

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 8, с. 1237–1245

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.56

ДЕГИДРАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *o*-МЕТОКСИФЕНОЛА ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ КАТАЛИЗЕ: ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1999 г. Л. В. Каницкая*, С. А. Медведева*, И. В. Волчатова*,
Г. А. Гаврилова*, А. В. Рохин**, В. К. Турчанинов*

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

**Иркутский государственный университет
664001 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 03.08.98 г.
Принята в печать 04.11.98 г.

Методами спектроскопии ИК, УФ, ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С исследована химическая структура полимеров, полученных при катализе реакций дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола оксидазными ферментами. Доминирующим типом связей, образующихся при дегидрогенизационной полимеризации, являются связи С–С. Экспериментально доказано участие в реакциях положений 1, 2, 5 мономерного звена. Установлено также наличие связей С–О, количество которых в полимере зависит от условий эксперимента. Показано, что в состав полимерной цепи входят *пара*-хиноидные структуры, образующиеся при ее обрыве.

Настоящая работа является продолжением исследований [1] дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола при ферментативном катализе. Для подтверждения предложенной нами в работе [1] схемы полимеризации необходимо было воспроизвести результаты работы [2], проанализировать их с привлечением более широкого набора физических методов исследования и получить экспериментальные доказательства участия в реакции положения 2 ароматического кольца, наличия в полимере простых эфирных связей и присоединенных к полимерной цепи дифенохиноидных фрагментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение полимеров

Полимер 1. 2 г *o*-метоксифенола, растворенного в 20 мл водно-спиртовой смеси (9 : 1), дозированно приливали к 60 мл раствора лакказы (54 мл воды и

6 мл лакказы с *A* = 1.2 ед/мл). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ВЖХ по содержанию в растворе *o*-метоксифенола. Реакцию вели при температуре 22°C в течение 11 суток. Выпавший полимер отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали хлороформом. Упаренный экстракт объединяли с осадком, промывали водой и сушили в вакууме, выход полимера 85%, элементный состав: С 78,72; Н 6,28 мас. %.

Полимер 2. Его получали аналогичным образом с той лишь разницей, что в 20 мл водно-спиртового раствора *o*-метоксифенола добавляли 6 мл раствора лакказы в 54 мл воды, выход полимера 87%, элементный состав: С 79,30; Н 5,66 мас. %.

Полимер 3. В питательную среду Кирка [3] (100 мл) вносили *o*-метоксифенол, растворенный в ДМФА из расчета 80 мг/л, инокулировали блоком семисуточного мицелия *Trametes villosus* и инкубировали при 33°C в течение 7 суток. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме, выход полимера 78%.

ММ полимеров 1, 2 определяли по методикам, описанным в работе [4].

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

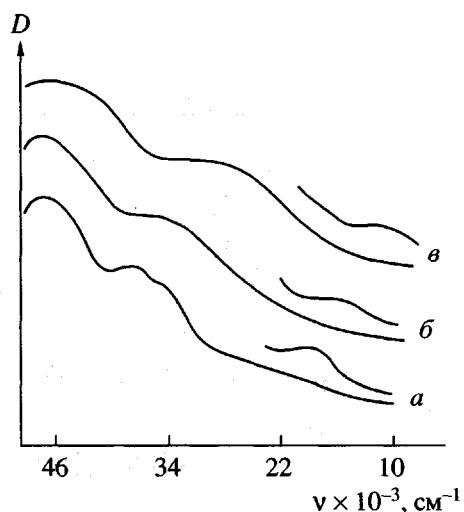


Рис. 1. Электронные спектры поглощения полимера 2 (а) и полимера 1 (б) в C_2H_5OH , а также спектр поглощения полимера 2 в щелочном растворе (в).

Регистрация спектров

ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре "Specord IR-75" при 293 К в микрослое, в таблетках с КВг и в нуйоле. Для регистрации спектров поглощения в области 4000–400 cm^{-1} использовали стекла КВг. УФ-спектры в области 13000–5000 cm^{-1} получали на приборе "Specord UV-VIS". Концентрации растворов полимеров в C_2H_5OH составляли 0.001–0.1 моль/л.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C полимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian", рабочая частота 500 (^1H) и 125.5 МГц (^{13}C). Методика оценки атомов водорода фенольных групп OH по спектрам ЯМР ^1H описана в работе [3]. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали с шумовой развязкой от протонов, подспектры первичных и третичных, вторичных и четвертичных атомов углерода получали по методу спинового эха с мультиплетной расфазировкой (CSE и GASPE) после 2500 прохождений. Релаксационная задержка составляла 6 с, импульс 90°, растворитель DMSO-d_6 . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). Количественные расчеты по спектрам ЯМР производили согласно методике, описанной в работах [5, 6]. Относительная ошибка определения количества структурных фрагментов и связей, приходящихся на одну мономерную единицу, рассчитанных только по спектрам ЯМР ^{13}C , не превышает 6.7%, а по совокупности спектров ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и элементному составу – 12%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика полимеров *o*-метоксифенола

Полимерные продукты 1–3 представляют собой твердые вещества красно-коричневого цвета. Их растворы приобретают темно-красную окраску, обусловленную наличием полосы поглощения в видимой области (в работе [2] длинноволновое поглощение приписано дифенохинонам). Форма этой полосы весьма чувствительна к условиям получения полимера (рис. 1). В УФ-спектре образца полимера, полученного непосредственным смешением растворов фермента и *o*-метоксифенола (полимер 2), она узкая и почти симметричная (рис. 1, спектр а). В условиях, моделирующих постепенное и непрерывное поступление мономера в зону реакции, получен образец (полимер 1), у которого в области спектра 18000–25000 cm^{-1} наблюдается очень широкая полоса поглощения, контур которой представляет собой огибающую как минимум двух компонент (рис. 1, спектр б). Из вида спектров следует, что строение дифенохиноидных фрагментов полимера определяется условиями его получения. Наличие хиноидных структур подтверждается также ИК-спектрами полимеров; в области 1630 cm^{-1} наблюдается отчетливо выраженная полоса поглощения, соответствующая группам C=O хиноидных структур. О присутствии в полимере замещенных *meta*-полифениленовых фрагментов свидетельствует полоса поглощения с максимумом при 38000 cm^{-1} и плечом при 34000 cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H полимеров 1–3, зарегистрированных в растворе ГМФА- d_{18} , наблюдаются резонансные сигналы фенольных групп OH (свидетельство того, что реакция ограничения цепи С–С не является исчерпывающей), атомов водорода ароматических колец и метоксильных групп. В спектре полимера 3, кроме перечисленных, имеются интенсивные резонансные сигналы в диапазоне 2.3–0.86 м. д., которые можно отнести к сигналам насыщенных алициклических структур, являющихся продуктами жизнедеятельности гриба *Trametes villosus*.

В спектрах ЯМР ^{13}C всех трех полимеров наблюдаются резонансные сигналы в диапазонах 190–180, 154–142, 139–136, 134–125, 125–119, 117–101 и 59–56 м. д. (рис. 2). Резонансные сигналы в области 190–180 м. д. могут принадлежать группам C=O *пара*- и *ортоп*-хиноидных структур. В диапазоне 154–150 м. д. лежат сигналы атомов С-3 хиноидных структур, а также атомов С-1-, С-3-структур, образующихся путем 4-O-C-сочетания. Диапазон резонанса 145–142 м. д. характерен для атомов С-4-структур 5-5-сочетания и для

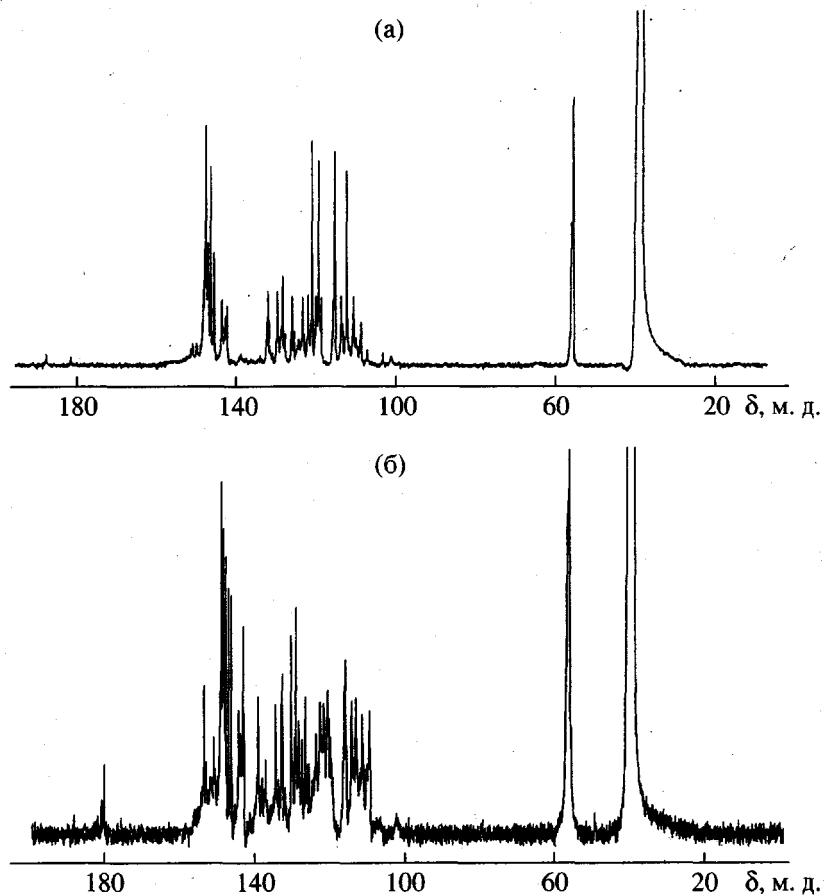


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C полимеров 1 (а) и 2 (б).

3,4-диоксифенильных фрагментов, замещенных по положениям 1 и 5 ароматического кольца. Резонансные сигналы в области 139–136 и 108–101 м. д. спектров полимеров 1–3 подтверждают наличие связей C–O (табл. 1).

В спектре ЯМР ^{13}C полимера 1 наблюдаются резонансные сигналы непрореагированного *o*-метоксифенола (рис. 2, табл. 1) [7]. Скорее всего, *o*-метоксифенол химически сорбируется полимером и не отмывается растворителем. Содержание его в образце составляет 19.4 мас. %. Оценка количества структурных фрагментов данного полимера по спектру ЯМР ^{13}C осуществлена после вычитания интегральных интенсивностей сигналов *o*-метоксифенола.

Количественные оценки по спектрам ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C

Как было показано, спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C полимеров 1–3 содержат сигналы, характеризующие наличие одних и тех же структур. Однако соотношения этих структур в полимерах значи-

тельно отличаются (табл. 2). Главным образом это касается структурных параметров, отражающих тип связи между мономерами: простые арил-арильные эфирные связи и связи C–C (параметры OH_{фен}, C_{ар}–O (154–150 м. д.) и (140–136 м. д.); C_{ар}–C_{ар} соответственно). Доминирующим типом связей в полимерах 1–3 является связь C–C. Число таких связей, приходящееся на одну мономерную единицу (C_{ар}–C_{ар}, табл. 2), сильно зависит от способа синтеза полимера. Меняется и количество связей C–O (C_{ар}–O–C_{ар}). В полимере 1 оно составляет в расчете на мономерную единицу 0.11, а в полимерах 2 и 3 оно может достигать 0.40–0.45 (табл. 2).

Наиболее доступная и объективная характеристика среднестатистической структуры полимера – частота замещения атома водорода в положениях 1, 2, 5, 6 ароматического кольца (v^H , число замещенных положений, приходящееся на одну мономерную единицу). Ее легко рассчитать из количества атомов CH_{ар}, экспериментально найденного по спектру ЯМР ^{13}C в диапазоне 125–101 м. д. Анализ полученных данных (табл. 3) показал, что

Таблица 1. Химические сдвиги атомов углерода ароматических колец в соединениях I–XVII [7–11]

Соединение	Формула	Хим. сдвиги δ атомов углерода (м. д.)						Примечание
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
I		119.5	112.7	147.9	146.8	115.8	121.4	[7]
II*		129.9	114.8	147.9	144.9	115.0	123.5	—
III		118.7	110.8	147.9	143.8	126.2	123.5	[7]
IV		129.1	113.0	147.1	141.9	125.4	125.6	A**
V		120.8	121.2	144.9	143.8	124.3	122.7	A**
VI		119.6	113.4	148.2	147.2	116.1	121.1	[9]
VII		132.4	115.9	145.0	143.3	115.9	119.3	[9]
VIII		130.0	115.5	148.2	145.3	115.3	123.3	—
IX		133.6	113.6	147.1	142.2	125.7	126.7	—
X		121.8	109.9	150.6	143.6	143.3	115.4	A[8]
		126.6	114.9	149.3	151.0	117.7	123.9	B[8]

Таблица 1. (Окончание)

Соединение	Формула	Хим. сдвиги δ атомов углерода (м. д.)						Примечание
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
XI		118.7	108.4	151.1	139.3	143.8	114.3	A**
XII		129.1	108.4	151.1	137.4	143.0	116.4	A**
XIII		152.3	103.1	150.1	144.8	112.0	108.3	A**
XIV		134.1 134.8	113.9 104.0	150.9 153.3	143.8 181.1	120.0 128.4	121.4 141.3	B** синг А [11]
XV		187.0	136.4	—	—	—	—	[10]
XVI		139.7	130.8	180.0	—	—	—	[10]
XVII		152.0	127.7	180.1	179.2	129.5	143.4	[10]

* $R = R_0$.** Хим. сдвиги ядер ^{13}C рассчитаны по инкрементам.

наибольшее число замещающих групп приходится на атом углерода в положении 1 ароматического кольца (согласно теории [1] принято, что степень замещения в положение 6 минимальна). В ~2 раза реже замещается атом водорода в положении 5. Минимальна частота замещения в положении 2

(v_2^H), тем не менее она все же достаточно высока. Например, при теоретически полученном в работе [1] соотношении производных от *m*- и *n*-терфенилов (7 : 3) для положений 1, 2, 5 имеем соответственно $v_1^H = 0.90$, $v_2^H = 0.10$, $v_5^H = 0.33$. При том

Таблица 2. Относительное содержание атомов водорода; количество атомов углерода в структурных фрагментах; количество связей, приходящееся на мономерную единицу; значения M_w , M_n и полидисперсность полимеров

Структурный фрагмент	Полимер			Диапазон хим. сдвигов ядер ^1H , ^{13}C δ (м. д.); отнесение сигналов [4, 5, 7–11]
	1	2	3	
$\text{H}_{\text{OH}_{\text{фен}}}$	0.137	0.078	—	11.0–9.3; H_{OH} фенолов
H_{ap}	0.452	0.413	—	7.8–6.2; Н ароматических колец
H_{OCH_3}	0.410	0.509	—	4.1–3.6; Н групп OCH_3
C=O	0.053	0.076	0.261	190–180; С=О хинонов
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$	0.270	0.552	0.392	154–150; С–3 в XI, XII; С–1 в XIII; С–3 в XV
	1.265	1.055	0.946	150–145; С–3 в I–X; С–4 в I, VI, VIII
	0.511	0.401	0.361	145–140; С–4 в II–V; VII–XIV
	0.053	0.401	0.392	140–136; С–4 в XI, XII
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}$	1.104	1.257	1.729	136–125; С–1,2,5,6 в $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$
$\text{CH}_{\text{ap}}(1,6)$	1.291	1.030	0.882	125–117; С–1,6 незамещенные
$\text{CH}_{\text{ap}}(5)$	0.646	0.552	0.522	117–113.5; С–5 незамещенные
$\text{CH}_{\text{ap}}(2)$	0.861	0.753	0.783	113.5–100; С–2 незамещенные
OCH_3	0.942	1.029	0.946	60–56; OCH_3 при Аг
f_a	0.588	0.844	0.833	$f_a = \text{IC}_{\text{ap}}/\text{IC}_{\text{общ}}$
$\text{OH}_{\text{фен}}$	0.848	0.496	0.347	Количество групп $\text{OH}_{\text{фен}}$ (из спектра ^{13}C)
$\text{OH}_{\text{фен}}^*$	0.918	0.474	—	Количество групп $\text{OH}_{\text{фен}}$ (из спектра ^1H)
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ap}}$	0.108	0.426	0.392	Количество связей О–С
$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$	0.552	0.628	0.864	Количество связей С–С
M_w	1710	6838	—	
M_n	1080	2327	—	
M_w/M_n	1.58	2.94	—	

* $\text{OH}_{\text{фен}} = \text{H}_{\text{OH}_{\text{фен}}} \times [\text{H}] \times 12 \times 6/[\text{C}] \times f_a$, где $\text{H}_{\text{OH}_{\text{фен}}}$ – доля атомов водорода фенольных групп OH, оцененная по спектру ЯМР ^1H полимера, зарегистрированному в растворе ГМФА-д₁₈.

же условии с увеличением длины цепи частота замещения в положении 2 падает. По нашим оценкам для изученных полимеров $v_2^{\text{H}} > 0.10$ (табл. 3). Это означает, что при реакции в растворе (или в присутствии катализатора) относительный выход соединений, содержащих *пара*-терфенильный фрагмент, повышается.

Ценная в качественном отношении информация получена при оценке частоты замещения по положению 5 (v_5^{H}) в ряду терфенилов, кватерференилов и квинквиференилов. Было обнаружено, что v_5^{H} , в отличие от v_1^{H} и v_2^{H} , зависит только от числа колец n , а не от количественного содержания

пара- или *мета*-формы в олигомере. При $n = 3$ $v_5^H = 0.33$, при $n = 4$ $v_5^H = 0.50$, при $n = 5$ $v_5^H = 0.60$, т.е. v_5^H возрастает с увеличением n . Следовательно, из экспериментальных данных (табл. 3) можно сделать вывод: длина С–С-цепи изменяется в ряду полимеров $1 > 2 > 3$. С целью приблизительной оценки длины цепи определены v^H для олигомеров с соотношением *пара*- и *мета*-форм 7 : 3 (табл. 3). Из них следует, что полимеры 1–3 неоднородны по своему составу: цепи С–С могут содержать от трех до пяти мономерных единиц.

Таким образом, результаты работы [1] и выполненный выше качественный и количественный анализ спектров ЯМР показали, что в процессе дегидрополимеризации *o*-метоксифенола, катализируемом ферментом лакказой или внеклеточными оксидазными ферментами гриба *Trametes villosus*, наиболее выгодным является путь рекомбинации радикалов посредством сочетания С–С. Следует отметить, что в полимере 3 сочетание идет не только по положениям 1, 2, 5, но и по положению 6, т.е. с образованием некоторого количества *ортого*-структур. Степень замещенности этих положений изменяется следующим образом: $6 < 2 < 5 < 1$; это согласуется с теоретически полученным порядком для терфенилов [1]: наиболее термодинамически выгодны сочетания (1–5) – (1–1) и (1–5) + (2–1).

Формулы усредненной структуры полимеров, рассчитанные по спектрам ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H выглядят так:



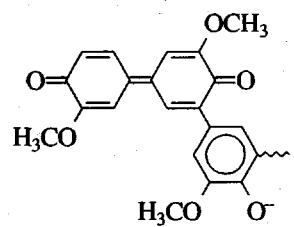
Наряду со связями С–С в полимерах присутствуют структуры, образованные посредством связей О–С. Образование подобных структур обусловлено реакциями ограничения цепи С–С [1]. Под воздействием лакказы и ферментативной системы гриба *Trametes villosus* происходит незначительное деметилирование *o*-метоксифенольных фрагментов полимеров.

Как было отмечено выше, в спектрах ЯМР ^{13}C полимеров появляются сигналы атомов углерода карбонильных групп, которые можно отнести к резонансу групп С=О фенохиноидных структур. УФ-спектры полимеров 1–3 свидетельствуют о принадлежности этих карбонильных групп фенохиноидным структурам, входящим в состав полимерной цепи. Идея, позволившая сделать такое заключение, сводится к следующему: если хиноидный фрагмент непосредственно связан с бен-

Таблица 3. Частота замещения атома водорода в положениях 1, 2, 5, 6 ароматического кольца полимеров 1–3, оцененная по спектрам ЯМР ^{13}C и из теоретических моделей

Положение	Частота замещения v^H						
	полимер			модели			
	1	2	3	терфенилы	кватерфенилы	квинквифенилы	
1	0.70	0.97	1.00	0.77	0.83	0.86	
2	0.14	0.25	0.22	0.23	0.18	0.14	
5	0.35	0.45	0.48	0.33	0.50	0.60	
6	0	0	0.12	0	0	0	

зольным кольцом, содержащим свободную гидроксильную группу, то ионизация полимера в щелочной среде вызовет смещение длинноволновых полос поглощения; если это индивидуальное соединение (дифенохинон) или если ионизация происходит на периферии полимерной молекулы, то возмущения спектра не произойдет. В щелочном растворе полимеры 1–3 приобретают болотно-зеленую окраску, связанную с появлением новой полосы поглощения, расположенной на границе с ИК-областью (рис. 1, спектр *в*). Она принадлежит ионной форме полимерной молекулы. Это непосредственно вытекает из факта батохромного смещения его коротковолновой полосы поглощения. Полоса, которая в щелочном растворе регистрируется в области 12000 – 16000 cm^{-1} , обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в ионе, структура которого приведена ниже.



Такой вывод следует и из результатов расчетов УФ-спектров модельных дифенохинона и его аниона

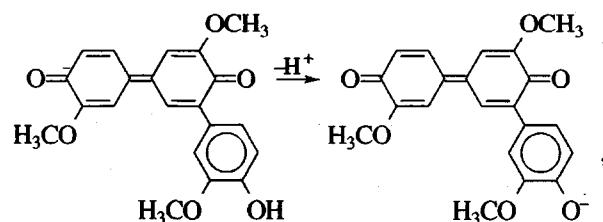
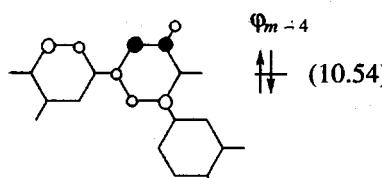
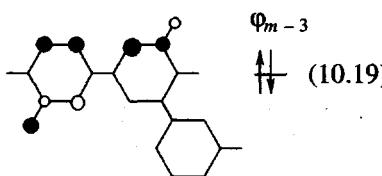
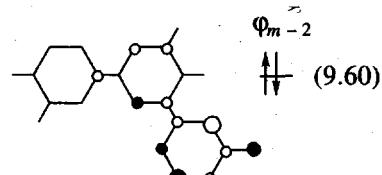
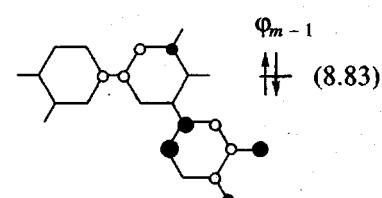
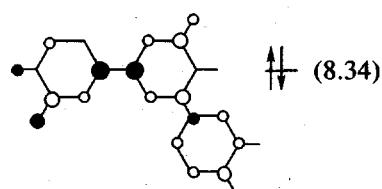
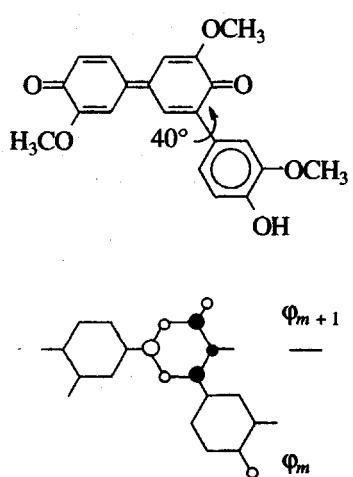


Таблица 4. Характеристики длинноволновых переходов модельного дифенохинона и его аниона, вычисленные в приближении AM1(КВ)

Электронный переход	$\nu, \text{см}^{-1}$	Ведущие конфигурации
Молекула		
$\pi \rightarrow \pi^*$	23040	$0.64\psi_m^{m+1}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	25100	$0.54\psi_{m-1}^{m+1}; 0.25\psi_{m-4}^{m+1}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	27200	$0.40\psi_m^{m+1}; 0.45\psi_{m-3}^{m+1}$
Анион		
$\pi \rightarrow \pi^*$	13550	$0.64\psi_m^{m+1}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	16040	Двухэлектронный*
$\pi \rightarrow \pi^*$	24520	Двухэлектронный*

* Переход двух электронов с одной орбитали.

выполненных в рамках формализма конфигурационных взаимодействий в полуэмпирическом приближении AM1 (AM1(КВ)) [12–14]. Характеристики длинноволновых переходов молекулы и аниона даны в табл. 4 (электронной конфигурации ψ_i^{m+1} соответствует переход $\Phi_i \rightarrow \Phi_{m+1}$). Вторая (коротковолновая) полоса поглощения в видимой области электронного спектра (22000 – 24000 см^{-1}) принадлежит дифенохиноидным фрагментам, удаленным от центра ионизации. Молекулярные орбитали π -типа дифенохинона представлены ниже.



Таким образом, при дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола, катализируемой оксидазными ферментами, доминирующим типом связей являются связи С–С в положениях 1, 2, 5 мономерного звена, причем частота замещения атома водорода в этих положениях на полифениленовый фрагмент меняется в ряду $1 > 5 > 2$. Число связей С–О существенно зависит от условий получения полимера. В состав полимерной цепи входят также хиноидные структуры, образующиеся при ее обрыве. При катализе полимеризации ферментативной системой гриба *Trametes villosus* возможно протекание реакции по положению 6 ароматического кольца, приводящей к образованию *o*-фениленовых фрагментов в полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каницкая Л.В., Медведева С.А., Турчанинов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 757.

2. Lindgren B.O. // Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. № 10. P. 2089.
3. Kirk T.K., Connors W.J., Lorenz L.F., Zeikus J.G. // Arch. Microbiol. 1978. V. 117. № 3. P. 277.
4. Шамеништейн Л.Н., Вырский Ю.П., Гравликов Н.А., Алиханов П.П., Жданов К.Н., Изполеников А.Л. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Л.: Химия, 1964.
5. Рохин А.В., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Абдуазимов Х.А., Смирнова Л.С., Пулатов Б.Х. // Химия природ. соед. 1994. № 6. С. 798.
6. Каницкая Л.В., Рохин А.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 965.
7. Drumond M., Aoyama M., Chen C.-L., Robert D. // J. Wood Chem. Technol. 1989. V. 9. № 5. P. 421.
8. Ludemann D., Nimz H. // Macromol. Chem. 1974. B. 175. № 8. S. 2993.
9. Kringstad K.P., Morck R. // Holzforschung. 1983. B. 37. № 5. S. 237.
10. Kalinowski H.O., Berger S., Braun S. Carbon-13 Spectroscopy. New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1988.
11. Ralph J., Ede R.M. // Holzforschung. 1988. V. 42. № 5. P. 337.
12. Spanget-Larsen J., Erting C., Shim I. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 25. P. 1433.
13. Gonzales-Lafont A., Lluch J.M., Bertran J., Marquet J. // Spectrochim. Acta. A. 1988. V. 44. № 12. P. 1427.
14. Panitz J.-C., Lippert Th., Stebani J., Nuyken O., Wakaun A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 20. P. 5246.

Enzyme-Catalyzed Dehydrogenation Polymerization of *ortho*-Methoxyphenol: Chemical Structure of Polymers

L. V. Kanitskaya*, S. A. Medvedeva*, I. V. Volchatova*, G. A. Gavrilova*,
A. V. Rokhin**, and V. K. Turchaninov

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

** Irkutsk State University,
ul. Karla Markska 1, Irkutsk, 664001 Russia

Abstract—The chemical structure of polymers synthesized by the dehydrogenation polymerization of *ortho*-methoxyphenol catalyzed by oxidase enzymes was studied by IR, UV, and ¹H and ¹³C NMR spectroscopies. It was discovered that the dehydrogenation polymerization yields for the most part C–C bonds. As shown by experiment, positions 1, 2, and 5 of a monomer unit are involved in the polymerization reaction. It was shown that the resulting polymer contains C–O bonds whose amount depends on the reaction conditions. It was found that a polymer chain contains *para* quinoid structures produced by chain termination.