

AFINIDAD

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

Descomposición térmica de peróxidos orgánicos cíclicos en solución de aminas alifáticas

Gladys Nora Eyler*, Adriana Inés Cañizo, Elida Ester Alvarez

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Avda. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarria, Buenos Aires, Argentina

Thermal Decomposition of Cyclic Organic Peroxides in Aliphatic Amines Solution

Descomposició tèrmica de peròxids orgànics cíclics en solució d'amines alifàtiques

Recibido: 1 de noviembre de 2006; aceptado: 17 de noviembre de 2006

Descomposición térmica de peróxidos orgánicos cíclicos en solución de aminas alifáticas

Gladys Nora Eyler*, Adriana Inés Cañizo, Elida Ester Alvarez

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Avda. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Buenos Aires, Argentina

Thermal Decomposition of Cyclic Organic Peroxides in Aliphatic Amines Solution

Descomposició tèrmica de peròxids orgànics cíclics en solució d'amines alifàtiques

Recibido: 1 de noviembre de 2006; aceptado: 17 de noviembre de 2006

RESUMEN

La reacción de termólisis de peróxidos orgánicos cíclicos (diperóxido y triperóxido de acetona) en solución de aminas alifáticas, a una concentración inicial de peróxido de ca. $2,0 \times 10^{-2}$ M y en el ámbito de temperaturas de 140,0 a 165,0 °C, sigue una ley cinética de pseudo-primer orden hasta al menos un 60% de conversión del peróxido. Los datos cinéticos de la reacción de descomposición térmica de estos peróxidos en aminas permiten concluir que el triperóxido de acetona es el menos reactivo. A fin de evaluar el efecto de solvente se calcularon los parámetros de activación de los peróxidos cíclicos estudiados y comparados con aquellos obtenidos en otros solventes. Otros peróxidos cíclicos (triperóxido de dietilcetona, diperóxidos de ciclohexanona y de 4-heptanona) muestran comportamientos similares. Probablemente, una reacción de transferencia electrónica podría ser postulada.

Palabras claves: Peróxidos orgánicos cíclicos. Cinética en solución de aminas. Peróxidos di- y trifuncionales.

SUMMARY

The thermolysis reaction of cyclic organic peroxides (acetone diperoxide and acetone triperoxide) in aliphatic amines solution in the initial concentration and temperature ranges of 2.0×10^{-2} M and 140.0 to 165.0 °C, respectively, follows a pseudo-first order kinetic law with at least 60% peroxide conversion. The kinetics data of the thermal decomposition reaction of those peroxides in amines permit to conclude that acetone triperoxide has the lowest reactivity. The activation parameters of

those cyclic peroxides in amines were calculated and compared with those obtained in other solvents to evaluate the solvent effect. Other cyclic peroxides (diethylketone triperoxide, cyclohexanone diperoxide and 4-heptanone diperoxide) shown a similar behavior. Probably, a one-electron transfer reaction will be postulated.

Key words: Kinetics in amines solution. Cyclic organic peroxides. Di- and trifunctional peroxides.

RESUM

La reacció de termòlisi de peròxids orgànics cíclics (diperòxid i triperòxid d'acetona) en solució d'amines alifàtiques, a una concentració inicial de peròxid de ca. $2,0 \times 10^{-2}$ M i en l'àmbit de temperatures de 140,0 a 165,0 °C, segueix una llei cinètica de pseudo-primer ordre fins al menys un 60% de conversió del peròxid. Les dades cinètiques de la reacció de descomposició tèrmica d'aquests peròxids en amines permeten concloure que el triperòxid d'acetona és el menys reactiu. Per tal d'avaluar l'efecte del solvent, es calculen els paràmetres d'activació dels peròxids cíclics estudiats i es comparen amb els obtinguts en altres solvents. Altres peròxids cíclics (triperòxid de dietilcetona, diperòxids de ciclohexanona i de 4-heptanona) mostren comportaments similars. Probablement, hom podria postular una reacció de transferència electrònica.

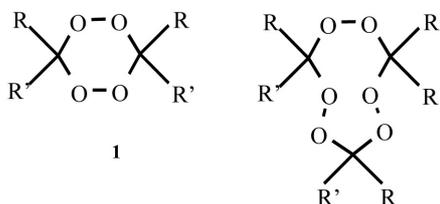
Mots clau: Peròxids orgànics cíclics. Cinètica en solució d'amines. Peròxids di- i trifuncionals.

* e-mail: neyler@fio.unicen.edu.ar

INTRODUCCION

Estudios previos realizados han demostrado la existencia de efecto de solvente^(1,2) y de sustituyentes^(3,4) y del tamaño del ciclo⁽⁴⁾ en la cinética de la descomposición térmica unimolecular de peróxidos cíclicos; compuestos éstos que resultan efectivos iniciadores de polimerización en procesos industriales⁽⁶⁻⁷⁾.

Debido a la presencia del enlace O-O, el modelo del mecanismo postulado para la descomposición térmica de los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos en solución (ruptura homolítica unimolecular para dar un birradical) puede también aplicarse a reacciones análogas de otros peróxidos cíclicos, tales como 1,2-dioxanos⁽⁸⁾, 1,2,4-trioxanos^(9,10) y 1,2,4,5-trioxazinas⁽¹¹⁾ y hexaoxaciononanos⁽¹²⁾. Es conocido que cuando reacciona un peróxido orgánico se produce la ruptura del enlace O-O de su molécula, ya que la fortaleza de ese enlace se encuentra en el ámbito de 34-40 kcal/mol⁽¹³⁾, siendo mayores las energías de ruptura de los enlaces C-O, N-O y O-H.



- 1a : R = R' = -CH₃; ACDP
1b : R = R' = -(CH₂)₂CH₃; HDP
1c : R = R' = -(CH₂)₅ - CHDP
- 2a : R = R' = -CH₃; ACTP
2b : R = R' = -CH₂CH₃; DEKT

No obstante la marcada estabilidad térmica para este tipo de sustancias, se los debe manejar con el cuidado habitual para compuestos peroxídicos. Periódicamente son noticia las explosiones atribuidas a la generación *in situ* de peróxidos orgánicos⁽¹⁴⁾. Es muy abundante la literatura acerca de la peligrosidad del transporte y la manipulación de estas sustancias, informándose a menudo explosiones con riesgo de vidas humanas debido a accidentes en espacios cerrados donde se almacenan sustancias peroxídicas. Sin embargo, existen estrictas normas de seguridad las que deben ser respetadas para evitar accidentes en laboratorios de enseñanza e investigación⁽¹⁵⁾.

El triperóxido de acetona es el más conocido entre los causantes de violentas explosiones^(16,17), y su presencia ha sido identificada en numerosos materiales químicos y en explosivos de fabricación casera⁽¹⁷⁻²¹⁾.

En estudios de la descomposición térmica del peróxido de diterbutilo (DTP) en solución⁽²²⁻²⁴⁾ se ha podido comprobar la existencia de reacciones inducidas provocadas por el ataque de los radicales derivados del solvente (alcoholes primarios y secundarios, y aminas primarias y secundarias) sobre la unión peroxídica, aún cuando la descomposición del mencionado peróxido sigue una ley cinética de pseudo primer orden. El requerimiento estructural para radicales derivados del solvente es que el radical posea un átomo unido a un grupo -OH o a un grupo amino, con al menos un H enlazado al nitrógeno.

La reactividad de DTP en aminas terciarias es semejante a la correspondiente a solventes poco polares⁽²²⁾ (tolueno), mientras que en el caso de aminas primarias o secundarias la reactividad aumenta.

La reacción de aminas con peróxidos de acilo es mucho más rápida que la descomposición térmica de los peróxidos en otros solventes⁽²⁵⁾. La combinación amina-peróxido como iniciador de polimerización vinílica ha sido ampliamente investigada desde hace varias décadas⁽²⁶⁻²⁷⁾. Para el

peróxido de dibenzoilo (DBP) ha sido reportado⁽²⁷⁾ que la reacción con aminas es extremadamente rápida, habiéndose postulado dos mecanismos: una reacción de descomposición inducida de DBP por radicales tipo amino y una reacción bimolecular entre la molécula del peróxido y la amina. Esta reacción bimolecular ocurriría probablemente a través de un mecanismo de transferencia electrónica.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la reacción de descomposición térmica de los siguientes peróxidos cíclicos derivados de cetonas: diperóxido de acetona [3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, 1a] y triperóxido de acetona [3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciononano, 2a] en solución de tres aminas alifáticas. Dado que no existen antecedentes de estudio de peróxidos cíclicos en aminas, es que los resultados se comparan con los obtenidos para otros compuestos peroxídicos.

Se ha estudiado también la termólisis de triperóxido de dietilcetona [3,3,6,6,9,9-hexaetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciononano, 2b] en trietilamina, y la reacción de descomposición térmica de los diperóxidos de 4-heptanona (3,3,6,6-*n*-propil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, 1b, y de ciclohexanona (1c) en solución de *n*-butilamina.

MATERIALES Y METODOS

Solventes utilizados

Las aminas utilizadas en este estudio (*n*-butilamina, etilamina y trietilamina) como solventes, el *n*-octanol (patrón interno en cromatografía gaseosa, CG para ACTP y ACDP) y el naftaleno (patrón interno para DEKTP) fueron purificados según técnicas apropiadas⁽²⁸⁾ y controlada su pureza por CG.

Síntesis de peróxidos

Los peróxidos orgánicos cíclicos fueron preparados en el laboratorio según técnicas descritas en la literatura⁽²⁹⁻³¹⁾. Los peróxidos cíclicos derivados de cetonas son sensibles a choques y fricciones, y deben ser manipulados con mucho cuidado, evitando la utilización de grandes cantidades y el uso de espátulas de metal. Se ha informado⁽³²⁾ que explotan violentamente al ser calentados a la llama sobre una espátula de acero, por lo que deben utilizarse espátulas de vidrio o plástico.

Determinaciones cinéticas

En tubos de vidrio Pyrex (10 cm de largo x 4 mm diámetro externo) cerrados en un extremo se colocaron ca. 0,5 mL de la solución en amina 0,02 M del correspondiente peróxido cíclico utilizando una pipeta Pasteur. El tubo conteniendo la solución se conectó a una línea de vacío provista de una «trampa» de Pyrex con robinete. A continuación se sumergió el tubo en nitrógeno líquido (-196 °C) contenido en un vaso Dewar, al cabo de 2 minutos se abrió el robinete conectándose al sistema de vacío por otros 2 minutos, y luego se cerró nuevamente el robinete, retirándose a continuación el vaso Dewar, posibilitando de ese modo la fusión lenta del contenido del tubo hasta llegar a temperatura ambiente. La eliminación total de los gases disueltos en la solución se logró repitiendo la secuencia congelamiento-vacío-fusión, tres veces para cada tubo. Finalmente, los tubos fueron cerrados con la llama de un soplete.

Las ampollas fueron sumergidas en un baño de aceite de silicona termostático ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) a la temperatura elegida, extrayéndose las mismas a tiempos convenientemente determinados y deteniendo la reacción del respectivo peróxido cíclico a 0 °C, en un baño de hielo y agua.

Las determinaciones cuantitativas del peróxido cíclico remanente en las soluciones pirolizadas se realizaron por CG utilizando el método de patrón interno (*n*-octanol). Se empleó un cromatógrafo de gases marca Konik, modelo KNK 2000, equipado con detector FID, una columna capilar DB-5 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 micrones de espesor de fase estacionaria (5% bifenil 95% dimetilpolisiloxano) y se utilizó nitrógeno como gas portador.

Los análisis se realizaron a temperatura programada manteniendo inicialmente la columna a 60 °C durante 3 minutos, luego se incrementó la temperatura a razón de 5 °C por minuto hasta alcanzar una temperatura final de 160 °C. La temperatura del inyector se fijó en 130 °C.

Los valores de k_{exp} de pseudo primer orden fueron calculados por el método de los mínimos cuadrados como la pendiente de la recta determinada cuando se representa \ln [Peróxido] en función del tiempo.

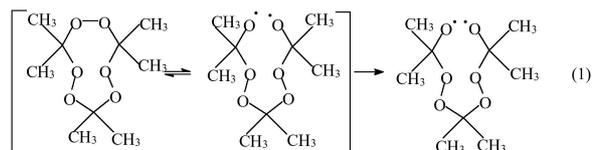
El efecto de la temperatura sobre la k_{exp} se analizó utilizando la ecuación de Arrhenius, y los parámetros de activación (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger) se calcularon según la ecuación de Eyring.

RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los casos las experiencias se efectuaron en un intervalo de temperaturas superior a 20 °C, y a bajas concentraciones de los peróxidos, a fin de evitar la posible existencia de reacciones inducidas por radicales derivados de los mismos. Se ha encontrado que la reacción de termólisis sigue una ley cinética de pseudo primer orden hasta conversiones de peróxido de al menos un 60%.

Los datos cinéticos informados en las Tablas I y II permiten analizar el efecto de la temperatura sobre los valores de la constante de velocidad. Al respecto, se evidencia en todas las experiencias realizadas un marcado efecto lineal de la temperatura sobre la cinética de la reacción. Este efecto, dentro del ámbito de temperaturas experimentales, es prácticamente del mismo orden para la descomposición de ACDP en las tres aminas (1:1,7:1,3 para una tempera-

tura de 150,0 °C). Sin embargo, para ACTP el efecto es mucho más marcado en la amina primaria, por ejemplo a la misma temperatura, la reactividad de ACTP aumenta de la amina terciaria a la primaria en una relación ca. 1:2:4,3. La aceleración de la descomposición producida para ACTP cuando el solvente es *n*-butilamina podría justificarse postulando una mayor interacción soluto-solvente, la que produce un debilitamiento de uno de los enlaces peroxidicos del compuesto para dar el birradical y en consecuencia se descompone más rápido. La etapa determinante de la velocidad de reacción, tal cual ya ha sido postulado para la termólisis de este triperóxido en solución de tolueno⁽¹²⁾ se representa en la ecuación 1.



Caja del solvente

Sin embargo, la reactividad de ACTP en solución de *n*-butilamina y a 150 °C es menor (en un orden de 1:7,2) que la de DEKTP en el mismo solvente (Tabla III). Los datos cinéticos obtenidos para DEKTP a 150 °C en trietilamina indican que también en este solvente este compuesto es el más reactivo tal como ya se había observado en acetona y tolueno⁽³³⁾. Al respecto se están investigando⁽³⁴⁾ los aspectos conformacionales de DEKTP que permitiría justificar las grandes diferencias observadas en el comportamiento entre los triperóxidos según sean metil o etil sustituidos.

Un análisis de los resultados de la termólisis de 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos en *n*-butilamina (Tabla III) permite observar que CHDP⁽³⁵⁾ es el más reactivo, mientras que para ACDP la reacción es más lenta, probablemente debido a contribuciones estéricas en el estado de transición.

TABLA I

Constantes de velocidad k_{exp} correspondientes a la termólisis del ACDP [0,02M] en aminas, a distintas temperaturas.

| Solvente | Temperatura [° C] | $k_{exp} \times 10^5, s^{-1}$ |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| <i>n</i> -butilamina | 140,0 | 7,2 |
| | 150,0 | 13 |
| | 160,0 | 29,5 |
| | 165,0 | 42,0 |
| dietilamina | 140,0 | 8,8 |
| | 150,0 | 16,5 |
| | 160,0 | 34,3 |
| | 165,0 | 39,8 |
| trietilamina | 140,0 | 4,3 |
| | 150,0 | 9,8 ^a |
| | 160,0 | 23,2 |
| | 165,0 | 27,8 |
| ^a valor extrapolado. | | |

TABLA II

Constantes de velocidad k_{exp} correspondientes a la termólisis del ACTP [0,02M] en aminas, a distintas temperaturas.

| Solvente | Temperatura [° C] | $k_{exp} \times 10^5, s^{-1}$ |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| <i>n</i> -butilamina | 140,0 | 1,2 |
| | 150,0 | 4,3 |
| | 160,0 | 13,7 |
| | 165,0 | 29,8 |
| | 170,0 | 33,0 |
| dietilamina | 140,0 | 0,40 |
| | 153,0 | 2,1 |
| | 166,0 | 8,4 |
| | 175,0 | 21 |
| trietilamina | 140,0 | 0,30 |
| | 150,0 | 1,0 |
| | 165,0 | 5,7 |
| | 172,0 | 11 |
| ^a valor extrapolado. | | |

TABLA III

Constantes de velocidad para la termólisis de peróxidos orgánicos cíclicos en solución a 150,0 °C.

| Peróxido | Solvente | $k_{\text{exp}} \times 10^5, \text{ s}^{-1}$ |
|----------|----------------------|--|
| ACTP | <i>n</i> -butilamina | 4,3 |
| | Tolueno | 0,78 |
| DEKTP | <i>n</i> -butilamina | 31 |
| | Trietilamina | 13,3 |
| ACDP | Tolueno | 16,0 |
| | <i>n</i> -butilamina | 11,3 |
| CHDP | Tolueno | 0,34 |
| | <i>n</i> -butilamina | 200 |
| HDP | Tolueno | 8,5 |
| | <i>n</i> -butilamina | 68,0 |
| | Tolueno | 16,8 |

La descomposición térmica de ACTP en di- o trietilamina transcurre a menores velocidades que la de ACDP. Cuando el estudio se realiza en *n*-butilamina, sólo a las temperaturas más elevadas, la descomposición del ACTP ocurre a velocidades comparables a las del ACDP en el mismo solvente o en cualquiera de las otras aminas utilizadas como solventes. Esta diferencia en la reactividad de los dos peróxidos cíclicos metil sustituidos también se manifiesta, en el mismo sentido en solventes poco polares como tolueno o acetona (Tabla IV). Analizando para ACDP o ACTP el efecto del solvente, en este caso el tipo de amina utilizada como medio de reacción, se observa que la influencia sobre la cinética o los parámetros de activación es diferente para cada compuesto (Tabla IV).

Por otro lado, los parámetros cinéticos calculados para la reacción de termólisis de ACTP en trietilamina son com-

parables a los informados en la literatura⁽²²⁾ para el DTP ($\Delta H^\ddagger = 40,6 \pm 1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = 20,9 \pm 0,7 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) por lo cual se puede postular que también en estos solventes la etapa determinante de la velocidad de reacción es la correspondiente a la ruptura homolítica de uno de los enlaces peroxidicos para dar el birradical (ec. 1).

Los resultados obtenidos hasta el momento no permiten obtener conclusiones acerca del o los mecanismos de interacción soluto- solvente, por lo que un estudio exhaustivo de productos podría arrojar luz en la posible participación de un mecanismo de transferencia electrónica tal como ha sido postulado para otros peróxidos no cíclicos.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados, puede concluirse que:

- La descomposición térmica de los peróxidos metilsustituidos (ACDP y ACTP) en solución de *n*-butilamina, dietilamina y trietilamina sigue una cinética de pseudo primer orden hasta conversiones de peróxido de al menos un 60%.
- De la comparación de los datos cinéticos de la termólisis de ACDP, ACTP y DEKTP en solución de trietilamina surge que ACTP es el menos reactivo, tal como se ha observado en otros solventes.
- El efecto observado en la reactividad de ACDP y ACTP a distintas temperaturas en solución de aminas alifáticas permite postular un mecanismo de reacción iniciado por la ruptura homolítica unimolecular de un enlace O-O que considera la participación de las moléculas del solvente (amina correspondiente).
- Dado que la reactividad es mayor en aminas primarias y secundarias, probablemente podría postularse la contribución de un mecanismo de transferencia electrónica, tal como ha sido informado para peróxidos de alquilo y de acilo. Sin embargo, el alcance de este trabajo no permite obtener otras conclusiones.

TABLA IV

Parámetros de activación de la descomposición térmico de di y tri- peróxidos cíclicos en solución.

| Peróxido | Solvente | $\Delta H^\ddagger, \text{ kcal mol}^{-1}$ | $\Delta S^\ddagger, \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | $\Delta G^\ddagger, \text{ kcal mol}^{-1}$ | $k_{150^\circ\text{C}}, 10^5 \text{ s}^{-1}$ |
|----------|----------------------|--|--|--|--|
| ACTP | <i>n</i> -butilamina | 41,3 ± 1,0 | 18,4 ± 4,0 | 33,6 ± 1,0 | 4,3 |
| | dietilamina | 41,3 ± 0,5 | 16,0 ± 1,3 | 34,7 ± 0,5 | 2,1 |
| | trietilamina | 40,7 ± 3,4 | 14,1 ± 4,0 | 34,9 ± 0,5 | 1,0 |
| | tolueno | 41,8 ± 1,6 | 18,5 ± 3,8 | 34,2 ± 1,6 | 0,78 ^a |
| | acetona | 41,7 ± 2,5 | 18,3 ± 5,6 | 34,1 ± 2,5 | 0,91 ^a |
| ACDP | <i>n</i> -butilamina | 25,1 ± 1,0 | -17,5 ± 4,1 | 32,6 ± 1,0 | 11,3 |
| | dietilamina | 21,7 ± 1,8 | -23,3 ± 2,0 | 31,5 ± 1,8 | 16,5 |
| | trietilamina | 27,3 ± 1,5 | -12,9 ± 1,5 | 32,7 ± 1,5 | 9,8 ^b |
| | tolueno | 28,9 ± 0,4 | -13,7 ± 1,0 | 34,7 ± 0,4 | 0,34 ^c |
| | acetona | - | - | - | 1,2 |

^a Ref. 12, ^b valor extrapolado, ^c Ref. 1

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Facultad de Ingeniería y la Secretaría de Ciencia, Arte y Técnica de la Universidad Nacional del Centro. A.I. Cañizo es miembro de la Carrera de Investigador del CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

- ⁽¹⁾. Cafferata, L.F.R.; Eyler, G.N.; Cañizo, A.I. y Alvarez, E.E.: *J. Org. Chem.* 1991, 56, 411.
- ⁽²⁾. Eyler, G.N.; Cañizo, A.I. y Mateo, C.M.: *Quim. Nova*, 2004, 27 (6), 920-924.
- ⁽³⁾. Cafferata, L.F.R.; Eyler, G.N.; Cañizo, A.I.; Svartman, E.L. y Borkowski, E.J.: *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 1058.
- ⁽⁴⁾. Cañizo, A.I.; Eyler, G.N.; Mateo, C.M.; Alvarez, E.E. y Nesprías, R.K.: *Heterocycles*, 2004, 63 (9), 2231.
- ⁽⁵⁾. Morales G.N.; Cerna, J.; Eyler, G.N. y Cañizo, A.I.: *Molecules*, 2000, 549.
- ⁽⁶⁾. Cerna, J.R.; Eyler, G.N.; Morales, G. y Cañizo, A.I.: *J. Applied Polymer Science*, 2002, 83, 1.
- ⁽⁷⁾. Cañizo, A.I.; Eyler, G.N.; Morales, G. y Cerna, J.: *J. Phys. Org. Chem*, 2004, 17, 1.
- ⁽⁸⁾. Sakemi, S. y Higa, T. Anthoni, U. y Christophersen, C.: *Tetrahedron Lett.*, 1987, 43, 263.
- ⁽⁹⁾. Jefford, C.W.; Javer, A.; Boukouvalas, J. y Tissot, P.: *Thermochem. Acta*, 1991, 188, 337.
- ⁽¹⁰⁾. Eyler, G.N.; Cañizo, A.I.; Alvarez, E.E. y Mateo, C.M.: *J. Org. Chem.*, 1999, 23, 8457.
- ⁽¹¹⁾. Mori, M.; Sugiyama, T.; Nojima, M.; Kusabayashi, S. y McCulloch, K.J.: *J. Org. Chem.* 1992, 57, 2285.
- ⁽¹²⁾. Eyler G.N.; Mateo C.M.; Alvarez E.E. y Cañizo A.I.: *J. Org. Chem.* 2000; 65: 2319-2321.
- ⁽¹³⁾. Bach, R.D.; Ayala, P.Y. y Schlegel, H.B.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12758.
- ⁽¹⁴⁾. Shanley, E.S.: *J. Chem. Ed.*, 1990, 67, A41.
- ⁽¹⁵⁾. Noller, D.C. y Bolton, D.J.: *Anal Chem.*, 1963, 35 (7), 887.
- ⁽¹⁶⁾. Noponen, A.: *Chem. Eng. News*, 1977, 5, 55.
- ⁽¹⁷⁾. White, G.M.: *J. Forensic Sic*, 1992, 37, 652.
- ⁽¹⁸⁾. Evans, H.K.; Tulleners, F.A. J.; Sánchez, B. L. y Rasmussen, C.A.: *J. Forensic Sci.*, 1986, 31, 1119.
- ⁽¹⁹⁾. Muller, D.; Levy, A., Shelef, R.; Abramovich-Bar, S., Sonenfeld, D. y Tamiri, T.: *J. Forensic. Sci.*, 2004, 49, 1.
- ⁽²⁰⁾. Zitrin, S.; Kraus, S. y Glattstein: *Proc. Int. Symp. Anal. Detect. Explos.*, 1985, 137.
- ⁽²¹⁾. Bellamy, A.J.: *J. Forensic. Sci.*, 1999, 44, 603.
- ⁽²²⁾. Huyser, C.; Bredeweg y Van Scoy, R. M.: *J. Amer. Chem.Soc.*, 1964, 86, 4148.
- ⁽²³⁾. Encina, M. y Lissi, E.: *Int. J. of. Chem. Kinetics*, 1978, 10, 653.
- ⁽²⁴⁾. Encina, M. y Lissi, E.: *Int. J. of. Chem. Kinetics*, 1981, 119.
- ⁽²⁵⁾. Barlett, P.D. y Nozaki, K.: *J.Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 1686.
- ⁽²⁶⁾. Barlett, P.D. y Nozaki, K.: *J.Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2299.
- ⁽²⁷⁾. Bobolsky, A.V. y Mesrobian, R. B.: «Organic Peroxides», Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1954.
- ⁽²⁸⁾. Perrin, D.D. y Armarego, W.L.F.: «Purification of Laboratory Chemicals», Pergamon Press, 3° Ed., 1988.
- ⁽²⁹⁾. Sanderson, J.R. Y Story, P.R.: *J. Org. Chem*, 1974, 39, 363.
- ⁽³⁰⁾. Eyler, G.N.; Cañizo, A.I.; Alvarez, E. E. y Cafferata, L. F. R.: *Tetrahedron Letters*, 1993, 34 (11), 1745-46.
- ⁽³¹⁾. Eyler, G.N.; Cañizo, A.I.; Mateo, C.M. y Nesprías, R. K.: 2006, a ser publicado.
- ⁽³²⁾. Milas, N.A.; Harris, S.A. y Panagiotakos, P.C.: *J. Org. Chem.*, 1939, 61, 2430.
- ⁽³³⁾. Eyler, G.N.; Cañizo, A.I.; Alvarez, E.E. y Cafferata, L.F.R.: *An. Asoc. Quím. Argent.*, 1994, 82, 175-181.
- ⁽³⁴⁾. Jubert, A. y Cañizo, A.I.: (resultados no publicados), 2006.
- ⁽³⁵⁾. Eyler, G.N.; Cañizo, A.I.; Alvarez, E.E. y R. Ullman: *Afinidad*, 2004, 61 (513), 411-416.