

“VOLTAMETRIA CICLICA”:  
LA ESPECTROSCOPIA ELECTROQUIMICA  
PARTE II

BREVE ESTUDIO DEL SISTEMA QUINONA - HIDROQUINONA  
POR VOLTAMETRIA CICLICA

Elena Flores B.\*, Ma. Yolanda Ballesteros I.\*\* y  
Richard P. Korswagen E.\*

INTRODUCCION

Las quinonas se encuentran ampliamente en la naturaleza y son importantes por el rol biológico que juegan en el ciclo de vida de los organismos vivientes. De allí que se estimuló la investigación química y bioquímica de estos compuestos dando énfasis en el estudio de sus propiedades y comportamiento.

Las quinonas más simples tales como la 1,4-benzoquinona o 1,4-naftoquinona, si bien no tienen una importancia biológica, es importante su estudio electroquímico ya que mediante éste se puede entender el comportamiento de sus derivados que sí son biológicamente importantes [1].

Actualmente, los métodos electroquímicos como la voltametría cíclica se utilizan inclusive para estudios “in vivo”; así por ejemplo, recientemente

---

\* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

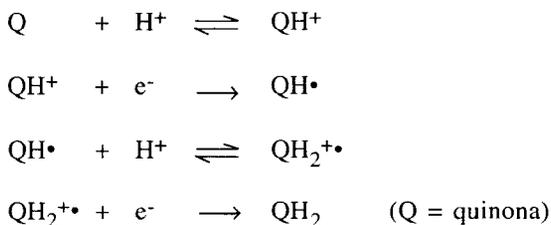
\*\* Universidad Autónoma de Madrid, España.

se ha estudiado bajo qué condiciones tiene lugar la liberación de dopamina en el cerebro de ratones [2].

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO

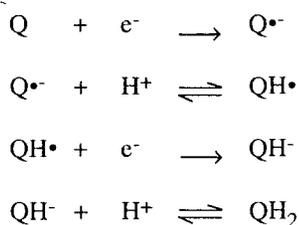
La reducción electroquímica de la 1,4-benzoquinona fue estudiada por primera vez por Haber y Russ en 1904 ; en 1952, se publicó un estudio definitivo hecho por Vetter usando electrodo de platino, en donde concluye que en este compuesto se dan dos reacciones consecutivas diferentes de transferencia de un electrón sobre un rango grande de pH [1].

A pH menor de 5 el mecanismo propuesto es:



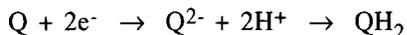
donde el orden de la adición del electrón y protón es  $H^+, e^-, H^+, e^-$ , por lo que se describe como un mecanismo HeHe.

Entre pH 5 y 6 se nota un cambio en el mecanismo que según Vetter se trata de un mecanismo eHeH. A pH mayor de 6 se propone el siguiente mecanismo:



Sin embargo, Dryhurst [1] menciona que Loshkarev y Tomilov hicieron estudios y propusieron que la reducción de la 1,4-benzoquinona en el electrodo de platino procede por una reacción que envuelve directamente a dos

electrones para dar un dianión, el que posteriormente es protonado dando la correspondiente hidroquinona según:



Se reportan también estudios realizados para esta sustancia usando DME, es decir mediante polarografía [1].

Se analizaron ambas técnicas comparativamente y se observó que las especies intermediarias son adsorbidas más fuertemente en el electrodo de platino que en el de mercurio y que este efecto puede ser la causa de la mayor estabilización de las especies  $QH_2^+$  comparada con la de los intermedios cargados negativamente.

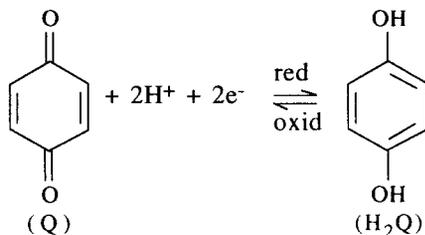
También en la literatura [1], se menciona que Hale y Parsons notaron que la constante de velocidad para la reducción de la quinona es mayor en el electrodo de mercurio que en platino lo cual sugiere que la adsorción de los intermediarios en platino es lo suficientemente fuerte para que la reacción sea algo inhibida.

Además se sabe que Adams ha reportado el estudio por voltametría cíclica del sistema p-benzoquinona/p-benzohidroquinona en solución acuosa con electrodo de pasta de carbono, el cual da potenciales de  $E_{1/2}$  separados por 200 a 300 mV, lo que sugiere que el sistema se comporta de una forma casi irreversible.

Hay que mencionar también que se han hecho varias investigaciones en sistemas no acuosos usando ciclo voltametría [3,4,5].

En este trabajo se presenta un breve estudio del sistema quinona - hidroquinona usando voltametría cíclica.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



siendo  $E_0$  del sistema = +0,70V y de la ecuación de Nernst se tiene (ec. 1):

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[H_2Q]} \quad (\text{ec. 1})$$

en nuestro caso usamos concentraciones iguales de quinona e hidroquinona, luego reemplazando los valores se obtiene:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2$$

quedando finalmente como:

$$E = 0,7 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{ec. 2})$$

Si se usa un electrodo de referencia de Ag/AgCl con  $E_r$  de 0,22V, se tendrá:

$$\Delta E = E - E_r = 0,48 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{ec. 3})$$

Para HCl 0,1N se tendrá  $E = 0,42V$ , siendo este valor el potencial de equilibrio del sistema quinona - hidroquinona frente al electrodo de Ag / AgCl.

## PARTE EXPERIMENTAL

Electrodos utilizados:

- electrodo de trabajo: de carbón vitrificado
- electrodo de referencia: de Ag / AgCl
- electrodo auxiliar o contraelectrodo: de platino

Se hicieron tres estudios:

A) Usando una mezcla de quinona - hidroquinona  $1 \times 10^{-4}$  M en HCl 0,1N, a diferentes velocidades de barrido.

La figura 1 muestra los voltamogramas obtenidos indicando la velocidad de barrido correspondiente.

B) Variando la concentración usada de la mezcla quinona - hidroquinona; pero manteniendo constante la velocidad de barrido en 100mV/s (figura 2).

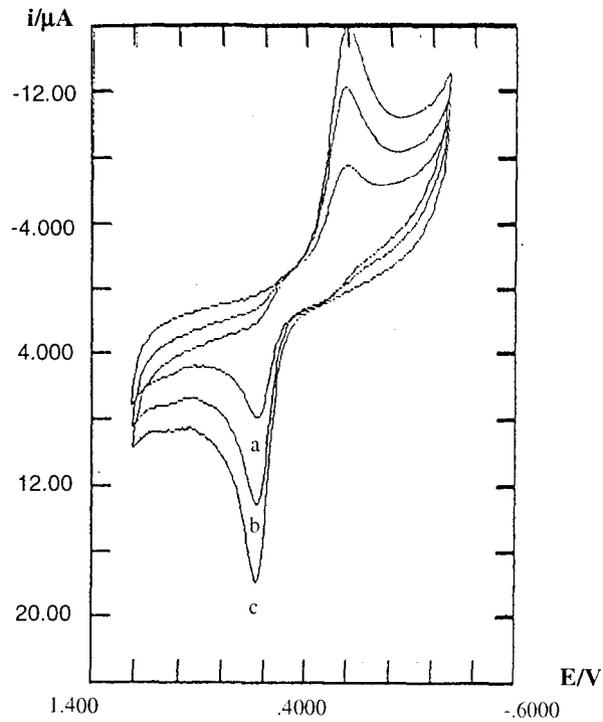


Figura 2. Voltamogramas a diferentes concentraciones de mezcla a)  $1 \times 10^{-4}$  M b)  $1.8 \times 10^{-4}$  M c)  $2.5 \times 10^{-4}$  M

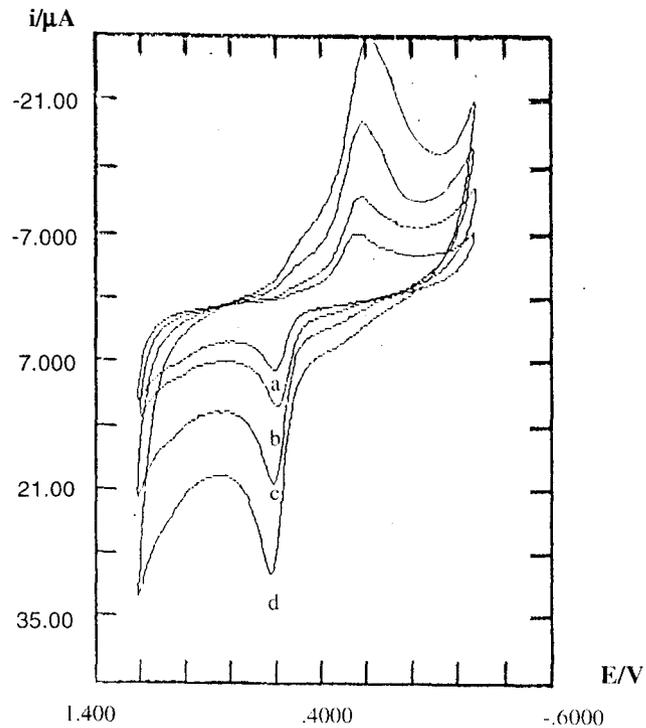


Figura 1. Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido a) 100 mV/s b) 200 mV/s c) 500 mV/s d) 1000 mV/s

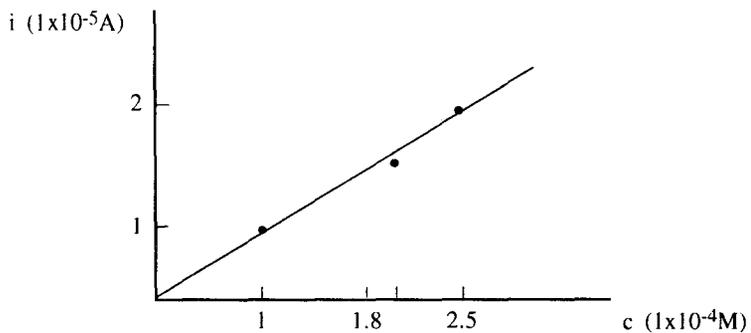


Figura 3. Gráfico de variación de corriente vs. concentración

C) Variando el pH de la mezcla quinona - hidroquinona, los voltamogramas obtenidos se muestran en la figura 4.

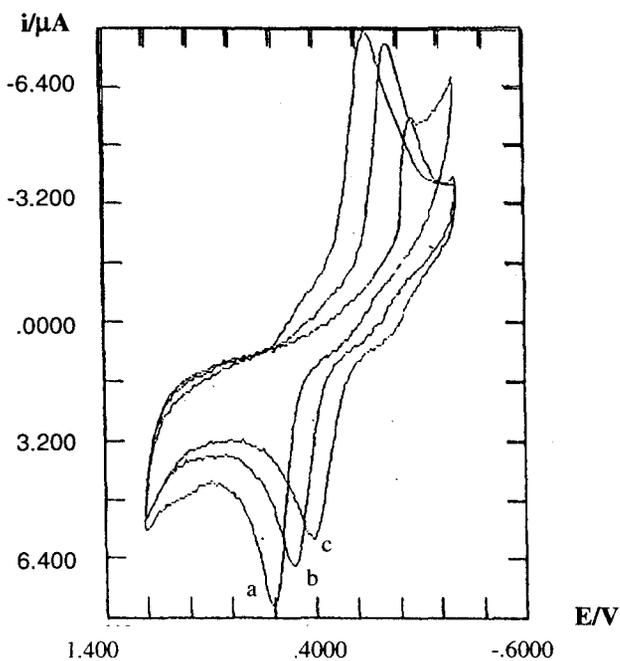


Figura 4. Voltamogramas variando pH  
a) pH 2,2 b) pH 4 c) pH 6

## DISCUSION DE RESULTADOS

De la figura 1 se puede verificar que la variación de la velocidad de barrido altera los gráficos:

- a mayor velocidad de barrido se observa un desplazamiento de los picos aumentando la separación entre el voltaje del pico catódico y anódico,
- también se produce un aumento en la corriente residual así como en las intensidades de pico catódico y anódico.

De la figura 2 se demuestra que a mayor concentración de la mezcla mayor será la intensidad del pico, lo que puede servir para estudios cuantitativos ya que el aumento es lineal como se verifica en la figura 3.

En la figura 4 se puede ver un desplazamiento a valores más negativos del potencial  $E$  según la ecuación 3.

De estas observaciones se concluye que el sistema quinona/hidroquinona tiene un comportamiento casi ideal bajo las condiciones aplicadas en voltametría cíclica, incluyendo la posibilidad de hacer estudios cuantitativos, lo que no es usual para esta técnica. Conocido ahora el comportamiento de este sistema, se podrá estudiar el de sistemas de derivados quinónicos más complejos, y que sí tienen importancia biológica. La gran ventaja de la voltametría cíclica es su simplicidad y rapidez, y la facilidad en la interpretación de los resultados [4], todo lo cual es deseable cuando se estudian sistemas complejos de origen bioquímico.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue realizada en el laboratorio de voltametría cíclica de la PUCP instalado gracias a una donación de la Fundación Volkswagen de la República Federal de Alemania dentro del marco del proyecto de "Reactividad de Sustratos Organometálicos", PUCP-Universidad de Heidelberg (RFA).

María Yolanda Ballesteros agradece a Intercampus por la beca concedida para su estadía en la PUCP.

## BIBLIOGRAFIA

1. Dryhurst, G.; Kadish, K.(1982) **Biological electrochemistry**. Academic Press., London, pp 1-44.
2. Borman, S. (1996) *Chemical & Engineering News*. **74** (12), 35-38.
3. Wightman, R. (1986) *Anal. Chem.* **53**, 1125A-1134A.
4. Flores, E. (1996) Aplicación de la voltametría cíclica en el estudio del comportamiento redox de complejos organometálicos, Tesis para optar el grado académico de Maestría, PUCP, Lima, Perú.
5. Harris, D. (1992) **Análisis Químico Cuantitativo**. Ed. Iberoamérica, España. pp 451-459 y 475-478.