

# Descripción de un sistema de vacío estático para estudios cinéticos de reacciones unimoleculares y homogéneas de eliminación en fase gas: descomposición térmica del piruvato de etilo

Andreína Reyes<sup>\*a</sup>, Gabriel Chuchani<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Escuela de Educación, Facultad de Ciencias de la Educación, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

<sup>b</sup>Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela

## Resumen.-

El estudio cinético en fase gas tiene la ventaja de describir el comportamiento de la molécula aislada en el estado de transición para obtener parámetros cinéticos y termodinámicos, ya que las reacciones se llevan a cabo en ausencia de solventes, superficies o catalizadores que puedan interactuar con el sustrato. En este trabajo se describe el sistema de vacío estático y el procedimiento experimental a seguir. La velocidad de eliminación de piruvato de etilo fue determinada sobre el rango de temperatura de 369 – 430° C y de presión 33 – 240 mmHg. En presencia de un inhibidor de radicales libres, la reacción es unimolecular, homogénea y sigue una ley de velocidad de primer orden. El coeficiente de velocidad se expresa por la ecuación de Arrhenius:  $\log k_1 (s^{-1}) = (13,03 \pm 0,15) - (205,1 \pm 2,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303 \text{ RT})^{-1}$ , con  $r = 0,9998$ . El mecanismo se describe en términos de estado de transición cíclico concertado.

**Palabras clave:** Sistema de vacío estático, descomposición térmica, cinéticas en fase gas

## Description of a static vacuum reaction system for studies of homogenous, unimolecular gas-phase elimination kinetic: ethyl pyruvate thermal decomposition

### Abstract.-

The gas-phase kinetic study has the advantage to describe the behavior of the isolated molecule in the transition state in order to obtain kinetic and thermodynamic parameters of reactions carried out in the absence of solvents, surfaces, or catalysts that may interact with the substrate. In this work, a static vacuum reaction system and the experimental procedure to follow are described. The rate of elimination of ethyl pyruvate was determined over the temperature range 369 – 430° C and pressure 33 – 240 mmHg. The reaction, in the presence of a free-radical inhibitor, is homogeneous, unimolecular, and follow a first-order rate law. The rate coefficient is expressed by the Arrhenius equation:  $\log k_1 (s^{-1}) = (13,03 \pm 0,15) - (205,1 \pm 2,0) \text{ kJ mol}^{-1} (2,303 \text{ RT})^{-1}$ , with  $r = 0,9998$ . The mechanism of this elimination reactions is described in terms of a concerted cyclic transition state structure.

**Keywords:** static vacuum reaction system, thermal decomposition, gas-phase kinetic.

## 1. Introducción

Hasta el momento, las reacciones térmicas de eliminación en fase gas que tienen lugar mediante un proceso unimolecular no han sido tan ampliamente investigadas como las cinéticas de eliminación en fase líquida y en solución, puesto que son pocas las reacciones unimoleculares de descomposición que en fase gaseosa ocurren de manera elemental. Se ha encontrado que muchas de estas reacciones han resultado ser complejas [1]. En la actualidad, los

estudios cinéticos de reacciones de eliminación en fase gas son de particular importancia desde el punto de vista teórico, por tratarse de uno de los pocos casos de reacciones de primer orden [2] y porque contribuyen a un mejor entendimiento de las relaciones existentes entre la estructura y la reactividad de los compuestos que se requiere estudiar [3–5]. Una ventaja del estudio cinético en fase gas es que, debido a que las reacciones se llevan a cabo en ausencia de solventes, superficies o catalizadores que puedan interactuar con el sustrato es posible, mediante la aplicación de la teoría cuántica y la mecánica estadística, estudiar el comportamiento de la molécula aislada en el estado de transición y obtener parámetros cinéticos que permitan

\*Autor para correspondencia

Correos-e: areyes4@uc.edu.ve (Andreína Reyes),  
chuchani@ivic.ve (Gabriel Chuchani)

la construcción de correlaciones de energía libre y series de reactividad [6]. Los compuestos orgánicos más extensamente estudiados en fase gas han sido los ésteres carboxílicos. Se ha determinado que la descomposición térmica de ésteres con hidrógenos beta, a temperaturas de 300 – 450°C da, origen a los ácidos carboxílicos y olefinas correspondientes (Fig. 1).

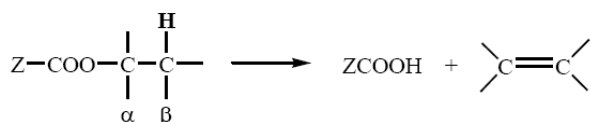


Figura 1: Descomposición térmica de ésteres con hidrógenos beta

Este trabajo tiene como objetivo general el estudio cinético del piruvato de etilo (2-oxo-propanoato de etilo,  $\text{CH}_3\text{COCOOCH}_2\text{CH}_3$ ), y proponer un mecanismo de eliminación consistente con los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos.

## 2. Metodología

### 2.1. Sistema de trabajo

Se utiliza un sistema de vacío estático [6–21] constituido de la siguiente manera:

- a.– **Línea de vacío:** Construida con vidrio Pyrex (Fig. 2), consta de una cámara de reacción con capacidad aproximada de  $320 \text{ cm}^3$  introducida en un horno y unida a la membrana de vidrio y al manómetro de mercurio. Los productos son recolectados en trampas a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^\circ \text{C}$ ). Está provista de balones de  $5000 \text{ cm}^3$  de capacidad, que sirven para almacenar gases o como reservorios de vacío. El segmento de línea cercano a la cámara de reacción por el cual son extraídos los productos está cubierto con cinta de calentamiento para evitar su condensación durante la recolección. Todo el sistema está conectado a una bomba rotatoria de vacío tipo 3VP-C2 HITACHI LTD, que puede generar un vacío aproximado de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg}$ , y una bomba difusora de mercurio marca EDWARDS modelo EMG, de 150 W, para lograr un vacío adicional.
- b.– **Membrana de vidrio:** Es un dispositivo óptico que consta de una superficie reflectora de luz construida con una delgada lámina de vidrio

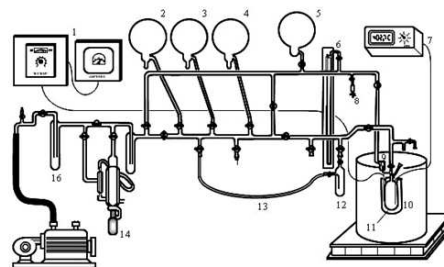


Figura 2: Sistema de vacío estático: 1, control de temperatura. 2–4, reservorios de etileno, propileno y  $\text{CO}_2$  respectivamente. 5, balón de vacío. 6, manómetro de mercurio. 7, multímetro digital. 8, válvula compensadora. 9, membrana de vidrio. 10, cámara de reacción. 11, horno. 12, recolector de producto para análisis. 13, conexión de goma. 14, bomba difusora de mercurio. 15, bomba de vacío. 16, trampa de recolección de producto gaseoso.

insertada en un diafragma y recubierta de una fina película de aluminio, formando una membrana conectada por un capilar a la cámara de reacción por la parte inferior y al manómetro de mercurio por la parte superior (Fig. 3). Durante la corrida cinética, esta superficie es iluminada por una lámpara que produce la reflexión de una línea indicadora, la cual permite fijar un punto cero antes de iniciarse la reacción. Este cero relativo corresponde a la igualdad de presión a ambos lados de la membrana. El incremento de presión en el sistema debido a la descomposición térmica del sustrato origina una deformación en la membrana y pone en movimiento la línea indicadora con respecto al cero relativo, y es medido mediante la introducción de aire en la parte superior de la membrana, haciendo uso de la válvula compensadora, hasta llevar la línea indicadora nuevamente a la posición de referencia. En este punto, la suma de las presiones indicadas por ambos meniscos del manómetro equivale a la presión total interna de la cámara de reacción.

- c.– **Horno con regulador de temperatura:** Contiene a la cámara de reacción, y consiste en un cilindro hueco de aluminio (Fig. 4), recubierto por una camisa de calentamiento de 220 V y 800 W y aislado por un conjunto de láminas concéntricas de aluminio. La temperatura dentro del horno, con una variación máxima de  $\pm 0,2^\circ \text{C}$ , se mantiene constante mediante un controlador de estado sólido marca OMEGA SSR240AC45 acoplado a una termocupla de hierro-constantan. Con este sistema, se controla la temperatura manteniéndola constante para cada reacción. La temperatura es

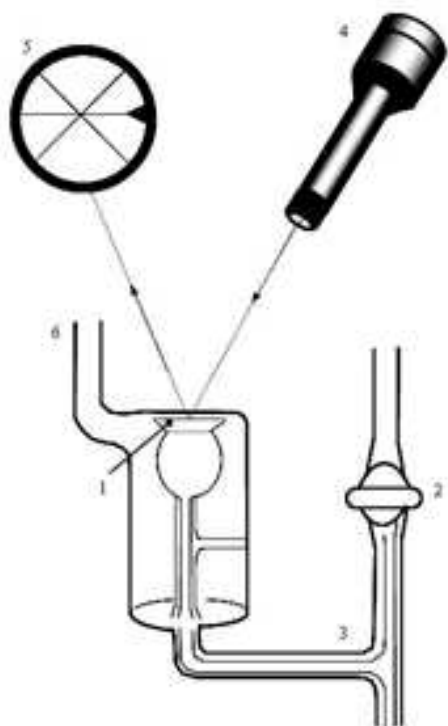


Figura 3: Sistema óptico. 1, membrana de vidrio. 2, llave de paso a cámara de reacción. 3, capilar. 4, lámpara. 5, visor con línea indicadora en posición de referencia. 6, al manómetro.

medida, con apreciación de  $\pm 0,1^{\circ}C$ , con un termopar de hierro-constatan conectado a un multímetro digital OMEGA 3465B.

## 2.2. Procedimiento experimental

Se hace vacío y se cierra la llave de paso para aislar la cámara de reacción del resto del sistema. Se inyecta el sustrato en la cámara, a través del septum de silicona. Simultáneamente, se mide a intervalos adecuados de tiempo el incremento de presión generado por los productos gaseosos en la cámara de reacción, causante del desplazamiento de la línea indicadora. La posición de equilibrio se logra introduciendo aire en la parte superior de la membrana y se toma lectura de la presión total en el manómetro. La presión inicial de sustrato en la cámara de reacción,  $P_0$ , se obtiene por extrapolación a tiempo cero de una curva de presión total en función del tiempo. Cuando se requiere de aditivos tales como inhibidores de radicales libres y estándares, éstos se inyectan primero, se equilibra la presión de la cámara de reacción y, seguidamente, se inyecta el sustrato. Los productos son recogidos en trampas de vidrio PYREX a la temperatura del nitrógeno líquido, para el análisis cuantitativo.

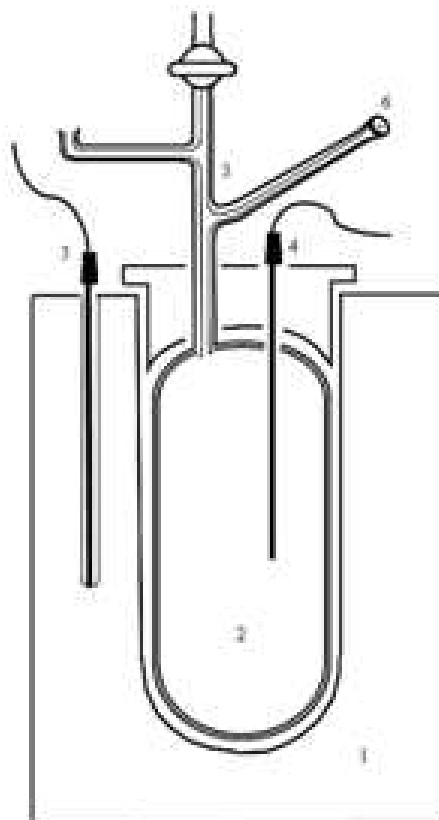


Figura 4: Horno: 1, bloque metálico. 2, cámara de reacción. 3, capilar. 4, termopar. 5, termocupla. 6, septum de silicona.

## 2.3. Técnicas de análisis. Cromatografía de gases

Los productos de reacción son sometidos a análisis cromatográfico en fase gaseosa y/o líquida, dependiendo de su estado físico a temperatura ambiente. Al lograrse el porcentaje de reacción necesario, son extraídos de la cámara de reacción y condensados a la temperatura del nitrógeno líquido en las trampas de vidrio PYREX (Fig. 5), conectadas al sistema de vacío y a las cuales se les extrae previamente el aire. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, cada muestra a analizar es inyectada al cromatógrafo hasta obtener resultados reproducibles.

La caracterización del sustrato (98 % de pureza, Aldrich<sup>®</sup>, St. Louis, MO, USA) fue verificada a través de un cromatógrafo de gases VARIAN Modelo STAR 3600X acoplado a un detector de masas SATURN 2000. Se utilizó una columna capilar DB-5 de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro externo y 530  $\mu m$  de diámetro interno. El etileno producido en la descomposición térmica fue cuantificado en un cromatógrafo VARIAN Modelo 3700 GC acoplado a un integrador VARIAN 4400 y equipado con detector FID (15 mL de  $H_2$ /min y 120 mL aire/min). Se utilizó una columna

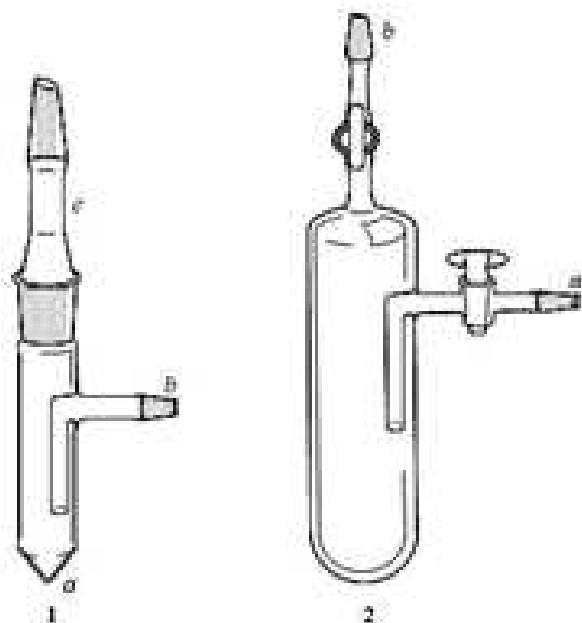


Figura 5: Trampas de recolección de productos: 1, para líquidos: a, zona de condensación. b, conexión a bomba de vacío. c, cabezal de conexión a línea de vacío. 2, para gases: a, conexión a bomba de vacío. b, conexión a línea de vacío.

empacada de PORAPAK Q 80/100 mesh de 3,1 m de longitud, siendo la temperatura del horno igual a  $100^{\circ}\text{C}$ . Como gas de arrastre se utilizó  $\text{N}_2$  (30 mL/min), y propileno (Matheson, Gas Products, Inc.) como estándar.

### 3. Discusión de resultados

#### Estequiometría

En la reacción estudiada no se hallaron indicios de la presencia del correspondiente ácido carboxílico ya que el estudio cinético se llevó a cabo entre  $369,1$  y  $429,6^{\circ}\text{C}$ . Se ha reportado [22] que en fase gas el ácido pirúvico se descompone entre  $287$  y  $334^{\circ}\text{C}$  para producir acetaldehído y  $\text{CO}_2$ :

Sobre esta base, es de suponer que la descomposición térmica en fase gas del piruvato de etilo produce solamente etileno,  $\text{CO}_2$  y acetaldehído en una reacción simple. La estequiometría de esta reacción fue verificada comparando los porcentajes de descomposición determinados por medidas de presión con los obtenidos por análisis cromatográfico (Tabla 1).

La presión de etileno formado se determina haciendo uso de la correspondiente curva de calibración cromatográfica. Una evidencia adicional para corroborar la estequiometría es la relación entre la presión final  $P_f$  (presión total leída una vez que transcurre un tiempo

Tabla 1: Comparación entre los porcentajes de los diferentes productos formados, obtenidos por mediciones de presión y análisis cromatográfico (GC), en la descomposición térmica de piruvato de etilo a  $398,0^{\circ}\text{C}$

Tiempo $t$ [min]	3	5	7	10	13
% Etileno (GC)	22,6	28,3	41,5	51,2	59,6
% Reacción (presión)	20,0	30,0	40,0	50,0	60,8

igual a diez períodos de vida media, necesario para que la reacción se complete en un 99,9 %) y la presión inicial del sustrato en la cámara de reacción,  $P_0$ . Dado que se obtienen tres productos gaseosos en el rango de temperatura de trabajo, se esperaría que  $P_f$  sea el triple de  $P_0$  en todo el rango de temperatura de trabajo. Los resultados se presentan en la Tabla 2 (DSR: desviación estándar).

Tabla 2: Comparación entre los porcentajes de los diferentes productos formados, obtenidos por mediciones de presión y análisis cromatográfico (GC), en la descomposición térmica de piruvato de etilo a  $398,0^{\circ}\text{C}$

temperatura ( $T \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ )	$P_0$ ( $P_0 \pm 0,5\text{mmHg}$ )	$P_f$ ( $P_f \pm 0,5$ mmHg)	$P_f/P_0$	Promedio
389,7	64,0	180,0	2,82	2,90 $\pm$ 0,07 DSR=2,4 %
398,4	80,5	237,0	2,94	
410,0	55,0	162,0	2,95	
418,7	80,0	228,0	2,85	
429,8	111,0	318,5	2,90	

#### Orden de reacción

Se ha reportado [17–20], que la pirólisis de 2-oxo-ésteres en fase gas es una reacción de primer orden. En este caso, la ley de velocidad se expresa como en la Ec. 1:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (1)$$

para la reacción general de la forma  $A \rightarrow$  productos, siendo  $C_A$  la concentración del sustrato,  $t$  el tiempo transcurrido y  $k_1$  el coeficiente de velocidad de reacción de primer orden. En fase gas es mucho más frecuente la medición de presión en lugar de concentración. Se encontró la siguiente expresión (Ec. 2) integrada para la ley de velocidad:

$$\log \left[ \frac{3P_0 - P_{T(t)}}{2P_0} \right] = -\frac{k_1 t}{2,303} \quad (2)$$

La representación gráfica de  $\frac{3P_0 - P_{T(t)}}{2P_0}$  versus tiempo a tres temperaturas diferentes para piruvato de etilo muestra una línea recta hasta un porcentaje de descomposición superior al 50 % (Figura 6). Estos resultados tienen concordancia con una cinética de primer orden.

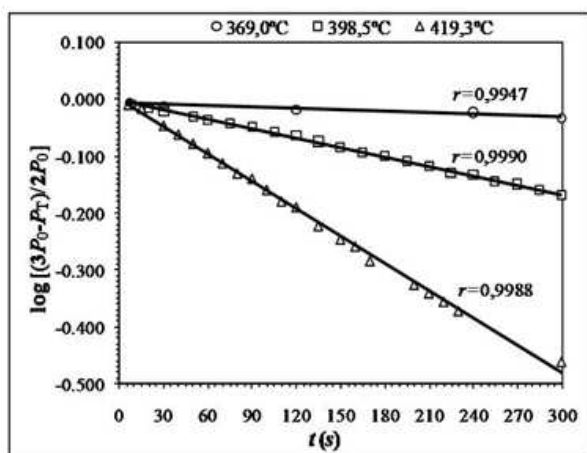


Figura 6: Gráfico de  $\log \left[ \frac{3P_0 - P_{T(t)}}{2P_0} \right]$  en función del tiempo, para la descomposición térmica de piruvato de etilo a varias temperaturas

### Efecto del inhibidor

Se ha encontrado que la descomposición térmica en fase gas puede ocurrir por diferentes mecanismos: eliminación molecular [6-22], en cadena con formación de radicales libres [23, 24], o una combinación de ambos. Puesto que la inhibición es considerada como evidencia de un mecanismo de reacción en cadena, a fin de comprobar experimentalmente los planteamientos según los cuales las moléculas orgánicas en fase gas se descomponen por un mecanismo de eliminación molecular, se hace uso de un inhibidor. Los más utilizados son: isobutileno [25-28], ciclohexeno [12, 17, 29, 30], tolueno [31-33], propeno [34-36] y óxido nítrico [35, 37]. La descomposición térmica de piruvato de etilo fue investigada en presencia de tolueno, variando a una misma temperatura la relación entre la presión del inhibidor y la presión inicial del sustrato (Tabla 3).

Se puede observar que los valores casi invariables del coeficiente de velocidad en presencia y ausencia de tolueno son indicio de que la reacción no está inhibida. En la Fig. 7 se muestra la ausencia de períodos de inducción. La no inhibición por tolueno y la falta de períodos de inducción, son resultados que permiten descartar la formación de radicales libres y sugerir un mecanismo molecular para cada la reacción en estudio.

Tabla 3: Efecto del inhibidor sobre el coeficiente de velocidad de reacción en la descomposición térmica de piruvato de etilo. Promedio de la serie:  $< 10^4 k_1 \geq 12,93 \pm 0,50 s^{-1}$ . DSR = 3,83 %,  $P_i$  : Presión de inhibidor;  $P_0$  : Presión inicial

Tempe- ratura ( $T \pm$ 0,1° C)	$P_i$ ( $P_i \pm 0,5$ mmHg)	$P_0$ ( $P_0 \pm 0,5$ mmHg)	$P_i/P_0$	$10^4 k_1$ ( $s^{-1}$ )
	-	79,5	-	13,60
398,6	142,0	80,5	1,7	12,99
	170,0	76,5	2,2	12,66
	179,5	59,0	3,0	12,47

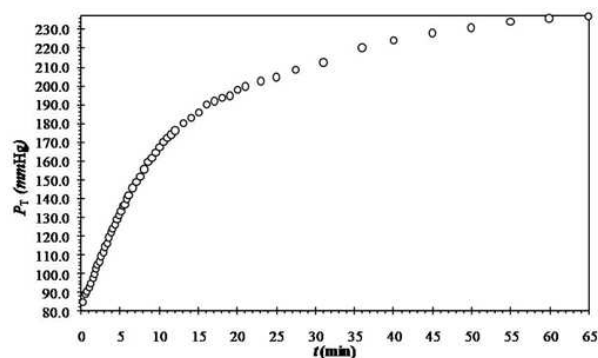


Figura 7: Representación gráfica característica de la variación de la presión total con el tiempo, en la descomposición térmica del piruvato de etilo en presencia de tolueno a 398,4° C.

### Homogeneidad

Cuando Bradley y sus colaboradores [38] investigaron la descomposición térmica en fase gas del cloruro de terbutilo hallaron resultados reproducibles sólo cuando la pared de la cámara quedaba totalmente cubierta por el depósito de carbón que dejaban los productos de la reacción. Daniels y Veltman [39] encontraron que la velocidad de descomposición del bromuro de etilo aumentaba cuando las paredes de la cámara de reacción eran de vidrio Pyrex limpio, o si se empacaba con trocitos de vidrio Pyrex. Shapiro y sus colaboradores [40] afirmaron que el depósito de carbón eliminaba las reacciones en la superficie cubriendo el vidrio catalíticamente activo. Desde entonces, ha sido usual y conveniente recubrir internamente la pared de vidrio de la cámara de reacción con una superficie inerte cuando se realiza en fase gas la descomposición térmica de compuestos orgánicos. Con el fin de verificar la homogeneidad de las reacciones y comprobar que, en efecto, la reacción sólo ocurre en fase gas, se realiza adicionalmente el estudio cinético en una cámara de reacción empacada con pequeños cilindros de vidrio Pyrex para obtener una mayor relación superficie-volumen. Se utiliza una cámara de reacción empacada

con una relación superficie-volumen igual a  $6,22 \text{ cm}^{-1}$ . La relación superficie-volumen de la cámara normal (no empacada) es de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Los resultados que se presentan en la Tabla 4 muestran que solamente se observó consistencia en los resultados en cámaras de reacción, normal y empacada, de vidrio Pyrex recubierto internamente con capa de carbón producto de la pirólisis de bromuro de alilo por encima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En cámaras de reacción, normal y empacada, de vidrio Pyrex limpio, no se obtuvieron resultados reproducibles, lo que indica que la naturaleza de la superficie de la cámara afecta significativamente la velocidad de reacción. Estos resultados indican que no existe variación significativa del coeficiente de velocidad por efecto del aumento de la relación superficie-volumen en cámaras recubiertas internamente de carbón. Esta evidencia permite afirmar que, bajo tales condiciones, las descomposiciones térmicas del éster estudiados es una reacción homogénea.

Tabla 4: Homogeneidad de las reacciones de descomposición térmica del piruvato de etilo. S: superficie, V : volumen; cámara recubierta internamente del carbón producido en la pirólisis de bromuro de alilo a  $430 \text{ }^\circ\text{C}$

temperatura ( $T \pm 0,1^\circ \text{C}$ )	$10^4 k_1 (\text{s}^{-1})$	
	Cámara de reacción normal ( $S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Cámara de reacción empacada ( $S/V = 6,22 \text{ cm}^{-1}$ )
410,2	$21,72 \pm 0,16$	$21,93 \pm 0,66$

#### Efecto de la temperatura

El estudio cinético fue realizado en el rango de temperatura comprendido entre  $369,1$  y  $429,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la Tabla 5 se presentan los valores de los coeficientes de velocidad. A partir de estos resultados, aplicando regresión lineal (Fig. 8) fueron calculados los parámetros cinéticos dentro de un nivel de confianza del 90%. La ecuación de Arrhenius obtenida por este método es la siguiente (Ec. 3):

$$\log k_1 = (13,03 \pm 0,15) - (205,1 \pm 2,00) \text{KJ mol}^{-1} (2,303RT)^{-1} \quad (3)$$

Sobre la base de la teoría del estado de transición, es posible determinar los parámetros termodinámicos de activación, a saber: energía libre de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) y entropía de

Tabla 5: Valores del coeficiente de velocidad de eliminación para el piruvato de etilo

temperatura ( $T \pm 0,1^\circ \text{C}$ )	$10^4 k_1 (\text{s}^{-1})$	DSR (%)
369,1	$2,31 \pm 0,13$	5,77
378,6	$3,88 \pm 0,11$	2,79
389,6	$7,23 \pm 0,28$	3,85
398,4	$12,71 \pm 0,26$	2,07
410,0	$21,78 \pm 0,22$	1,00
418,9	$35,88 \pm 0,49$	1,36
429,6	$62,42 \pm 0,45$	0,73

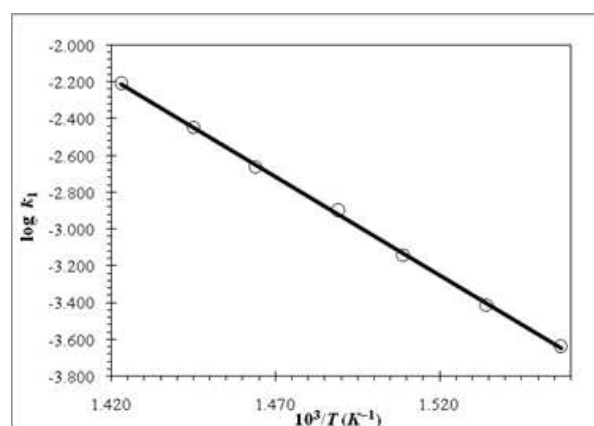


Figura 8: Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de velocidad de eliminación de piruvato de etilo. Pendiente:  $-(10708,9 \pm 103,3) \text{ K}$ . Intercepto:  $(13,03 \pm 0,15)$ .  $r = 0,9998 \pm 0,0122$ . Nivel de confianza: 90%.

activación ( $\Delta S^\ddagger$ ). Estas variables están relacionadas entre sí por las siguientes ecuaciones para reacciones unimoleculares:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \left( \frac{Ah}{e^n k_B T} \right) \quad (6)$$

donde,  $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  
 $E_a$ : energía de activación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  
 $h$ : constante de Planck,  $6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s partícula}^{-1}$   
 $k_B$ :  $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ partícula}^{-1}$   
 $n$ : molecularidad = 1  
 $e = 2,71828$

Para la reacción en estudio se sugiere un mecanismo que involucra sólo eliminación, de acuerdo al siguiente esquema, donde el paso determinante de la velocidad de reacción comprende un estado de transición cíclico de seis miembros (Fig. 9).

El signo positivo de la entalpía de activación indica

Tabla 6: Valores del coeficiente de velocidad de eliminación para el piruvato de etilo

$10^4 k_1 (s^{-1})$	13,50
$\log A$	$13,03 \pm 0,15$
$E_a (KJ mol^{-1})$	$205,1 \pm 2,0$
$\Delta H^\ddagger (KJ mol^{-1})$	199,5
$\Delta S^\ddagger (J mol^{-1} K^{-1})$	-10,6
$\Delta G^\ddagger (KJ mol^{-1})$	206,6

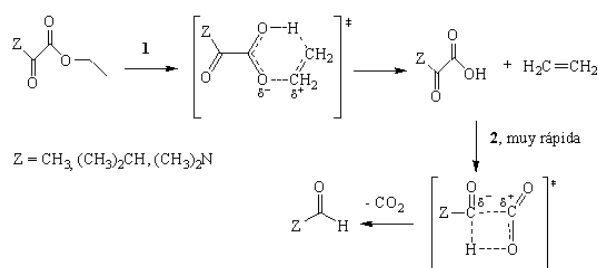


Figura 9: Estado de transición de seis miembros

que la reacción en estudio es endotérmica. Asimismo, el valor positivo de energía libre de activación indican que se trata de una reacción no espontánea. Por otra parte, se observa un valor negativo de entropía de activación, que sugiere la existencia de una disposición simétrica en el estado de transición: un ciclo de seis miembros, concertado, que involucra un puente de hidrógeno entre el oxígeno del carbonilo y el hidrógeno  $\beta$  del grupo etilo.

#### 4. Conclusiones

En base a la formación de productos y los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos, se sugiere que la descomposición térmica del piruvato de etilo en fase gas es una reacción unimolecular, homogénea y de primer orden que procede por una sola vía de reacción (eliminación), en la cual el ácido carboxílico intermedio se descompone muy rápidamente a la temperatura de reacción, generando  $CO_2$  y acetaldehído. La eliminación de etileno, con un estado de transición cíclico de seis miembros, constituye el paso determinante de la velocidad de reacción. Los parámetros de activación encontrados indican que se trata de una reacción endotérmica no espontánea, con disposición simétrica en el estado de transición.

#### Referencias

[1] Laidler K. J. (1965): «Chemical Kinetics», Second Edition. McGraw-Hill Inc., U.S.A.

- [2] Scheer J.C., Kooyman E.C. and Sixma F.J.L. (1963), «Recl. Trav. Chim. Pays-Bass», 82: 1123–1154.
- [3] Smith G.G. and Kelly F.W. (1971), «Prog. React. Kinetics», 8: 75.
- [4] Taylor R., David M. and McOmie J.F. (1972), «J. Chem. Soc. Perkin Trans.», 2: 162–164.
- [5] De Burgh Norfolk S. and Taylor R. (1976), «J. Chem. Soc. Perkin Trans.», 2: 280–285.
- [6] Chuchani G., Martín I., Domínguez R. M., Rotinov A., Pekarar S. and Gómez M. (1993): «Molecular rearrangements in homogeneous gas-phase elimination reactions. Pyrolysis kinetics of alkyl methanesulphonates». J. Phys. Org. Chem., 6: 85–94.
- [7] Cuenca A. and Chuchani G. (1977): «Steric factors in the gas-phase elimination of esters: The pyrolysis of 2,3-dimethyl-3-pentyl acetate». Int. J. Chem. Kinet., 9: 379–385.
- [8] Chuchani G., Martín I., Hernández J.A., Rotinov A., Fraile G. and Bigley D.B. (1980): «Effects of polar beta-substituents in the gas-phase pyrolysis of ethyl acetate esters». J. Phys. Chem., 84: 944–948.
- [9] Hernández J.A. and Chuchani G. (1983): «Gas-phase elimination kinetics of 1-substituted ethyl acetates. Effect of polar substituents at the  $\alpha$  carbon of secondary acetates». Int. J. Chem. Kinet., 15: 205–218.
- [10] Chuchani G., Martín I., Domínguez R. M. (1987): «The kinetics and mechanisms of the gas phase elimination of 4-(methylthio)-1-butyl acetate and 1-chloro-4-(methylthio)-butane». Int. J. Chem. Kinet., 19: 683–690.
- [11] Chuchani G. and Domínguez R. M. (1991): «The maximally catalyzed pyrolysis kinetics of methyl 3-bromopropionate in the gas phase». React. Kinet. Catal. Lett., 43: 217–224.
- [12] Chuchani G. and Domínguez R. M., «The elimination kinetics of 2-bromo-3-methylbutyric acid in the gas phase». Int. J. Chem. Kinet., 27, 85–88 (1994).
- [13] Domínguez R. M., Chuchani G., Quijano J., Orozco L. J. and Restrepo I. (1996): «Homogeneous pyrolysis kinetics of ethyl 3-hydroxy-3-methylbutanoate in the gas phase». React. Kinet. Catal. Lett., 57: 191–196.
- [14] Herize A., Domínguez R. M., Rotinov A., Nuñez O. and Chuchani G. (1999). «Gas-phase elimination kinetics of ethyl, isopropyl and tert-butyl N,N-diethylcarbamates. Application of Taft-Topsom correlation for substituents other than carbon at the acid side of organic ethyl esters». J. Phys. Org. Chem., 12: 201–206.
- [15] Brusco Y., Domínguez R.M., Rotinov A., Herize A., Córdova M. and Chuchani G. (2001): «Kinetics of elimination of several heterocyclic carbamates in the gas phase». J. Phys. Org. Chem., 15: 796–800.
- [16] Chuchani G., Domínguez R. M., Rotinov A. and Herize A. (2003): «Kinetics and mechanisms of the gas-phase elimination of arylethyl N,N-dimethylcarbamates and  $\omega$ -phenylalkyl N,N-dimethyl-carbamates». J. Phys. Org. Chem., 16: 40–46.
- [17] Cordova T., Rotinov A. and Chuchani G. (2004): «Experimental and theoretical study of the homogeneous, unimolecular gas-phase elimination kinetics of methyl oxalyl chloride». J. Phys. Org. Chem., 17: 148–151.
- [18] Chacín E. V., Tosta M., Herize A., Domínguez R. M., Alvarado Y. and Chuchani G. (2005): «Kinetics of the homogeneous, unimolecular elimination reactions of ethyl oxamate, ethyl N,N-dimethylthioxamate and ethyl oxanilate in the gas phase». J. Phys. Org. Chem., 18: 539–545.

- [19] Monsalve A., Rosas F., Tosta M., Herize A., Domínguez R. M., Brusco D. and Chuchani G. (2006): «The elimination kinetics and mechanisms of ethyl piperidine-3-carboxylate, ethyl 1-methylpiperidine-3-carboxylate, and ethyl 3-(piperidin-1-yl)propionate in the gas phase». *Int. J. Chem. Kinet.*, 38: 106–114.
- [20] Reyes A., Domínguez R. M., Tosta M., Herize A. and Chuchani G. (2007): «Homogeneous, uni-molecular gas-phase elimination kinetics of ethyl esters of glyoxylic, 2-oxo-propanoic, and 3-methyl-2-oxo-butanoic acids». *Int. J. Chem. Kinet.*, 39: 268–275.
- [21] Mora J. R., Domínguez R. M., Herize A., Tosta M. and Chuchani G. (2008): «Kinetics and mechanisms of gas-phase elimination of 2,2-diethoxyethyl amine and 2,2-diethoxy-N,N-diethyl-ethanamine». *J. Phys. Org. Chem.*, 21: 359–364.
- [22] Taylor R. (1987): «The mechanism of thermal eliminations part XXIII: The thermal decomposition of pyruvic acid». *Int. J. Chem. Kinet.*, 19: 709–713.
- [23] Rice F. O. and Herzeld K. F. (1934): «The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions». *J. Amer. Chem. Soc.*, 56: 284–289.
- [24] Sagert N. H. and Laidler K. J. (1963): «Kinetics and mechanisms of the pyrolysis of N-butane: Part I. The uninhibited decomposition». *Can. J. Chem.*, 41: 838–847.
- [25] Blake P.G. and Hinshelwood C. N. (1960): «The homogeneous decomposition reactions of gaseous formic acid». *Proc. Roy. Soc. London A*, 255: 444–445.
- [26] Walters W. D. (1961): «Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methyl isocyanates gas-phase reactions». *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 12: 411–432.
- [27] Blake P. G. and Shraydeh B. F. (1981): «The thermal decomposition of fluorinated esters». *Int. J. Chem. Kinet.*, 13: 463–471.
- [28] Blake P. G. and Ijadi-Maghsoodi S. (1982): «Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methyl isocyanate». *Int. J. Chem. Kinet.*, 14: 945–952.
- [29] Green P. G., Harden G. D., Maccoll A. and Thomas P. J. (1953): «The unimolecular decompositions of some alkyl bromides». *J. Chem. Phys.*, 21: 178.
- [30] Maccoll A. and Thomas P. J. (1955): «A correlation between the rates of unimolecular pyrolysis of alkyl halides in the gaseous phase and SNI rates in solution». *Nature*, 176: 396–397.
- [31] Swarc M. (1948): «The C–H bond energy in toluene and xylenes». *J. Chem. Phys.*, 16: 128–136.
- [32] Swarc M. (1949): «The dissociation energy of the first N–H bond in ammonia». *J. Chem. Phys.*, 17: 505–507.
- [33] Swarc M., Ghosh B. N. and Schon A. H. (1950): «The C–Br bond dissociation energy in benzyl bromide and allyl bromide». *J. Chem. Phys.*, 18: 1142–1149.
- [34] Agius P. J. and Maccoll A. (1950): «The pyrolysis of n-propyl bromide». *J. Chem. Phys.*, 18: 158.
- [35] Rice F. O. and Polly O. L. (1938): «The inhibition of homogeneous organic decompositions». *J. Chem. Phys.*, 6: 273.
- [36] McKenney D. J., Wojciechowski B. W., Laidler K. J. (1963): «Kinetics and mechanisms of the pyrolysis of dimethyl ether: II. The reaction inhibited by nitric oxide and propylene». *Can. J. Chem.*, 41: 1993–2008.
- [37] Hinshelwood C. N. and Stavely L. A. K. (1937): «Reaction chains in the decomposition of organic compounds». *J. Chem. Soc.*, 1568–1573.
- [38] Breadley D., Kistiakowsky G. B. and Stauffer G. H. (1936): «The thermal decomposition of tertiary butyl and tertiary amyl chlorides, gaseous homogeneous unimolecular reactions». *J. Am. Chem. Soc.*, 58: 43–47.
- [39] Daniels F. and Veltman P. L. (1939): «The decomposition of ethyl bromide and the collision theory of first-order reactions». *J. Chem. Phys.*, 7: 756–766.
- [40] Shapiro J. S., Swimbourn E. S. and Young B. C. (1964): «The pyrolysis of alkyl chlorides on the surface of Pyrex glass». *Aust. J. Chem.*, 17: 1217–1228.