La descripción teórica de la electropolimerización de compuestos hidroquinónicos, obtenidos electroquímicamente

DOI: 10.46932/sfjdv2n2-111

Received in: March 1st, 2021

Accepted in: May 30th, 2021

Volodymyr V. Tkach

Universidad Nacional de Chernivtsi, 58000, Calle de Kotsyubynsky. 2, Chernivtsi, Ucrania
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

Marta V. Kushnir

Universidad Nacional de Chernivtsi, 58000, Calle de Kotsyubynsky. 2, Chernivtsi, Ucrania

Olga V. Skrypska

Universidad Nacional de Chernivtsi, 58000, Calle de Kotsyubynsky. 2, Chernivtsi, Ucrania

Yana G. Ivanushko

Universidad Estatal de Medicina de Bucovina, 58001, Pl. Teatral, 9, Chernivtsi, Ucrania

Sílvio C. De Oliveira

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

Petro I. Yagodynets

Universidad Nacional de Chernivtsi, 58000, Calle de Kotsyubynsky. 2, Chernivtsi, Ucrania

Olga V. Luganska

⁴Universidad Nacional de Zaporizhzhia, 69600, Calle de Zhukovsky, 66, Zaporizhzhia, Ucrania

Zholt O. Kormosh

Universidad Nacional del Este Europeo, 43000, Avda. de la Libertad., 13, Lutsk, Ucrania
Correo-e: nightwatcher2401@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo, por la primera vez se ha descrito el proceso de polimerización electroquímica de los compuestos hidroquinónicos, obtenidos electroquímicamente. El análisis del modelo matemático correspondiente mediante la teoría de estabilidad lineal y análisis de bifurcaciones ha mostrado que el comportamiento de este sistema se hace bastante semejante al ya observado durante la “paradoja de politiofeno”. Así, hay una mayor probabilidad del acaecer las inestabilidades oscilatoria y monotónica. El polímero, por su vez, se obtendrá con una conductividad reducida y morfología menos uniforme.

Palabras-clave: compuestos hidroquinónicos, polímeros conductores, electropolimerización, la paradoja de politiofeno, estado estacionario estable.

1 INTRODUCCIÓN

Las hidroquinonas [1 – 6] forman uno de los grupos de compuestos aromáticos, abundantes en fuentes naturales. Su uso incluye no solo sistemas bioaceptables, sino los sintéticos. Por ejemplo, compuestos como dopamina, catecol, ácido gálico, ácido elágico se usan tanto en formulaciones farmacéuticas, como en la síntesis de polímeros conductores [7 – 10]. La presencia de hidroxilo fenólico añade la biocompatibilidad de los polímeros y su capacidad mediadora de transferencia de electrones.

Otrosí, los compuestos hidroquinónicos y afines son un objeto bastante popular en procesos electroanalíticos [11 – 15]. Una amplia variedad de modificadores de electrodo se usa para asistir su detección electroanalítica, a comenzar desde los polímeros conductores [16 – 19], óxidos e hidróxidos de metales [20 – 22], líquidos iónicos [23 – 24] y hasta modificadores extraordinarios como cáscara de plátano [25 – 26] o nuez de coco [27 – 28]. En el trabajo [29] la forma hidroquinónica se hace presente tanto en el modificador (polímero del colorante rojo de alizarina) como en el propio analito (omeprazol en su forma parcialmente oxidada). Las hidroquinonas se pueden obtener química y electroquímicamente. Ambas las vías se suelen usar para su polimerización.

Sin embargo, las transformaciones electroquímicas de los compuestos orgánicos (incluyendo su electropolimerización) suelen acompañarse por las inestabilidades electroquímicas (especialmente, la oscilatoria y monotónica) [30 – 32]. Estas inestabilidades pueden influenciar fuertemente la morfología del polímero resultante, llevando a deformaciones serias, responsables por valores de conductividad del polímero menores de lo previsto.

Para prever la ocurrencia de las inestabilidades mencionadas, así como las condiciones del mejor desempeño del proceso electrosintético, es necesario el análisis teórico *a priori* del comportamiento del sistema.

Por eso, el objetivo general de este trabajo es una investigación mecanística matemática del sistema con la electropolimerización de monómeros hidroquinónicos, obtenidos electroquímicamente. Para su realización, nosotros resolvemos objetivos específicos como:

- Sugerir un mecanismo como secuencia de reacciones químicas y electroquímicas, que llevan a la deposición de un nuevo material;
- Desarrollar el modelo matemático, capaz de describir de manera adecuada el comportamiento del sistema, según el mecanismo desarrollado en la etapa anterior;
- Del análisis del modelo derivar las condiciones de estabilidad de estado estacionario y de las principales inestabilidades (oscilatoria y monotónica);

- Comparar el comportamiento del sistema con el de los semejantes [33 – 35].

2 EL SISTEMA Y SU MODELO

En la primera etapa, el electrodo, cubierto por una capa de benceno o fenol monoatómico se oxida, a potencial alto, rindiendo una hidroquinona (1):

Después, el proceso de la oxidación del monómero y del polímero se realiza por el mecanismo híbrido (Fig. 1)

Fig. 1. El esquema del proceso electrooxidativo de la hidroquinona

Así, para describir el comportamiento del sistema, nosotros introducimos tres variables:
 m – el grado de recubrimiento del ánodo por el monómero hidroquinónico, obtenido por la reacción (1);

q – el grado de recubrimiento del ánodo por el compuesto quinónico, el producto de oxidación de baja molecularidad;

p – el grado de recubrimiento del ánodo por el polímero en su forma reducida.

Se puede mostrar que, supuesta la cobertura total del ánodo por el compuesto inicial (benceno) en el inicio del proceso, su comportamiento será descrito por el conjunto de ecuaciones diferenciales (2):

$$\begin{cases} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M}(r_1 - r_q - r_p) \\ \frac{dq}{dt} = \frac{1}{Q}(r_q - r_p) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{P}(r_p - r_{pq} - r_s) \end{cases} \quad (2)$$

Siendo M, Q y P las concentraciones superficiales máximas del monómero, de la quinona y del polímero y los parámetros r velocidades de respectivas reacciones, que se calculan conforme (3 – 7):

$$r_1 = k_1(1 - m - q - p) \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} \quad (3)$$

$$r_q = k_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} \quad (4)$$

$$r_p = k_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \quad (5)$$

$$r_{pq} = k_{pq} p \exp \frac{2sF\varphi_0}{RT} \quad (6)$$

$$r_s = k_s p \exp \frac{hF\varphi_0}{RT} \quad (7)$$

Aquí, los parámetros k son las constantes de velocidades de respectivas reacciones, x e y son los órdenes de reacciones del monómero y su quinona en la electropolimerización, z es el número de electrones transferidos durante la electropolimerización, s es el número de unidades en la cadena polimérica, h es el número de electrones transferidos durante la sobreoxidación, F es el número de Faraday, φ_0 es el salto del potencial, relativo al de carga cero, R es la constante universal de gases y T la temperatura absoluta del vaso.

Como se ve, se trata de un proceso puramente electroquímico, no acompañado por etapas químicas. Este proceso tendrá un impacto grande sobre la doble capa eléctrica (DCE), lo que le hará asaz dinámico, según se expondrá abajo.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar el comportamiento del sistema con la electrosíntesis de poli(hidroquinonas), obtenidas electroquímicamente, acompañada por la oxidación del polímero sintetizado, analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales (2), así como las relaciones algebraicas (3 – 7) mediante la teoría de estabilidad lineal. Los elementos estacionarios de la matriz funcional de Jacobi pueden ser calculados conforme (8):

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Siendo:

$$a_{11} = \frac{1}{M} \left(-k_1 \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} + jk_1(1 - m - q - p) \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - k_q \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - jk_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - xk_p m^{x-1} q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - jk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (9)$$

$$a_{12} = \frac{1}{M} \left(-k_1 \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} + dk_1(1 - m - q - p) \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - dk_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - yk_p m^x q^{y-1} \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - dk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (10)$$

$$a_{13} = \frac{1}{M} \left(-k_1 \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} + fk_1(1 - m - q - p) \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - fk_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - fk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (11)$$

$$a_{21} = \frac{1}{Q} \left(k_q \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} + jk_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - xk_p m^{x-1} q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - jk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (12)$$

$$a_{22} = \frac{1}{Q} \left(dk_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - yk_p m^x q^{y-1} \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - dk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (13)$$

$$a_{23} = \frac{1}{Q} \left(fk_q m \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - fk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (14)$$

$$a_{31} = \frac{1}{P} \left(xk_p m^{x-1} q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} + jk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - jk_{pq} p \exp \frac{2sF\varphi_0}{RT} - jk_{sp} \exp \frac{hF\varphi_0}{RT} \right) \quad (15)$$

$$a_{32} = \frac{1}{P} \left(yk_p m^x q^{y-1} \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} + dk_p m^x q^y \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - dk_{pq} p \exp \frac{2sF\varphi_0}{RT} - dk_{sp} \exp \frac{hF\varphi_0}{RT} \right) \quad (16)$$

$$a_{33} = \frac{1}{p} \left(f k_p m^x q^y \exp \frac{zF\phi_0}{RT} - k_{pq} \exp \frac{2sF\phi_0}{RT} - f k_{pq} p \exp \frac{2sF\phi_0}{RT} - k_s \exp \frac{hF\phi_0}{RT} - f k_s p \exp \frac{hF\phi_0}{RT} \right) \quad (17)$$

Observando los elementos de la diagonal principal de la matriz Jacobiana, se puede ver que existen elementos, capaces de ser positivos. Estos elementos son responsables por la positiva conexión de retorno (es decir, comportamiento autocatalítico o afín) y, por consiguiente, por el *comportamiento oscilatorio*.

Como el proceso de la electropolimerización se acompaña por cambios cíclicos de conductividades de superficie, resistencia y capacitancia de la superficie del ánodo, así como de la DCE, el comportamiento oscilatorio en este caso se hará más probable que en sistemas semejantes [33 – 35]. Matemáticamente se expresa por la positividad de los elementos $jk_1(1 - m - q - p) \exp \frac{2F\phi_0}{RT}$, $-jk_q m \exp \frac{2F\phi_0}{RT}$, $-jk_p m^x q^y \exp \frac{zF\phi_0}{RT}$, $dk_q m \exp \frac{2F\phi_0}{RT}$, $-dk_p m^x q^y \exp \frac{zF\phi_0}{RT}$, $fk_p m^x q^y \exp \frac{zF\phi_0}{RT}$, $-fk_{pq} p \exp \frac{2sF\phi_0}{RT}$ y $-fk_s p \exp \frac{hF\phi_0}{RT}$. Como todos estos elementos son relacionados a los parámetros de la DCE, fuertemente dependientes de su composición, la amplitud y la frecuencia de las oscilaciones también se hará dependiente de la composición del electrolito de soporte (incluyendo el pH).

Para investigar la *estabilidad del estado estacionario*, nosotros aplicamos al conjunto de ecuaciones diferenciales (2) el criterio de estabilidad Routh-Hurwitz. Para simplificar el análisis del determinante de la matriz, introducimos nuevas variables, de modo que se reescriba el determinante como (18):

$$\frac{1}{MQP} \begin{vmatrix} -\Lambda - \Sigma - K & -\Sigma - \Phi - \Xi & -\Omega - \Gamma - \Delta \\ \Sigma - K & \Phi - \Xi & \Gamma - \Delta \\ K - T & \Xi - \Pi & \Delta - P \end{vmatrix} \quad (18)$$

Abriendo los paréntesis y aplicando el requisito $\text{Det } J < 0$, saliente del criterio, nosotros obtenemos la condición de estabilidad, expuesta como (19):

$$-(\Lambda + \Sigma + K)(\Phi\Delta + 2\Xi\Delta + \Phi P + \Xi P - \Xi\Gamma + \Pi\Gamma - \Pi\Delta) - (\Sigma + \Phi + \Xi)(\Gamma K - \Gamma T + \Delta T - \Delta\Sigma + P\Sigma - PK) - (\Omega + \Gamma + \Delta)(\Sigma\Xi - \Sigma\Pi + K\Pi - K\Phi + T\Phi - T\Xi) < 0 \quad (19)$$

Correspondiente a un sistema electrosintético asaz dinámico, correspondiente a uno de los casos de la “paradoja de politiofeno”, en la que las influencias desestabilizadoras de la secuencia de reacciones electroquímicas hace aún más estrecha la zona topológica de estabilidad de estado estacionario.

Eso se manifiesta fuertemente en las propiedades morfológicas (menos uniforme) y eléctricas (menos conductor). Sin embargo, este polímero tendrá capacidad para implementar funciones de

- Capa protectora de corrosión;
- Modificador de electrodo para la detección electroanalítica de varias sustancias.

La naturaleza (total o parcialmente) quinónica del polímero le da afinidad a sustancias que, al oxidarse, transfieren un número par de electrones. Otra ventaja del polímero será su capacidad de recibir protones, mediando, así, un proceso electroanalítico de una amplia variedad de compuestos.

Otrosí, la presencia de grupos de oxígeno en el polímero sobreoxidado da posibilidad de reaccionar con metales transitorios formando complejos. Como el polímero complejo generalmente tiene mayor conductividad de corriente que el polímero sobreoxidado, la presencia de los metales transitorios se permitirá saber por el trecho creciente en la curva de conductividad.

Cuando el estado estacionario está en vigor, el determinante tiene valores negativos. Ya cuando el determinante se anula, se obtiene el límite de detección, descrito por la *inestabilidad monotónica*. Su punto sirve de margen entre estados estacionarios estables e inestables y, para el caso, se describe como:

$$-(\Lambda + \Sigma + K)(\Phi\Delta + 2E\Delta + \Phi P + EP - E\Gamma + \Pi\Gamma - \Pi\Delta) - (\Sigma + \Phi + E)(\Gamma K - \Gamma T + \Delta T - \Delta\Sigma + P\Sigma - PK) - (\Omega + \Gamma + \Delta)(\Sigma E - \Sigma\Pi + K\Pi - K\Phi + T\Phi - TE) = 0 \quad (20)$$

En algunos casos, el compuesto quinónico no participa en la polimerización, por cuestiones estéricas o porque disuelve y desaparece del medio de la reacción (superficie). Así, la quinona se hará indiferente, y el modelo (2) será simplificado, porque la variable q ya no podrá pertenecer al conjunto de ecuaciones diferenciales. Este se transformará en (21):

$$\begin{cases} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M}(r_1 - r_q - r_p) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{P}(r_p - r_{pq} - r_s) \end{cases} \quad (21)$$

El análisis del modelo (21) solo vendrá a confirmar lo expuesto en el modelo (2).

4 CONCLUSIONES

El análisis de estabilidad del sistema con la síntesis electroquímica de poli(hidroquinonas) a partir de monómeros obtenidos electroquímicamente dejó concluir que el comportamiento

oscilatorio se realiza con mayor probabilidad, por cuenta de las influencias cíclicas de las etapas electroquímicas a la doble capa. El polímero se hará menos uniforme y menos conductor, pero con mayor aptitud al uso como capa protectora y modificador para análisis electroquímico de metales transitorios y sustancias que se oxidan dando un número par de electrones.

REFERENCIAS

1. E. A. Haidar, Sh. A. Tawfik, C. Stampfl *et al.*, Adv. Theor. Simuk., 4(2021), 202000203
2. N.A. Al-Shar'I, Q.A. Al-Balas, M.A. Hassan *et al.*, Acta Pharm., 71(2021), 115
3. Y. Li, L. Mei, X. Guan *et al.*, Food Res. Int., 142(2021), 110184
4. S. Yoganathan, A. Alagaratnam, N. Acharekar, J. Kong, Cells, 10(2021), 458
5. A. Bagheri, S. Ebrahimpour, N. Nourbakhsh *et al.*, Arch. Oral Biol., 125(2021), 105088
6. S. Mazzotta, G. Carullo, F. Sciubba *et al.*, Molbank, 2021(2021), M1203
7. Y Zamudio-Cuevas, M.A. Andonegui-Elguera, A. Aparicio-Juárez *et al.*, Inflammation, 44(2021), 174
8. N. Sabbaghi, M. Noroozifar, K. Kerman, C, 7(2021), 43
9. I. Singh, G. Dhawan, S. Gupta *et al.*, Front. Microbiol., 11(2021), 607099
10. Y. Fu, J. Zhang, Y. Wang *et al.*, Carbohydr. Polym., 257(2021), 117598
11. L.C. Almeida, T. Frade, R.D. Correia *et al.*, Sci. Rep. 11(2021), 2237
12. H.L.C. Maganto, M.B. M. Yap Ang, G. V. C. Dizon *et al.*, Membranes, 11(2021), 216
13. N.A.Ertas, E. Kavak, F. Salman *et al.*, Electroanal., 32(2020), 1178
14. J. Xue, Ch. Yao, N. Li *et al.*, J. Electroanal. Chem., 886(2021), 115133
15. B. Bai, C. Gu, X. Lu *et al.*, Nano Res., 137(2021), 3376
16. L. Sasso, A. Heiskanen, F. Diazz *et al.*, Analyst, 138(2013), 3651
17. X. Bai, B. Zhang, X. Hu *et al.*, Bioelectrochem., 132(2020), 107398
18. S.J. Park, J. Lee, S.E. Seo *et al.*, Sci. Rep., 10(2020), 3772
19. B. Demirkan, S. Bozkurt, K. Cellat *et al.*, Sci Rep., 10(2020), 2946
20. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães Castro *et al.*, OrbitalElec. J. Chem., 7(2015), 318
21. Y. Kumar, V. K. Vashistha, D. K. Das *et al.*, Lett. Appl. NanoBioSci., 9(2020), 866
22. A.C. de Sá, S. C. Barbosa, P.A. Raymundo-Pereira *et al.*, Chemosensors, 8(2020), 103
23. L. Scarpetta, A. Mariño, K. Bolaños *et al.*, Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm., 44(2015), 215

24. L.H. de Oliveira, A.C. Dias Souza, L. Pizzuti, et. al., *Orbital. Elec. J. Chem.*, 6(2014), 255
25. J. B. Raoof, A. Kiani, R. Ojani, R. Valliolahi, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 3(2011), 59
26. Zs. Öri, A. Kiss, A.A. Ciucu *et al.*, *Sens. Act. B. Chem.*, 190(2014), 149
27. X. Wang, D. Gao, M. Li *et al.*, *Sci. Rep.*, 7(2017), 7044
28. E. P. Shuaib, P. Muhammed Shafi, G. K. Yogesh *et al.*, *Mat. Res. Express*, 6(2019), 115610
29. K.R. Mahantesha, B.E. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 6(2014), 234
30. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta, *Ind. J. Chem*, 47A(2008), 1798
31. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal, *J. Electroanal. Chem*, 670(2012), 1
32. M.S. Ba-Shammakh. Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia, 2002
33. V. Tkach, M.V. Kushnir, S.C. de Oliveira *et al.*, *Ukr. Bioorg. Acta*, 15(2020), 47
34. V.V. Tkach, B. Kumara Swamy, R. Ojani *et. al.*, *Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.*, 44(2015), 148
35. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P. I. Yagodynets, *Rev.Colomb. Cien. Quím. Farm.*, 41(2012), 203