

УДК 541.64:542.954

## ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,6-ДИМЕТОКСИФЕНОЛА<sup>1</sup>

© 2003 г. Л. В. Каницкая, С. Н. Селезнев, С. А. Медведева,  
Ю. Н. Куприянович, В. К. Турчанинов

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

Поступила в редакцию 08.04.2002 г.  
Принята в печать 21.08.2002 г.

Обсуждено направление и механизм реакции ферментативного окисления и дегидрогенизационной полимеризации 2,6-диметоксифенола. Теоретически изучено строение наиболее вероятных интермедиатов на пути формирования полимерной структуры в условиях ферментативного катализа радикальной полимеризации. Методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C, УФ и ИК исследованы растворимые фракции полимеров. Сопоставление теоретических расчетов и результатов эксперимента показало, что дегидрогенизационная полимеризация 2,6-диметоксифенола в присутствии фермента лакказы не может быть описана лишь в рамках радикального механизма, и возможно также протекание реакций внутримолекулярной циклизации катионного типа.

В предыдущих работах [1, 2] экспериментальным и теоретическим путем установлено, что доминирующим типом связей при радикальной дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола, катализируемой ферментом лакказой, являются связи C<sub>ap</sub>—C<sub>ap</sub>. Образуются они преимущественно по положениям C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> и C<sub>5</sub> мономерного звена (C<sub>1</sub> – *para*-положение относительно фенольного гидроксила [2]), причем частота замещения в этих положениях изменяется в ряду C<sub>1</sub> > C<sub>5</sub> > C<sub>2</sub>. Обнаружено также наличие связей C<sub>ap</sub>—O—C<sub>ap</sub>, содержание которых зависит от условий получения полимера. В состав макромолекулы полимеров за счет реакций ограничения цепи входят хиноидные структуры.

В настоящем сообщении рассмотрена реакция ферментативного окисления 2,6-диметоксифенола, обладающего меньшим набором реакционноспособных положений. В этой связи данная молекула более доступна для теоретического анализа интермедиатов, возникающих на пути формирования полимерной структуры в условиях ферментативного катализа радикального процесса. Помимо теоретического аспекта в работе представлены данные о строении растворимых олигомеров и проведено сопоставление результатов теории и эксперимента.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-97204).

E-mail: msa@irioch.irk.ru (Каницкая Людмила Васильевна).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Синтез полимеров

**Полимер 1.** К раствору фермента (50 мл, A = 0.22 ед./мл) дозированно приливали 100 мл 0.2%-ного водно-спиртовый (60:1) раствора 2,6-диметоксифенола. Контроль содержания в растворе 2,6-диметоксифенола по ходу реакции осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. При появлении в пробе 2,6-диметоксифенола подача мономера прекращалась. Реакцию вели при температуре 22°C в течение 140 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой, затем сушили в вакууме. Теоретический выход 0.20 г, практический – 0.199 г (99.5%). Элементный состав (мас. %): C 62.30; H 7.81.

**Полимер 2.** К раствору фермента (50 мл, A = 0.22 ед./мл) добавляли 25 мл 0.8%-ного водно-спиртового (15:1) раствора 2,6-диметоксифенола. Реакцию вели при температуре 22°C в течение 140 ч до исчезновения в растворе свободного 2,6-диметоксифенола. Контроль содержания в растворе 2,6-диметоксифенола по ходу реакции осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выпавший полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали водой, затем полимер сушили в вакууме. Теоретический выход 0.2 г, практический – 0.194 г (96.8%). Элементный состав (мас. %): C 62.43; H 7.23.

*Регистрация спектров*

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрометре "Specord IR-75" (Carl-Zeiss, Jena) при 293 К в вазелиновом масле и в таблетках с KBr.

Спектры УФ в области 50000–13000 см<sup>-1</sup> получали на приборе "Specord UV-VIS". Концентрация растворов полимеров в ацетонитриле составляла 0.2 мг/мл. При использовании в качестве растворителя ДМСО готовили насыщенный раствор полимеров.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C растворимых в ДМСО-d<sub>6</sub> фракций полимеров 1, 2, снимали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian". Рабочая частота 500 (<sup>1</sup>H) и 125.5 МГц (<sup>13</sup>C). Спектры ЯМР <sup>13</sup>C регистрировали с шумовой развязкой от протонов. Релаксационная задержка составляла 2.5 с, импульс 90°, растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>. В качестве релаксанта использовали *тристоциклический* ацетилакетонат хрома. Расчеты спектров ЯМР производили согласно методике [3]. Относительная

ошибка определения количества структурных фрагментов и связей, приходящихся на одну мономерную единицу, рассчитанных только по спектрам ЯМР <sup>13</sup>C, не превышает 12%.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ***Радикальная дегидрогенизационная полимеризация 2,6-диметоксифенола*

Основной задачей данной работы являлось выявление теоретическим путем (расчеты полуэмпирическим методом АМ1) строения наиболее вероятных конечных продуктов и изучение оптимального пути рекомбинации нейтральных радикалов 2,6-диметоксифенола при дегидрогенизационной полимеризации этого мономера.

Качественно региохимия реакций феноксильного радикала 2,6-диметоксифенола может быть спрогнозирована посредством четырех резонансных структур.

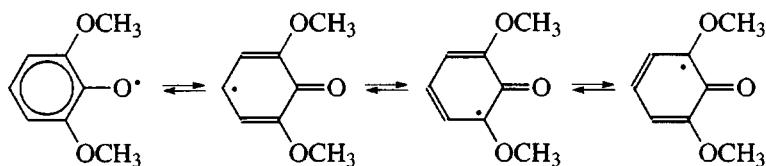
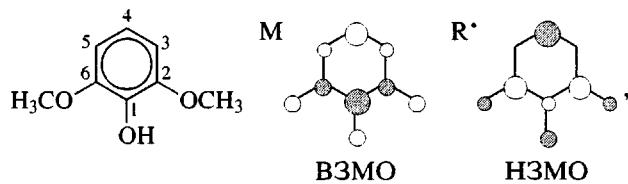


Схема 1

Видно, что сочетание радикалов с образованием эфиров, пероксидов и дифенилов возможно лишь тремя способами, что существенно сужает возможный набор продуктов по сравнению с о-метоксифенолом [2].

Распределение орбитальной электронной плотности верхней занятой молекулярной π-орбитали молекулы (M) и частично занятой молекулярной π-орбитали ее радикала (R<sup>•</sup>), полученное методом АМ1, свидетельствует о том же.



где В3МО – верхняя занятая молекулярная орбиталь, а Н3МО – нижняя.

Схема 2

В соответствии со схемами 1 и 2 при столкновении двух радикалов или радикала с молекулой возможна реакция димеризации, приводящая к

двум валентнонасыщенным продуктам через промежуточную стадию таутомерного превращения и(или) отщепления атома водорода.

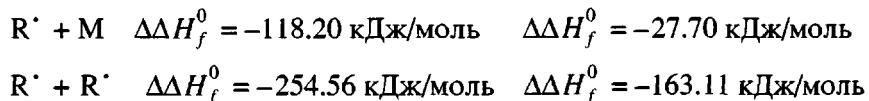
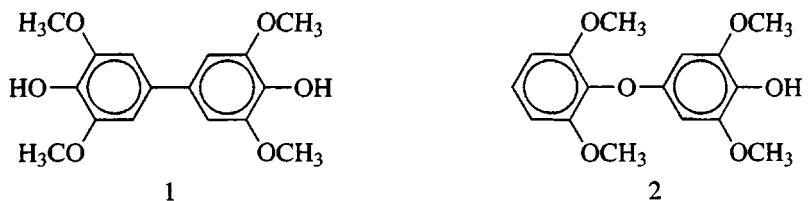


Схема 3

Тепловой эффект димеризации с образованием дифенила в обоих случаях выше, чем процесса, приводящего к дифениловому эфиру. В работе [2] показано, что сочетание радикалов *o*-метоксифенола посредством атомов кислорода, является энергетически невыгодным процессом. Аналогичное заключение можно сделать и для 2,6-диметоксифенола:  $\Delta\Delta H_f^0 = 153.5$  кДж/моль.

#### Реакция рекомбинации нейтральных радикалов

Образование дифенилового эфира (сочетание 4-O-1) при рекомбинации 2,6-диметоксифенольных радикалов может происходить только одним путем (схема 3). В то же время, дифенил при избытке мономера может возникать двумя путями. Иначе говоря, при отсутствии специфических условий на начальном этапе будет доминировать процесс, приводящий к производным дифенила.

В работах [4–10] отмечается, что при димеризации радикалов фенолов, наиболее оптимальным путем образования промежуточного комплекса, является такое их сближение, при котором возникает сандвичеподобная структура. Расчеты показали [11], что сандвичевый комплекс энергетически более выгоден, чем два изолированных радикала. Причина стабильности таких комплексов кроется в делокализации неспаренного электрона. Именно при сандвичевом расположении радикальных фрагментов создаются условия, благоприятствующие максимальному перекрыванию частично занятых  $\pi$ -орбиталей. Однако, в работе [7] показано, что сандвичевые комплексы различного типа неэквивалентны в энергетическом отношении. Поэтому нами рассмотрены все теоретически возможные варианты: комплексы с коаксиальным расположением колец феноксильных радикалов (I–IV) и комплексы у которых эти кольца смешены относительно друг друга (V–VII).

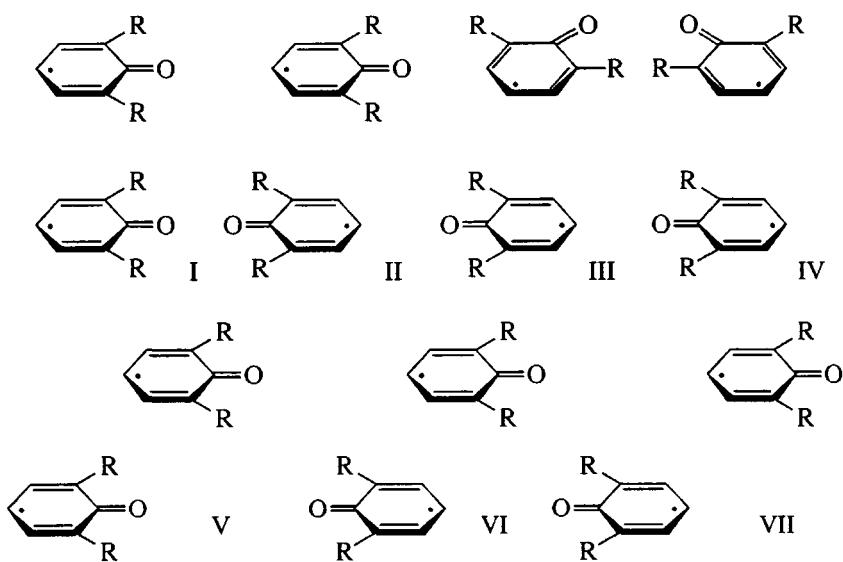


Схема 4

Зависимость теплот образование комплексов с параллельным расположением бензольных колец радикалов 2,6-диметоксифенола от расстояния между ними ( $\Delta H_f^0 = f(r)$ , AM1) показана на рис. 1 и 2. Минимум энергии достигается, когда межплоскостное расстояние составляет 3.0–3.3 Å. При дальнейшем сближении колец без изменения конфигурации комплекса силы отталкивания начинают быстро нарастать и энергия системы резко увеличивается.

Равновесное состояние комплекса III отделено от комплексов IV, II и I энергетической щелью, равной 3.8, 5.9, 10.5 кДж/моль соответственно (рис. 1). Зависимость  $\Delta H_f^0 = f(r)$  для структур V (“голова к хвосту”) и VII (“голова к голове”) не имеет особых точек. Комpleксы II и VI обладают примерно одинаковой теплотой образования (рис. 2). Перечисленное позволяет сделать следующие заключения: параллельное смещение радикалов в пространстве комплекса слабо сказывается на энергетике его образования; наиболее вероятной является структура III промежуточного комплекса; при сближении феноксильных радикалов в этом комплексе на некотором расстоянии, соответствующем точке пересечения термов III и VII, происходит их смещение, разворот друг относительно друга и образуется сандвичевая структура III (“голова к голове”), превращающаяся далее в продукт рекомбинации со связью  $C_{ap}-C_{ap}$  (4–4). В результате таутомерного перехода из него возникает производное дифенила, показанное на схеме 3.

Процесс образования дифенилового эфира, как и в случае дифенила, с наибольшей вероятностью происходит также через промежуточный комплекс III. Он подвергается последующему смещению и развороту фрагментов, приводящему к конфигурации типа “голова к хвосту”.

#### *Реакции роста цепи по радикальному механизму*

Из-за ограниченных возможностей используемой вычислительной техники при рассмотрении этого вопроса пришлось применить модель – радикал 2,6-диметилфенола. Оправдано это тем, что характер распределения электронной плотности частично занятой молекулярной  $\pi$ -орбитали радикалов 2,6-диметоксифенола и 2,6-диметилфенола существенно не отличается.

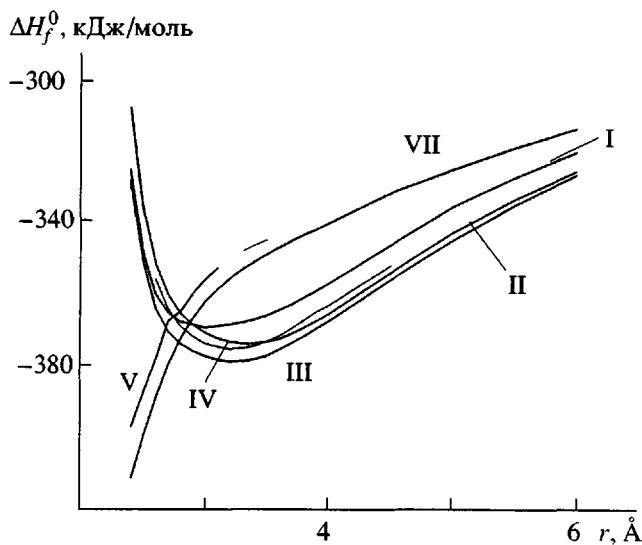


Рис. 1. Зависимость теплоты образования  $\pi,\pi$ -комплексов радикалов 2,6-диметоксифенола от расстояния между ароматическими кольцами. Цифры у кривых – номера радикалов схемы 4.

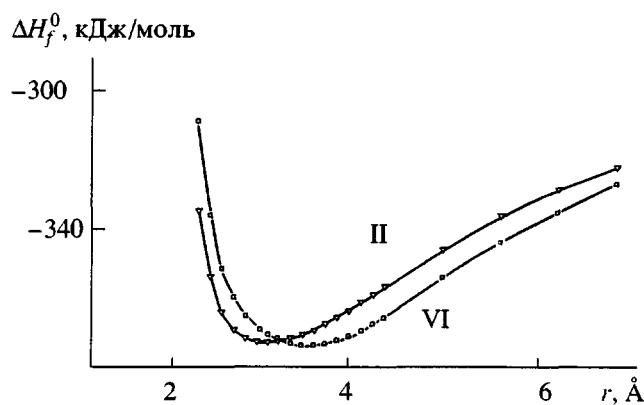
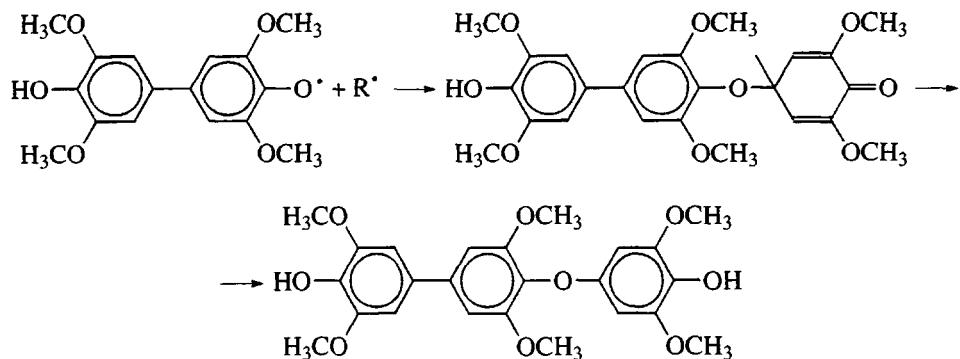


Рис. 2. Влияние смещения радикалов относительно друг друга на энергетику сандвичевого комплекса. Цифры у кривых – номера радикалов схемы 4.

Результаты вычислений свидетельствуют о том, что при образовании соединений, содержащих три ароматических фрагмента, самым вероятным является процесс рекомбинации радикалов димера и мономера посредством сочетания 4-O-1.

Таким образом, рост цепи предваряется реакцией образования C–C-связанного димера (схема 5).



Следует отметить, что конечный продукт этого процесса не теряет способности к продолжению цепи.

Рекомбинация радикала дифенилового эфира с мономерным радикалом (схема 6), также термо-

динамически выгодна. Терлоты рекомбинации 2,6-диметоксифенильных радикалов  $\Delta\Delta H_f^0$  по данным расчетов составляют  $-175.25$  (региона-правленность 4-4-O-1) и  $-165.42$  (регионаправленность 4-O-1-O-1).

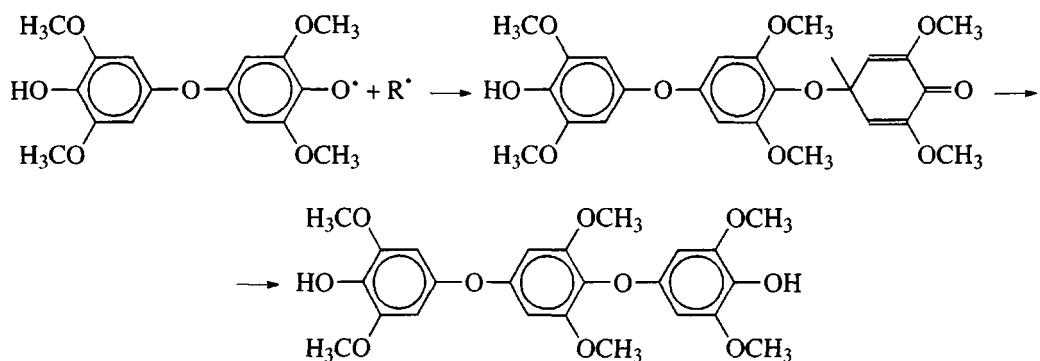


Схема 6

Тонкие детали строения более сложных продуктов дегидрогениационной полимеризации 2,6-диметоксифенола могут быть выяснены лишь на основании тщательных экспериментальных исследований. Тем не менее, представленные выше результаты позволяют сделать вывод о том, что образование олигомеров с числом мономерных звеньев больше двух при радикальном механизме должно происходить

преимущественно посредством простых эфирных связей.

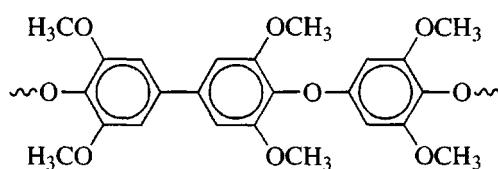


Схема 7

Распределение атомов углерода по структурным фрагментам растворимых в ДМСО- $d_6$  фракций полимеров по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  (количество функциональных групп и связей приводятся в расчете на одно мономерное звено)

Фрагмент, функциональная группа, связь	Полимер		Диапазон хим. сдвигов $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ м.д.; отнесение сигналов
	1	2	
C=O	0.292	0.047	190–180; C=O хинонов
C <sub>ap</sub> —O	2.342	2.549	152–140; атомы C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> , связанные с атомом кислорода
C <sub>ap</sub> (1)	0.703	0.549	136–134; C <sub>1</sub> —OH, в сирингильном кольце и C <sub>4</sub> в связях C <sub>ap</sub> —C <sub>ap</sub> в кольце гваяцильного типа
C <sub>ap</sub> (2)	0.754	0.807	134–130; C <sub>1</sub> в связях C <sub>ap</sub> —C <sub>ap</sub>
CH <sub>ap</sub> <sup>opmo</sup> (1)	0.351	0.196	108–106; C <sub>3</sub> в структуре А
CH <sub>ap</sub> <sup>opmo</sup> (2)	1.558	1.863	106–103; C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub>
O—CH <sub>2</sub> —O	0.367	0.196	103–101; C <sub>7</sub> в структуре А
OCH <sub>3</sub>	1.523	1.693	60–55; OCH <sub>3</sub> при Ar
OH <sub>фен</sub>	0.580	0.510	10.4–7.4; количество фенольных групп OH (рассчитано по спектру ЯМР $^1\text{H}$ )
C <sub>ap</sub> —C <sub>ap</sub>	0.439	0.423	Связи C—C
C <sub>ap</sub> —O—C <sub>ap</sub>	0.042	0.229	Простые эфирные связи
f <sub>a</sub>	0.761	0.761	Степень ароматичности $f_a = I_{ap}/I_{общ}$

#### Реакции ограничения цепи

В формальном смысле ограничение полимерной цепи возможно при реакции диспропорциониро-

вования (1), которая обозначает ее обрыв – образование дифенохиноидных структур, и реакции передачи цепи (2).

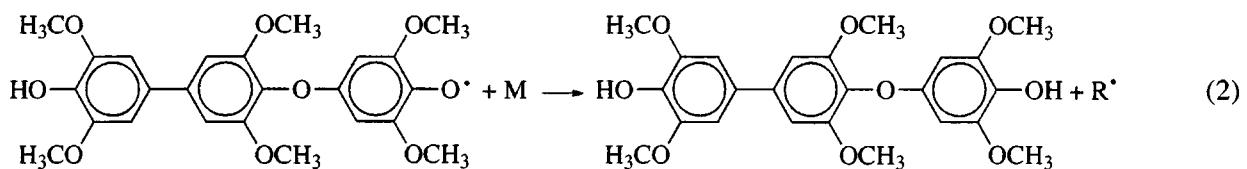
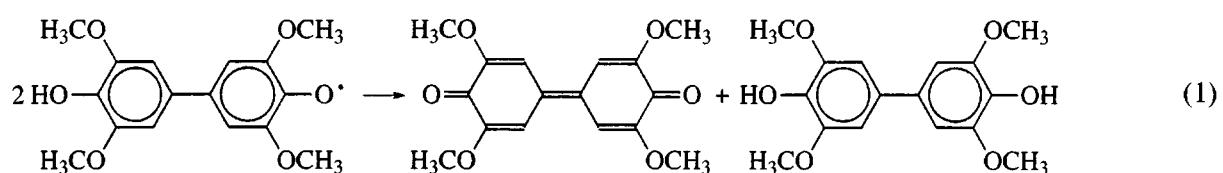


Схема 8

Однако, согласно схеме 7, дифенохиноидные фрагменты не могут входить в состав растущего радикала, поэтому указанная реакция диспропорционирования не приводит в данном случае к макромолекулярным продуктам.

#### Экспериментальное исследование олигомеров из 2,6-диметоксифенола

Полимерные продукты из 2,6-диметоксифенола, полученные двумя способами (экспериментальная часть), представляют собой твердые ве-

щества фиолетового цвета. Их растворы приобретают бледно-желтую окраску, связанную с наличием полосы поглощения сложной формы, с компонентами, расположенными в видимой области ( $29000\text{--}24000$  и  $23000\text{--}21000\text{ см}^{-1}$ ). Форма этой полосы мало чувствительна к условиям, при которых получен полимер. Ее спектральное расположение свидетельствует об образовании дифенохинонов [12]. В УФ-спектрах полимеров 1 и 2, растворенных в ДМСО, наличие дифенохиноидных структур обуславливает появление отчетливой полосы при  $21200\text{--}21150\text{ см}^{-1}$ . В ацетонитриле в этой области спектра наблюдается плечо. Ионизация полимера в щелочной среде приводит к возникновению двух интенсивных полос поглощения при  $27500$  и  $23500\text{ см}^{-1}$  и одной слабой полосы при  $16500\text{ см}^{-1}$ , что указывает на входжение дифенохиноидного фрагмента в полимерную цепь [1, 2]. Это обстоятельство является указанием на протекание побочной реакции деметоксирования, в результате чего оказывается возможным С–С или С–О–С сочетание по положениям 2,6 ароматического кольца.

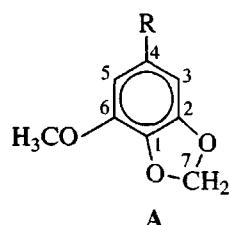
О присутствии в полимерах *пара*-фениленовых фрагментов свидетельствует ИК-спектр, в котором регистрируется полоса поглощения при  $842\text{ см}^{-1}$ , соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям связей СН в положениях 3 и 5. Прирост числа простых эфирных связей в полимере демонстрирует увеличение относительной интенсивности полосы асимметричных валентных колебаний =С–О–С при  $1270\text{ см}^{-1}$ .

К сожалению, исследуемые полимеры состоят в основном из малорастворимых фракций. Поэтому спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы только для низкомолекулярных олигомеров.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворимых в ДМСО фракций полимеров 1 и 2 найдены сигналы атомов водорода фенольных групп ОН (9.2–7.5 м.д.), ароматических колец (7.5–6.2 м.д.), группы СН или  $\text{CH}_2$ , связанной с атомами кислорода (синглет 4.5 м.д.), метоксильных групп (3.8 м.д.), сигналы сорбированной полимером воды и групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  алифатических структур (2.0–0.5 м.д.) [3], принадлежащих белковым фрагментам лакказы.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих же фракций полимеров 1 и 2 содержат сигналы в диапазонах 190–180, 154–142, 136–134, 134–130, 110–101, и 59–56 м.д.

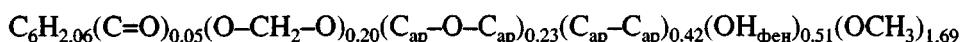
Их отнесение дано в таблице. Обращают на себя внимание резонансные сигналы одинаковой интенсивности с хим. сдвигами 102.39, 107.39, 145.97 м.д., которые соответственно можно отнести к атомам C<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> соединения А [3], строение которого приведено ниже.



Возможность существования в полимере таких структурных единиц подтверждена данными ИК-спектроскопии: группировка  $\text{CH}_2$  характеризует полоса валентных колебаний связей СН при  $2841\text{ см}^{-1}$ . Отметим, что такого типа фрагменты не образуются при радикальной полимеризации *o*-метоксифенола [1].

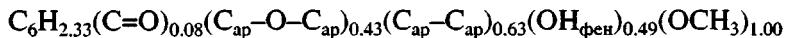
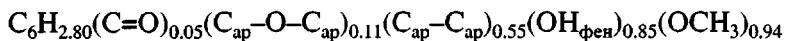
Результаты количественного анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  приведены в таблице. Видно, что количество метоксильных групп в расчете на одно мономерное звено составляет 1.52 и 1.69 (для полимеров 1, 2 соответственно) вместо двух. Следовательно, в процессе дегидрогениационной полимеризации 2,6-диметоксифенола в присутствии фермента лакказы происходит образование структурных фрагментов типа А. Кроме того, протекают реакции деметилирования или деметоксирования, поскольку даже при учете О– $\text{CH}_2$ -содержащих фрагментов, количество групп  $\text{OCH}_3$  в исследуемых образцах 1 и 2 составляют менее двух в расчете на мономерное звено. Доминирующим типом связей в низкомолекулярных олигомерах являются связи С<sub>ap</sub>–С<sub>ap</sub>. Число таких связей, приходящееся на одну мономерную единицу, не зависит от способа синтеза полимера. Относительное содержание связей С<sub>ap</sub>–О–С<sub>ap</sub> мало и, напротив, определяется условиями получения полимера, что явно противоречит теоретическим предсказаниям.

Средние структурные формулы растворимых олигомеров 1 и 2, рассчитанные по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , имеют следующий вид:



Средние структурные формулы полимеров из *o*-метоксифенола, полученных в ана-

логичных условиях, существенно отличаются [1]:



Видно, что при дегидрогенизационной полимеризации *o*-метоксифенола не происходит реакций деметоксилирования (деметилирования), а относительное (к связям  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$ ) содержание образовавшихся связей  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ap}}$  выше.

Таким образом, теоретический анализ путей формирования полимерной структуры в случае 2,6-диметоксифенола при радикальном механизме процесса показал, что наиболее вероятным является тот из них, который включает в себя возникновение промежуточного сандвичеподобного комплекса вполне определенной конфигурации. Феноксильные радикалы расположены в нем коаксиально, а межплоскостное расстояние составляет  $\sim 3 \text{ \AA}$ . Последующее смещение радикалов и их внутреннее вращение относительно друг друга приводят к образованию димера со связью  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$  по положению 4 2,6-диметоксифенола. Радикал этого димера является инициирующей частицей дальнейшей полимеризации. Развитие цепи полимера при радикальном механизме может осуществляться только путем образования эфирных связей с участием атомов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$  ароматического кольца; ограничение цепи происходит за счет реакции передачи цепи.

Эксперимент, напротив, свидетельствует об образовании преимущественно связей  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$  между мономерными звеньями и о низком содержании связей  $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ap}}$ . Кроме того, показано, что при дегидрогенизационной полимеризации 2,6-диметоксифенола в присутствии лакказы протекают реакции деметилирования (деметоксилирования) и процесс, приводящий к образованию соединений с фрагментом  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ ; обнаружены

хиноидные структуры, входящие в полимерную цепь. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что дегидрогенизационная полимеризация 2,6-диметоксифенола в присутствии фермента лакказы не может быть исчерпывающе описана в рамках радикального механизма. Вероятно, наличие у фенола двух метоксильных групп в положениях 2,6 так влияет на электронодорную способность его феноксильных радикалов, что становится возможным процесс внутримолекулярной циклизации, протекающей по катионному механизму.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каницкая Л.В., Медведева С.А., Волчатова И.В., Гаврилова Г.А., Рохин А.В., Турчанинов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1237.
2. Каницкая Л.В., Медведева С.А., Турчанинов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 757.
3. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000.
4. Рогинский В.А. Феноксильные антиоксиданты. М.: Наука, 1988.
5. Amstrong D.R., Cameron C., Nonhebel D.C., Perkins P.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1983. № 5. P. 563.
6. Amstrong D.R., Cameron C., Nonhebel D.C., Perkins P.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1983. № 5. P. 569.
7. Amstrong D.R., Cameron C., Nonhebel D.C., Perkins P.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1983. № 5. P. 575.

8. Amstrong D.R., Cameron C., Nonhebel D.C., Perkins P.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1983. № 5. P. 581.
9. Amstrong D.R., Cameron C., Nonhebel D.C., Perkins P.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1983. № 5. P. 587.
10. Худяков В.И., Левин П.П., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 10. С. 1990.
11. Zahradnik R., Čársky P. // Prog. Phys. Org. Chem. 1973. № 10. P. 374.
12. Lindgren B.O. // Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. № 10. P. 2089.

## Dehydrogenation Polymerization of 2,6-Dimethoxyphenol

**L. V. Kanitskaya, S. N. Seleznev, S. A. Medvedeva, Yu. N. Kupriyanovich, and V. K. Turchaninov**

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

**Abstract**—The direction and mechanism of enzymatic oxidation and dehydrogenation polymerization of 2,6-dimethoxyphenol are considered. The structure of the most probable intermediates arising in the enzyme-catalyzed radical polymerization was studied theoretically. The soluble fractions of polymers were examined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, UV, and IR spectroscopy. As is evident from comparison of theoretical predictions and experimental results, the dehydrogenation polymerization of 2,6-dimethoxyphenol carried out in the presence of the laccase enzyme cannot be described within the framework of only radical mechanism; intermolecular cyclization reactions of the cationic type should also be taken into account.