

Estudio cinético de la termólisis del oxoacetato de etilo

A. Reyes Yanes*

Universidad de Carabobo sede Aragua, Facultad de Ciencias de la Salud, Departamento de Ciencias Básicas.
Final Av. Ruiz Pineda, La Morita II, estado Aragua, Venezuela 2107.

Kinetic of the ethyl oxoacetate thermolysis

Estudi cinètic de la termòlisi del oxoacetato d'etil

RECEIVED: 22 SEPTEMBER 2016; REVISED: 25 NOVEMBER 2016; ACCEPTED 13 DECEMBER 2016

SUMMARY

Ethyl oxoacetate thermolysis was performed in a static reaction system in the range of 389.9 - 430.3° C and 157.0 - 29.0 mmHg, in the presence of a free-radical inhibitor. Chromatographic analysis of the product revealed presence of an aldehyde and an ester, evidencing the existence of two parallel reactions: decarboxylation and decarbonylation. Both reactions were found to be unimolecular, homogeneous and follow a first-order rate law, with the corresponding expressions for the Arrhenius equation: decarboxylation: $\log k_1 = (13,43 \pm 0,25) - (213,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$, decarbonylation: $\log k_2 = (14,06 \pm 0,54) - (232,9 \pm 7,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$ and overall reaction: $\log k_T = (13,72 \pm 0,25) - (216,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$. The mechanisms are described in terms of concerted cyclic transition state.

Keywords: Thermolysis; ethyl oxoacetate; gas-phase kinetics; reaction mechanism.

RESUMEN

La termólisis del oxoacetato de etilo se llevó a cabo utilizando un sistema de reacción estático en el rango de 389,9-430,3° C y 29,0- 157,0 mmHg, en presencia de un inhibidor de radicales libres. El análisis cromatográfico de los productos reveló presencia de un aldehído y un éster, evidenciando la existencia de dos reacciones paralelas: decarboxilación y decarbonilación. Ambas reacciones resultaron ser unimoleculares, homogéneas y siguen una ley de velocidad de primer orden, siendo las correspondientes expresiones de la ecuación de Arrhenius: decarboxilación: $\log k_1 = (13,43 \pm 0,25) - (213,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$, decarbonilación: $\log k_2 = (14,06 \pm 0,54) - (232,9 \pm 7,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$ i reacció global: $\log k_T = (13,72 \pm 0,25) - (216,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$. Els mecanismes són descrits en termes d'estat de transició cíclic concertat.

$k_1 = (13,43 \pm 0,25) - (213,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$,
decarbonilación: $\log k_2 = (14,06 \pm 0,54) - (232,9 \pm 7,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$ y reacción global: $\log k_T = (13,72 \pm 0,25) - (216,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$. Los mecanismos son descritos en términos de estado de transición cíclico concertado.

Palabras clave: Termólisis; oxoacetato de etilo; cinética en fase gas; mecanismo de reacción.

RESUM

La termòlisi del oxoacetato de etilo es va dur a terme utilitzant un sistema de reacció estàtic en el interval de 389,9-430,3°C i 29,0-157,0 mmHg, en presència d'un inhibidor de radicals lliures. L'anàlisi cromatogràfica dels productes va revelar la presència d'un aldehid i un èster, evidenciant l'existència de dues reaccions paral·leles: decarboxilació i decarbonilació. Les dues reaccions van resultar ser unimoleculares, homogènies i segueixen una llei de velocitat de primer ordre, sent les corresponents expressions de l'equació d'Arrhenius: decarboxilació $\log k_1 = (13,43 \pm 0,25) - (213,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$, decarbonilació: $\log k_2 = (14,06 \pm 0,54) - (232,9 \pm 7,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$ i reacció global: $\log k_T = (13,72 \pm 0,25) - (216,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1}$. Els mecanismes són descrits en termes d'estat de transició cíclic concertat.

Paraules clau: Termòlisi; oxoacetato d'etil; cinètica en fase gas; mecanisme de reacció.

*Corresponding author: areyes4@uc.edu.ve

INTRODUCCIÓN

El estudio cinético en fase gas permite que las reacciones se lleven a cabo en ausencia de solventes, superficies o catalizadores que puedan interactuar con el sustrato. Así, es posible la aplicación de la teoría cuántica y la mecánica estadística para estudiar el comportamiento de la molécula aislada en el estado de transición y obtener parámetros cinéticos que permitan evaluar correlaciones de energía libre y series de reactividad. Los compuestos orgánicos hasta ahora más extensamente estudiados en fase gas han sido los ésteres carboxílicos con hidrógenos beta, cuya termólisis entre 300 y 450° C genera el ácido carboxílico y la olefina correspondientes (figura 1), cuyo mecanismo de reacción involucra un estado de transición tipo heterólisis concertada¹:

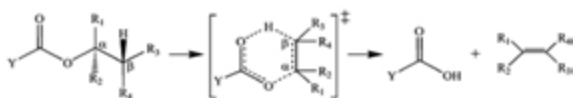


Figura 1: Termólisis de un éster con hidrógeno beta.

La constante de velocidad de eliminación de ésteres en fase gas puede determinarse por manometría, siguiendo el cambio de la presión total en función del tiempo de reacción, procedimiento aplicable sólo a reacciones con estequiometría definida. En caso de ocurrir reacciones paralelas, consecutivas o ambas inclusive, la presión total no indicará correctamente el progreso de la reacción en estudio. Una alternativa para obtener datos cinéticos válidos es el análisis cuantitativo de los productos de reacción.

El oxoacetato de etilo ($\text{HCOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) es un compuesto que puede polimerizar². Hasta el momento, ha sido bastante difícil sintetizarlo en forma pura³, razón por la cual se adquiere, comercialmente, disuelto en tolueno. En tal sentido, el objetivo general de esta investigación consiste en llevar a cabo el estudio cinético en fase gas de la descomposición térmica del oxoacetato de etilo, un sustrato químicamente inestable, para así proponer un mecanismo de eliminación que guarde relación con los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos.

MATERIALES Y METODOS

Estudio cinético

Los experimentos cinéticos se realizaron en un sistema de reacción estático previamente reportado⁴ en el rango de 29,0- 157,0 mmHg. Las constantes de velocidad se determinaron por mediciones manométricas y análisis cromatográfico cuantitativo de formiato de etilo, etileno y CO_2 producidos. Se trabajó dentro del rango de temperatura de 389,9-430,3° C, con variación máxima de $\pm 0,2^\circ$ C. Para todas las mediciones, se utilizó un volumen de sustrato entre 0,05 y 0,20 mL, inyectado directamente en la cámara de reacción a través de un septum de silicona.

Caracterización del sustrato

Se utilizó una solución de oxoacetato de etilo al 50% en tolueno (Fluka Chemica, CAS 924-44-7). La identifica-

ción fue realizada con un cromatógrafo de gases Varian Star 3600X acoplado a detector de masas Saturn 2000, con columna capilar DB-5MS de 30 m de longitud, 0,53 mm de diámetro interno y espesor de película 0,25 mm.

Caracterización de los productos de reacción

Los productos fueron recogidos a la temperatura del nitrógeno líquido y sometidos a análisis luego de alcanzar la temperatura ambiente. El análisis cualitativo reveló la presencia de etileno, CO_2 y formiato de etilo, lo que sugiere que la termólisis del oxoacetato de etilo involucra dos reacciones paralelas: decarboxilación con eliminación de etileno y decarbonilación. En este caso, las lecturas de presión total no indican con exactitud el progreso de la termólisis del sustrato y la constante de velocidad de reacción debe obtenerse como se describe a continuación.

Reacción de decarboxilación y eliminación de etileno

El análisis cuantitativo reveló que en todo el rango de temperatura de trabajo la cantidad de etileno formado siempre fue mayor que la de CO_2 , lo cual es consistente con los resultados obtenidos en investigaciones reportadas sobre pirólisis de formiato de etilo, donde se hallaron productos como etileno y ácido fórmico^{5,6}:



En base a los análisis de CO_2 , se propone la siguiente ecuación cinética para el proceso de decarboxilación:

$$k_1 = -\frac{2,303}{t} \log \left(\frac{P_0 - P_{\text{CO}_2(t)}}{P_0} \right) \quad (2)$$

Reacción de decarbonilación

El coeficiente de velocidad ha de ser determinado mediante la siguiente ecuación:

$$k_2 = -\frac{2,303}{t} \log \left(\frac{P_0 - P_{\text{CO}(t)}}{P_0} \right) \quad (3)$$

Por no ser licuable a la temperatura del nitrógeno líquido, el monóxido de carbono no pudo ser analizado directamente. Considerando la estequiometría de la reacción (1), $P_{\text{CO}(t)}$ debe ser igual a la presión total de formiato de etilo consumido a ese mismo intervalo de tiempo, $P_{\text{EF total}(t)}$, que puede obtenerse de la expresión cinética general para la reacción (1):

$$k_{\text{EF}} = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{P_{\text{EF total}(t)} - P_{\text{HCOOH}(t)}}{P_{\text{EF total}(t)}} \right) \quad (4)$$

Estequiométricamente, debe cumplirse que $P_{\text{HCOOH}(t)} = P_{\text{etileno generado de EF}(t)}$. Sustituyendo esta igualdad en la ecuación anterior y reorganizando, se obtiene:

$$P_{\text{EF total}(t)} = \frac{P_{\text{etileno generado de EF}(t)}}{1 - e^{-k_{\text{EF}}t}} \quad (5)$$

Donde $k_{\text{EF}} (\text{s}^{-1}) = 2,52 \times 10^9 e^{-167,4 \text{ kJ}/RT}$ [5]. La presión de etileno generado en la pirólisis del formiato de etilo puede ser obtenida a partir del etileno total, según:

$$P_{\text{etileno generado de EF}(t)} = P_{\text{etileno total}(t)} - P_{\text{CO}_2} \quad (6)$$

Puesto que la cantidad de etileno generado de la descomposición del oxoacetato de etilo debe ser estequiométricamente igual a la de CO_2 producida en esta misma reacción, que se determina mediante análisis cromatográfico por curva de calibración. Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (5) y considerando que $P_{\text{CO}(t)} = P_{\text{EF total}(t)}$, se obtiene finalmente $P_{\text{CO}}(t)$:

$$P_{\text{CO}(t)} = \frac{P_{\text{etileno total}(t)} - P_{\text{CO}_2(t)}}{1 - e^{-k_{\text{EF}}t}} \quad (7)$$

La presión total de etileno se determina por interpolación de la curva de calibración cromatográfica para etileno, tal como se explica seguidamente.

Productos gaseosos

Para el análisis cuantitativo del etileno y el CO_2 producidos fue utilizado un cromatógrafo Varian 3600X equipado con detector TCD y columna capilar GS-Q de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno, con helio y propileno (Matheson, Gas Products, Inc.) como gas de arrastre y estándar interno respectivamente. Se obtuvo la siguiente ecuación de la curva de calibración para la determinación cromatográfica del etileno producido:

$$P_{\text{etileno}} / P_{\text{propileno}} = 1,2876(A_{\text{etileno}} / A_{\text{propileno}}) + 0,0753 \quad (8)$$

Para la determinación cromatográfica de CO_2 se obtuvo la siguiente curva de calibración:

$$P_{\text{CO}_2} / P_{\text{propileno}} = 1,0111(A_{\text{CO}_2} / A_{\text{propileno}}) + 0,0759 \quad (9)$$

Determinación cromatográfica de la composición molar exacta de oxoacetato de etilo en solución de tolueno

Las lecturas manométricas llevadas a cabo durante la corrida cinética sólo indican la presión total en el interior de la cámara de reacción. Para poder obtener un valor real de la presión del sustrato en un instante de tiempo mediante la ley de Dalton, es necesario conocer con exactitud su fracción molar en fase gas, y_i . Si se asume que esta disolución es una mezcla binaria y que, una vez inyectado a la cámara de reacción, todo el soluto pasa a la fase gas, entonces: $y_i = x_i$, siendo x_i la fracción molar en fase líquida. Sobre esta base, la fracción molar de oxoacetato de etilo fue determinada por un método indirecto. Para ello, se preparó una curva de calibración cromatográfica de tolueno utilizando etilbenceno como estándar interno:

$$m_{\text{tolueno}} = 0,8150m_{\text{etilbenceno}}(A_{\text{tolueno}} / A_{\text{etilbenceno}}) + 0,0712 \quad (10)$$

Para el análisis se pesaron en un vial de vidrio 0,0364 g de la solución comercial de oxoacetato de etilo al 50% y 0,0247 g de etilbenceno al 99,8%. La mezcla fue inyectada al cromatógrafo, obteniéndose como promedio una relación de áreas $A_{\text{tolueno}} / A_{\text{etilbenceno}} = 0,6990$. Así, se obtiene $m_{\text{tolueno}} = 0,0155$ g. La fracción molar de $\text{HCOCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en la solución original resulta ser exactamente $x_{\text{oxoacetato}} = 0,5489$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estequiometría

En todo el rango de temperatura de trabajo se encontraron los mismos productos que indica la figura 2. El reconocimiento de formaldehído se llevó a cabo preparando un derivado con 2,4-dinitrofenilhidrazina, obteniéndose un precipitado amarillo (p.f. 160°C). Para detectar el CO se colocó un generador de alto voltaje (Tesla Coil Fisher IMD Cat. 15-340-35) en el sistema de reacción al recoger los productos gaseosos. La presencia de un aldehído y un éster como productos es evidencia de que existen reacciones colaterales:

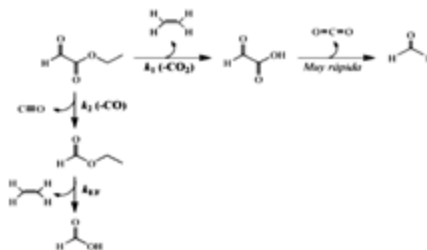


Figura 2. Reacciones identificadas en la pirólisis de oxoacetato de etilo.

La estequiometría de esta reacción fue verificada comparando los porcentajes de descomposición determinados por medidas de presión con los obtenidos por análisis cromatográfico (ecuaciones 8-10). En la siguiente tabla se presentan estos resultados.

Tabla 2. Verificación de la estequiometría en la termólisis de oxoacetato de etilo a $390,0^\circ \text{C}$.

Parámetro	Valor					
	t (min)	5	15	20	30	45
% CO_2 (cromatografía GC)		11,9	34,7	43,6	54,0	72,2
%CO (cromatografía GC)		1,3	5,5	6,7	8,7	11,9
%Reacción (cromatográfico)		13,2	40,2	50,3	62,7	84,0
%Reacción (manométrico)		18,6	32,5	41,3	53,7	75,6

El porcentaje total de reacción determinado por cromatografía es la suma de los porcentajes de CO_2 y CO, obtenidos mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Reacción cromatográfico} = \frac{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}}{P_0} \times 100 \quad (11)$$

El porcentaje de reacción determinado a partir de mediciones de presión total (P_T) viene dado por la ecuación:

$$\% \text{Reacción manométrico} = \left(\frac{P_T}{P_0} - 1 \right) \times 100 \quad (12)$$

Se esperaría equivalencia entre los porcentajes de reacción hallados por ambos métodos. La diferencia observada se debe a que existen dos reacciones competitivas cuyas velocidades aumentan con la temperatura.

Orden de reacción

Se ha reportado⁷⁻¹¹ que la termólisis de 2-oxo-ésteres en fase gas es una reacción de primer orden. Para verificar gráficamente el orden de reacción se derivó la siguiente ecuación:

$$\log \frac{d[P_0 - P_{\text{producto}(t)}]}{dt} = -\log P_0 - \log k_r \quad (13)$$

Siendo k_i la constante de velocidad de la respectiva reacción. La representación gráfica de $\log d[(P_0 - P_{\text{producto}(t)})]/dt$ versus $\log P_0$ (figura 3), dentro de un nivel de confianza de 90 por ciento, sugiere que las reacciones de decarboxilación y de decarbonilación involucradas en la termólisis de oxoacetato siguen una cinética de primer orden.

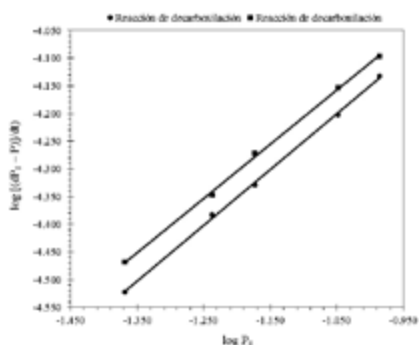


Figura 3. Determinación gráfica del orden de reacción de oxoacetato de etilo a 410,5° C.

■ Decarboxilación: pendiente = $1,009 \pm 0,016$; $r = 0,9996 \pm 0,0047$. ● Decarbonilación: pendiente = $0,976 \pm 0,018$; $r = 0,9995 \pm 0,0054$.

Efecto del inhibidor

Se ha encontrado que la pirólisis en fase gas de compuestos orgánicos puede ocurrir por mecanismo en cadena con formación de radicales libres¹²⁻¹⁵. Con el fin de lograr que la reacción en estudio ocurra por un mecanismo molecular, se utilizó propileno como inhibidor de radicales en cadena, ya que este compuesto no sufre descomposición térmica en el rango de temperatura de trabajo¹⁶⁻¹⁷. En la tabla 3 puede observarse la invariabilidad de la constante de velocidad respecto a la presión de propileno, con una desviación estándar relativa de $\pm 5\%$ en cada caso, lo que demuestra la no inhibición de la reacción en todo el rango de temperatura de trabajo.

Tabla 3. Efecto del inhibidor sobre la constante de velocidad de reacción.

T (°C)	P _i (mmHg) ^a	P ₀ (mmHg) ^b	10 ⁴ k ₁ (s ⁻¹)	10 ⁴ k ₂ (s ⁻¹)
389,7	28,0	49,5	4,22	0,42
	84,0	50,0	4,77	0,58
	118,0	52,0	4,74	0,47
419,5	61,0	50,0	24,32	3,85
	88,0	38,0	22,35	3,59
	108,0	38,5	23,86	3,50

^aP_i: presión de inhibidor; ^bP₀: presión inicial de sustrato.

Homogeneidad

Para verificar que la reacción ocurra completamente en fase gas, el estudio cinético fue realizado en una cámara de reacción de vidrio Pyrex recubierto internamente con carbón y, adicionalmente, en una cámara de reacción empacada con pequeños cilindros de vidrio Pyrex y relación superficie–volumen de 6,22 cm⁻¹. La relación superficie–volumen de la cámara no empacada es de 1 cm⁻¹. No se observó variación significativa de la constante de velocidad por efecto del aumento de la relación superficie–volumen, en cámaras recubiertas in-

ternamente de carbón. Esta evidencia sugiere que, bajo tales condiciones, la reacción en estudio es homogénea.

Tabla 4. Homogeneidad de la descomposición térmica del oxoacetato de etilo a 399,6° C.

Constante de velocidad	Cámara de reacción normal (S/V = 1 cm ⁻¹) ^a	Cámara de reacción empacada (S/V = 6,22 cm ⁻¹) ^a
10 ⁴ k ₁ (s ⁻¹)	7,41 ± 0,34	7,92 ± 0,53
10 ⁴ k ₂ (s ⁻¹)	0,90 ± 0,04	1,12 ± 0,12

^aS: área superficial, V: volumen; cámara recubierta internamente del carbón.

Efecto de la temperatura

A partir de los resultados de la tabla 5 y aplicando regresión lineal por el método de mínimos cuadrados, fueron calculados los parámetros cinéticos para la reacción en estudio dentro de un nivel de confianza del 90 por ciento. En la figura 4 se muestra el gráfico de Arrhenius.

Tabla 5. Variación de la constante de velocidad con la temperatura.

T (°C)	389,9	399,4	410,3	419,5	430,3
10 ⁴ k ₁ (s ⁻¹)	4,56 ± 0,27	7,41 ± 0,34	14,38 ± 0,38	23,30 ± 0,94	41,09 ± 0,94
10 ⁴ k ₂ (s ⁻¹)	0,52 ± 0,03	0,90 ± 0,04	1,84 ± 0,12	3,39 ± 0,19	5,55 ± 0,10

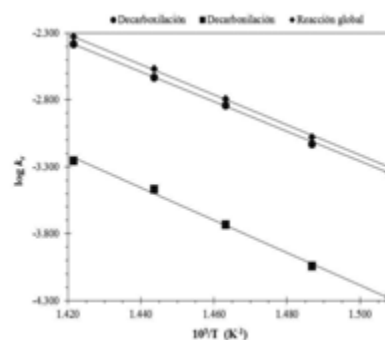


Figura 4. Gráfico de Arrhenius para la termólisis de oxoacetato de etilo. ● Decarboxilación: pendiente = $- (11127,2 \pm 173,9) \text{ K}$; intercepto = $(13,43 \pm 0,25)$; $r = 0,9996$.

■ Decarbonilación: pendiente = $- (12165,9 \pm 367,7) \text{ K}$; intercepto = $(14,06 \pm 0,54)$; $r = 0,9986$. ◆ Reacción global: pendiente = $- (11287,0 \pm 172,0) \text{ K}$; intercepto: $(13,72 \pm 0,25)$; $r = 0,9997$.

Las ecuaciones de Arrhenius obtenidas por este método entre 389,9 y 430,3° C son:

$$\text{Decarboxilación: } \log k_1 = (13,43 \pm 0,25) - (213,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1} \quad (14)$$

$$\text{Decarbonilación: } \log k_2 = (14,06 \pm 0,54) - (232,9 \pm 7,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1} \quad (15)$$

$$\text{Reacción global: } \log k_T = (13,72 \pm 0,25) - (216,1 \pm 3,3) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1} \quad (16)$$

En la tabla 6 se presentan los parámetros cinéticos y termodinámicos para esta reacción.

Tabla 6. Parámetros cinéticos de la termólisis de oxoacetato de etilo a 400° C.

Reacción	10 ⁴ k _r (s ⁻¹)	log A	E _a (kJ mol ⁻¹)	DH ^o (kJ mol ⁻¹)	DS ^o (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	DG ^o (kJ mol ⁻¹)
Global	10,39	13,72 ± 0,25	216,1 ± 3,3	210,5	2,7	208,7
1	7,48	13,43 ± 0,25	213,1 ± 3,3	207,8	-2,9	209,7
2	0,98	14,06 ± 0,54	232,9 ± 7,0	233,1	9,2	226,9

Estos resultados permiten sugerir, para la reacción en estudio, un mecanismo que involucra reacciones paralelas de eliminación y decarbonilación del sustrato (figura 5).

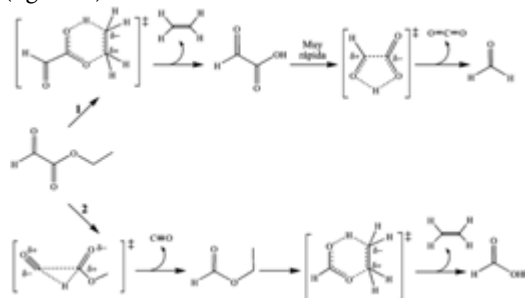


Figura 5. Mecanismo para la descomposición térmica de oxoacetato de etilo.

El signo positivo de los valores de entalpía de activación es consistente con un estado de transición endotérmico, mientras los valores positivos de energía libre de activación corresponden a estados de transición endergónicos. Por otra parte, se observa un valor negativo de entropía de activación en la reacción de decarboxilación, lo que sugiere que en el estado de transición existe una disposición simétrica.

El signo positivo de la entropía de activación en la reacción de decarbonilación corresponde a un valor de log A de 14,06 razonable para un estado de transición de tres miembros. Puede ser debido a la acidez del hidrógeno sustituyente de la parte acíclica del éster, que le permite desplazarse hacia el carbonilo vecino. Dependiendo de las condiciones de reacción, el oxoacetato de etilo puede comportarse como éster o como aldehído, éste último tiene cierto grado de acidez debido al efecto de transmisión electrónica del grupo carboxilo adyacente. A causa del comportamiento dual (como nucleófilo y como ácido) del sustituyente hidrógeno, es posible que los enlaces formados en el estado de transición sean poco rígidos y exista mayor número de grados de libertad que en el sustrato. Esto podría sugerirse como una explicación del valor positivo de la entropía de activación. El hecho de que la reacción de decarboxilación o eliminación de etileno se vea más favorecida y ocurra con mayor rapidez puede explicarse si se considera que el estado de transición de seis miembros parece tener menor tensión que el de tres miembros, lo que resulta en una apreciable diferencia en las entalpías y entropías de activación para ambas reacciones, tal como puede observarse en los resultados que se presentan en la tabla 6.

CONCLUSIONES

La caracterización de los productos formados y los parámetros cinéticos y termodinámicos resultantes permiten sugerir que la termólisis del oxoacetato de etilo en fase gas es una reacción homogénea, unimolecular y de primer orden que procede por dos vías de reacción: (1) decarboxilación con eliminación de etileno, en la cual el ácido oxoacético intermediario se descompone muy rápidamente a la temperatura de

reacción generando, además, formaldehído; y (2) decarbonilación, con producción de formiato de etilo. La decarboxilación, con un estado de transición cíclico de seis miembros, es la más favorecida. Los parámetros de activación obtenidos sugieren una disposición simétrica en el estado de transición. En fase gas el oxoacetato de etilo parece actuar como nucleófilo o bien, como ácido, conforme a las condiciones de la reacción, debido a cierta acidez del hidrógeno sustituyente del carbono acíclico en el éster.

AGRADECIMIENTO

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), muy especialmente al Dr. Gabriel Chuchani, del Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica, y su grupo de trabajo.

REFERENCIAS

1. Tinkelenberg, A.; Kooyman, E.C.; Louw, R. Thermolytic reactions of esters. Part VI: A study on the steric and polar nature of the β -elimination mechanism. *Recl Trav Chim Pays-Bas.* **1972**, *91*, 3-16.
2. Belloncle, B.; Bunel, C.; Menu-Bouaouiche, L.; Lesouhaitier, O.; Burel, F. Study of the degradation of poly(ethyl glyoxylate): biodegradation, toxicity and ecotoxicity assays. *J Polym Environ.* **2012**, *20*, 726-731.
3. Trivedi, N.R.; Chandalia, S.B. Synthesis of alkyl glyoxylates. *Org Proc Res Dev.* **1998**, *2*, 332-333.
4. Espitia, L.; Meneses, R.; Dominguez, R.M.; Tosta, M.; Herize, A.; Lezama, J.; Lafont, J.; Chuchani, G. The gas-phase elimination kinetics of ethyl 2-furoate and ethyl 2-thiophenecarboxylate. *Int J Chem Kinet.* **2009**, *41*, 145-152.
5. [Makens, R.F.; Eversole, W.G. Kinetics of the thermal decomposition of ethyl formate. *J Amer Chem Soc.* **1939**, *61*, 3203-3206.
6. Blades, A.T. The kinetics of the pyrolysis of ethyl and isopropyl formates and acetates. *Can J Chem.* **1954**, *32*, 366-372.
7. Cordova, T.; Rotinov, A.; Chuchani, G. Experimental and theoretical study of the homogeneous, unimolecular gas-phase elimination kinetics of methyl oxalyl chloride. *J Phys Org Chem.* **2004**, *17*, 148-151.
8. Chacín, E.V.; Tosta, M.; Herize, A.; Domínguez, R.M.; Alvarado, Y.; Chuchani, G. Kinetics of the homogeneous, unimolecular elimination reactions of ethyl oxamate, ethyl N,N-dimethyloxamate and ethyl oxanilate in the gas phase. *J Phys Org Chem.* **2005**, *18*, 539-545.
9. Mora, J.R.; Loroño, M.; Cordova, T.; Chuchani, G. Ab initio calculations of the gas-phase elimination kinetics of ethyl oxamate, ethyl oxanilate, and ethyl N,N-dimethyl oxamate. *J Phys Org Chem.* **2006**, *19*, 503-511.
10. Tosta, M.; Mora, J.R.; Córdova, T.; Chuchani, G. Joint experimental and DFT study of the gas-

- phase unimolecular elimination kinetic of methyl trifluoropyruvate. *J Phys Chem A*, **2010**, *114*, 7892-7897.
11. Monascal, Y.; Maldonado, A.; Mora, J.R.; Córdova, T.; Chuchani, G. Homogeneous and unimolecular gas-phase thermal decomposition kinetics of methyl benzoylformate: experimental and theoretical study. *J Phys Org Chem*. **2015**, *28*, 40-46.
 12. Almond, M.J.; Becerra, R.; Bowes, S.J.; Cannady, J.P.; Ogden, J.S.; Walsh, R. A mechanistic study of cyclic siloxane pyrolyses at low pressures. *Phys Chem Chem Phys*. **2008**, *10*, 6856-6861.
 13. Vasiliou, A.G.; Piech, K.M.; Zhang, X.; Nimlos, M.R.; Ahmed, M.; Golan, A.; Kostko, O.; Osborn, D.L.; Daily, J.W.; Stanton, J.F.; Ellison, G.B. The products of the thermal decomposition of CH₃CHO. *J Chem Phys*. **2011**, *135*, 014306.
 14. Moreno, B.M.; Quach, A.L.; Merves, M.N.; Klein, M.T. Discrimination between free-radical and concerted pyrolysis mechanisms. *Energy Fuels*. **2014**, *28*, 4256-4259.
 15. Trubetskaya, A.; Jensen, P.A.; Jensen, A.D.; Glarborg, P.; Larsen, F.H.; Andersen, M.L. Characterization of free radicals by electron spin resonance spectroscopy in biochars from pyrolysis at high heating rates and at high temperatures. *Biomass Bioenergy*. **2016**, *94*, 117-129.
 16. McKenney, D.J.; Wojciechowsky, B.W.; Laidler, K.J. Kinetics and mechanisms of the pyrolysis of dimethyl ether: II. The reaction inhibited by nitric oxide and propylene. *Can J Chem*. **1963**, *41*, 1993-2008.
 17. Wang, K.; Villano, S.M.; Dean, A.M. Fundamentally-based kinetic model for propene pyrolysis. *Combust Flame*. **2015**, *162*, 4456-4470.