

Synthetic aspects of the electrochemical oxidation of 4-methyl anisole

**Carlos Borrás, Olga P. Márquez, Jairo Márquez, Reynaldo Ortiz
e Yris Martínez**

*Universidad de Los Andes – Facultad de Ciencias – Instituto Andino de Investigaciones Químicas (IVAIQUIM) – Mérida – Venezuela. Teléfono: 0274-2401391. Fax: 0274-2401286.
E-mail: jamar@ula.ve*

Abstract

4-methyl anisole is oxidized, in a first stage to produce a cation radical that undergoes deprotonation. Although a single oxidation peak is reported in literature corresponding to the loss of two electrons, we have been able to split it into a couple of peaks for one electron each. The cation radical is deprotonated to form a neutral radical which oxidizes to a cationic species. Two kind of reactions can occur, depending upon the reaction conditions: Whether a nucleophilic attack of the acetonitrile on the intermediate species, or polymerization of 4-methyl anisole.

Key words: 4-methyl anisole, anodic oxidation, electrooxidation, p-methoxy toluene

Aspectos sintéticos de la oxidación electroquímica del 4-metil anisol

Resumen

El 4-metil anisol se oxida en una primera etapa para formar un catión radical, el cual sufre una deprotonación. Aunque la literatura reporta un pico de oxidación correspondiente a la pérdida de dos electrones, se han encontrado, en este trabajo, condiciones bajo las cuales ese pico se desdobra en dos de un electrón cada uno. El catión radical es deprotonado para formar un radical neutro, el cual sufre una oxidación posterior a una especie catiónica. Hay dos tipos de reacción que pueden ocurrir, dependiendo de las condiciones: ataque nucleofílico a la especie intermediaria por el acetonitrilo, con posterior hidrólisis para formar una acetamida o polimerización del 4-metil anisol.

Palabras clave: 4- metil anisol, oxidación anódica, electrooxidación, p- metoxitolueno.

Introducción

Estudios de la oxidación electroquímica de alquil aromáticos [1-4] reportan que hay dos tipos de reacciones que pueden ocurrir: sustitución nuclear sobre el anillo aromático o sustitución en la cadena lateral. Se ha encontrado que, en el caso del isómero para-metil anisol, la sustitución en la cadena lateral está favorecida [3]. También se ha propuesto que hay tres etapas

fundamentales en la oxidación anódica del 4-metil anisol [5]:

Transferencia electrónica – Reacción química
– Transferencia electrónica (EQE)

sugiriendo que la presencia del grupo metilo promueve la reactividad de las especies intermedias, favoreciendo así la secuencia EQE en un determinado medio electrolítico.

Recientemente se ha reportado la formación del dímero tanto en acetonitrilo seco como en presencia de agua [6], mediante el acoplamiento de dos unidades del catión radical, seguida de un proceso de mono-deprotonación para formar el dicatión. También se ha reportado la formación de oligómeros solubles de aproximadamente 30 unidades monoméricas, mostrando estructuras irregulares de para y meta polifenilenos [7].

En este trabajo se discutirán varios aspectos de la oxidación anódica del *p*-metil anisol, los cuales permitirán enriquecer el conocimiento actual del mecanismo de reacción y la caracterización de los productos obtenidos.

Experimental

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de un compartimiento y tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un alambre de platino (0.034 cm^2 de área geométrica), rodeado por una espiral de platino como contra electrodo. La referencia fue $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ (0.01M).

Se prepararon soluciones $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de *p*-metil anisol (Aldrich, de alta pureza) en una solución 0.1 M de acetonitrilo (J.T. Baker, HPLC) / tetrafluoroborato de tetrabutil amonio (t-BuNBF_4). El t-BuNBF_4 fue sintetizado y purificado usando un procedimiento establecido en la literatura [4]. El acetonitrilo fue almacenado en presencia de tamiz molecular (3 \AA). Todos los experimentos fueron realizados bajo atmósfera inerte.

Se utilizó un potenciostato μ -Autolab (ECO CHEMIE). Los espectros de Infrarrojo se tomaron en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer 1725 y los cromatogramas de Permeación de Geles se tomaron con un instrumento Waters 150 CV usando una columna Styra Gel de 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} \AA .

Resultados y Discusión

Voltametría

La voltametría cíclica correspondiente a la oxidación del 4-metil anisol en acetonitrilo / tetrafluoroborato de tetrabutil amonio sobre electrodo de platino mostró que, a velocidades de barrido comprendidas entre 2 y $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, ocurre un proceso de oxidación a un potencial $\approx 1.10 \text{ V}$. A medida que se aumenta la velocidad de barrido,

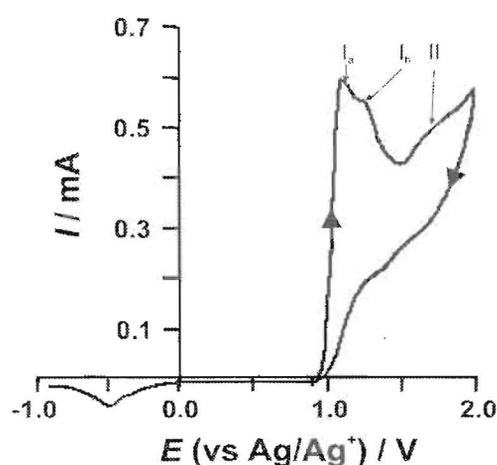
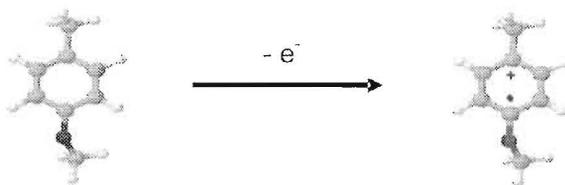


Figura 1. Voltametría Cíclica de 4-metil anisol 0.05 M en $\text{CH}_3\text{CN} / \text{TFBTBA}$, $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

se observa el desdoblamiento en dos picos correspondientes a la transferencia de un electrón cada uno (picos Ia y Ib en la Figura 1).

El pico II, observado a 1.80 V , corresponde a la transferencia de 1 electrón. Se observó también un pico de reducción a aproximadamente -0.5 V , que podría ser asignado a la reducción de los protones formados durante la oxidación. El desdoblamiento del pico I puede observarse mejor en la Figura 2, la cual corresponde a experimentos de voltametría de barrido lineal en una ventana de potencial restringida a la primera etapa de la oxidación.

En los experimentos de voltametría cíclica realizados a diferentes velocidades de barrido, la gráfica de I_p vs $v^{-1/2}$ no mostró una recta que pasa por el origen (correspondiente a una transferencia electrónica con control difusional), sugiriendo que el 4-metil anisol se oxida mediante un proceso con control mixto. Para verificar esto, se construyeron gráficas de $(I_p / v^{-1/2})$ vs v (Figura 3), observándose que la oxidación del 4-metil anisol ocurre siguiendo un mecanismo electroquímico del tipo EQE (Transferencia Electrónica -



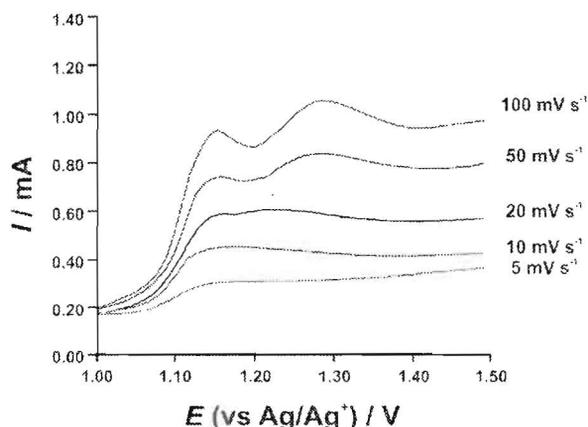


Figura 2. Voltametría de barrido lineal de 4-metil anisol 0.05 M en CH_3CN / TFBTBA, a diferentes velocidades de barrido.

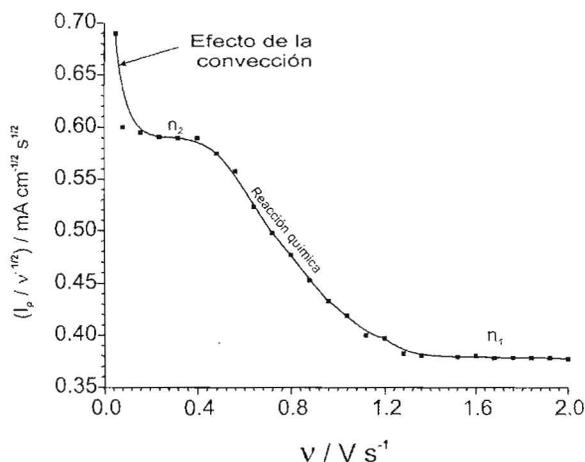


Figura 3. Gráfica construida a partir de experimentos de voltametría cíclica realizados a varias velocidades de barrido, para verificar el tipo de mecanismo electroquímico para la oxidación del 4-metil anisol.

Reacción Química – Transferencia electrónica), correspondiendo la primera transferencia electrónica a la formación del catión radical, por pérdida de un electrón de la nube π , lo cual es característico de los aromáticos:

Cuando se realizaron barridos repetitivos a $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 4a), se observó la formación de especies solubles de color rojizo, pudiéndose discriminar claramente los dos picos correspondientes a la primera y segunda transferencia electrónica.

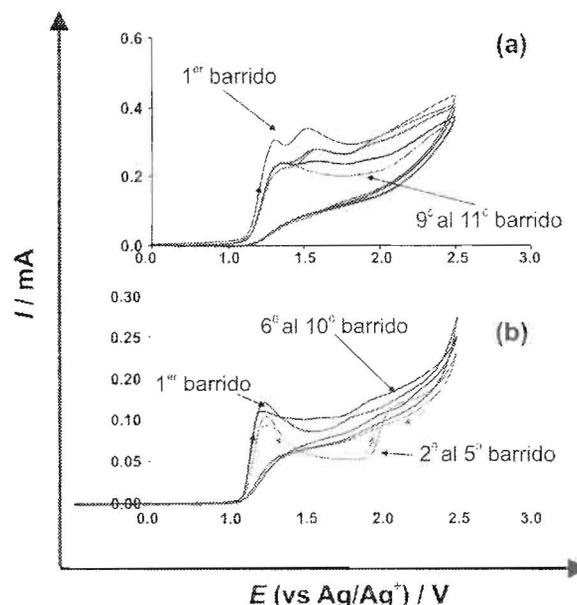


Figura 4. Voltametría cíclica repetitiva de 4-metil anisol 5 mM. a diferentes escalas de tiempo: (a) $1.00 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Después de 9 barridos, se observa la desaparición del segundo pico, con un ligero descenso en el valor de la corriente de pico, manteniéndose ésta constante de allí en adelante mostrando que, después de cierto tiempo, se forma en la superficie una especie electroactiva. Cuando se hacen los barridos a velocidades mucho más lentas, (Figura 4b), se observa un primer pico correspondiente a la transferencia de dos electrones y un segundo pico a $\approx 1.80 \text{ V}$, al cual se comienza a observar la formación de un depósito de color dorado sobre la superficie de platino.

Si se observa el voltamograma 4b podemos apreciar, del 2º al 5º barrido, el entrecruzamiento característico de la formación de núcleos sobre la superficie electrodica, correspondiendo esto a la formación de especies poliméricas.

Determinación del orden de la reacción por voltametría cíclica

En cinética química, el orden de una reacción respecto a una especie i , n_i , viene dado por:

$$n_i = \left(\frac{\partial \log V}{\partial \log C_i} \right)_{T,P,C_{j \neq i}} \quad (1)$$

Donde v es la velocidad de la reacción química, P es la presión, T es la temperatura, C_i es la concentración de las especies i y $C_{j \neq i}$ representa las concentraciones de todas las otras especies presentes en el sistema, excluyendo las especies i .

En electroquímica, el orden de la reacción se estima en forma similar, pero manteniendo el potencial también constante:

$$n_1 = \left(\frac{\partial \log V}{\partial \log C_i} \right)_{E,T,P,C_{j \neq i}} \quad (2)$$

En un experimento de voltametría cíclica, los cambios de concentración que ocurren por consumo de reactivo, podrían considerarse despreciables y conocemos, de las ecuaciones de la voltametría, que la corriente es proporcional a la concentración de especies electroactivas y, por consiguiente, a la velocidad de la reacción, luego al orden de la reacción vendría dado por:

$$n_1 = \left(\frac{\partial \log I_p}{\partial \log C_i} \right)_{E,T,P,C_{j \neq i}} \quad (3)$$

Se realizaron experimentos de voltametría cíclica, a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, a distintas concentraciones de 4-metil anisol, manteniendo todos los otros parámetros constantes. Se midió la corriente producida en el primer pico de oxidación (para asegurarnos que el potencial es constante), seleccionándose un intervalo de concentración a valores relativamente bajos, puesto que a concentraciones mayores hay más de un mecanismo controlando la reacción, debido a la formación temprana de especies oligoméricas. La Figura 5 muestra la gráfica correspondiente, obteniéndose un valor de $n=0.86$, lo cual está dentro del valor esperado para la oxidación de aromáticos que generalmente sufren reacciones de primer orden, respecto al sustrato.

Coulombimetría

Se realizaron electrólisis a distintos valores de potencial, observándose que la reacción es altamente selectiva: con solo fijar el potencial del sistema a valores por debajo de 1.50 V , se obtienen especies solubles de color rojizo que difunden rápidamente al seno de la solución, mientras que a potenciales mayores (cerca de 1.80 V), se observa el crecimiento de un depósito sólido, de

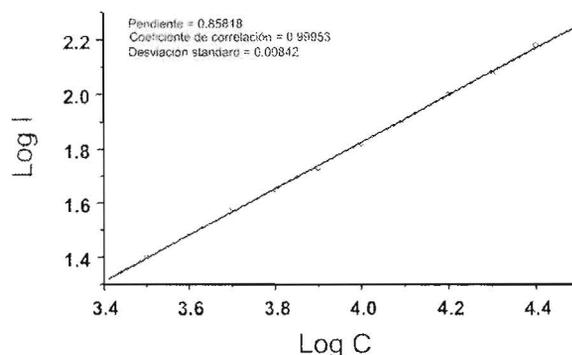


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de la reacción electroquímica del 4-metil anisol.

color pardo - dorado, sobre la superficie electródica.

Las leyes de Faraday establecen que en una electrólisis se consumen 96.484 Coulombios por equivalente de sustancia electrolizada. Para la determinación del número de electrones transferidos en la primera onda voltamétrica de oxidación del 4-metil anisol, se midió la carga, Q , consumida durante la electrólisis aplicando un potencial constante de 1.40 V (correspondiente a la zona difusional) durante una hora. El decaimiento exponencial de la corriente con el tiempo durante la electrólisis está determinado por la relación:

$$i(t) = i_0 e^{-kt} \quad v = cte. \quad (4)$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción.

El valor de la carga, Q , corresponde a la integral de la curva corriente - tiempo:

$$Q = \int_0^t i dt \quad (5)$$

Donde t es el tiempo al cual la corriente de la electrólisis decae a un nivel muy próximo a la corriente de fondo. La carga se midió directamente con el software del equipo utilizado.

En análisis por Coulombimetría, las especies a ser determinadas se electrolizan cuantitativamente y se calcula la cantidad de producto presente a partir de la carga que pasa durante la reacción electroquímica según la relación:

$$W = \frac{W_{eq}}{F} \int_0^t i dt \quad (6)$$

Donde:

W: es la masa de material electrolizado.

W_{eq} : es el peso equivalente de la especie electrolizada.

Si se grafica la densidad de corriente versus Q/F durante la electrólisis, podemos determinar el número de electrones transferidos durante el proceso, extrapolando la gráfica a $I=0$. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos para la oxidación del 4-metil anisol bajo las condiciones antes descritas, correspondiendo a la transferencia de dos electrones. Esto confirma que el pico observado en la voltametría cíclica realizada a bajas velocidades de barrido, corresponde a la transferencia de dos electrones.

Cronoamperometría

Se aplicó un pulso de potencial de 1.0 V a 1.50 V a diferentes escalas de tiempo. La Figura 7 muestra el cronoamperograma observado a tiempos del orden de los 15 minutos. Se puede apreciar que, a tiempos muy cortos, el sistema sigue un comportamiento tipo Cottrell (mejor observado en la Figura 8a). A tiempos más largos, puede observarse la forma característica de un proceso de nucleación y crecimiento de depósito sobre el electrodo, seguido de oscilaciones correspondientes a la formación de especies más complejas.

Se registraron cronoamperogramas en una escala de tiempo a la cual el sistema seguía un comportamiento tipo Cottrell (Figura 8 a), a fin de estimar el valor del coeficiente de difusión del 4-metil anisol.

Si se supone que el sistema está bajo un régimen de difusión lineal semi-infinita, la corriente instantánea, a un tiempo t se puede representar por la ecuación de Cottrell:

$$I_t = \frac{n F A D^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (7)$$

Donde:

n: es el número total de electrones transferidos.

F: es la constante de Faraday.

A: es el área del electrodo (en este caso se considerará el área geométrica).

D: es el coeficiente de difusión.

C: es la concentración inicial de 4-metil anisol.

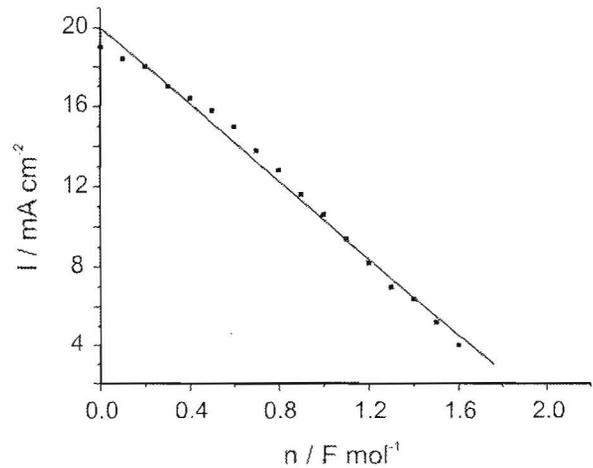


Figura 6. Coulombimetría para la determinación del número de electrones transferidos durante la electrólisis del 4-metil anisol 0.05 mM en CH_3CN .

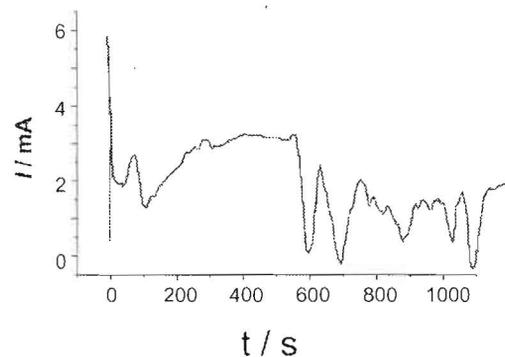


Figura 7. Cronoamperograma correspondiente a la oxidación del 4-metil anisol en CH_3CN .

Una gráfica de I vs. $t^{-1/2}$, corresponde a la ecuación de una recta, cuya pendiente es:

$$\text{Pendiente} = \frac{n F A D^{1/2} C}{\pi^{1/2}} \quad (8)$$

Concentración de 4-metil anisol $5 \times 10^{-5} \text{ mol / cm}^3$

Área geométrica del electrodo $3.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

Constante de Faraday 96484 coul / mol

Número de electrones transferidos 2

Pendiente de la gráfica I vs $t^{-1/2}$ $8.8 \times 10^{-4} \text{ Amp / s}^{-1/2}$

Coefficiente de difusión $2.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$

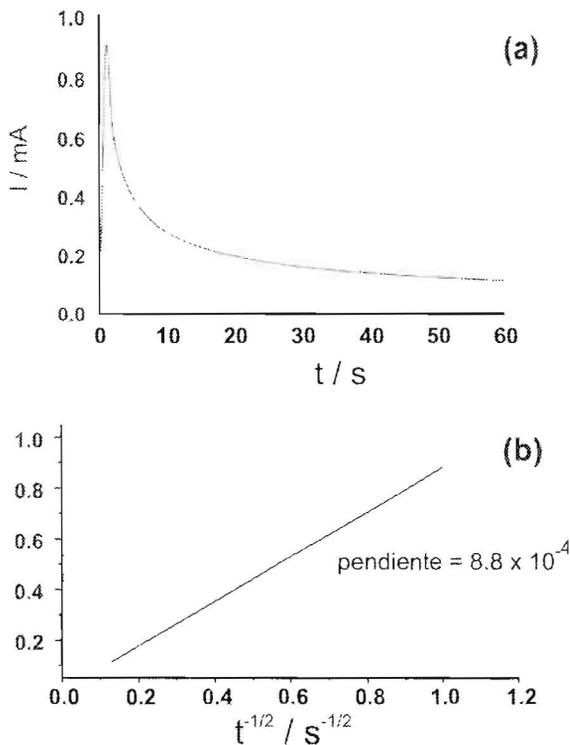


Figura 8. (a) Respuesta cronoamperométrica para la oxidación electroquímica del 4-metil anisol sobre electrodo de platino. (b) Gráfica para calcular el coeficiente de difusión.

Se obtuvo un valor para el coeficiente de difusión de $D = 2.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 8b).

Los datos experimentales y los resultados obtenidos están listados a continuación:

Electrólisis

Se realizaron electrólisis a potencial controlado, usando soluciones 50 mM de 4-metil anisol en acetonitrilo / tetrafluoroborato de tetrabutil amonio, a diferentes valores de potencial (1.40 V, 1.60 V, 1.80 V, 2.10 V).

Para la electrólisis a 1.40 V, la corriente cae al valor de la corriente de fondo, después de 30 minutos, tiempo lo suficientemente largo para que ocurra la formación de especies oligoméricas por reacción química del 4-metil anisol con el catión radical formado en la primera etapa de la reacción. La cadena aumenta hasta que alcanza el límite de solubilidad, originando una saturación en la interfaz, la cual conduce a la formación

de los primeros núcleos del polímero sobre la superficie electródica [8]. Posteriormente, se observa un máximo de corriente asociado a la formación de depósito sobre el electrodo. A medida que se incrementa el potencial de oxidación, el tiempo de caída disminuye. Esto nos indica que la saturación de especies oligoméricas en la interfaz se alcanza más rápidamente y por ende, la formación de depósito es más temprana.

De estos experimentos se determinó el rendimiento electrolítico de la oxidación del 4-metil anisol, tomando en consideración la carga total que circuló durante la electrólisis: por pesada del electrodo, se cuantificó la especie depositada en el mismo y, por precipitación, se separó el producto soluble mediante el siguiente procedimiento: se disminuyó el volumen de la solución producto de la electrólisis, se le añadió metanol obteniéndose un coloide el cual se separó de la solución por centrifugación. El sólido se lavó varias veces con metanol y se secó en un horno de vacío a 60°C durante 8 horas.

La Tabla 1 resume los resultados obtenidos de la cuantificación.

Estos resultados indican que, en ambos casos, se forma una mayor cantidad de producto soluble que de depósito sobre el electrodo, demostrando que la mayor parte de la carga está involucrada en la formación de estos productos, particularmente en los estados iniciales de la electrólisis. Una vez que el electrodo es recubierto por el polímero, la reacción que ocurre es el crecimiento del mismo. El producto que queda depositado en la superficie electródica es insoluble en la mayoría de los solventes, lo que hace imposible su caracterización por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC), pero indica que se trata de un polímero de mayor peso molecular que el producto soluble.

Análisis de productos

Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Con el objeto de dar algunos indicios sobre la posible estructura, se realizó un estudio por espectroscopia infrarroja, estos estudios arrojaron resultados que contribuyen a elucidar el esquema propuesto.

Tabla 1
Cuantificación de productos de oxidación del 4- metil anisol en CH₃CN

Potencial de oxidación Vvs Ag/AgNO ₃	Carga Q (C)	Masa del depósito (mg)	Masa del producto soluble (mg)	% depósito	% Producto soluble
1.40	114	5	29	15	85
2.10	180	7	29	20	80

El análisis del espectro vibracional del monómero es de gran importancia ya que permite una evaluación rápida y ajustada de las señales del polímero obtenido. La Figura 9 a muestra el espectro infrarrojo del monómero en forma de película entre dos pastillas de KBr. En él se pueden observar las siguientes asignaciones:

En la zona de 3064- 3001 cm⁻¹ se observan las vibraciones correspondientes a enlaces C-H aromáticos. En 2943 cm⁻¹ están las vibraciones de los enlaces alifáticos. La vibración correspondiente al CH₃ del grupo metoxi se observa a 2839 cm⁻¹. Entre 1700 y 2250 cm⁻¹ se encuentran los sobretonos característicos de la sustitución 1,4. Las vibraciones en 1620, 1504 y 1460 cm⁻¹ corresponden al estiramiento C = C del anillo aromático. Las bandas de adsorción para el estiramiento asimétrico de C-O-C del 4MA son observadas a 1260 cm⁻¹ mientras que para el estiramiento simétrico se observa a 1042 cm⁻¹. Las bandas a 820 y 720 cm⁻¹ representan la deformación fuera del plano de dos átomos de hidrógeno adyacentes. Estas bandas son muy sensibles a cambios en la naturaleza y posición de los sustituyentes, lo que nos permite el uso de las mismas, cuando se presentan cambios en la estructura del anillo.

La Figura 9b muestra el espectro infrarrojo del producto de la oxidación del 4-metil anisol en pastilla de KBr. En ella se pueden observar las siguientes asignaciones. En 3008 cm a 2932 cm⁻¹ se observan las vibraciones correspondientes a enlaces C-H aromáticos (se observan las vibraciones correspondientes al estiramiento C-H simétrico); Estas bandas disminuyen en intensidad y son mas anchas en el caso del producto de oxidación característica típica de compuestos formados en procesos de polimerización. La vibración correspondiente al CH₃ del grupo metoxi es observada a 2830 cm⁻¹. Esta asignación nos permite inferir que el

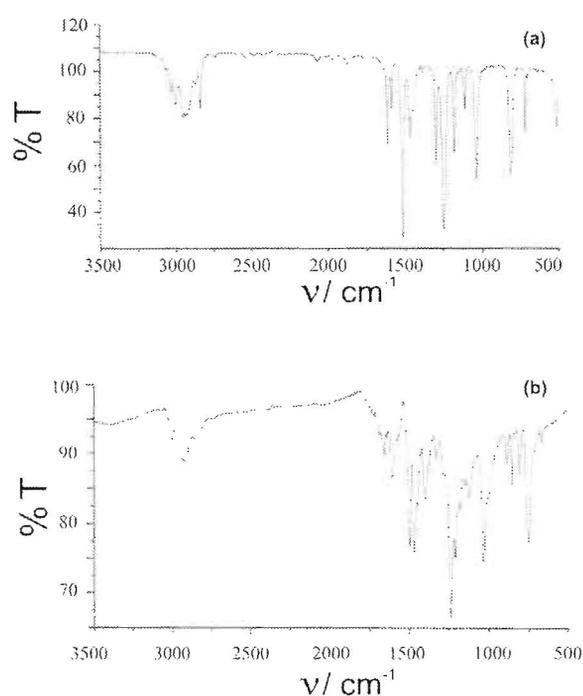


Figura 9. Espectros infrarrojo tomados antes y después de la electrólisis del 4- metil anisol (a) monómero, (b) producto de la oxidación.

grupo metoxi se mantiene en la estructura del compuesto que se forma. En la zona de 1640-1459 cm⁻¹ están las vibraciones correspondientes al estiramiento C=C del anillo aromático. El estiramiento asimétrico para la vibración C-O-C del producto, puede ser observado a 1240 cm⁻¹, mientras que el estiramiento simétrico se observa a 1021 cm⁻¹. A 855 cm⁻¹ se observa una banda correspondiente a la presencia de la deformación fuera del plano del anillo aromático de 1 átomo de hidrógeno aislado. Lo que evidencia la presencia de una tetrasustitución del tipo 1, 2, 3, 5.

Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)

Un estudio por Cromatografía de Permeación de Geles permite estimar la distribución de pesos moleculares GPC del compuesto formado durante el proceso de polimerización, lamentablemente una de las características que presentan estos polímeros, es la insolubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos, por lo tanto en este trabajo solo se está reportando el análisis del producto soluble. La Figura 10 muestra una señal con un máximo alrededor de 5208, lo cual corresponde a especies de aproximadamente 40 unidades monoméricas, con una amplia distribución de pesos moleculares. La señal no es simétrica y el área bajo la zona correspondiente a valores de menores pesos moleculares es mayor, coincidiendo con los resultados obtenidos para el rendimiento faradaico.

Conclusiones

El comportamiento electroquímico es de un mecanismo del tipo EQE es característico de ese tipo de aromáticos y ha sido extensamente discutido en la literatura desde hace casi tres décadas. Para soportar la afirmación hecha en el estudio voltamétrico, se tomaron los datos experimentales del transitorio corriente-tiempo, realizados bajo control difusional y se construyeron curvas de trabajo de las gráficas de I vs $t^{1/2}$, suponiendo un tipo de mecanismo EQE (Transferencia electrónica - Reacción química, con constante de velocidad k_f - Transferencia electrónica). Las condiciones de frontera fueron: $k_f = 0$, lo cual corresponde a la primera transferencia electrónica, n_1 , antes de que transcurriese la reacción química y $k_f = \infty$, correspondiente a la segunda transferencia electrónica, n_2 , después de la reacción química. La Figura 11 muestra que los datos experimentales obtenidos para el 4-metil anisol, concuerdan perfectamente con la transferencia de dos electrones (n_{total}).

Los resultados de FTIR nos indican que el compuesto obtenido mantiene en su estructura los grupos metoxi y que sufre una sustitución en el anillo aromático del tipo 1, 2, 3, 5. Del estudio por GPC de la fracción soluble se desprende que estamos en presencia de una distribución de pesos moleculares de alrededor de 40 unidades monoméricas.

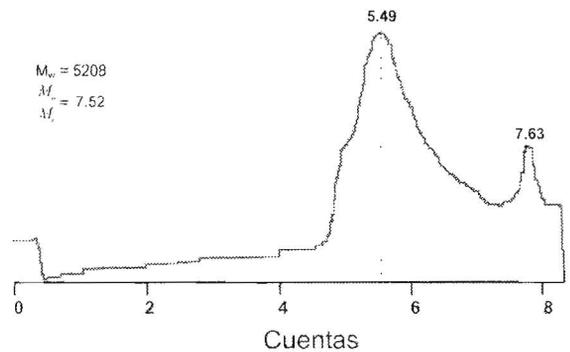


Figura 10. Cromatograma de Permeación de Geles (GPC) del producto soluble.

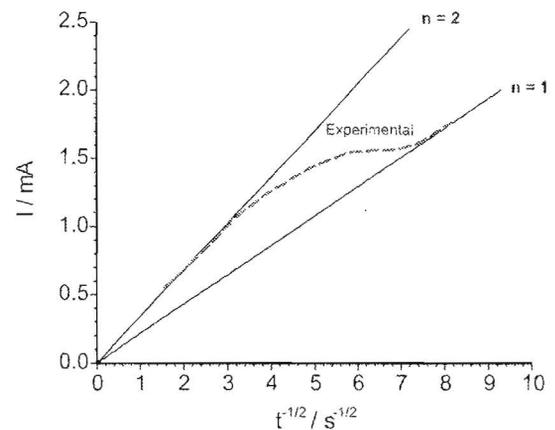
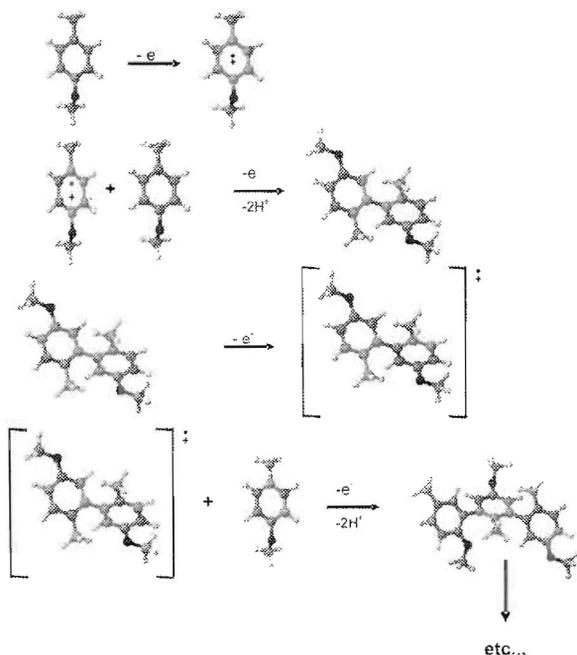


Figura 11. Curvas de trabajo para determinar el número de electrones transferidos durante la electrooxidación del 4-metil anisol en acetonitrilo, sobre electrodo de Pt.

La cronoamperometría a tiempos largos indica la ocurrencia de eventos por etapas, los cuales, junto con la información obtenida de la voltametría de barridos consecutivos (indicio de que se están formando especies electroactivas), sugiere una secuencia de oxidaciones que servirían de iniciación de la polimerización de la forma indicada en el siguiente esquema:

La cuantificación de los productos indicó que el mayor porcentaje ($\approx 80\%$) correspondió a la especie soluble, de manera que ese es el principal producto de la reacción bajo las condiciones experimentales a las cuales se llevó a cabo esta investigación, para la electrooxidación del 4-metil anisol en medio no acuoso.



Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHT – ULA, Proyecto C-77896, por financiar esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. Ebersson L., K. Nyberg. "Studies on Electrolytic Substitution Reaction Oxidation of Toluene in Acetic Acid I. Anodic Acetoxylation". J. Am. Chem. Soc., 88, 168, (1966).

ne in Acetic Acid I. Anodic Acetoxylation". J. Am. Chem. Soc., 88, 168, (1966).

2. S.D. Ross, M. Finkelstein, R.C. Petersen. "Anodic Oxidation VI. Products and Mechanism". J. Org. Chem. 35, 781 (1970).
3. K. Yoshida, M. Shigui, T. Fueno. "Anodic Oxidation VII. Nuclear Cyanation of Methylaniols" J. Org. Chem, 40, 1 (1975).
4. J. Márquez, O.P. Márquez. "Oxidación Electroquímica de metil-metoxi bencenos. Acta Científica Venezolana, 43, 218 1992.
5. J. Márquez, O.P. de Márquez. "Reactivity of Methyl Substituted Anisole by Electrochemistry". Revue Roumaine de Chimie. 38, 7, 775 1993.
6. A.H. Said, F.M. Mhalla, C. Amatore, J.N. Verpeaux. "Mechanistic investigation of the anodic oxidation of p-methoxytoluene in dry acetonitrile". J. Electroanal. Chem. 464, 1, 85 – 92 1999.
7. A.H. Said, C. Dridi, S. Roudesli, F.M. Mhalla. "Electrochemical synthesis of polyphenylene deriving from p-methoxytoluene". European Polymer Journal, 36, 909 – 914 (2000).
8. Borrás Carlos, Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes 1999.

Recibido el 8 de Marzo de 2004

En forma revisada el 14 de Febrero de 2005