

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 5, с. 757–767

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.562

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *o*-МЕТОКСИФЕНОЛА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ¹

© 1999 г. Л. В. Каницкая, С. А. Медведева, В. К. Турчанинов

Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 03.08.98 г.

Принята в печать 08.08.98 г.

Проведено теоретическое исследование дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола. Квантово-химические расчеты образования дифенилов и терфенилов показали, что наиболее термодинамически выгодным процессом является реакция рекомбинации феноксильных радикалов. Образование олигомера происходит региоселективно посредством связей C–C в положениях 1, 2, 5 ароматического кольца (группы OCH₃ и OH находятся в положениях 3, 4 кольца соответственно). Начальные стадии реакции дегидрополимеризации *o*-метоксифенола осуществляются путем сочетания 1–5. Ограничение цепи C–C происходит в результате образования межфрагментных связей C–O и *пара*-хиноидных структур.

Дегидрогенизационная полимеризация *o*-метоксифенола в общих чертах изучена в работе [1]. При катализе этого процесса окисью серебра и феррицианидом калия образуются слегка окрашенные аморфные полимерные соединения, состав которых отвечает формуле [C₆H₃O(OCH₃)]_n. В спектрах ЯМР ¹Н полимеров не обнаружены сигналы в области резонанса атомов водорода олефиновых или алифатических структурных фрагментов, что свидетельствует об отсутствии деструкции ароматических колец. Содержание фенольных гидроксильных групп в полимерах очень низкое: одна группа OH на 5–14 ароматических колец. В продуктах реакции в небольшом количестве был обнаружен 3,3'-диметокси-4,4'-дигидроксидифенил. Полученные в работе [1] данные (элементный состав, УФ-, ИК- и ПМР-спектры) указывают, что полимеризация осуществлялась в основном за счет образования связей между феноксильным кислородом и *пара*-атомами углерода (4-O-1 сочетание). Сочетание 4-O-5 проявлялось как исключение (принята в цитируемой работе нуме-

рация атомов углерода в ароматическом кольце дана на схеме 1 и будет использована далее).

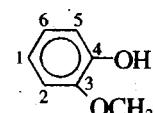


Схема 1

Полимеризация в присутствии лакказы и кислорода осуществляется только в результате образования связей C–C.

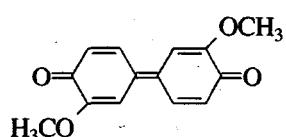


Схема 2

По мнению авторов [1], сочетание мономерных фрагментов происходит по двум *ортого*- или двум *пара*-положениям ((5–5), (1–1)) или с участием *пара*- и *ортого*-атомов углерода (1–5). Полученные в таких условиях полимеры имеют красно-коричневый цвет. Окраска обусловлена наличием в полимерной цепи хиноидного фрагмента – дифенохино-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-04-96151).

на (схема 2), образование которого происходит, вероятно, в результате ее обрыва (в ИК-спектрах наблюдали слабые полосы поглощения групп $C=O$ дифенохинонов 1625 и 1633 cm^{-1} : $[C_6H_{2.4}(C=O)_{0.32}(OH)_{0.7}(OCH_3)_{1.0}]$ [1].

При катализе персульфатом натрия наблюдалось уменьшение относительного содержания метоксильных групп, хотя в остальном выделенный полимер был подобен предыдущему: $[C_6H_{2.3}(C=O)_{0.40}(OH)_{1.0}(OCH_3)_{0.75}]$ [1]. Но, поскольку количество фенольных групп OH в расчете на одно ароматическое кольцо полимера возросло до 1.0 (вместо 0.60), а групп OCH_3 уменьшилось до 0.75, мы считаем более вероятным, что в результате реакции в присутствии персульфата натрия происходит деметоксилирование катион-радикала, образующегося из *o*-метоксифенола с после-

дующим присоединением группы OH в положение 3 ароматического кольца [2] с образованием 3,4-диоксифенильных структурных единиц.

Чтобы достичь лучшего понимания этих сложных процессов и приблизиться к возможности их теоретического описания, мы более детально, с привлечением квантово-химических расчетов, а в последующей работе – данных спектроскопии ЯМР, ИК, УФ, исследовали дегидрогениационную полимеризацию *o*-метоксифенола, катализируемую оксидазными ферментами.

В условиях ферментативного окисления образование феноксильных радикалов можно представить как результат отрыва водорода и одного электрона от исходного фенола [4]. Региохимия феноксильного радикала может быть описана с помощью четырех резонансных структур:

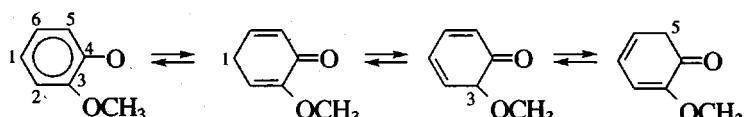


Схема 3

В общем случае сочетание таких радикалов возможно шестью способами с образованием соответствующих эфиров, перексидов и дифенильных структур.

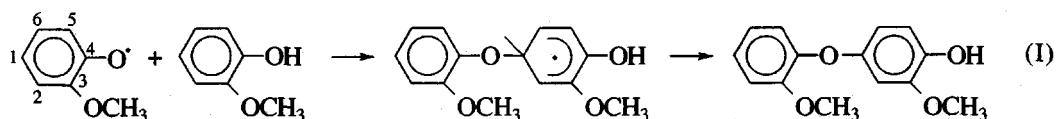
В задачу настоящего исследования входило выяснение строения термодинамически наиболее выгодных радикальных или валентнонасыщенных промежуточных продуктов, возникающих на стадиях инициирования; оптимальных путей реакций развития цепи; механизма реакции ограничения цепи и строения образующихся при этом продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции радикала с молекулой

Квантово-химические расчеты теплот образования ΔH_f^0 продуктов реакций радикала с молекулой, выполненные в полуэмпирическом приближении AM1 [4], показали, что могут возникать два типа физически устойчивых интермедиатов – радикал-аддуктов (σ -комплексов). Образуются они посредством связей O–C и C–C (реакция I – шесть возможных структур; реакция II – восемнадцать возможных структур; примеры – на схеме 4).

Сочетание 4-O-1



Сочетание 1-1

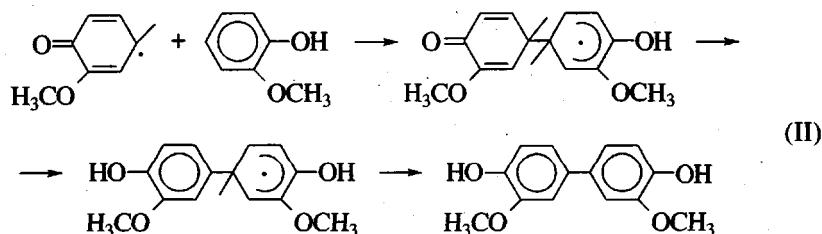


Схема 4

Радикал-аддукты со связью O—C, по данным расчетов, термодинамически невыгодны – реакция требует затрат энергии от 33.5 до 71.2 кДж/моль в зависимости от ее региохимии. Следовательно, процесс образования дифениловых эфиров при реакции радикала с молекулой должен иметь на своем пути потенциальный барьер, величина которого по крайней мере не меньше указанных значений. Тепловой эффект реакции (I) с отщеплением H-атома на второй стадии не превышает 35.6 кДж/моль.

Первый интермедиат на координате реакции (II), как показали расчеты радикал-аддуктов, образующихся по положению 1 радикала, энергетически также невыгоден – затраты энергии составляют 41.8 кДж/моль и более. Однако за счет тautомерного превращения этот интермедиат должен быстро стабилизироваться с выделением тепла (41.8–83.7 кДж/моль). Благодаря этому процесс (II) в целом становится более предпочтительным, его тепловой эффект достигает 104.7–

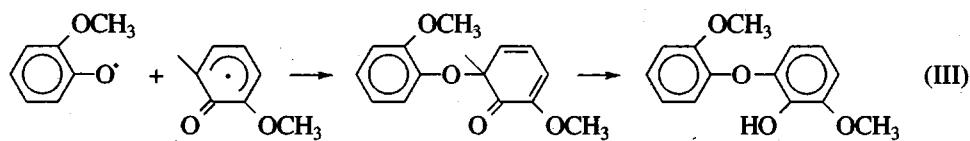
125.6 кДж/моль (анализировались все реакции, происходящие по положениям 1 и 5 радикала). Но даже он менее вероятен, чем реакции рекомбинации *o*-метоксиленоксильных радикалов.

Реакции рекомбинации нейтральных радикалов

Согласно расчетам, термодинамически крайне невыгодным процессом является сочетание радикалов посредством атомов кислорода, и это согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Действительно, в продуктах реакции дегидрополимеризации любых фенолов, изученных ранее [3], нет пероксидных мостиков.

Из результатов теоретических расчетов следует, что образование дифениловых эфиров при рекомбинации *o*-метоксиленоксильных радикалов может происходить только двумя способами.

Сочетание 4-O-5



Сочетание 4-O-1

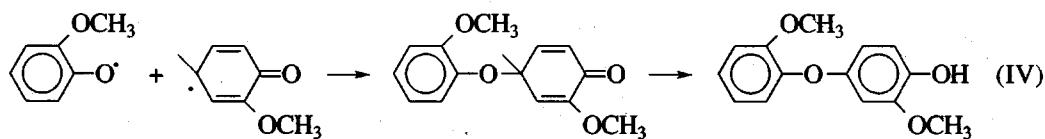
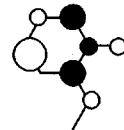


Схема 5

Тепловой эффект процесса (IV) на 14.2 кДж/моль выше, чем процесса (III). Ранее отмечалось, что дегидрополимеризация *o*-метоксиленоксифенола, катализируемая окисью серебра или феррицианидом калия, почти полностью приводит к продуктам сочетания 4-O-1 [1]. Если эти катализаторы благоприятствуют именно такой направленности процесса радикальной рекомбинации (например, за счет образования комплекса с конечным продуктом), то можно говорить об удовлетворительном согласии теории и эксперимента. Кроме того, предпочтительность реакции в положение 1 радикала хорошо согласуется с распределением орбитальной электронной плотности

частично занятой π-МО:



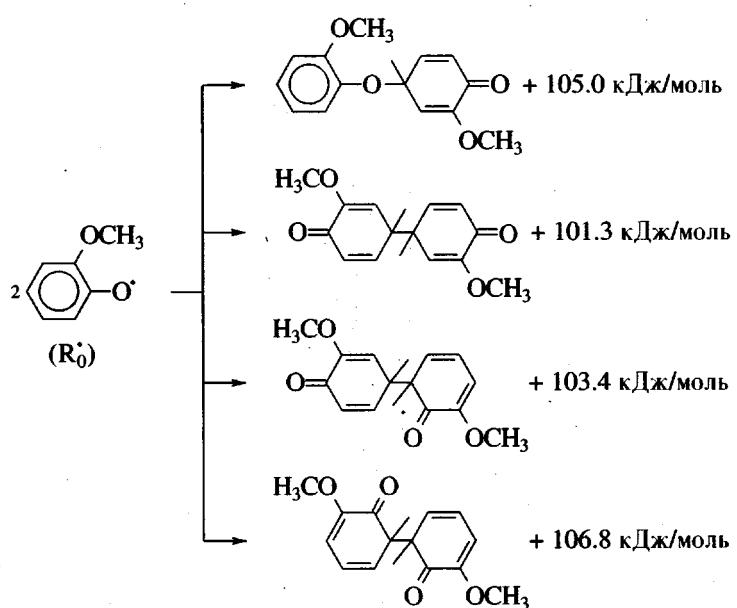
При отсутствии внешних воздействий (специфической сольватации, комплексообразования и т.д.) реакции образования дифениловых эфиров не могут конкурировать с процессами, приводящими к производным дифенила. Хотя оба эти процессы протекают безбарьерно (или с малым барьером) и характеризуются значительным, но примерно равным тепловым эффектом уже на первой стадии (схема 6), тautомерные превращения

Таблица 1. Тепловой эффект $\Delta\Delta H_f^0$ реакций рекомбинации *o*-метоксифеноксильных радикалов по данным расчетов в приближении AM1*

Регионаправленность	$-\Delta\Delta H_f^0$, кДж/моль
(1-5)	271.9
(5-5)	262.1
(1-1)	261.0
(4-0-1)	183.8
(4-0-5)	169.5
(0-0)	-134.4

* Темпера образования *o*-метоксифенола, $\Delta H_f^0 = -251$ кДж/моль, *o*-метоксифенильного радикала $\Delta H_f^0 = -101.7$ кДж/моль.

на второй стадии делают более выгодными реакции С–С сочетания фрагментов (табл. 1).



Регионаправленность:

1-1 1-5 5-5

Продукт:

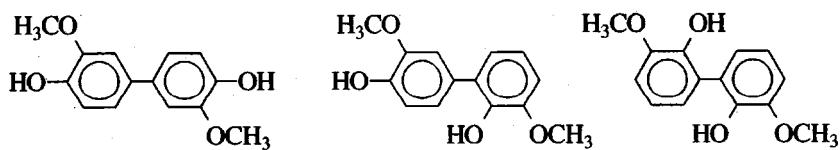
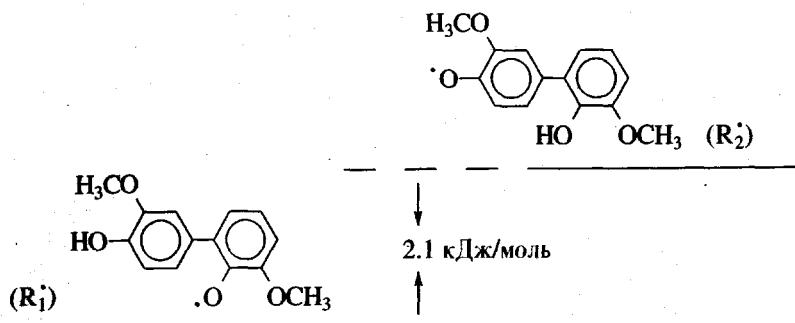


Схема 6

Среди продуктов рекомбинации радикалов *o*-метоксифенола наиболее вероятным является 4,4'-дигидрокси-3,3'-диметоксидифенил (сочета-

ние 1–5). Образование двух таутомеров радикала этого соединения завершает стадию инициирования



Почему именно этот радикал является инициирующей частицей? Дело в том, что в результате частичной делокализации неспаренного электрона во всем пространстве радикала у его тауто-

меров могут становиться реакционноспособными положения 2 и 6 (кроме положений 1 и 5). Это и определяет дальнейшее направление реакций и разнообразие конечных продуктов.

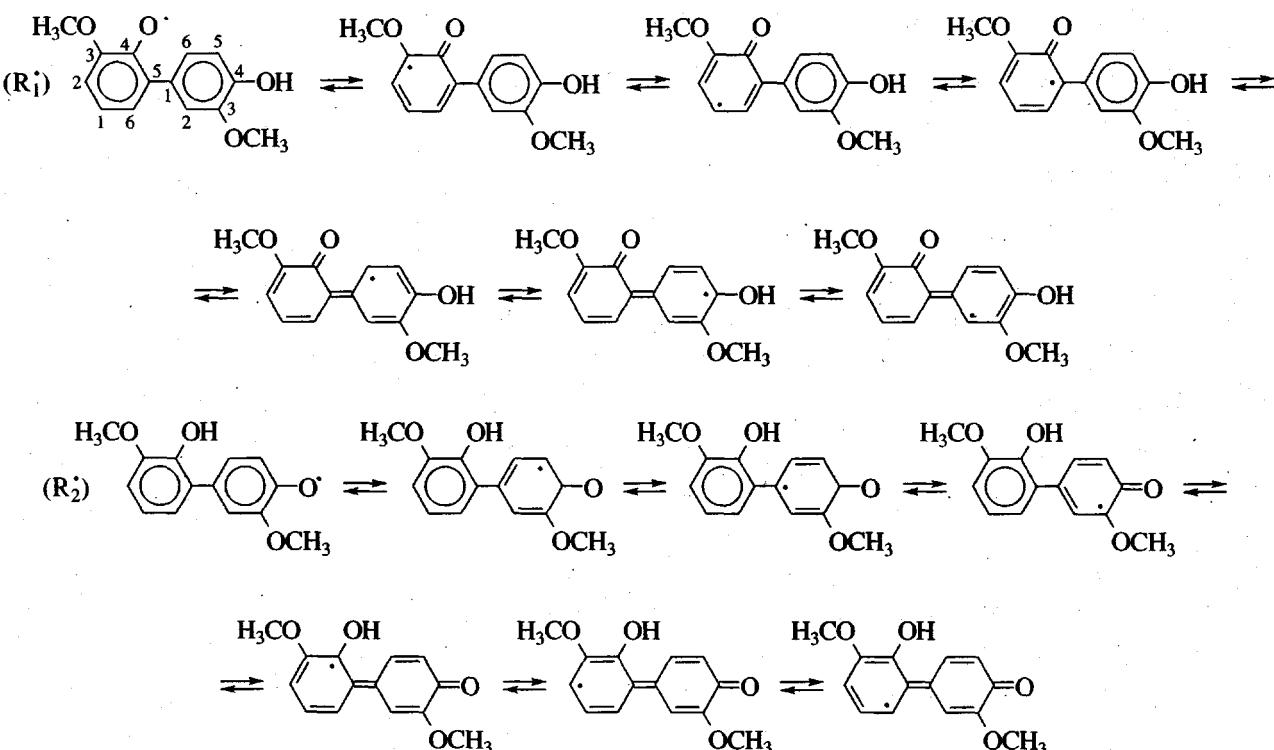


Схема 8

Реакции образования терфенилов

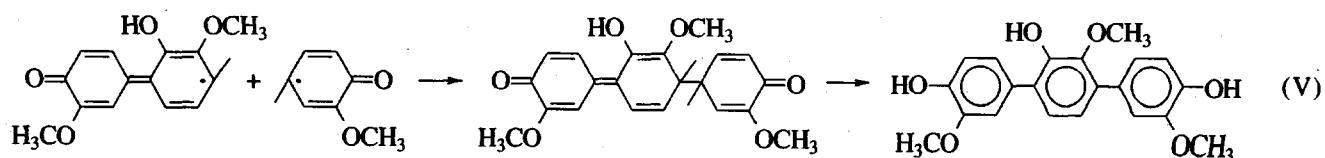
Эта реакция является простейшей при развитии цепи. Терфенилы могут образоваться либо по реакции таутомеров радикала 4,4'-дигидрокси-

3,3'-диметоксидифенила (R_1^\cdot , R_2^\cdot) с молекулой *o*-метоксифенола, либо с его радикалом (R_0^\cdot). Квантово-химические вычисления свидетельствуют о

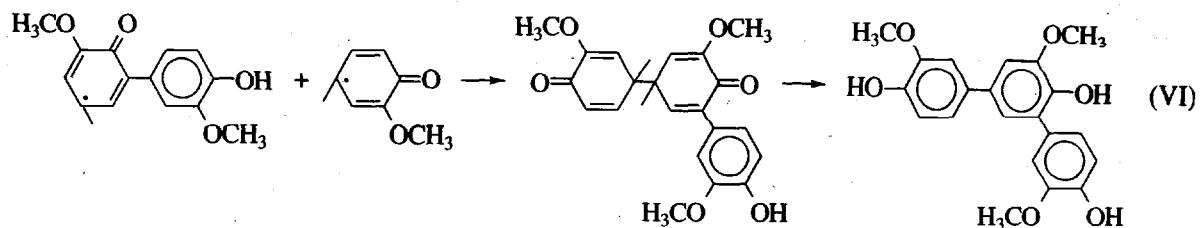
том, что при образовании соединений, содержащих три мономерных фрагмента, по-прежнему самым вероятным остается процесс рекомбинации радикалов посредством сочетания С-С. Примеры образо-

вания *n*-, *m*-, *o*-терфенилов приведены ниже (*para*-, *meta*-, *ortho*- – здесь рассматривается относительное расположение двух крайних ароматических колец, как заместителей при среднем кольце).

Сочетание (1-5) – (2-1)



Сочетание (1-1)–(5-1)



Сочетание (1-5)–(6-1)

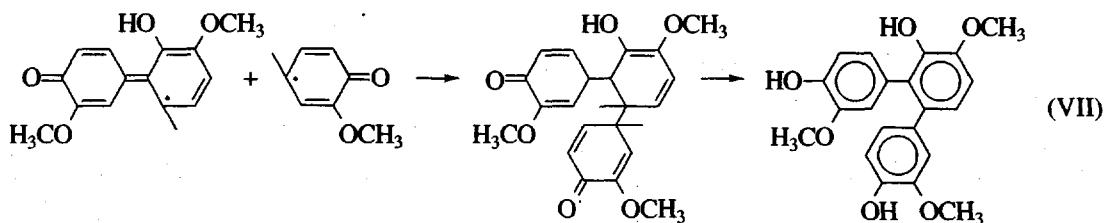


Схема 9

Поскольку каждый таутомерный радикал обладает тремя доступными для реакции положениями, а *o*-метоксифенильный радикал – двумя, то возможно образование двенадцати продуктов. Тепловые эффекты процессов их образования приведены в табл. 2. Наименее выгодны, как того и следовало ожидать, реакции, приводящие к образо-

ванию *o*-терфенила. Дальнейшее развитие цепи по этому направлению, вероятно, невозможно. Среди остальных направлений следует принимать во внимание два: приводящие к образованию *m*- и *n*-терфенила. Их относительный выход, согласно расчетам, составляет приблизительно 7 : 3 соответственно (табл. 2).

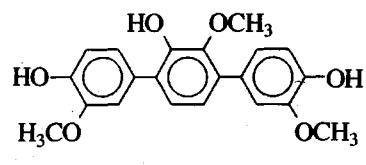
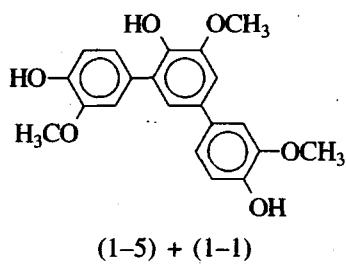


Схема 10

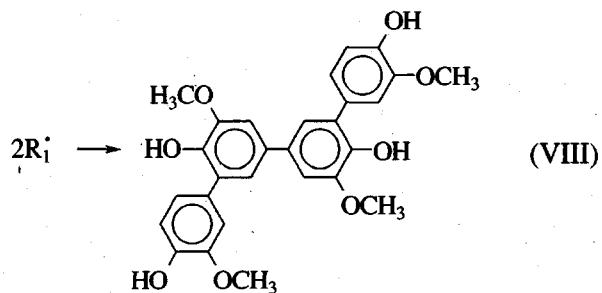
*Качественные заключения
о реакциях образования полифенилов*

К сожалению, из-за ограниченных возможностей имеющейся вычислительной техники мы не смогли получить информацию о термодинамике образования кватерфенилов и полифенилов с большим числом колец. Однако использование результатов, рассмотренных выше, позволяет сделать некоторые выводы. Так, в ряду *n*- и *m*-терфенилов с наибольшим тепловым эффектом образуется соединение, имеющее минимальное число заместителей в *ортого*-положении к межфрагментным связям (табл. 2). У производного *m*-терфенила такой заместитель один, у соответствующего *n*-терфенила — два. Сравнение максимальных тепловых эффектов образования производных дифенила и *n*-терфенила показывает, что он практически не зависит от длины цепи. Наиболее вероятно межфрагментное сочетание (1-5) и (2-1). Следовательно, будут образовываться соединения с *мета*- и *пара*-цепью. Их относительный выход определит среднестатистические характеристики конечного полимера.

Кватерфенилы могут образоваться в результате двух процессов сочетания C—C путем рекомбинации двух таутомеров радикала 4,4'-дигидрокси-3,3'-диметоксидифенила (R_1^\cdot и R_2^\cdot) и при взаимодействии радикала *o*-метоксифенола (R_0^\cdot) с радикалом соответствующего терфенила.

Реакции радикала R_1^\cdot ведут к развитию *мета*-цепи, а при рекомбинации радикалов R_2^\cdot между собой или с R_1^\cdot образуется *пара*-цепь.

Сочетание (1-5)-(1-1)-(5-1)



Сочетание (1-5)-(2-1)-(5-1)

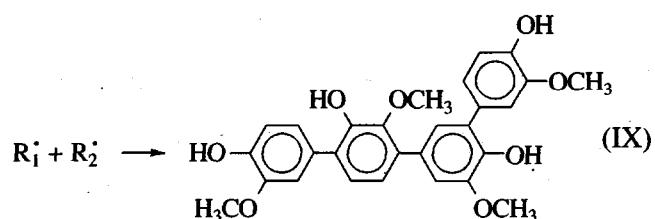


Схема 11

Таблица 2. Тепловой эффект $\Delta\Delta H_f^0$ радикальной реакции образования производных от терфенила по данным расчетов в приближении АМ1

Регионаправленность	$-\Delta\Delta H_f^0$, кДж/моль
<i>n</i> -Терфенилы	
(1-5)-(2-1)*	271.0
(1-5)-(2-5)	258.8
<i>m</i> -Терфенилы	
(1-5)-(1-1)*	275.9
(5-1)-(5-1)**	264.1
(1-5)-(1-5)**	262.1
(5-1)-(5-5)	250.8
<i>o</i> -Терфенилы	
(1-5)-(6-1)	252.5
(1-5)-(6-5)	252.0
(5-1)-(6-1)	244.3
(5-1)-(6-5)	244.0
(5-1)-(2-1)	226.3
(5-1)-(2-5)	221.1

* Энергетически наиболее выгодные сочетания фрагментов.

** Один и тот же продукт реакции разных таутомерных форм радикала.

Всего в таких процессах возникает шесть продуктов: (5-1)-(5-5)-(2-5), (5-1)-(5-2)-(5-1), (5-1)-(5-1)-(5-1), (1-5)-(2-2)-(5-1), (1-5)-(2-1)-(5-1) и (1-5)-(1-1)-(5-1). Минимальное число заместителей (два) в *ортого*-положении к межфрагментной связи у *мета*-структур имеет соединение (1-5)-(1-1)-(5-1) (схема 11). Среди соединений с *пара*-цепью по тому же признаку следует выделить производное от кватерфенила с сочетанием связей (1-5)-(2-1)-(5-1) (три заместителя в окрестностях межфрагментных связей, схема 11).

Из трех таутомеров радикала производного от *n*-терфенила лишь два могут развивать *мета*-цепи. Развитие *пара*-цепей с их участием невозможно. При рекомбинации этих радикалов с R_0^\cdot образуются четыре продукта, из которых два отвечают требованию минимального числа заместителей в *ортого*-положениях к межфрагментным связям. Это уже упомянувшееся производное с сочетанием (1-5)-(2-1)-(5-1) и близкое к нему по строению соединение с сочетанием (1-5)-(1-5)-(2-1). Реакции таутомерных радикалов производного *m*-терфенила с R_0^\cdot дают также два продукта, удовлетворяющих необходимым условиям: (1-5)-(1-1)-(5-1) (схема 11) и (1-1)-(5-1)-(5-1)

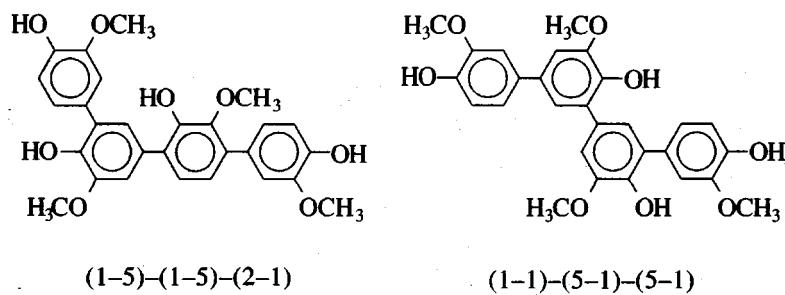


Схема 12

Таким образом, при прочих равных условиях, статистический вес производных кватерфенила с сочетанием связей (1-5)-(1-1)-(1-5) и (1-5)-(2-1)-(5-1) равен двум, а общее число вероятных структур – четырем.

Аналогичный подход позволяет найти наиболее вероятное сочетание структурных единиц соединений, состоящих из пяти колец. Общее их число равно пяти, но они значительно отличаются друг от

друга статистическим весом. Так, статистический вес продукта с сочетанием (1-5)-(1-1)-(5-1)-(5-1) равен пяти, продукта (1-5)-(1-5)-(2-1)-(5-1) – трем, продукта (1-5)-(2-1)-(5-1)-(5-1) – двум, у остальных квинквифенилов – (1-1)-(5-1)-(5-1) и (1-5)-(1-5)-(1-5)-(2-1) он равен единице. Анализ строения этих продуктов показывает, что *n*-полифенильные фрагменты в цепи не могут состоять более, чем из трех колец:

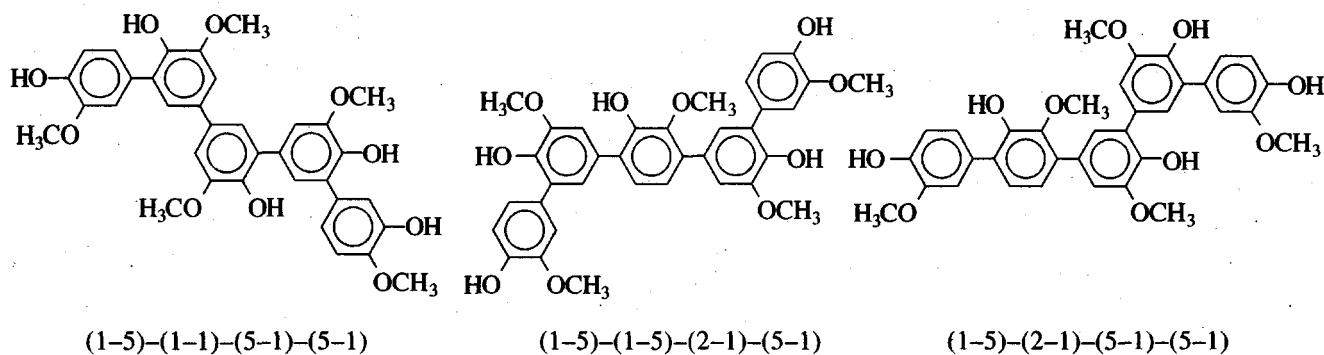


Схема 13

Качественная информация о наиболее вероятном строении производных кватерфенилов и

квинквифенилов позволяет представить схему начальных этапов полимеризации:



Схема 14

Развитие цепи происходит за счет образования связей между углеродными атомами в положениях 1 и 5. Следовательно, частота замещения атома водорода в положении 2 на полифенильный фрагмент в полимерах (число замещенных положений 2, приходящееся на одно мономерное звено) будет определяться термодинамикой образования соответствующих производных *n*- и *m*-терфенила и длиной цепи.

Реакции ограничения цепи

Существует два типа реакций ограничения цепи. Одна из них обрывает цепь, другая ограничивает размер фрагментов, построенных с помощью связей C-C. Рассмотрим первую из этих реакций на примере радикалов кватерфенила (1-1)-(5-1)-(5-1) и *o*-метоксифенола (R_0^\cdot). Реакция обрыва цепи осуществляется путем переноса атома водорода от растущего радикала на мономерный радикал:

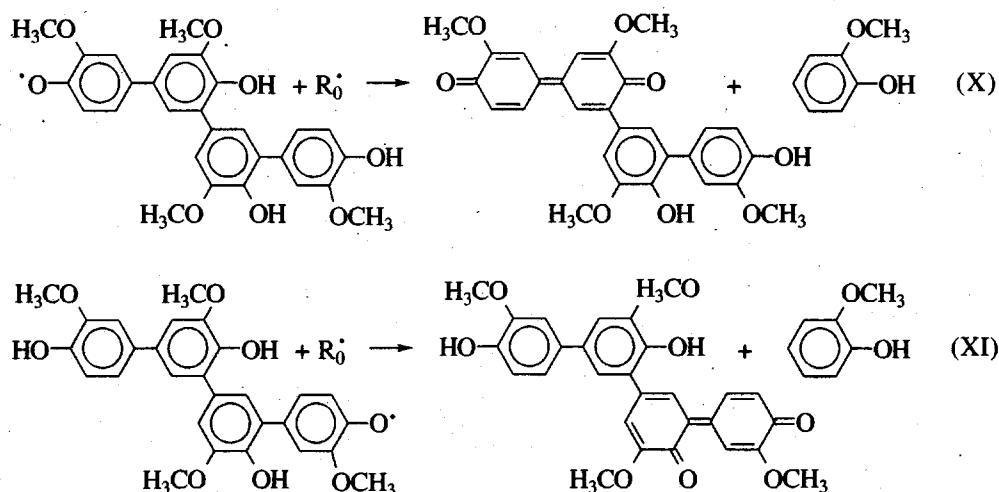


Схема 15

При таком механизме на концах полимерной цепи будут возникать дифенохиноидные фрагменты (у олигомеров с числом колец четыре и более они могут входить в состав цепи). Как показали расчеты, дифенохиноидные формы с

ортого-расположением карбонильной группы к двойной межфрагментной связи, образующиеся из *m*-терфенила, неустойчивы и склонны при благоприятных сочетаниях к прототропным перегруппировкам:

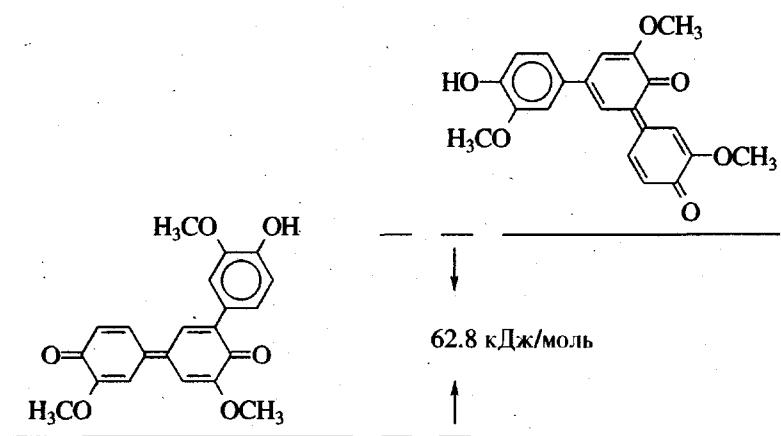


Схема 16

Ограничение цепи С–С происходит при образовании термодинамически менее выгодных связей С–О по реакции

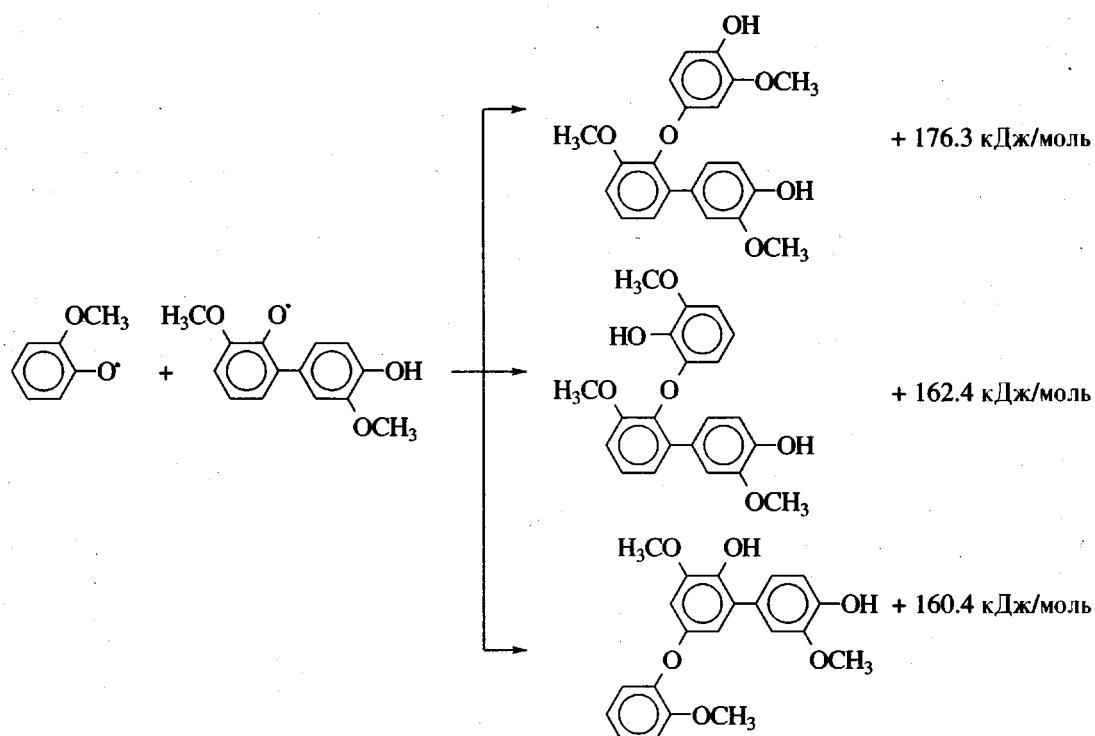


Схема 17

Образующиеся по этой реакции продукты не теряют способности к дальнейшему развитию цепи С–С. Сравнение теоретических данных (схемы

16, 17) свидетельствует о том, что реакции ограничения цепи более предпочтительны, чем реакции обрыва цепи

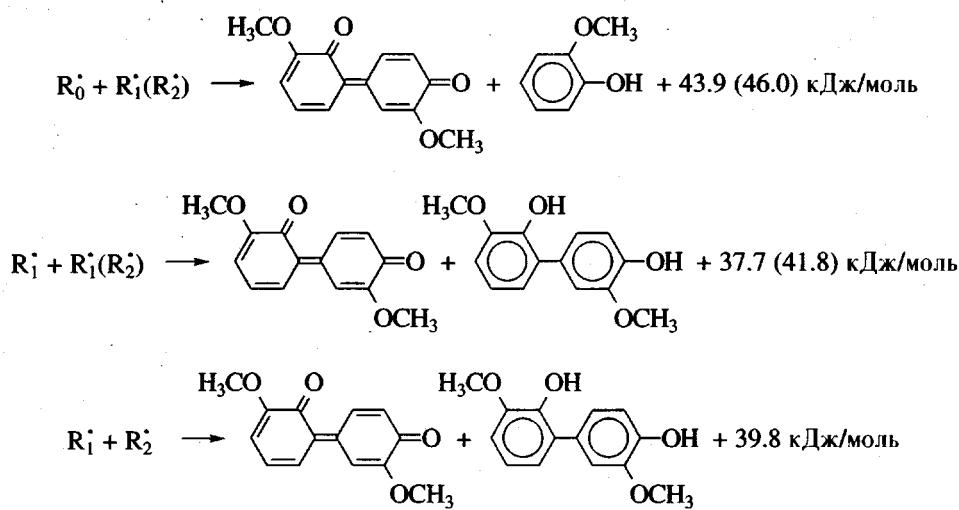


Схема 18

Таким образом квантово-химическими расчетами показано, что наиболее термодинамически выгодным процессом при дегидрогенизационной по-

лимеризации *o*-метоксифенола является реакция рекомбинации феноксильных радикалов. Олигомер образуется региоселективно посредством

связей С–С в положениях 1, 2, 5 *o*-метоксифенильного фрагмента. Ограничение цепи С–С происходит в результате образования межфрагментных связей С–О и *пара*-хиноидных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindgren B.O. // Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. № 10. P. 2089.
2. Kersten P.J., Tien M., Kalyanaraman B., Kirk T.K. // J. Biol. Chem. 1985. V. 260. № 5. P. 2609.
3. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. Людвига К.В. М.: Лесная пром-сть, 1975.
4. Dewar V.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.

Dehydrogenation Polymerization of *ortho*-Methoxyphenol. A Theoretical Study

L. V. Kanitskaya, S. A. Medvedeva, and V. K. Turchaninov

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—The dehydrogenation polymerization of *ortho*-methoxyphenol was studied theoretically. Quantum-chemical calculations carried out for the formation of diphenyls and terphenyls showed that recombination of phenoxy radicals is the most thermodynamically favorable reaction. It was shown that an oligomer is formed regioselectively via C–C bonds in the 1, 2, and 5 positions of an aromatic ring (OCH₃ and OH groups are in the 3 and 4 positions of the ring, respectively). At the initial stages of the process, dehydropolymerization of *ortho*-methoxyphenol occurs via formation of 1–5 bonds. Propagation of the C–C chain is restricted via formation of interfragmentary C–O bonds and *para*-quinoid structures.