

# Determinación de parámetros cinéticos en la reacción de reducción electroquímica del trans 2-furanacrilato de etilo

Jesús R. Materán G.\*, Jairo Márquez y Olga P. Márquez

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias  
Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela

Recibido: 10-10-98 Aceptado: 12-08-99

## Resumen

Se estudia la reducción electroquímica del trans 2-furanacrilato de etilo (t2-FAE) en un medio de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN)/tetrafluoroborato de tetra n-butilamonio sobre electrodo de platino. El compuesto t2-FAE fue previamente sintetizado, purificado y caracterizado con las técnicas IR, RMN de protones y espectrometría de masas. El compuesto es electroactivo y se reduce irreversiblemente a -1V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. Las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, electrólisis potencioestática y electrodo de disco rotatorio permitieron la determinación de parámetros cinéticos tales como:  $\alpha = 0,345$ ;  $k_f^0 = 5,7 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $n = 1$ ;  $D = (4,3 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  y orden de reacción 1 con respecto a la concentración de t2-FAE. Estos resultados nos confirman la formación del radical anión, el cual sufre reacción posterior para formar una delgada película depositada sobre la superficie electródica.

**Palabras clave:** Cinética; electroquímica; reducción catódica; trans 2-furanacrilato de etilo.

## Kinetic parameters determination in the electrochemical reduction reaction of trans 2-ethyl furanacrylate

### Abstract

Electrochemical reduction of trans 2-ethyl furanacrylate (t2-FAE) was studied in acetonitrile/tetrabutylammonium tetrafluoroborate on a platinum electrode. The compound (t2-FAE) was previously synthesized, purified and characterized by IR, Proton Nuclear Magnetic Resonance, and Mass Spectrometry. The material is electroactive and it is reduced irreversibly showing a reduction wave at -1.00V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. Cyclic voltametry, Controlled Potential Electrolysis and Rotating Disk Electrode allowed to determine kinetic parameters such as:  $\alpha = 0.345$ ;  $k_f^0 = 5.7 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $n = 1$ ;  $D = (4.3 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , and reaction order 1 related to concentration of t2-FAE. These results confirm the radical anion formation that undergo further reaction to form a thin film deposited on the electrode surface.

**Key words:** Cathodic reduction; electrochemistry; kinetic; trans 2-ethyl furanacrylate.

\* Autor para la correspondencia. Fax (074)401286. E-mail: jmateran@ciens.ula.ve

## Introducción

El ácido *trans*-2-furanacrilico y sus derivados están siendo objeto de estudio en nuestro laboratorio. En un estudio previo con este ácido, se obtuvieron resultados muy interesantes en lo que respecta al mecanismo y la cinética de la reacción de oxidación anódica de este compuesto, así como en lo referente a la estructura del producto de la reacción electroquímica (1). Con el objeto de obtener mayor información acerca de estos aspectos, en este trabajo se hace un estudio del *trans*-2-furanacrilato de etilo, el cual es el éster etílico del ácido *trans*-2-furanacrilico (Figura 1). Este compuesto posee una alta conjugación, siendo un éster  $\alpha,\beta$  insaturado.

En la literatura se encuentran pocos trabajos relacionados con el estudio de estos compuestos, debe destacarse los extensos trabajos realizados por A. Gandini, J. Rieumont y C. Hernández (2-4) relacionados con la polimerizabilidad por vía química de varios ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos furanos, en los cuales se explica las causas de la autoinhibición que presentan la mayoría de estos compuestos en la iniciación de la polimerización vía radicales libres. Estos autores argumentaron que la reacción de un radical en crecimiento con el enlace olefínico debería dar origen a un macro radical de estabilidad aumentada por resonancia. No se han encontrado reportes de trabajos donde se realicen estudios fundamentales de las reacciones electroquímicas de estos compuestos, por lo que resulta interesante explorar el comportamiento electroquímico de estas sustancias. En este trabajo se realiza la determinación de algunos parámetros que nos permitirán tener algún conocimiento de estos aspectos, para lo cual se utilizan las técnicas voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal, electrodo de disco rotatorio y electrólisis potencioestática.

## Materiales y Métodos

### Reactivos

El *trans*-2-furanacrilato de etilo fue sintetizado en nuestro laboratorio (5), puri-

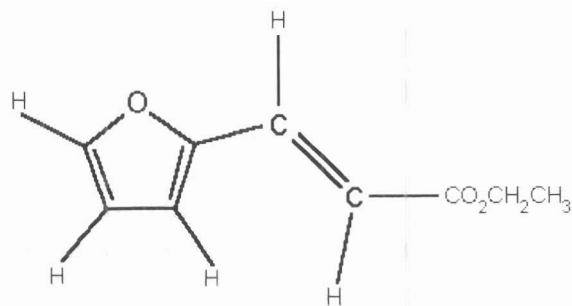


Figura 1. Estructura química del *trans*-2-furanacrilato de etilo.

ficado mediante destilación a presión reducida y caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de protones y espectrometría de masas. El electrolito soporte tetrafluoroborato de tetra *n*-butilamonio fue preparado por una modificación del método de Fleischmann (6). El acetonitrilo fue purificado por el método descrito en (7).

### Celdas y electrodos

Se usó una celda de vidrio de un compartimiento, con un volumen de 15 mL de capacidad y un sistema de tres electrodos; en los experimentos de voltametría cíclica y de electrodo de disco rotatorio, se utilizó como electrodo de trabajo un electrodo de disco rotatorio de platino de  $0,126 \text{ cm}^2$  de área efectiva, usando una placa de platino como contraelectrodo; en los experimentos de electrólisis potencioestática se empleó como electrodo de trabajo una lamina de platino de  $1,60 \text{ cm}^2$ , siendo el contraelectrodo una lámina de platino de área mayor a la anterior, en todos los experimentos la concentración de electrolito soporte fue de 0,2M y se usó como electrodo de referencia un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  0,01M en acetonitrilo.

### Equipos

Los experimentos fueron realizados usando un potencioestato-galvanostato PAR 273A y un potencioestato GPES 3 ECO CHEMIE.

### Determinación de parámetros

El estudio electroquímico del sistema se inició realizando experimentos de voltametría cíclica en el rango comprendido entre 0 a -2V vs Ag / AgNO<sub>3</sub>, estos experimentos fueron realizados a 20°C, en atmósfera de nitrógeno. El estudio de voltametría cíclica revela un proceso de transferencia electrónica irreversible por lo que es posible utilizar las ecuaciones correspondientes aplicables a estos procesos.

### Estimación del valor de $\alpha n_a$ a partir de voltametría cíclica

Probablemente las características más resaltantes de un voltagrama cíclico de un sistema totalmente irreversible son la ausencia de pico reverso y la variación del potencial de pico Ep con la velocidad de barrido v; esta última característica puede ser usada para estimar parámetros cinéticos de acuerdo con las siguientes ecuaciones (8):

$$E_p^c = K - \frac{2,3RT}{2\alpha n_a F} \log v \quad [1]$$

donde

$$K = E_c^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left( 0,78 - \frac{2,3}{2} \log \left( \frac{\alpha n_a F D}{K^0 RT} \right) \right) \quad [2]$$

En estas expresiones  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia,  $n_a$  es el número de electrones involucrados hasta el paso determinante de la velocidad de la reacción electroquímica,  $E_c^0$  es el potencial estándar,  $K^0$  es la constante de velocidad heterogénea a este potencial, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y el resto de los términos tiene el significado habitual. Graficando valores de Ep en función de log v, es posible obtener el valor de  $\alpha n_a$ .

### Determinación del orden de la reacción electroquímica

De acuerdo con K.J. Vetter (9), el logaritmo de la densidad de corriente para la reacción catódica viene dada por la expresión:

$$\log |i| = \log k^* - \frac{[\alpha zF]}{2,3RT} E + \sum (z_{0,j} \cdot \log C_j) \quad [3]$$

donde  $z_{0,j}$  es el orden de la reacción electroquímica y el resto de los términos tiene el significado habitual, diferenciando esta ecuación con respecto a la concentración de la especie  $C_k$  se obtiene:

$$\frac{\partial \log |i|}{\partial \log C_k} = z_{0,k} \quad [4]$$

el coeficiente diferencial parcial  $\partial \log |i| / \partial \log C_k$  se determina de la pendiente de la recta obtenida al graficar log |i| versus log C<sub>k</sub> a un potencial definido constante manteniendo constantes todas las otras concentraciones de las especies C<sub>j ≠ k</sub>. Se registraron voltagramas a diferentes concentraciones de trans 2-furanacrilato de etilo a 2mV.s<sup>-1</sup>, y se hicieron mediciones de corriente en la zona cinética a potencial constante.

### Determinación del número de electrones n

El número de electrones transferidos n fue determinado usando electrólisis a potencial controlado, empleando el método descrito por Delahay(10), en este método la sustancia electroactiva es electrolizada, manteniendo una agitación eficiente durante el proceso hasta que la corriente haya caído a un valor cercano al 70% de su valor inicial, a partir de la expresión:

$$\log i = \log i_0 - \frac{DA}{2,3V\delta^0} t \quad [5]$$

$$i_0 = nFC^0 \frac{DA}{\delta^0} \quad [6]$$

donde  $i_0$  y  $C^0$  son la corriente y la concentración iniciales respectivamente, A es el área del electrodo V es el volumen de solución, el resto de los parámetros tienen su significado habitual, haciendo un gráfico log i versus t y extrapolando a t = 0, de la pendiente se obtiene el valor DA/δ<sup>0</sup>, utilizando este valor, del intercepto se obtiene el número de electrones n.

### Determinación del coeficiente de difusión D

En la determinación del coeficiente de difusión se utilizó electrodo de disco rotatorio, se corren voltagramas de barrido lineal a  $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a diferentes velocidades de rotación, de estos voltagramas se miden las corrientes en la zona mixta (entre  $0,1 i_l$  y  $0,90i_l$ ) a diferentes potenciales, Graficando  $i^{-1}$  versus  $W^{1/2}$  se obtiene una familia de rectas cuya pendiente es aproximadamente constante de las cuales de acuerdo la ecuación de Koutecky -Levich, de la pendiente promedio de estas rectas es posible obtener el coeficiente de difusión D.

Ecuación de Koutecky -Levich

$$\frac{1}{I_c} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lc}} \quad [7]$$

$$\frac{1}{I_c} = \frac{1}{nFKf(E)C_0} + \frac{1}{0,62 nFC_0D^{2/3}v^{1/3}W^{1/2}} \quad [8]$$

### Determinación del coeficiente de transferencia $\alpha$ y la constante de velocidad heterogénea $k_{f,h}^0$

El coeficiente de transferencia  $\alpha$  se determina a partir de los valores de corriente obtenidos del intercepto del gráfico  $i^{-1}$  versus  $W^{1/2}$ , transformándolos en la forma de  $k_{f,h}(E)$  según el procedimiento descrito en (11), graficando  $\ln k_{f,h}(E)$  en función del potencial de acuerdo con la siguiente expresión:

$$i_k = nFk_{f,h}C^0 \quad [9]$$

$$k_{f,h} = k_{f,h}^0 \exp\left[\frac{-\alpha nFE}{RT}\right] \quad [10]$$

$$\ln k_{f,h} = \ln k_{f,h}^0 - \left[\frac{\alpha nF}{RT}\right]E \quad [11]$$

de la pendiente de este gráfico es posible obtener el valor de  $\alpha$  y del intercepto se obtiene la constante de velocidad heterogénea  $k_{f,h}^0$  cuando el potencial aplicado es igual a cero con respecto al electrodo de referencia utilizado.

### Resultados y Discusión

En la Figura 2 se presenta la respuesta voltamétrica típica del sistema cuando se realiza el barrido de potencial en sentido catódico, este gráfico presenta una onda de reducción cercana a  $-1,00\text{V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , sin contraparte de oxidación. En la Figura 3 se presentan voltagramas a diferentes velocidades de barrido de potencial, en estos voltagramas puede observarse un corrimiento de pico del orden de  $100\text{mV}$  por década en

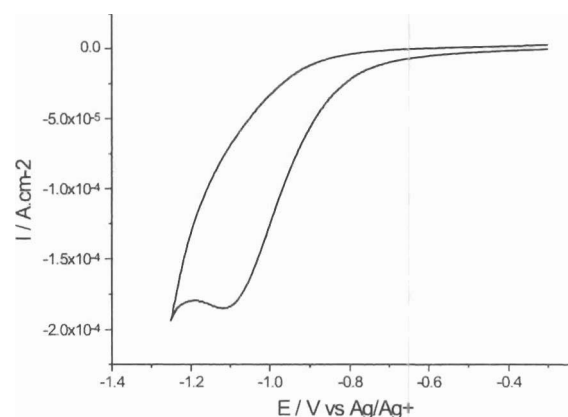


Figura 2. Voltagrama cíclico característico del t2-FAE 6mM en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFBTBA}$ . sobre electrodo de Pt.  $v = 250\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

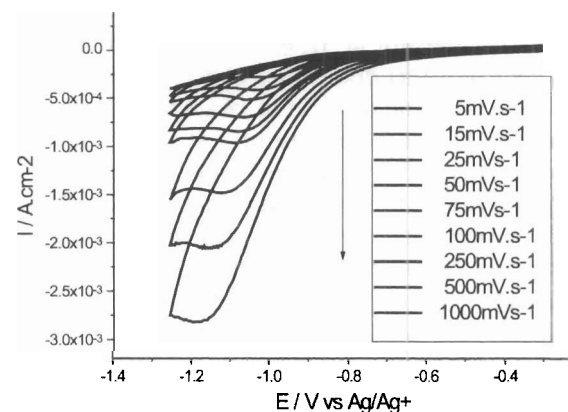


Figura 3. Voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial para  $C = 6\text{mM}$  de t2-FAE en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TFBTBA}$ . sobre electrodo de Pt.

cambio de  $v$ ; estas características indican que la reacción de reducción electroquímica del trans 2-furanacrilato de etilo bajo las condiciones en las cuales se hace el presente estudio está asociada con un proceso de transferencia electrónica completamente irreversible; de la Figura 4, donde se representan los valores de potencial de pico  $E_p$  en función del logaritmo de la velocidad de barrido se determina un valor de  $\alpha n_a$  igual a 0,345. En la determinación del número de

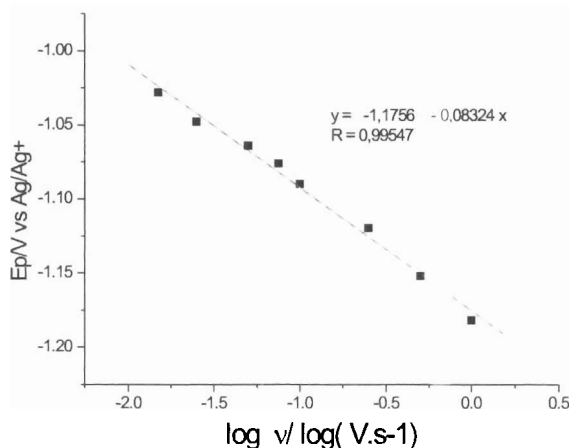


Figura 4. Gráfico  $E_p$  en función de la velocidad de barrido de potencial.

electrones transferidos se obtiene un valor promedio de  $0,94 \pm 0,03$ , lo que indica que se está transfiriendo un electrón en la reacción de electrodo; en la Figura 5 se presenta la respuesta típica de la variación de la corriente en el tiempo en la electrólisis potencioestática de una solución  $6,55 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ , la caída de corriente se asocia a la formación de productos aislantes o muy poco conductores que bloquean la superficie electrodo, los voltogramas de barrido lineal corridos a  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  para diferentes concentraciones de trans 2-furanacrilato de etilo se muestran en la Figura 6, de estos voltogramas a cada una de las concentraciones se miden las corrientes a un potencial constante en la zona cinética, y se construye el gráfico  $\log i$  en función de  $\log C$  presentado en la Figura 7, en el cual se obtiene una línea recta, cuya pendiente permite obtener un orden de reacción electroquímica, para la especie electroactiva igual a uno. Los voltogramas de barrido lineal con electrodo de disco rotatorio corridos a una velocidad de  $2 \text{ mV.s}^{-1}$ , a diferentes velocidades de rotación, son presentados en la Figura 8, y permiten la construcción de la familia de rectas representadas en la Figura 9, de la pendiente promedio de estas rectas y aplicando la

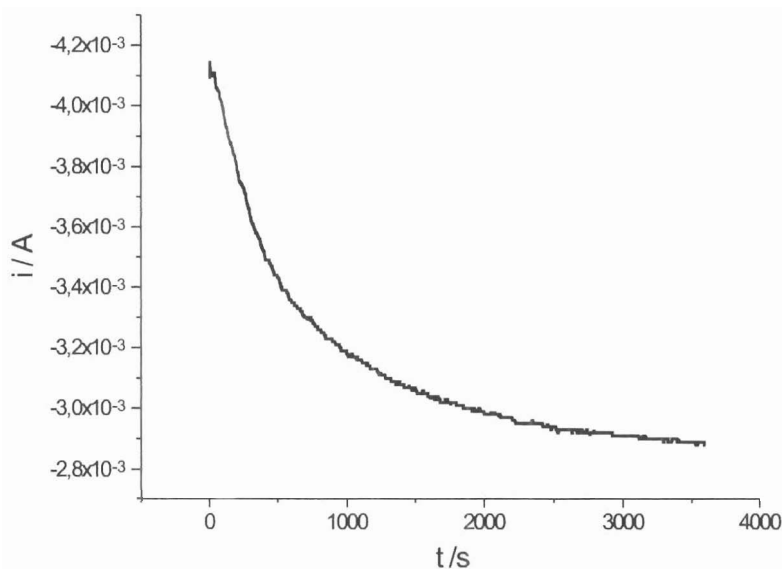


Figura 5. Respuesta típica  $i-t$  en una electrólisis potencioestática del sistema.

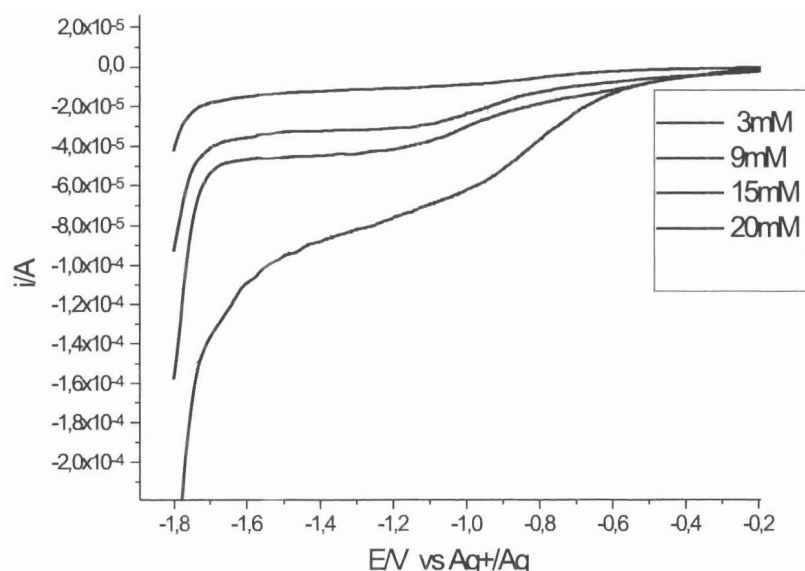


Figura 6. Voltametría de barrido lineal a diferentes concentraciones de trans-2 furanacrilato de etilo.  $v = 2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

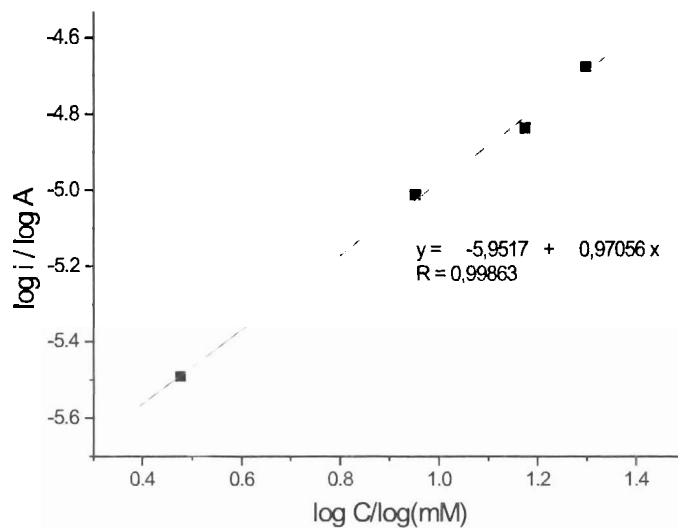


Figura 7. Gráfico Log  $i$  en función del log [t2-FAE].

ecuación de Koutecky -Levich se obtiene, un valor para el coeficiente de difusión igual  $(4,3 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; del intercepto de estas rectas se obtienen los diferentes valores correspondientes a las corrientes cinéticas, de estos valores se obtienen una serie de constantes de velocidad heterogénea las cuales son dependientes del potencial, y al ser graficadas en función del potencial (Figura 10) dan origen a una recta cuya pen-

diente permite obtener un valor para el coeficiente de transferencia igual a 0,345 y del intercepto se obtiene un valor de  $5,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . para la constante de velocidad heterogénea cuando  $E = 0$ . Los bajos valores de  $\alpha$  y  $k_f^0$  nos sugieren un predominio de control cinético sobre el termodinámico, en las regiones donde la limitación por difusión no es importante. La especie radical anión que se forma es bastante estabilizada por la alta

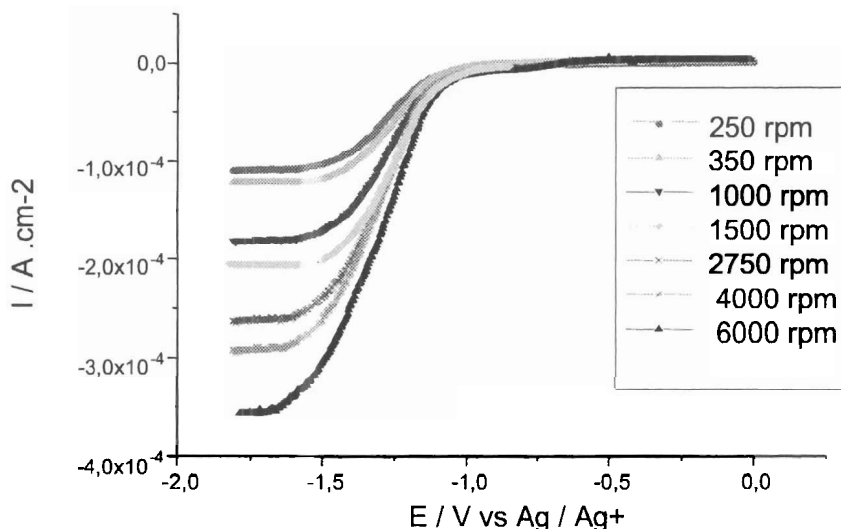


Figura 8. Voltametría de barrido lineal con electrodo de disco rotatorio t2-FAE en CH<sub>3</sub>CN/TFBTBA. ET= Pt.

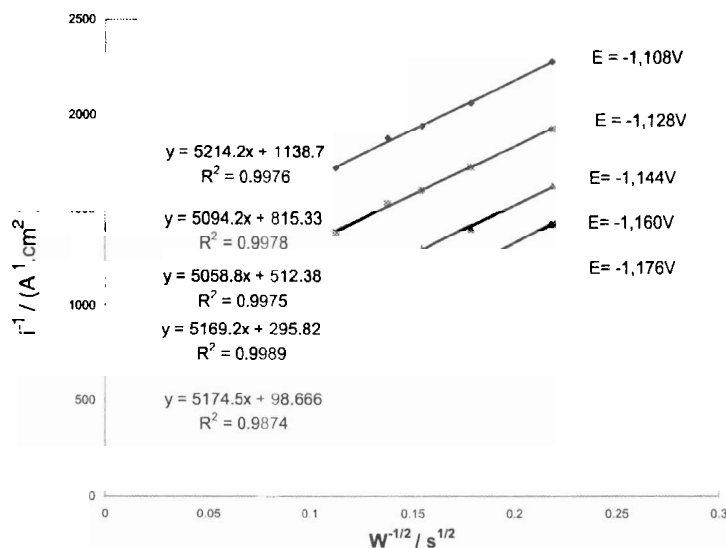


Figura 9. Gráfico  $i^{-1}$  versus  $W^{-1/2}$ .

conjugación que presenta el furanacrilato de etilo. Esa alta conjugación pareciera no ser extendida en el proceso de formación de productos y por tanto la conductividad permanece en valores bajos.

### Conclusiones

Los resultados anteriores indican que la reacción de reducción electroquímica del

trans 2-furanacrilato de etilo, sigue una cinética de primer orden y transcurre a través de un proceso de transferencia electrónica totalmente irreversible donde está involucrada la transferencia de un electrón hasta el paso determinante de la velocidad, lo que conduciría a la formación de una especie radical anión que posteriormente reacciona para dar productos de acuerdo al esquema representado en la Ecuación [12].

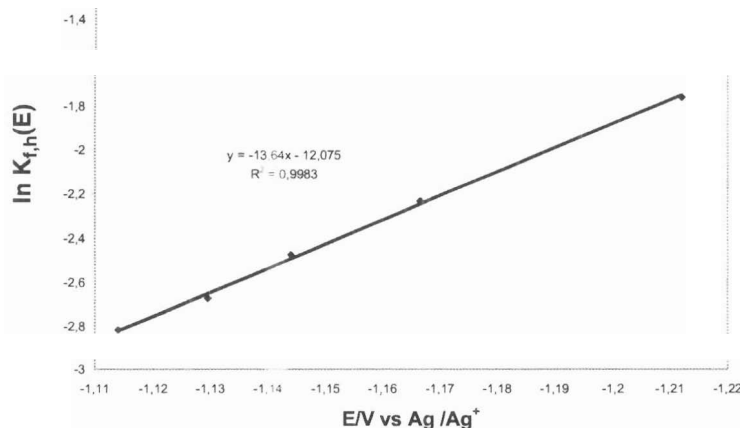
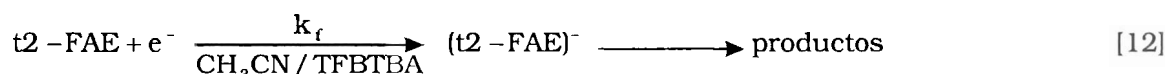


Figura 10. Gráfico  $\ln k_{f,h}$  versus E.



### Agradecimiento

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias-ULA, CEP-ULA y al CDCHT-ULA por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

### Referencias Bibliográficas

- LÁREZ C., MÁRQUEZ J., PERDOMO G., MÁRQUEZ O. *New Polymeric Mater* 3: 155-161, 1992
- GANDINI A. *ACS Symposium Series*, Washington, DC (USA), 433, pp 195-208, 1990.
- GANDINI A., RIEUMONT J. *Tetrahedro Letters* 25: 2101-2104, 1976.
- HERNÁNDEZ C., GALEGO N., LLERANDI N., GANDINI A. *Revista CENIC, Sci Fis* 5: 217-226, 1974.
- Beilstein's Handbook*, Berlin (Germany) Sup 1., 18, pp 300, 1934.
- FLEISHMAN M., PLETCHER D. *Tetrahedron Lett* 17: 6255-6259, 1968.
- PERRIN D.D., ARMAREJO W.L. *Purifications of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, London (UK), pp. 87, 1988.
- GREEF R., PEAT R., PETER L.M., PLETCHER D., ROBINSON J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, London (UK), pp. 185-188, 1990.
- VETTER K.J. *Electrochemical Kinetics*, Academic Press INC, New York (USA), pp. 432-440, 1967.
- DELAHAY P. *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York (USA), pp. 282-289, 1966.
- Christensen P.A., Hamnett A. *Thecniques and mechanisms in Electrochemistry*, Chapman & Hall, London (UK), pp. 175-178, 1994.