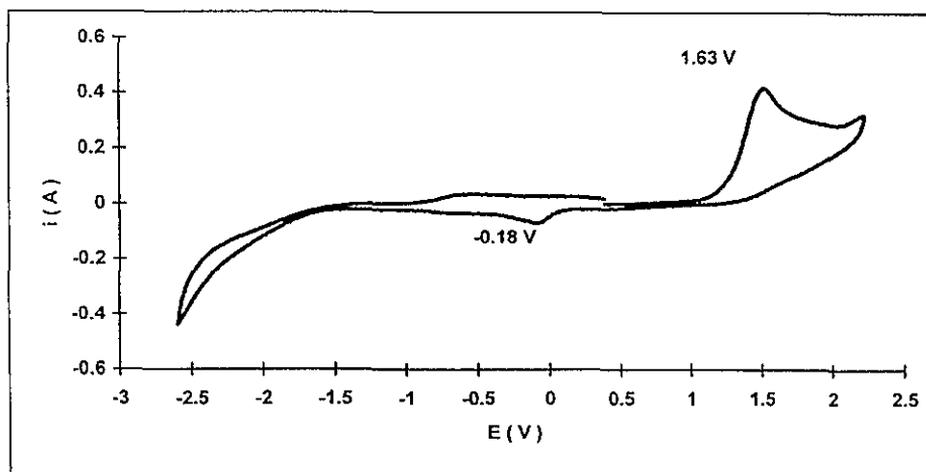
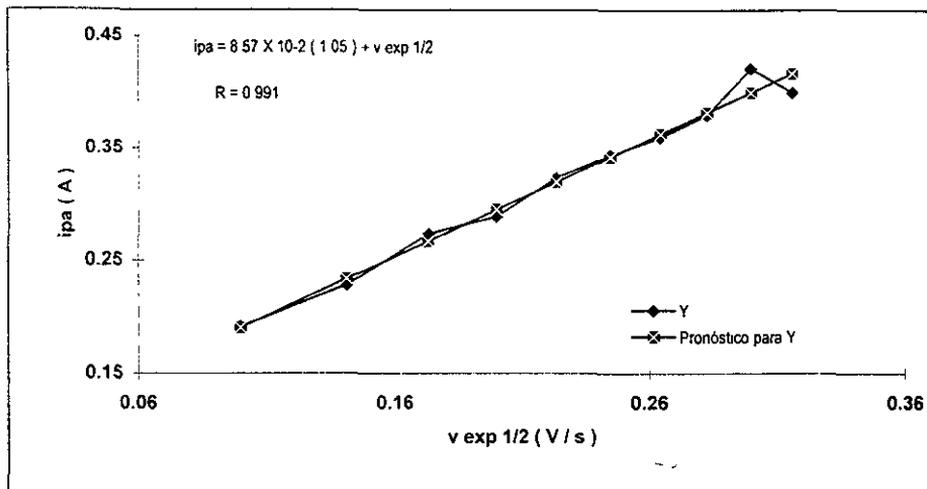


Figura 21.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μ m de diámetro) en 1 mM de PTBA/CH₃CN donde $v=100$ V/s, desde 2.35 V hasta -2.50 V para la *p*-toluensulfonilhidracina a una concentración 1 mM.



Gráfica 7.- Variación de la corriente de pico anódica (i_{pa}) de la *p*-toluensulfonilhidracina con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$)

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DE LA ACETOFENONA;** En la **figura 22** se aprecia el voltamperograma cíclico para la ***p*-TSH de la acetofenona**, el cual se realizó a partir del potencial de corriente nula (500 mV), éste se desarrolló en dirección anódica y posteriormente en dirección catódica con el fin de determinar su región de actividad electroquímica. Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica hasta 2.35 V, se presenta una señal intensa a 1.28 V que corresponde al proceso de oxidación irreversible para la ***p*-TSH de la acetofenona**, donde se genera el catión radical correspondiente, que es inestable en estas condiciones; al regresar en la región catódica hasta -3.45 V, se observan dos señales de oxidación en -0.681 V y -0.42 V; la señal en -0.595 V se considera que corresponde a la reducción del compuesto formado a partir de la inestabilidad del catión radical formado en el proceso de óxido-reducción.

Posteriormente, se estudió la variación del barrido de velocidad desde 0.1 V/s hasta 100 V/s para determinar su comportamiento con respecto a la velocidad; como podemos apreciar en las figuras 23 y 24 observamos que a

velocidades inferiores a 50 V/s la señal en -0.595 V tiende a desaparecer y persiste el comportamiento del tipo obtenido por técnicas estacionarias.

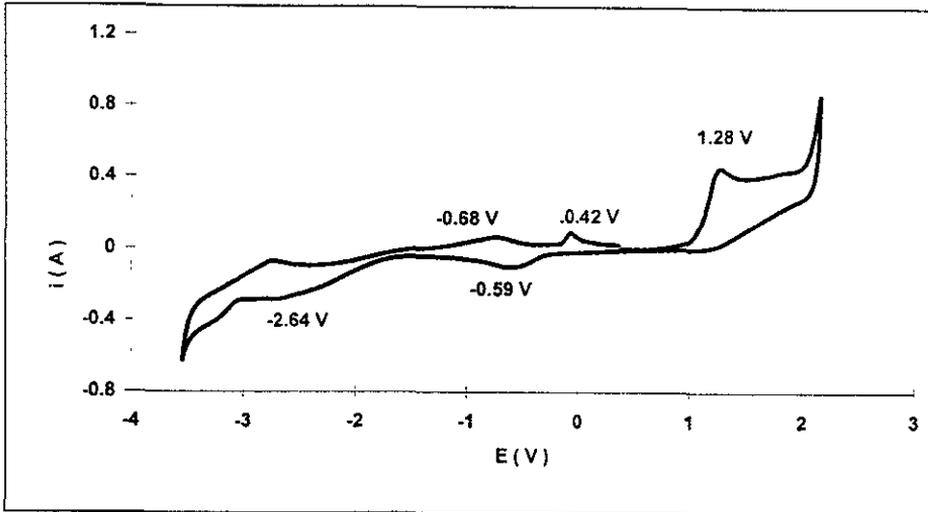


Figura 22.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V de ventana catódica para la p -TSH-acetofenona a una concentración 1 mM

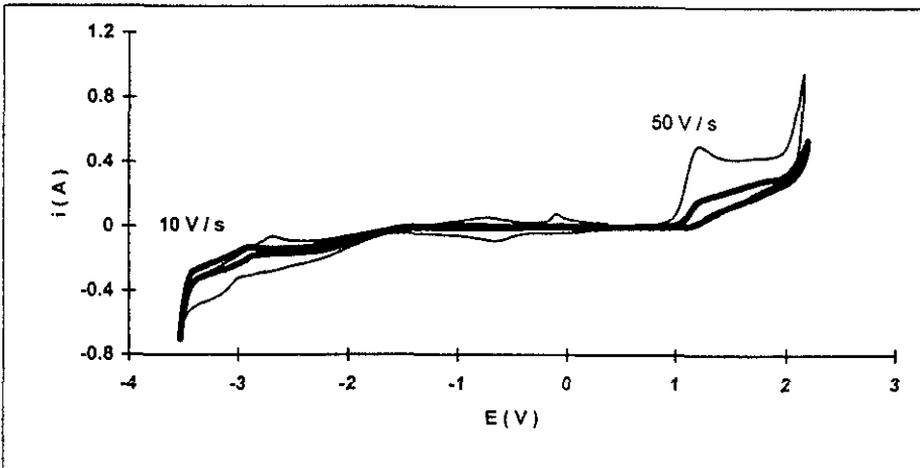


Figura 23.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 10 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la p -TSH-acetofenona a una concentración 1 mM.

Después a partir de los valores obtenidos del estudio de variación de la velocidad de barrido, se graficaron los valores de ipa vs $v^{1/2}$. Con lo que podemos observar que a velocidades de barrido de potencial hasta 90 V/s hay una

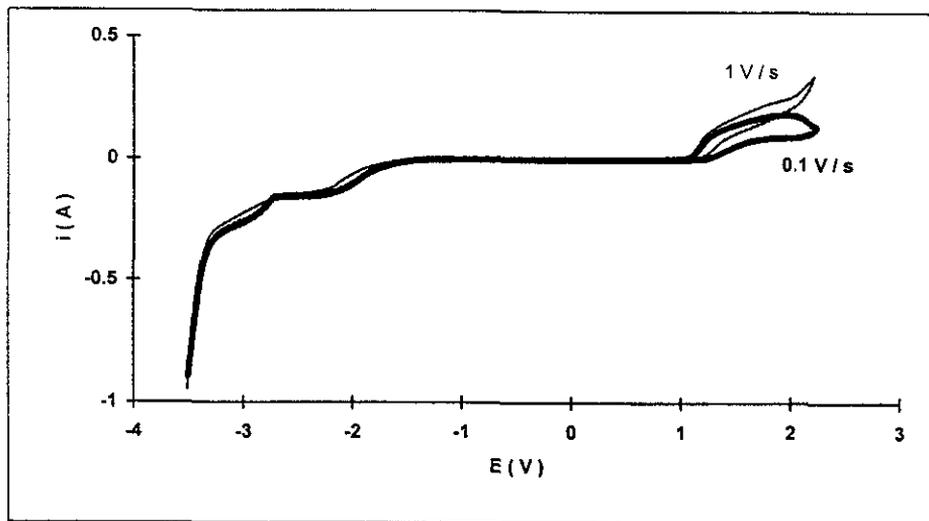
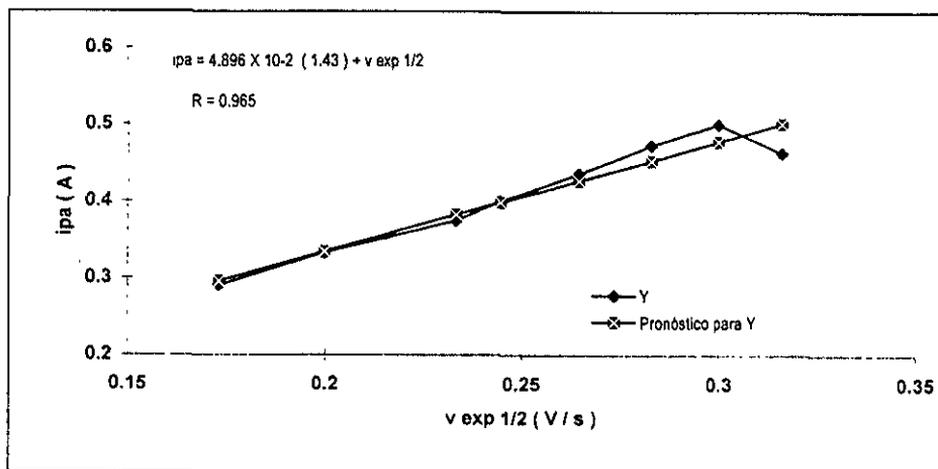


Figura 24.- Voltamperograma a típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 1.0 \text{ V/s}$ y $v = 0.1 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la p -TSH-acetofenona a una concentración 1 mM



Gráfica 7.- Variación de la corriente de pico anódica (ipa) de la p -TSH-acetofenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

dependencia lineal de la corriente. En la **gráfica 7** podemos observar que esta **variación de la corriente de pico anódico (i_{pa})** es directamente proporcional a $v^{1/2}$, indicio de que el proceso está gobernado por difusión

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DE LA BENZOFENONA**; En la **figura 25** se aprecia el voltamperograma cíclico típico para la ***p*-TSH de la benzofenona**. Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica hasta 2.35 V, a 1.40 V se presenta una señal intensa que corresponde al proceso de oxidación irreversible para la ***p*-TSH de la benzofenona**, donde se genera el catión radical correspondiente, al regresar en la región catódica hasta -3.45 V, se observan dos señales de reducción en -0.553 V y -2.64 V; se considera que la señal en -0.553 V corresponde a la reducción de la especie que se forma en el proceso de la descomposición del catión radical formado en el proceso de oxidación.

Posteriormente se realizó el estudio de variación del barrido de velocidad desde 0.1 V/s hasta 100 V/s para de esta manera determinar su comportamiento con respecto a la velocidad; como podemos observar en las **figuras 26 y 27** se

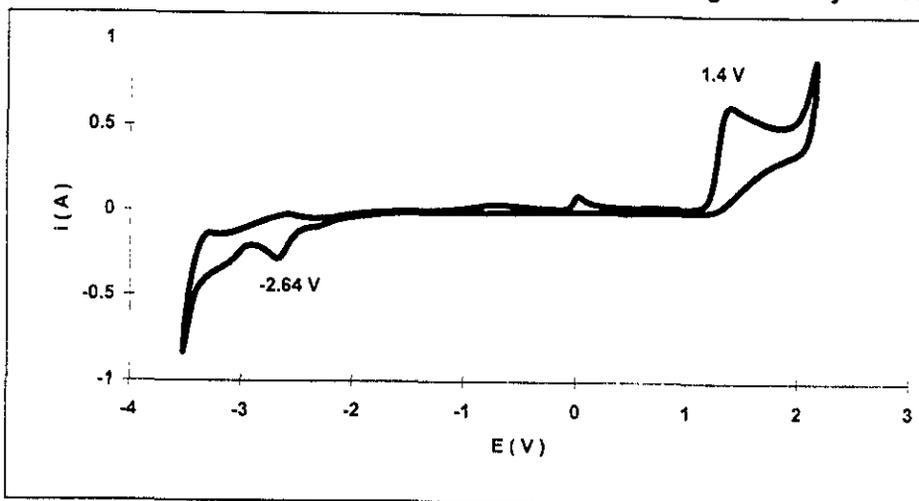


Figura 25.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100$ V/s, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la ***p*-TSH-benzofenona** a una concentración 1 mM.

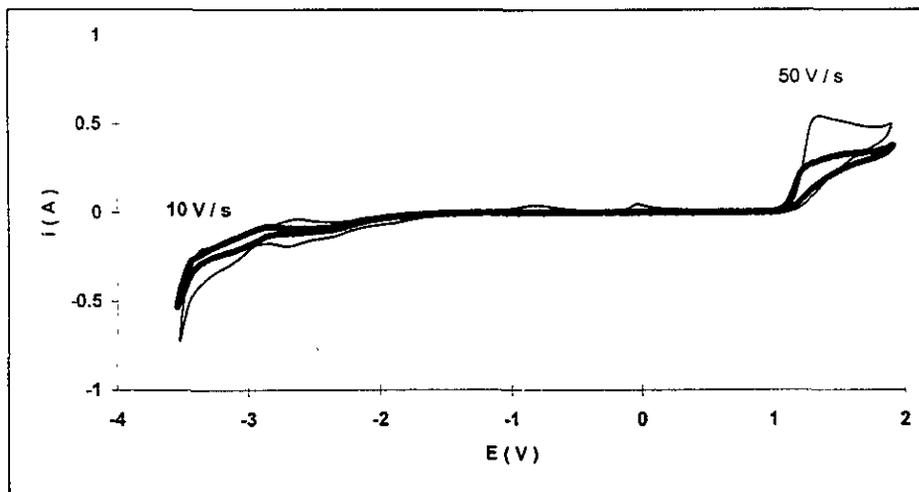


Figura 26.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 10 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la *p*-TSH-benzofenona a una concentración 1 mM.

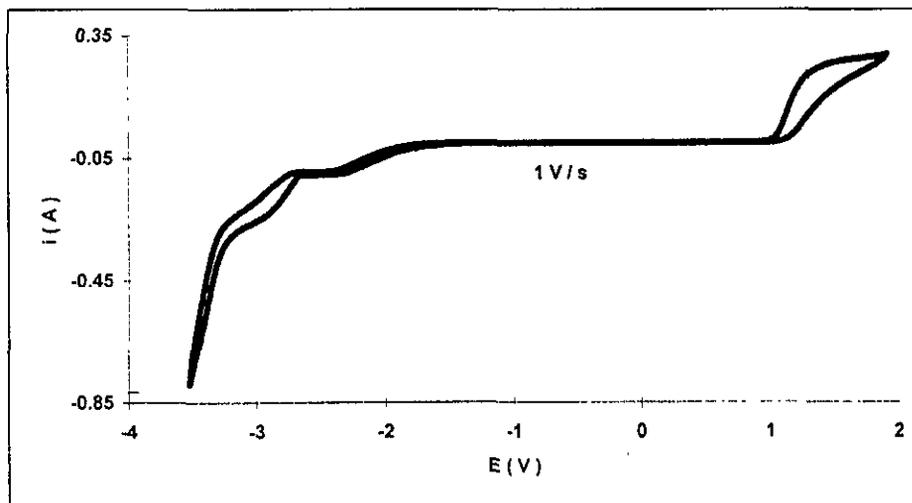
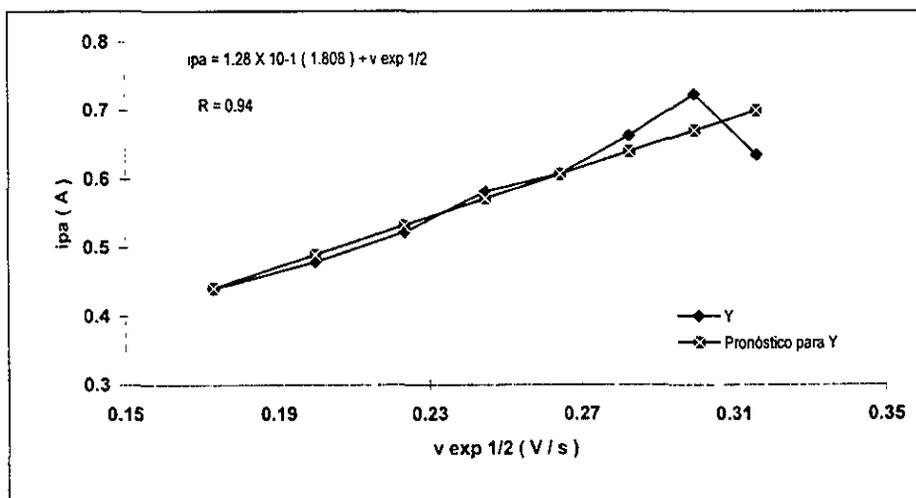


Figura 27.- Voltamperograma típico obtenido con ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 1.0 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la *p*-TSH-benzofenona a una concentración 1 mM.

aprecia que a velocidades inferiores a 50 V/s la señal en -0.553 V tiende a desaparecer y persiste el comportamiento del tipo técnica estacionaria

Después, a partir de los valores obtenidos del estudio de variación la velocidad, se graficaron los valores de ipa_1 vs $v^{1/2}$. Con lo que podemos observar que a velocidades de barrido de potencial hasta 90 V/s hay una dependencia lineal de la corriente. En la **gráfica 8** podemos observar que está variación de la corriente de pico anódico (ipa) es directamente proporcional a $v^{1/2}$, lo que indica que el proceso está gobernado por difusión.



Gráfica 8.- Variación de la corriente de pico anódica (ipa) de la *p*-TSH-benzofenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DE LA 9-FLUORENONA;** En la **figura 28** se presenta el voltamperograma cíclico típico para la *p*-TSH de la 9-fluorenona. Partiendo del potencial de corriente nula (0.5 V) en dirección catódica hasta -3.45 V, se observan dos señales de reducción en -1.46 V y -2.62 V, después al invertir el barrido de potencial en dirección anódica hasta 2.35 V, se aprecian dos señales en 1.75 V y 2.0 V que corresponden a dos procesos de oxidación irreversibles; Posteriormente se realizó el estudio de variación del

barrido de velocidad desde 0.1 V/s hasta 100 V/s para determinar su comportamiento con respecto a la velocidad; como podemos ver en las **figuras 29** y **30** a velocidades inferiores a 50 V/s la señal que se aprecia en -1.46 V tiende a desaparecer y persiste el comportamiento tipo técnica estacionaria.

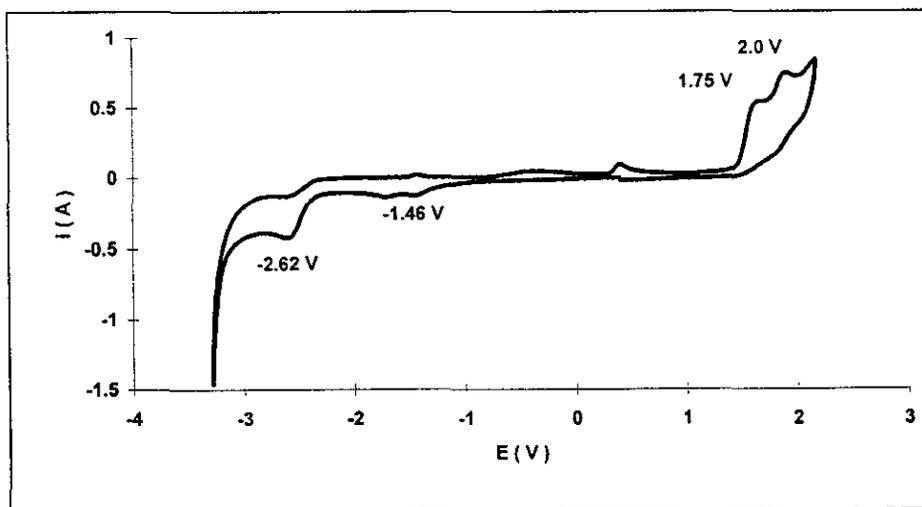


Figura 28.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.275 V para la *p*-TSH-9-fluorenona a una concentración 1 mM.

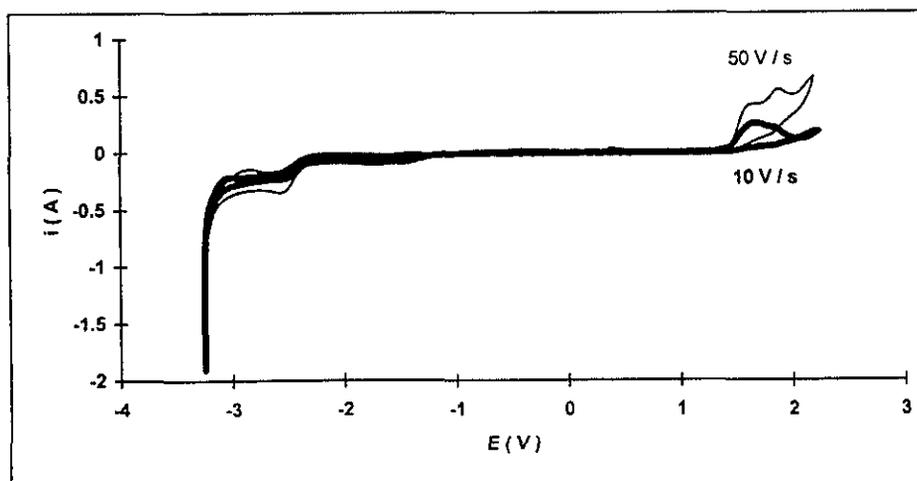


Figura 29.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino (10 μm de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 10 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.275 V para la *p*-TSH-9-fluorenona a una concentración 1 mM

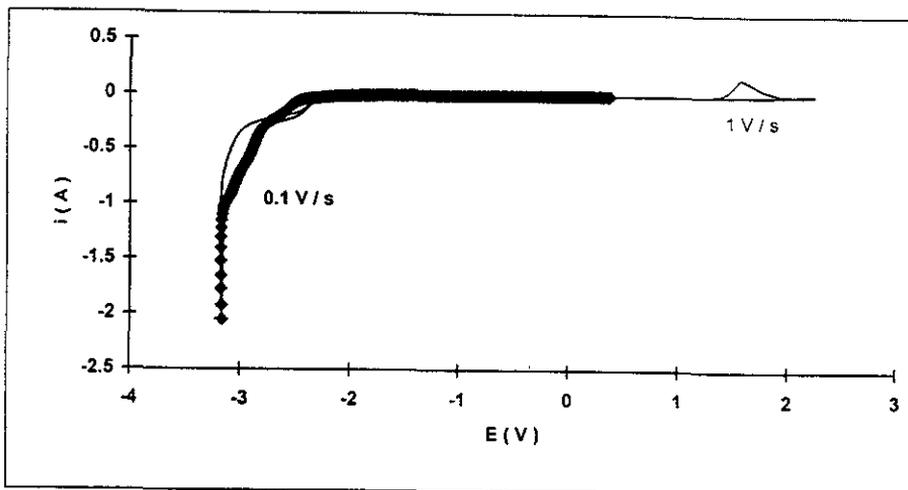
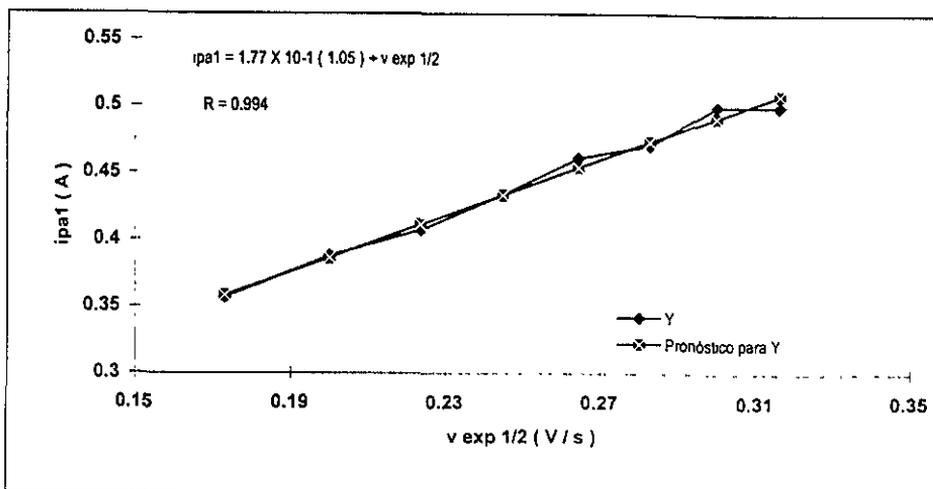


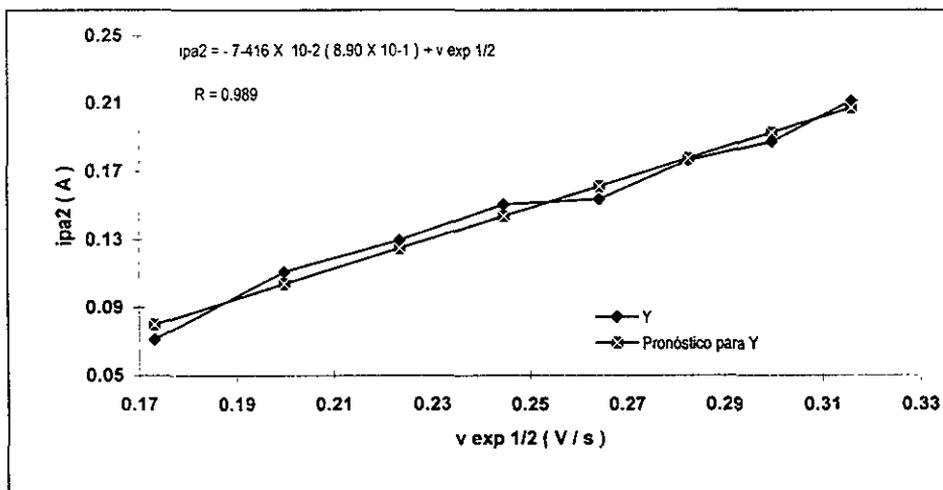
Figura 30.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 0.1 \text{ V/s}$ y $v = 1 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.275 V para la *p*-TSH-9-fluorenona a una concentración 1 mM

A partir de los valores obtenidos del estudio de variación la velocidad , se graficaron los valores de *ipa*, vs $v^{1/2}$. Se pudo observar que a velocidades de barrido de potencial hasta 90 V/s hay una dependencia lineal de la corriente. En



Gráfica 9.- Variación de la corriente de pico anódica (*ipa*), de la *p*-TSH-9-fluorenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

la **gráfica 9** podemos observar que está variación de la corriente de pico anódico (*ipa*) es directamente proporcional a $v^{1/2}$, es un indicio de que el proceso está goberado por difusión. Este mismo comportamiento lo observamos en la **gráfica 10** pero ahora para el *ipa₂* vs $v^{1/2}$.



Gráfica 10.- Variación de la corriente de pico anódica (ipa_2) de la *p*-TSH-9-fluorenona con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DEL (+)-ALCANFOR** ; En la **figura 31** se presenta el voltamperograma cíclico típico para la *p*-TSH del (+)-alcanfor. Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica hasta 2.35 V, donde en 1.65 V y 2.087 V se aprecian dos señales que corresponden a dos procesos de oxidación irreversibles, respectivamente.

Posteriormente, se realizó el estudio de variación del barrido de velocidad desde 0.1 V/s hasta 100 V/s para determinar su comportamiento con respecto a la velocidad; como se puede apreciar en las **figuras 32 y 33** se observa que a velocidades inferiores a 50 V/s la señal que se aprecia en -0.696 V tiende a desaparecer y persiste el comportamiento tipo técnica estacionaria.

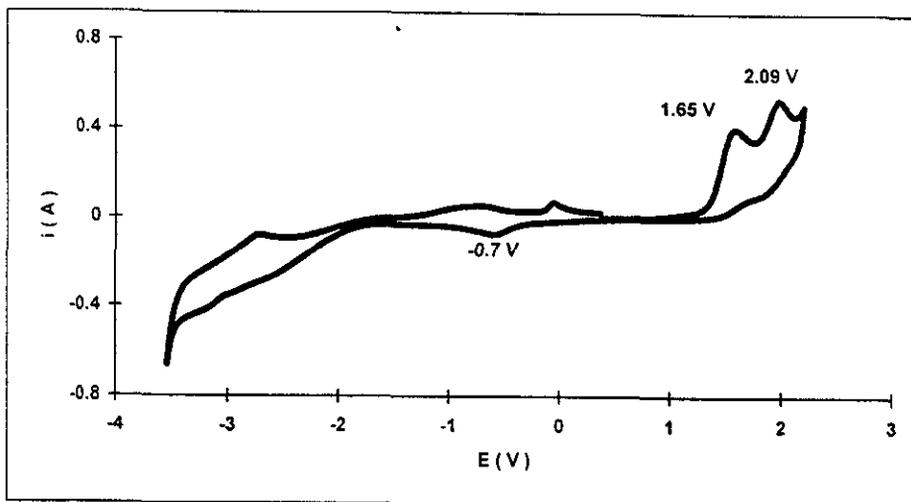


Figura 31.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 100 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la $p\text{-TSH-(+)-alcanfor}$ a una concentración 1 mM .

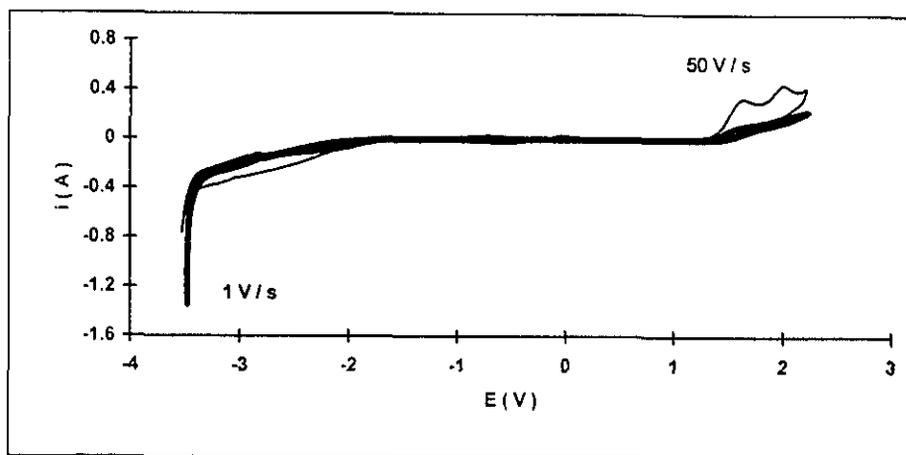


Figura 32.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 1 \text{ V/s}$ y $v = 50 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la $p\text{-TSH-(+)-alcanfor}$ a una concentración 1 mM .

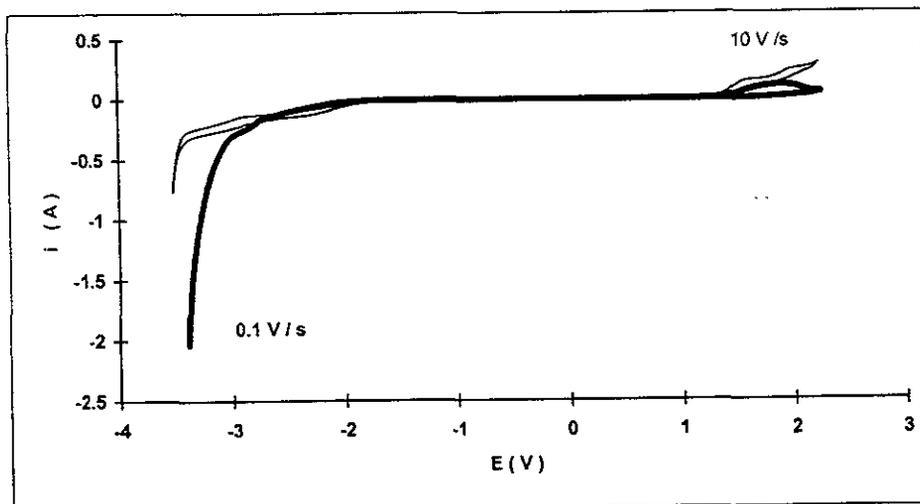
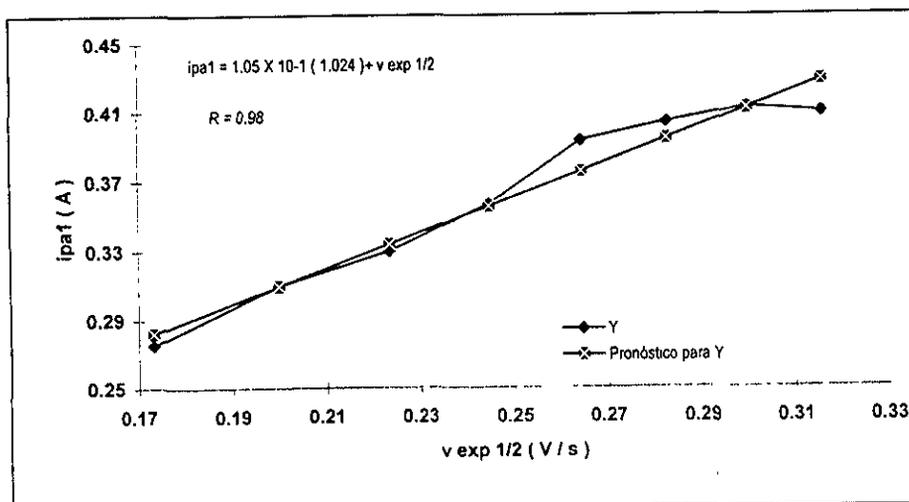


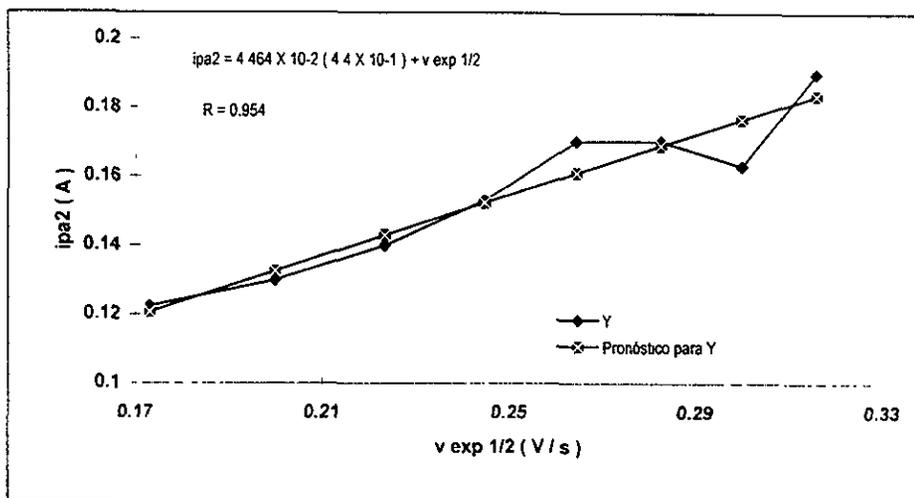
Figura 33.- Voltamperograma típico obtenido con un ultramicroelectrodo de platino ($10 \mu\text{m}$ de diámetro) en 1 mM de PTBA/ CH_3CN donde $v = 0.1 \text{ V/s}$ y $v = 10 \text{ V/s}$, desde 2.35 V hasta -3.45 V para la $p\text{-TSH-(+)-alcanfor}$ a una concentración 1 mM

Después, a partir de los valores obtenidos del estudio de variación la velocidad, se graficaron los valores de ipa_1 vs $v^{1/2}$. Con lo que se puede



Gráfica 11.- Variación de la corriente de pico anódica (ipa), de la $p\text{-TSH-(+)-alcanfor}$ con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$).

observar que a velocidades de barrido de potencial hasta 70 V/s hay una dependencia lineal de la corriente y a velocidades superiores a 70 V/s se observa una clara desviación. En la **gráfica 11** podemos ver que esta variación de la corriente de pico anódico (ipa), es directamente proporcional a $v^{1/2}$, lo que indica que el proceso está gobernado por difusión. Cierta similitud observamos en la **gráfica 12**, pero ahora para el ipa_2 vs $v^{1/2}$

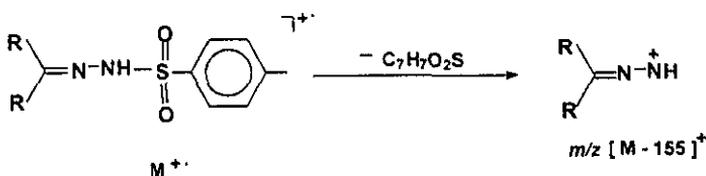


Gráfica 12.- Variación de la corriente de pico anódica (ipa_2) de la p -TSH- (+)- alcanfor con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$).

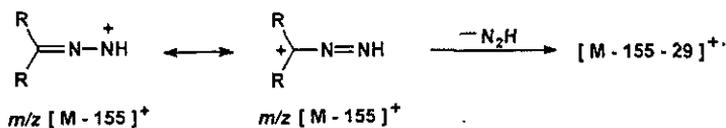
Espectrometría de Masas: Como parte complementaria al análisis electroquímico de las cuatro p -TSHs, en el presente trabajo se realizó un estudio por espectrometría de masas. Este, se efectuó empleando tres diferentes técnicas de ionización (**EMIE**, **EMIQ**, **EMBRA**) para que al comparar los resultados correspondientes, estar en condiciones de conocer de una manera más general el comportamiento de estas moléculas. Además, mediante la información obtenida proponer un patrón de fragmentación único y congruente a las tres opciones de ionización. A su vez el patrón sugerido fue validado con el apoyo de la espectrometría de masas que implica disociación inducida por colisión particularmente por barrido enlazado de iones (**EMDIC-BE**) así como mediante espectrometría de masas de alta resolución (**EMAR**).

Como consecuencia de este estudio, en las **tablas 2-5** se muestran tanto los iones moleculares así como los iones fragmentos principales de las ***p*-TSHs** analizadas, éstos como ya se mencionó fueron adquiridos por tres técnicas diferentes de ionización, como se puede apreciar, la abundancia relativa de los iones moleculares se ve afectada por la naturaleza del procedimiento de ionización. Así mismo los datos anteriores corroboran la presencia de los compuestos obtenidos, ya que los iones moleculares M^+ son consistentes con los pesos moleculares de los compuestos estudiados, además de que éstos fueron confirmados por **EMAR (tablas 6)**.

Particularizando, primeramente resalta el fragmento $[M-155]^+$ asignado a $[M-CH_3C_6H_4SO_2]^+$ el cual es común para los cuatro compuestos estudiados (**esquema 13**); al respecto en las moléculas **2, 3 y 5**, esta pérdida implica el **pico base**, más no para la *p*-toluensulfonilhidrazona de la 9-fluorenona (45% *ar*), otro fragmento característico de todos los compuestos estudiados, es la pérdida subsecuente de 29 *umas* asignada a la liberación N_2H lo cuál se valida mediante los datos de **EMAR y EMDIC-BE (tablas 7-10)** éste genera al **pico base** para la *p*-toluensulfonilhidrazona de la 9-fluorenona (**esquema 14**).



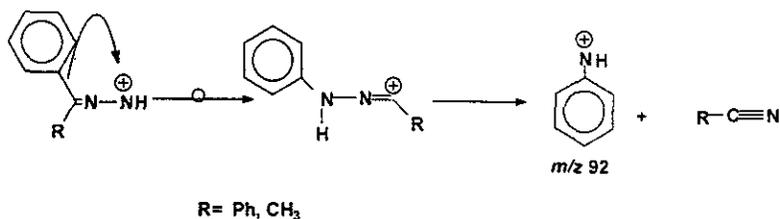
Esquema 13



Esquema 14

Adicionalmente, se observa que a partir de $[M-155]^+$ se generan dos trayectorias de fragmentación, lo que se *corrobor*a mediante los correspondientes

experimentos **EMDIC-BE**, así como mediante los datos de **EMAR** (tablas 7 -10), implicando para las *p*-toluensulfonilhidrazonas de la benzofenona y la acetofenona la formación del pico *m/z* 92 asignado a $[C_6H_6N]^+$ a partir de una transposición³⁷ (esquema 15); la otra ruta corresponde a la pérdida de $[N_2H]^+$, previamente discutida.



Esquema 15

A manera de resumen de lo anteriormente discutido, en los **esquemas 16-19** se presentan los patrones de fragmentación de las *p*-TSHs estudiadas los cuales son comunes a los tres modos de ionización, éstos valga la redundancia, fueron validados por **EMDIC-BE** y **EMAR**.

Tabla 2 - Selección de iones moleculares y iones fragmento de la *p*-toluensulfonilhidrazona de la acetofenona

Asignación	EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMBRA m/z (% ar)
$[M + H]^+$	—	289 (100)	289 (100)
M^+	288 (17)	288 (10)	288 (24)
$[M - p-Ts]^+$	133 (100)	133 (25)	133 (74)
	118 (11)	—	118 (15)
$[M - p-Ts - N_2H]^+$	104 (55)	104 (41)	104 (40)
	—	—	91 (15)
$[C_6H_6N]^+$	92 (62)	92 (25)	—

Tabla 3 - Selección de iones moleculares y iones fragmento de la *p*-toluensulfonilhidrazona de la benzofenona

Asignación	EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMBRA m/z (% ar)
$[M + H]^+$	351 (15)	351 (100)	351 (100)
M^+	350 (52)	350 (23)	350 (28)
	196 (50)	—	196 (30)
$[M - p-Ts]^+$	195 (100)	195 (38)	195 (100)
	194 (32)	—	194 (12)
	—	—	180 (28)
	167 (22)	167 (10)	167 (21)
$[M - p-Ts - N_2H]^+$	166 (90)	166 (22)	166 (59)
	165 (80)	165 (9)	165 (47)
$[C_6H_6N]^+$	92 (39)	—	92 (9)
	91 (11)	—	91 (10)

Tabla 4.- Selección de iones moleculares y iones fragmento de la *p*-toluensulfonilhidrazona de la 9-fluorenona.

Asignación	EMIE m/z (% , ar)	EMIQ m/z (% , ar)	EMBRA m/z (% , ar)
$[M + H]^+$	—	349 (31)	349 (100)
M^+	348 (18)	348 (35)	348 (19)
	194 (7)	194 (11)	194 (32)
$[M - pTs]^+$	193 (45)	193 (63)	193 (33)
	192 (30)	192 (64)	192 (13)
	165 (41)	165 (90)	165 (29)
$[M - pTs - N_2H]^+$	164 (100)	164 (100)	164 (30)
	163 (44)	163 (20)	—
	157 (10)	157 (72)	—
	139 (9)	139 (35)	131 (7)
	92 (10)	92 (19)	—
	91 (17)	91 (11)	91 (9)

Tabla 5.- Selección de iones moleculares y iones fragmento de la *p*-toluensulfonilhidrazona del (+)-alcanfor.

Asignación	EMIE m/z (% , ar)	EMIQ m/z (% , ar)	EMBRA m/z (% , ar)
$[M + H]^+$	—	321 (100)	321 (100)
M^+	320 (5)	320 (5)	320 (7)
$[M - pTs]^+$	165 (100)	165 (40)	165 (65)
	149 (7)	—	149 (8)
$[M - pTs - N_2H]^+$	—	—	136 (10)
	123 (25)	—	123 (13)
	121 (15)	—	121 (19)
	109 (6)	—	109 (15)

Tabla 6.- Composición Elemental Determinada por Espectrometría de Masas de Alta Resolución para los iones moleculares Ω

ρ -Toluensulfonilhidrazona de	PM Observado EI+ m/z	PM Estimado m/z	Error ppm	Fórmula Mínima
Acetofenona	288.0928	288.0932	-1.4	$C_{15}H_{16}O_2N_2S$
Benzofenona	350.1074	350.1089	-4.2	$C_{20}H_{18}O_2N_2S$
9-Fluorenona	348.0896	348.0932	-6.0	$C_{20}H_{16}O_2N_2S$
(+)-Alcanfor	320.1599	320.1558	12.8	$C_{17}H_{24}O_2N_2S$

Ω - Adquiridos por Impacto Electrónico.

Tabla 7.- Composición Elemental de los Fragmentos Principales Determinada por Espectrometría de Masas de Alta Resolución para la ρ -Toluensulfonilhidrazona de la acetofenona Ω

Formula Mínima	PM Observado m/z	PM Estimado m/z	Error ppm	Intensidad %
$C_{15}H_{16}O_2N_2S^+$	288.0928	288.0932		100
$C_8H_9N_2^+$	133.0776	133.0766	7.8	100
$C_8H_8^+$	104.0641	104.0626	-14.8	74.1
$C_8H_6N^+$	92.0528	92.0500	30.5	49.6

Ω - Adquiridos por Impacto Electrónico.

Tabla 8.- Composición Elemental de los Fragmentos Principales Determinada por Espectrometría de Masas de Alta Resolución para la *p*-Toluensulfonilhidrazona de la benzofenona Ω

Formula Mínima	PM Observado <i>m/z</i>	PM Estimado <i>m/z</i>	Error <i>ppm</i>	Intensidad %
$C_{20}H_{16}O_2N_2S^+$	350.1128	350.1089	11.0	33.8
$C_{13}H_{11}N_2^+$	195.0923	195.0922	0.6	100
$C_{13}H_{10}^+$	166.0781	166.0783	-1.1	34.9
$C_{13}H_9^+$	165.0685	165.0704	-11.6	26.8
$C_6H_6N^+$	92.0544	92.0500	47.6	9.2

Ω - Adquiridos por Impacto Electrónico

Tabla 9 - Composición Elemental de los Fragmentos Principales Determinada por Espectrometría de Masas de Alta Resolución para la *p*-Toluensulfonilhidrazona de la 9-fluorenona Ω

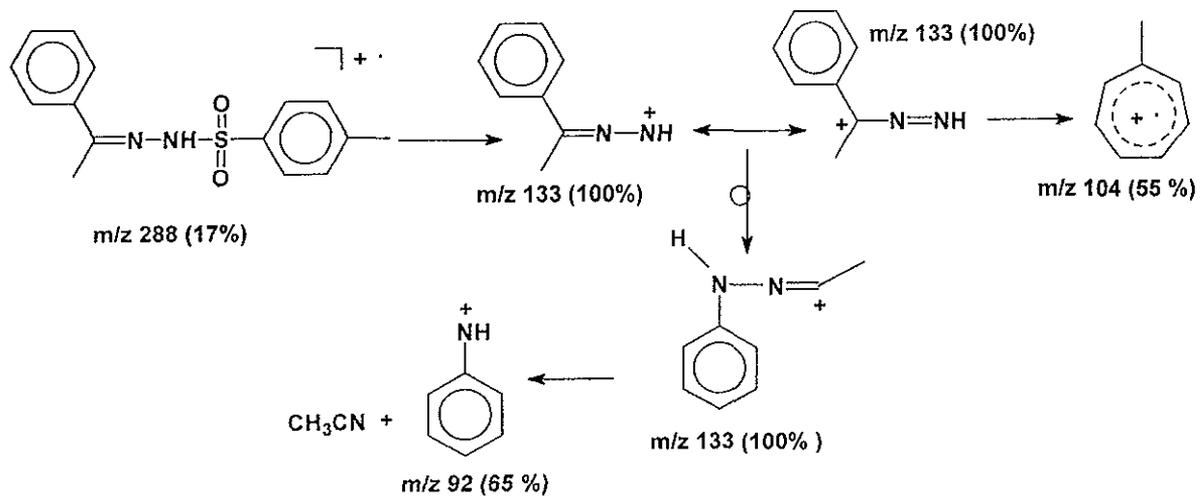
Formula Mínima	PM Observado <i>m/z</i>	PM Estimado <i>m/z</i>	Error <i>ppm</i>	Intensidad %
$C_{20}H_{16}O_2N_2S^+$	348.0934	348.0932	0.4	25.8
$C_{13}H_9N_2^+$				
$C_{13}H_9^+$	165.072	165.0704	-19.3	49.3
$C_{13}H_6^+$	164.0623	164.0626	-1.6	100
$C_{13}H_7^+$	163.0523	163.0548	-15.1	36.0
$C_7H_7^+$	91.0583	91.0548	38.3	12.0

Ω - Adquiridos por Impacto Electrónico.

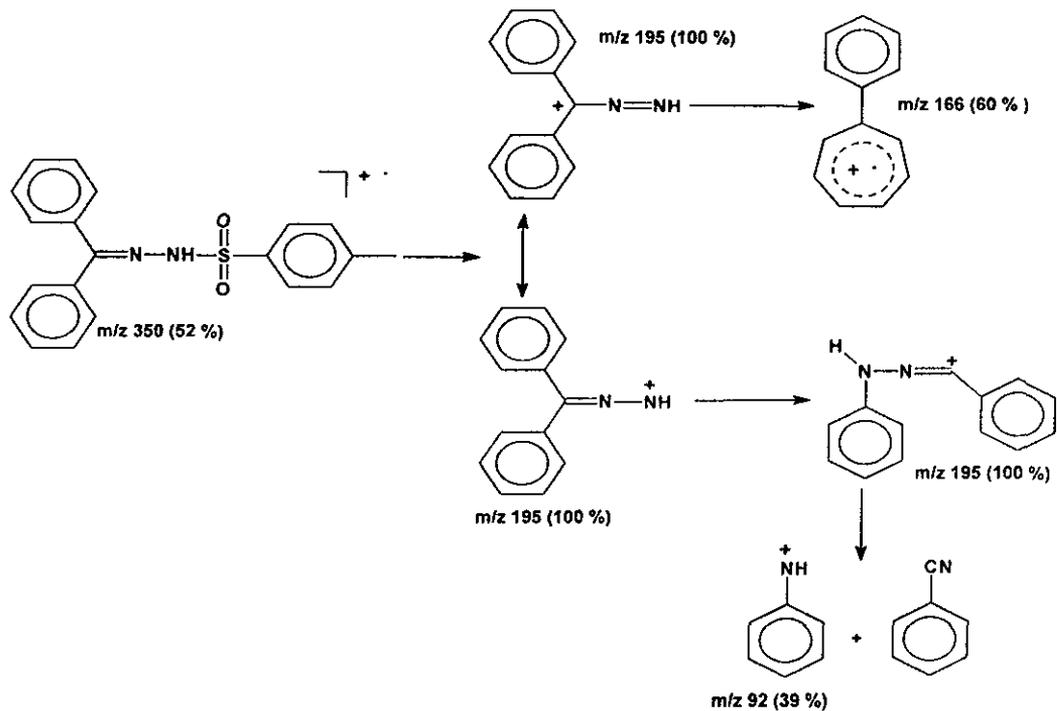
Tabla 10 - Composición Elemental de los Fragmentos Principales Determinada por Espectrometría de Masas de Alta Resolución para la *p*-Toluensulfonilhidrazona del (+)-Alcanfor. Ω

Formula Mínima	PM Observado <i>m/z</i>	PM Estimado <i>m/z</i>	Error <i>ppm</i>	Intensidad %
$C_{17}H_{24}O_2N_2S^+$	320.1567	320.1558	2.6	14.9
$C_{10}H_{17}N_2^+$	165.1367	165.1392	-15.0	100
$C_9H_{16}^+$	123.1174	123.1174	-0.9	24.7
$C_9H_{13}^+$	121.1017	121.1017	0.7	15.8

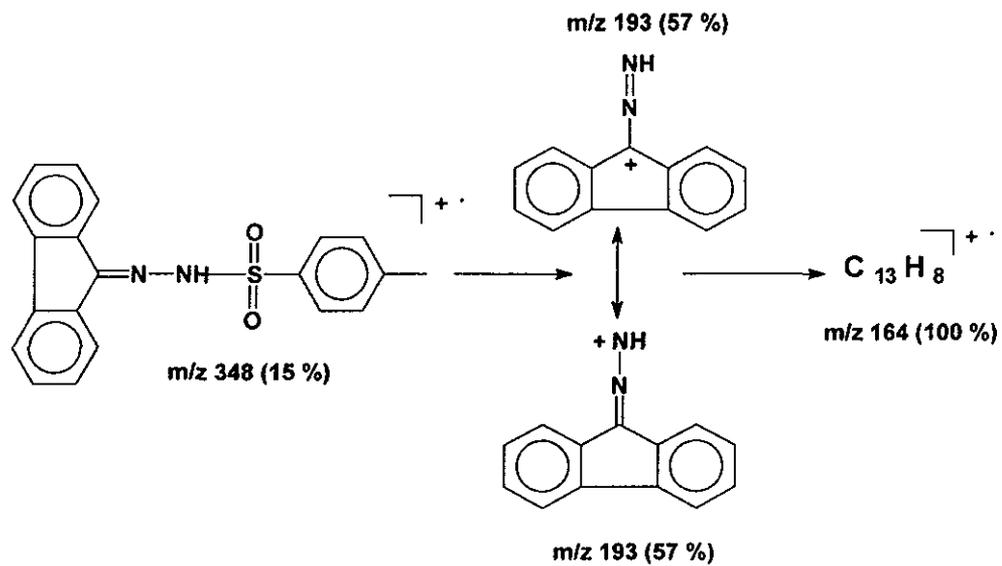
Ω - Adquiridos por Impacto Electrónico.



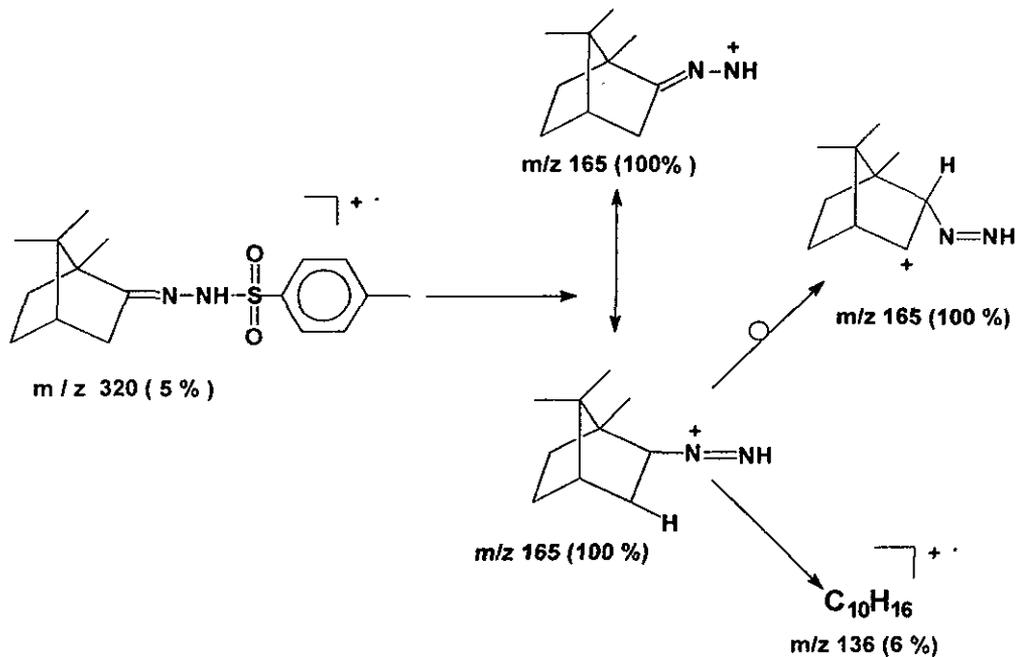
Esquema 15.- Patrón de fragmentación de *p*-toluensulfonilhidrazona de la acetofenona; rutas investigadas por EMIE, EMIQ, EMBRA y validadas por EMAR y EMDIC-BE.



Esquema 16.- Patrón de fragmentación de *p*-toluensulfonilhidrazona de la benzofenona; rutas investigadas por EMIE, EMIQ, EMBRA y validadas por EMAR y EMDIC-BE.



Esquema 17.- Patrón de fragmentación de *p*-toluensulfonilhidrazona de la 9-fluorenona; rutas investigadas por EMIE, EMIQ, EMBRA y validadas por EMAR y EMDIC-BE.

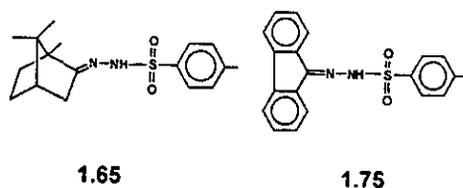
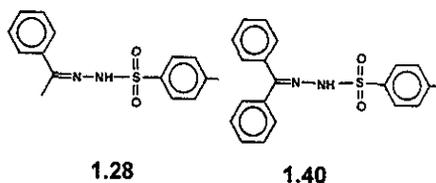


Esquema 18.- Patrón de fragmentación de *p*-toluensulfonilhidrazona del (+)-alcanfor; rutas investigadas por EMIE, EMIQ, EMBRA y validadas por EMAR y EMDIC-BE.

CONCLUSIONES

- 1.- Se prepararon con buenos rendimientos y alto grado de pureza la *p*-toluensulfonilhidracina, y a partir de ésta las *p*-toluensulfonilhidrazonas de la acetofenona, benzofenona, 9-fluorenona y (+)-alcanfor; para este trabajo, los productos se identificaron mediante técnicas espectroscópicas comunes (*ir*, **RMN**, **EM**).
- 2.- Al caracterizar electroquímicamente, tanto a los reactivos como a los productos de reacción, se llegó a las siguientes conclusiones particulares:
 - a.- Como consecuencia del estudio de la variación de la velocidad de barrido del potencial, resultó que el comportamiento general de las moléculas analizadas, corresponde al tipo de técnicas estacionarias.
 - b.- A su vez al tabular, *ipc vs v*^{1/2} así como *ipa vs v*^{1/2}, las gráficas brindaron información que se atribuyó a procesos controlados por difusión, como los siguientes:
 - i. **Substratos carbonílicos.**- En tres de ellos se apreciaron procesos de reducción; así la acetofenona presentó un proceso irreversible (-2.71V), la benzofenona uno quasirreversible (-2.17 V/-1.15 V) y la 9-fluorenona uno reversible (1.53 V/-1.13 V)
 - ii. **Hidracina y *p*-Toluensulfonilhidracina.**- Con respecto a éstas entidades solo se registraron procesos de oxidación irreversibles, 1.04 V y 1.63 V respectivamente.

iii.- ***p*-Toluensulfonilhidrazonas.**- Como resultado del análisis comparativo de los respectivos voltamperogramas cíclicos de las *p*-toluensulfonilhidrazonas, se concluyó el siguiente orden de oxidación para las entidades estudiadas:



3.- Finalmente, al estudiar las *p*-toluensulfonilhidrazonas por espectrometría de masas, mediante diferentes técnicas, se apreció que:

- a).- La abundancia relativa de los iones moleculares se ve afectada por la naturaleza del método de ionización.
- b).- Los iones moleculares son consistentes con los pesos moleculares de los compuestos y validándose por espectrometría de masas por alta resolución.
- c).- Se encontró un patrón de fragmentación común a los tres modos de ionización empleados, para los compuestos estudiados.

PARTE EXPERIMENTAL

MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.- La *p*-toluensulfonilhidracina (*p*-TSA) y las *p*-toluensulfonilhidrazonas (*p*-TSHs) fueron caracterizadas por sus correspondientes espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (R M N ^1H) y de Carbono 13 (R M N ^{13}C); éstos, se obtuvieron en un espectrómetro Bruker a 500 MHz y 125 MHz respectivamente. Utilizando los sistemas $(\text{CH}_3)_2\text{CO-D}_6\text{-TMS}$ para la *p*-TSA y $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ para las *p*-TSH; los diversos experimentos de espectrometría de masas: Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico (EMIE), Espectrometría de Masas por Ionización Química (EMIQ), Espectrometría de Masas por Bombardeo Rápido de Átomos (EMBRA), Espectrometría de Masas Disociación Inducida por Colisión - Barridos Enlazados (EMDIC-BE) y Espectrometría de Masas de Alta Resolución (EMAR). Los cuales fueron realizados en espectrómetros de masas JEOL JMS-SX 102 y JMS-AX 505 HA; la espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (*ir*) se adquirió en un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750; utilizando para ello la técnica de pastilla (KBr), los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns y no están corregidos. Para indicar los patrones de acoplamiento R M N ^1H se recurrió a las siguientes abreviaturas: *s*= señal simple, *d*= señal doble, *t*= señal triple, *m*=señal múltiple, *sa*=simple ancha, *dt*=señal doble de triple, *td*=señal triple de doble. Todos los desplazamientos químicos se reportan en δ ppm con respecto al TMS.

REACTIVOS Y DISOLVENTES.- Las cetonas empleadas para preparar las correspondientes *p*-toluensulfonilhidrazonas fueron: acetofenona (2), benzofenona (3), 9-fluorenona (4), y (+)-alcanfor (5), todas de la marca Aldrich, de alta pureza. El tetrahidrofurano (THF) que se utilizó como disolvente en la preparación de la *p*-TSA, se secó y purificó; para lo anterior se pasó a través de una columna empacada con alúmina (previamente activada a 110 °C por 3 días), se sometió a reflujo en presencia de Na metálico y benzofenona como indicador.

SUBSTRATOS.- Se presentan de manera resumida en **esquema 19**, la obtención de **1-5**, la cuál se realizó empleando técnicas descritas en la literatura.²

p-TOLUENSULFONILHIDRACINA (p-TSA) (1); Se disolvieron 36 g (0.189 mol) de Cloruro de *p*-toluensulfonilo (**Cl-p-TS**) en 80 mL de THF. Esta disolución se colocó en un baño de hielo y a su vez fue tratada con agitación magnética, acto seguido se adicionaron 42 mL de NH₂NH₂·H₂O al 99% (0.83 mol), una velocidad tal que la temperatura se mantuvo entre 10 y 20 °C. Terminada la adición se continuó la agitación por 0.5 h; después de este período de tiempo la mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación, la fase orgánica se filtró a través de una cama de celita, el filtrado se concentró y colocó en baño de hielo hasta cristalización del producto; este se filtró y se lavó con *n*-C₆H₁₄ para finalmente se recrystalizó de THF dos veces más; 98 % (35.2 g) de rendimiento; agujas blancas; p. f. 109-110 °C;

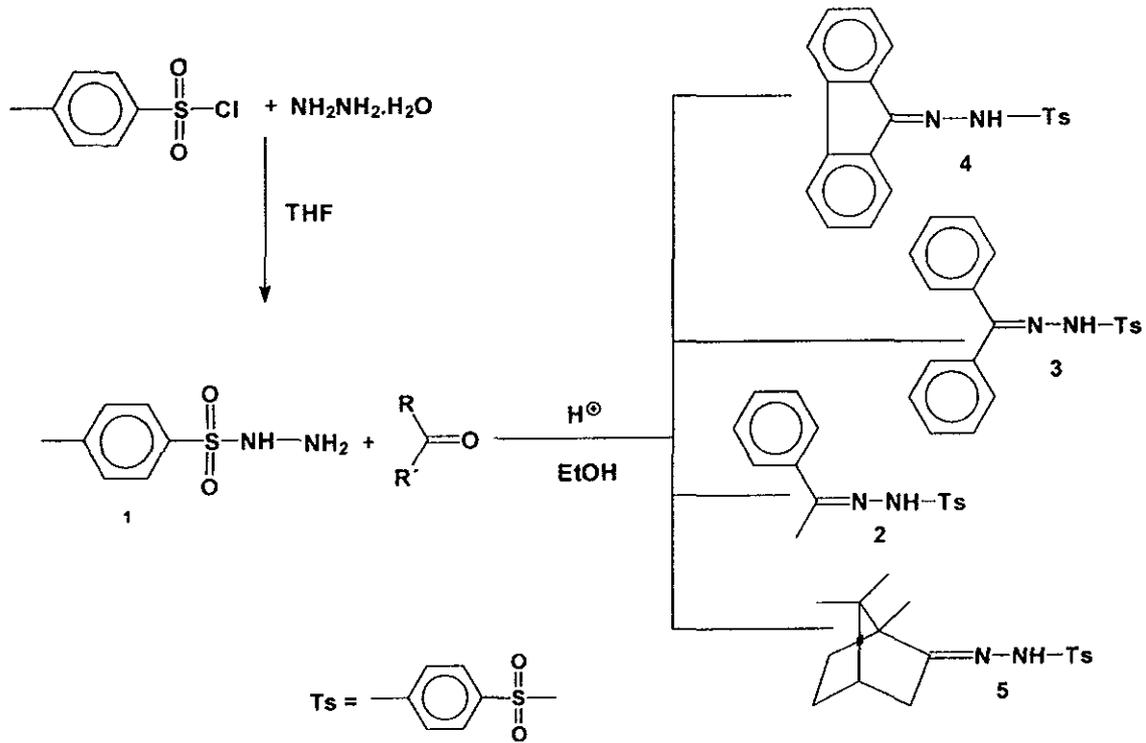
ir (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3394 y 3262 (N-H), 3058 (CH₃-Ar), 1603 (Ar), 1156 y 1320 (SO₂).

EMIE; *m/z* (% ar): 186 (27) M⁺, 157 (95) [M-N₂H]⁺, 156 (41) [M-N₂H₂]⁺, 139 (25%) C₇H₇SO⁺, 91 (100) C₇H₆⁺.

R M N ¹H; (CH₃)₂CO-D₆/TMS; δ ppm: 2.38 (*s*, 3H, *p*-CH₃-Ar), 2.38 (*s*, 1H, NH, + D₂O), 3.14 (*sa*, 2H, NH₂+ D₂O), 7.34 (*d*, 2H, AA', *J*=7.77 Hz) y 7.77 (*d*, 2H, BB' *J*=7.77 Hz).

R M N ¹³C; (CH₃)₂CO-D₆/TMS; δ ppm: 21.3 (CH₃), 128.7 (2C_o), 129.95 (2C_m), 137.54 (C_i), 144.09 (C_p).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



Esquema 19.- Ruta sintética de *p*-Toluensulfonulhidrazonas, estudiadas.

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DE LA ACETOFENONA (2),**

Se disolvieron 5.75 g (0.0184 mmol) de acetofenona y 4.56 g (0.025 mmol) de *p*-TSA en 30 mL de EtOH al 95 %, acto seguido se adicionaron 0.7 mL de HCl concentrado. La mezcla se mantuvo con agitación magnética constante y a reflujo por 0.5 h, terminado este periodo de tiempo se enfrió en baño de hielo para inducir la cristalización, logrado esto, se filtró el sólido, se lavó con EtOH frío y se secó al vacío, finalmente se recrystalizó de EtOH dos veces más; 51 % (5.30) de rendimiento; p. f. 148 °C;

ir (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3434 y 3240 (N-H), 1339 y 1163 (SO₂), 1444 (C=N).

EMIE, *m/z* (% ar): 288 (17) M⁺, 133 (100) [M-C₇H₇SO₂]⁺, 104 (55) C₈H₈⁺, 92 (62) C₆H₆N⁺.

R M N ¹H; CDCl₃/TMS; δ ppm: 2.41 (s, 3H, CH₃-Ar), 2.17 (s, 3H, CH₃), 8.18 (s, 1H, NH), 7.95 (d, J=6.91 Hz, BB', 2H) y 7.33 (d, J=6.91 Hz, AA', 2H), 7.33 (m, 3H, H-Ar), 7.64 (m, 2H, H-Ar).

R M N ¹³C; CDCl₃/TMS; δ ppm: 13.46 (CH₃), 21.55 (CH₃-Ar), 126.22 (2C_m A A'), 128.06 (2C_o), 128.25 (2C_m), 129.49 (C_p), 129.57 (2C_o, B B'), 135.3 (C_i), 137.22 (C_i), 144.12 (C_p), 152.68 (CN).

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DE LA BENZOFENONA (3);**

Se disolvieron 3.64 g (0.02 mmol) de benzofenona y 4.56 g (0.025 mmol) de *p*-TSA en 30 mL de EtOH al 95 %. acto seguido se adicionaron 0.7 mL de HCl concentrado. La mezcla se mantuvo con agitación magnética constante y a reflujo por 0.5 h, terminado este periodo de tiempo, ésta se enfrió en hielo para inducir la cristalización, logrado esto, se filtro el sólido, se lavó con EtOH frío y se secó al

vacio, finalmente se recristalizó de EtOH dos veces más; 7.0 g (85.4 %) de rendimiento; agujas blancas, p. f. 178-180 °C;

ir (KBr) ν_{\max} . Cm^{-1} : 3218 (N-H), 1492 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1445 (C=N), 1398 y 1177 (SO_2).

EMIE m/z (% ar) 350 (52) M^+ , 195 (100) $[\text{M-C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$, 166 (60) $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$, 165 (80) $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$, 92 (39) $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$

R M N ^1H ; CDCl_3/TMS ; δ ppm: 2.43 (s, 3H, $p\text{-CH}_3\text{-Ar}$), 7.13 (d, 2H, AA', J=8), 7.86 (d, 2H, BB', J=8), 7.29 (q, 2H, H-Ar), 7.34 (m, 3H, H-Ar*), 7.45(m, 2H, H-Ar), 7.52 (m, 3H, H-Ar*), 7.58 (sa, 1H, NH).

R M N ^{13}C ; CDCl_3/TMS ; δ ppm: 21.6 (CH_3), 127.5 (2C_m A A'), 127.8(2C_o), 128.16 (2C_m , B B'), 128.21 ($2\text{C}_o'$), 129.6 (2C_m^*), 129.7 (2C_m^*), 129.8 (C_p), 130.1 (C_p'), 131. (C_i^*), 135.4 (C_i^*), 136.3 (C_i), 144.1 (C_p), 154.2 (C=N).

***p*-TOLUENSULFONILHIDRAZONA DE LA 9-FLUORENONA (4);**

Se disolvieron 6.4 g (0.035 mmol) de 9-fluorenona y 4.56 g (0.025 mmol) de *p*-TSA en 30 mL de EtOH al 95 %. acto seguido se le adicionaron 0.7 mL. de HCl concentrado. La disolución se mantuvo con agitación magnética constante y a reflujo por 0.5 h, terminado este periodo se enfrió en baño de hielo para inducir la cristalización, logrado esto, se filtró, el sólido, se lavó con EtOH frío y se secó al vacio, finalmente se recristalizó de EtOH dos veces más; 81 % (8.86 g) de rendimiento; p. f. 178-180 °C;

ir (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3208 (N-H), 1166 y 1338, (SO_2), 1451 (C=N).

EMIE, m/z (% ar) 348 (18) M^+ , 193 (57) $[\text{M-C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$, 164 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}]^+$.

R M N ¹H; CDCl₃/TMS; δ ppm: 2.39 (s, 3H, *p*-CH₃-Ar), 7.25 (dt, J=7.5 Hz., 6H-Ar), 7.323 (m, 3/7 2H-Ar), 7.323 (d, J=8.35, BB', 2H) y 7.98 (d, J=8.35 Hz, AA', 2H), 7.43 (dt, J=7.57 y 0.9 Hz, 2H-Ar.), 7.51 (d, J=7.5 Hz., 5H-Ar), 7.62 (d, J=7.5 Hz, 8H-Ar), 7.68 (d, J=7.5 Hz, 4H-Ar), 7.87 (d, J=7.7 Hz, 1H-Ar), 8.48 (sa, 1H, NH).

R M N ¹³C; CDCl₃/TMS; δ ppm: 21.56 (CH₃), 119.64 (5C), 120.75 (4C), 122.1 (1C), 126.26 (8C), 128.11(2C_m A A'), 128.18 2HC), 128.3 (2C_o A A'), 129.59 (3C), 130.37 (6C), 131.64 (7C), 134.59 (C), 136.26 (C), 139.67 (C), 142.41 (C), 144.52 (C_p), 131.64 (C) 150.54 (9CN).

***p*-TOLUENSULFINILHIDRAZONA DEL(+)-ALCANFOR (5);** Se

disolvieron 6.4 g (0.04 mmol) de (+)-alcanfor y 4.56 g (0.025 mmol) de *p*-TSA en 30 mL de EtOH al 95 %. acto seguido se le adicionaron 0.7 mL de HCl concentrado. La mezcla resultante se mantuvo con agitación magnética constante y a reflujo por 0.5 h, terminado este periodo de tiempo se enfrió en baño de hielo para inducir la cristalización; logrando esto, se filtró el sólido, se lavó con EtOH frío y se secó al vacío, finalmente se recrystalizó de EtOH dos veces más; 44%(8.15 g) de rendimiento; p. f. 164-166 °C; agujas blancas;

ir (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 440 y 3210, (N-H), 1459, (C=N), 1323 y 1167, (SO₂).

EMIE, *m/z* (% ar): 320 (5)M⁺, 165 (100) [M-C₇H₉SO₂]⁺.

R M N ¹H; CDCl₃/TMS; δ ppm: 0.47 (s, 3H, CH₃), 0.84 (s, 3H, CH₃), 0.89 (s, 3H, CH₃), 1.1 (m, 1H_{5-endo}) 1.25 (m, 1H_{6-endo}), 1.62 (td, J=12.5 y 4.15 Hz, 1H_{6-exo}), 1.72 (d, J=17.1 Hz, 1H_{3-endo}), 1.77 (m, 1H_{5-exo}) 1.89 (t, J=4.4 Hz, 1H₄), 2.19 (dt, J=3.65 Hz, 1H_{3-exo}), 2.40 (s, 3H, *p*-CH₃-Ar), 7.81 (d, J=8.45 Hz, 2H, AA') y 7.27 (d, J= 8.45 Hz., 2H, BB'), 7.38 (sa, 1H, NH).

R M N ¹³C; CDCl₃/TMS δ ppm: 10.86 (CH₃), 18.44 (CH₃), 19.00 (CH₃), 21.49 (CH₃-Ar), 26.98 (CH₂), 31.96 (CH₂), 33.52 (CH₂), 43.74 (CH), 47.83 (C), 52.93 (C_{gem}), 127.88 (2C_m), 129.25 (2C_o), 135.28 (C_i), 143.69 (C_p), 171.45 (CN).

VOLTAMPEROMETRIA CICLICA; Los voltamperogramas para las moléculas en estudio se obtuvieron empleando un potenciostato galvanostato Radiometer Tacussel modelo DEA 332, acoplado con una interfase IMT 101, se obtuvo el registro y tratamiento de datos con el *software* Voltmaster II. Se utilizó una celda de cristal (EG&G PARC), para tres electrodos de capacidad de 10 mL. Como electrodo de trabajo se usó un ultramicroelectrodo de Pt de 10 μm de diámetro (EG&G PARC) modelo GO 225; los electrodos de pseudoreferencia y auxiliar fueron Ag y Pt respectivamente y de tamaño convencional, además se utilizó una caja Faradaica (EG&G PARC) con el fin de evitar interferencias externas al sistema. En cada ensayo se desoxigenaron las disoluciones con N₂ (Linde al 99.998% de pureza) saturado en CH₃CN, el cuál previamente se pasó por una trampa empacada con tamiz molecular de 3 Å (2 mm de diámetro: Merck). El tamiz molecular antes de usarse se activó por una semana a 180 °C. Los barridos de potencial se realizaron en un intervalo de potencial desde -3450 mV a +2350 mV, y a diferentes velocidades de barrido desde 0.1 V/s hasta 100 V/s; Todas las disoluciones de los compuestos en estudio se utilizaron a la concentración de 1 mM y se prepararon a partir de una disolución de perclorato de tetrabutilamonio (PTBA) también 1 mM en CH₃CN. El electrolito soporte PTBA de marca Fluka del 99% de pureza (grado electroquímico). Para todos los ensayos se utilizó como disolvente CH₃CN de alta pureza (99.98%) de la marca Omnisolv (grado HPLC).

BIBLIOGRAFIA

- 1- Rossini, G. and Ballini, R., *Synthesis*, 1988, 833.
- 2 - Bamford, W. R. and Stevens, T. S. , *J. Chem. Soc.*, 1952, 4735
- 3.- Shapiro , R. H., *Org. React.*, (N. Y.), 1975, **23**, 405.
- 4 - Tissot, P. and Yadav, K., *Electrochimica Acta*, 1986, **31**, 71.
- 5 - Delay, F., Limacher, L., Bédert, N. and Tissot, P., *Helv. Chim. Acta*, 1989, **72**, 1383.
- 6.- Eschenmoser, A., Felix, D. and Ohloff, G., *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, 708; Tanabe, M., Crowe, D. F., Dehn, R. L. and Detre, G., *Tetrahedron Lett.*, 1967, **8**, 3739; Felix, D., Schreiber, J., Ohloff G. and Eschenmoser, A., *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 2896; Schreiber, J., Ohloff G. and Eschenmoser, A., *J. Electrochim., Acta*. 1986, **31**, 607.
- 7 - Montenegro, M. *J. Electrochim., Acta*. 1986, **31**, 607.
- 8 - Zanoni, M. V. B. and Stradiotto, N. R., *Electroanalysis*, 1995, **7**, 365; Pletcher, D. and Stradiotto, N. R., *J. Electroanal. Chem.*, 1985, **186**, 211; Maia H. L. S., Medeiros, M. J., Montenegro, M. I., Court, D. and Pletcher, D., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **164**, 347
- 9.- Oda, R., Mieno, M. and Hagashi, Y., *Tetrahedron Lett.*, 1967, 2363.
- 10.- Ho, T.-L. and Wong, C. M., *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 3453.
- 11.- Rosini, G., *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 3504.
- 12.- Chandrasekhar, B. P., Suntharkar, S. V. and Telang, S. G., *Chem. Ind., (London)* 1975, 87.
- 13.- Maynes, S. R., Pelavin, L. and Erker, G., *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 3302.
- 14.- Sachs, C. E. and Fuchs, P. L., *Synthesis*, 1976, 456.
- 15.- Ho T.-L. and Olah, G. A., *Synthesis*, 1976, 611.
- 16.- Olah, G. A., Welch, J. and Ho, T.-L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5396.

- 17.- Olah, G. A., Vankar, Y. D. and Prakash, G. K. S., *Synthesis*, 1979, 13.
- 18.- Caglioti, L., Gasparrini, F., Misiti., D. and Palmieri, G., *Synthesis*, 1979, 207.
- 19.- Laszlo, P. and Polla, E., *Synthesis*, 1985, 439.
- 20.- Attanazi, O., and Gasperoni, S., *Gazz. Chim. Ital.*, 1978, **108**, 137.
- 21.- Kim, Y. H., Lee, H. K. and Chang, H. S., *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 4285.
- 22.- Jung, J. CH., Kim, K. S. and Kim, Y. M., *Synth. Commun.*, 1992, **22**, 583.
- 23.- Ghelfi, F., Grandi, R. and Pagnoni, U. M., *Synth. Commun.*, 1992, **22**, 1845.
- 24.-a) Caglioti, L., *Tetrahedron*, 1966, **22**, 487; Caglioti, L., *Org. Synth., Coll. Vol.*, **52**, 1972, 122.
- b) Hutchins, R. O. and Kacher, M., Rua, L., *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 923.
- c) Hutchins, R. O. and Natale, N. R., *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 2299.
- d) Kabalka, G. W. and Chandler, J. H., *Synth. Commun.*, 1979, **9**, 275.
- e) Kaalka, G. W., Hutchins, R., Natale, N. R., Yang, D. T. C. and Broach, V., *Org. Synth., Coll. Vol.*, **59**, 1979, 42.
- f) Kabalka, B. G. W. and Summers, S. T., *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 1217.
- g) Chamberlin, R. A., Stemke, J. E. and Bond, F. T., *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 147.
- h) Kolonko, K. J. and Shapiro, R. H., *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 1404.
- i) Shapiro, R. H., *Org. React.*, 1975, **23**, 405.
- j) Shapiro, R. H., Lipton, M. F., Kolonko, K. J., Buswell, R. L. and Capuano, L. A., *Tetrahedron Lett.*, 1975, 1811.

- k) Traas, P. C., Boclens, H. and Takken, H. J., *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2287.
- l) Paquette, L. A., Fristad, W. E., Dime, D. S. and Bailey, T. R., *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 3017.
- m) Chan, T. H., Baldassarre, A. and Massuda, D., *Synthesis*, 1976, 801.
- n) Rossini, G. and Baccolini, G., *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 826.
- o) Inokawa, S., Nakatsukasa, Y., Horisaki, M., Yamashita, M., Yoshida, H. and Ogata, T., *Synthesis*, 1977, 179.
- p) Cacchi, S., Caglioti, L. and Paolucci, G., *Chem. Ind.*, (London), 1972, 219; Cachi, S., Caglioti, L. and Paolucci, G., *Synthesis*, 1975, 121.
- q) Greer, D. M. and Reese, C. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 280.
- r) Kano, S., Yokomatsu, T., Ono, T., Hibino, S. and Shibuya, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 414.
- s) Nakai, T. and Mimura, T., *Tetrahedron Lett.*, 1979, 531.
- t) Sachs, C. E. and Fuchs, P. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 7372.
- u) Cacchi, S., Felici, M. and Rosini, G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 1977, 1260.
- v) Cacchi, S., La Torre, F., Misiti, D., Palmieri, G. and Ballini, R., *Tetrahedron* 1982, **38**, 3609.
- w) Caglioti, L., Gasparrini, F., Misiti, D. and Palmieri, G. *Tetrahedron*, 1978, **34**, 135.
- 25.- Friedman, L. and Shechter, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5512.
- 26.- Powell, J. W. and Whiting, M. C., *Tetrahedron*, 1959, **7**, 305.
- 27 - Caglioti, L. and Magi, M., *Tetrahedron Lett.*, 1962, 1261.

- 28.- Smith, J. A., Shechter, H., Bayless, J. and Friedman, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 659.
- 29.- Coxon, J. M., Hartshorn, M. P., Kirk, D. N., and Wilson, M. A., *Tetrahedron*, 1969, **25**, 3107.
- 30.- Luyten, M. A. and Keese, R., *Tetrahedron*, 1986, **42**, 1687.
- 31.- Wilt, J. W. and Wagner, W. J., *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 2788.
- 32.- Kinney, W. A., Coghlan, M. J. and Paquette, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6868.
- 33.- Adlington, R. M. and Barrett, A. G. M., *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**, 55.
- 34.- Chamberlin, A. R. and Sall, D. J., *Org. React.*, (N. Y.), 1990, **39**, 1.
- 35.- Fry, A., *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2nd ed; Wiley. New York, 1989; Baizer, M. M. and Lund, H., *Organic Electrochemistry*, 3rd. ed.; Dekker: New York, 1991.
- 36.- Kissinger, P. T. and Heineman, W. R., *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 702.
- 37.- Bhati, A. Johnstone, R. A. W. and Millard, B. J. *J. Chem. Soc. C.*, 1966, 358.