

УДК 541.64:543.422.27

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ НА СТРОЕНИЕ СШИТЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

© 2000 г. Н. В. Козак, Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов, Ю. Н. Низельский, О. И. Антоненко

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 15.02.2000 г.  
Принята в печать 24.05.2000 г.

Синтезированы сегментированные ПУ, сшитые ионами  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , и методом ЭПР с помощью парамагнитных зондов изучено влияние этих ионов на строение полученных полимеров. В качестве зондов использованы 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил и этилацетоацетат меди. Различное влияние указанных ионов связано с особенностями их электронного строения и обуславливает не только образование комплексного узла сшивки ПУ определенной геометрии и симметрии, но и характеризует способность ионов металла к дополнительному комплексообразованию с функциональными группами полимеров, что проявляется в изменении времени корреляции нитроксильного радикала и электронно-спиновых характеристик этилацетоацетата меди.

Структура и свойства линейных и сшитых сегментированных ПУ определяются как типом олигоэфира, так и строением диизоцианатной составляющей. Введение металлов в ПУ в качестве металлоксодержащего удлинителя цепи, сшивателя или наполнителя вносит свои особенности в характеристики полученных полимеров [1–4] за счет способности ионов металлов к комплексообразованию с функциональными группами полимерной цепи [4]. Способность иона переходного металла, находящегося в узле полимерной сетки, к формированию комплексного узла сшивки определенной геометрии и симметрии обуславливается электронной конфигурацией этого иона. Можно ожидать, что в полимерной системе электронная конфигурация иона металла в узле будет влиять не только на структуру самого узла сшивания, но и на строение полимерной сетки в целом благодаря способности иона металла к дополнительному комплексообразованию с функциональными группами полимера, химически не связанными с ионом металла.

В настоящей работе была предпринята попытка оценить влияние ионов 3d-металлов на макрохарактеристики ионно-сшитых ПУ, определяемых с помощью метода парамагнитного зонда. С этой целью были синтезированы сшитые ПУ, в узлах сшивки которых находились ионы  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , имеющие электронные конфигурации

$d(8)$ ,  $d(9)$ ,  $d(10)$  соответственно. Сравнительное изучение полимеров было проведено методом ЭПР с использованием парамагнитных зондов (ПМЗ) двух типов: стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) и парамагнитного хелатного соединения – этилацетоацетата меди.

При использовании ПМЗ двух различных типов можно получить как информацию о подвижности нитроксильного ПМЗ в ПУ матрицах, так и сведения о функциональных группах полимера, доступных для взаимодействия с хелатным ПМЗ. Это может позволить более полно оценить строение полимерной матрицы, в которой находится зонд (плотность упаковки полимерных цепей, аморфность или кристалличность матрицы, преимущественная доступность тех или иных групп полимера для дополнительных взаимодействий).

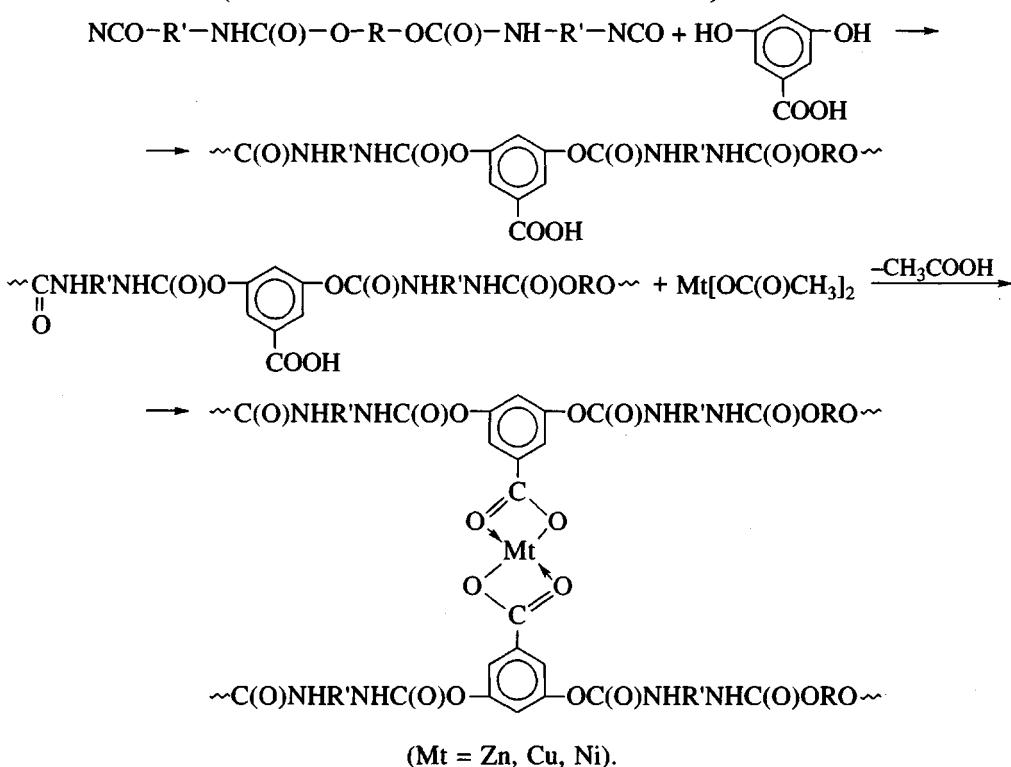
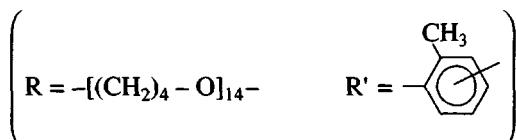
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификацию ионно-сшитых полимеров проводили согласно работе [4]. Синтез осуществляли в несколько стадий. Вначале получали изоцианатный форполимер реакцией олиготетраметиленгликоля с  $M = 1000$  (ОТМГ) со смесью 2,4- и 2,6-толуилдиизоцианата (ТДИ). Полученный олигомер обрабатывали эквимольным коли-

чеством диоксибензойной кислоты (ДОБК) в растворе ДМФА в присутствии дигидрилдилаурата олова в качестве катализатора. В результате образовался карбоксилсодержащий ПУ. Сшитые полимеры получали реакцией карбоксилсодержащего ПУ с ацетатами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

Полимерные пленки отливали из реакционной массы в ДМФА на предварительно обработанную антиадгезивом стеклянную подложку, на которой проходил процесс отверждения при 333 К в течение 15 ч.

Описанные реакции представлены на схеме.



Нитроксильный ПМЗ в исследуемые ПУ-пленки вводили набуханием этих пленок в насыщенных парах ТЕМПО при 308 К в течение 2 суток. После этого образцы выдерживали при 293 К в течение 1 суток.

Введение комплексного ПМЗ в исследуемые ПУ проводили набуханием образцов в 0.02 моль/л растворе зонда в метиленхлориде при 293 К в течение 60 мин с последующим вакуумированием при этой же температуре до достижения постоянной массы образцов.

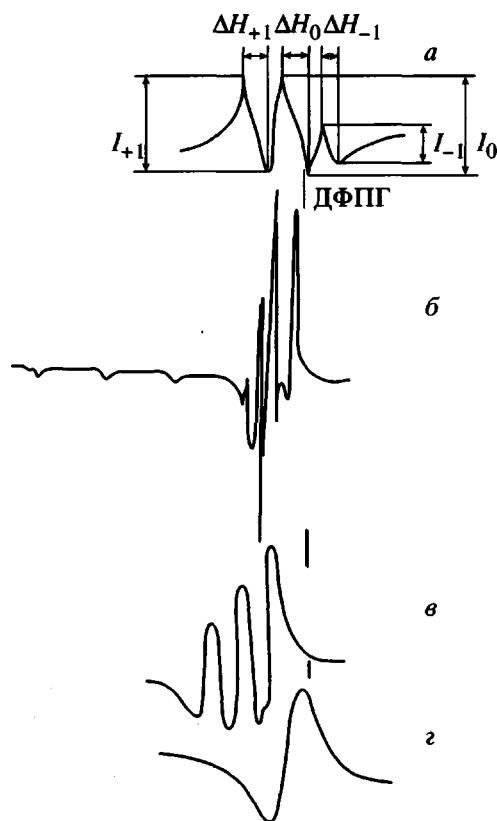
Спектры ЭПР снимали в трехсантиметровом диапазоне на радиоспектрометре РЭ-1306 при 293 К. Резонансную частоту измеряли с помощью

частотомера ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗЧ-87. Калибровочными образцами служили дифенилпикрилгидразил (ДФПГ)  $g = 2.0036$  и ионы двухвалентного марганца в матрице  $\text{MnO}$   $g = 2.0015$ .

Значение индукции магнитного поля, соответствующего резонансному поглощению, находили из условия

$$\hbar v = g_{\text{ДФПГ}} \beta H_0,$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $v$  – резонансная частота поглощения;  $\beta$  – магнетон Бора;  $g_{\text{ДФПГ}}$  –  $g$ -фактор ДФПГ.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР использованных ПМЗ: *a* – теоретический спектр ТЕМПО в области быстрых движений; *b* – спектр этилацетоацетата меди в застеклованной матрице, аморфной и необразующей комплексов с ПМЗ; *c* – спектр этилацетоацетата меди в растворе; *г* – спектр поликристаллического этилацетоацетата меди.

Величины анизотропных компонент  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  этилацетоацетата меди находили из соотношения

$$g_i = \frac{\hbar v}{\beta(H_0 - \Delta H_i)}$$

( $i = \parallel, \perp$ ;  $\Delta H_i$  – определяется из среднего положения расщепившейся  $i$ -й компоненты).

Значение константы сверхтонкой структуры  $A_i$  в размерности  $\text{см}^{-1}$ , не зависящей от частоты, получали из соотношения

$$A_i = \frac{A_i v}{(H_0 - \Delta H_i)c},$$

где  $A_i$  [мТл] – определяемое из спектра значение константы сверхтонкой структуры,  $c$  – скорость света.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительное изучение ПУ, сшитых ионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , проводили с использованием ПМЗ двух типов: нитроксильный радикал ТЕМПО, характеризующийся сферической симметрией и “малыми” размерами (для этого зонда определяли зависимость времени корреляции вращения в ПУ от вида иона металла в узле сшивания); парамагнитное хелатное соединение переходного металла этилацетоацетата меди (для этого зонда определяли зависимость формы сигнала и величин электронно-спиновых параметров зонда в матрице ПУ от вида иона металла в узле сшивания).

### Особенности парамагнитных зондов, использованных при изучении ионно-сшитых ПУ

Время корреляции вращения ТЕМПО  $\tau$  в области быстрых движений ( $10^{-11} < \tau < 10^{-9}$  с) в исследуемых матрицах при использовании стандартных главных значений  $g$ - и  $A$ -тензоров рассчитывали по формулам [5]

$$\tau = 6.65 \Delta H_{(+1)} (\sqrt{(I_{+1}/I_{-1})} - 1) \times 10^{-10} \text{ с} \quad (1)$$

или

$$\tau = 6.73 \Delta H_{(0)} (\sqrt{(I_0/I_{-1})} - 1) \times 10^{-10} \text{ с}, \quad (2)$$

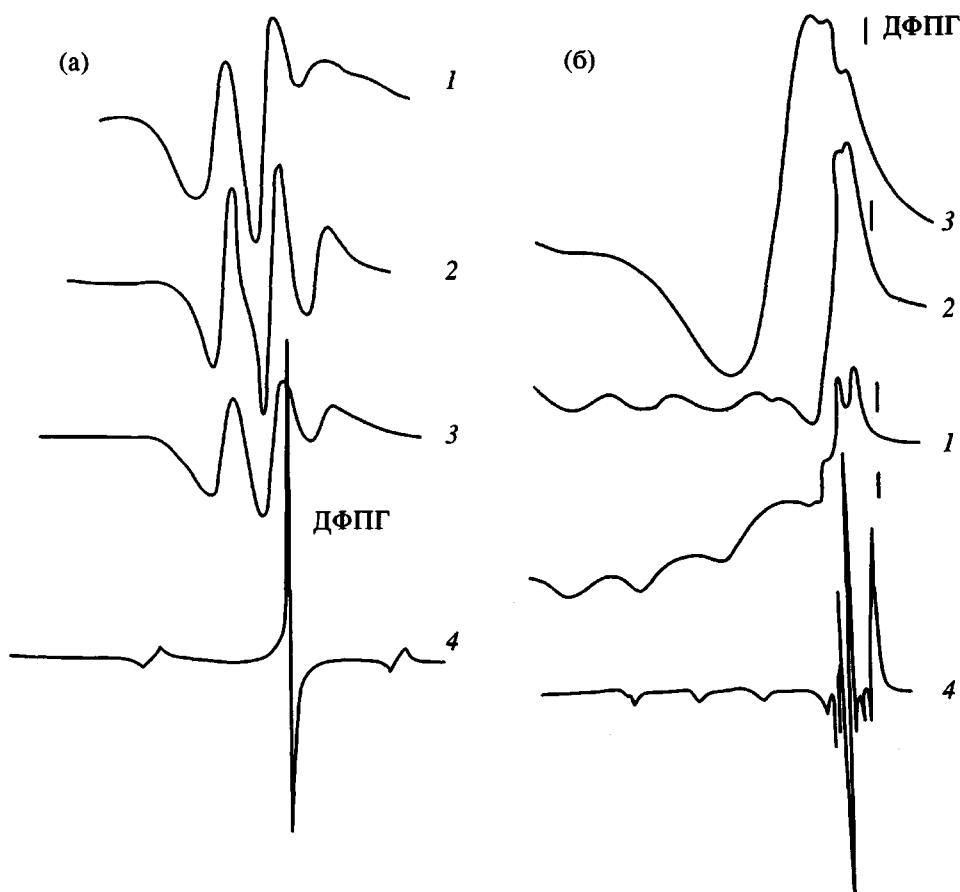
где  $\Delta H_{(+1)}$  и  $\Delta H_{(0)}$  – ширина компоненты в слабом поле и центральной компоненты ЭПР-спектра зонда в гауссах соответственно;  $I_{+1}$ ,  $I_{-1}$ ,  $I_0$  – интенсивности компонент спектра в слабом, сильном поле и центральной компоненты соответственно (рис. 1, спектр 1).

При использовании ПМЗ, способного к комплексообразованию, каким является этилацетоацетат меди, мы особое внимание уделяли эффектам анизотропии электронно-спиновых параметров (тензоров  $A$  и  $g$ ) зонда, которые в случае сшитых систем могут наблюдаться даже при комнатной температуре [5, 6]. Параметры спектров ЭПР определяли из положения параллельных и перпендикулярных компонент спектра, согласно работе [7].

Изотропное значение  $g$ -фактора ( $g_0$ ) вычисляли по формуле

$$g_0 = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$$

При анализе рассчитанных параметров спектров ЭПР мы использовали сведения о зависимости главных значений тензоров  $g$  и  $A$  иона металла в этилацетоацетате меди от симметрии ближайшего окружения металла, степени ковалентности связи металл–лиганд, природы функциональных



**Рис. 2.** ЭПР-спектры ТЕМПО (а) и этилацетоацетата меди (б) в матрицах сшитого ПУ при 293 К в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  (1),  $\text{Cu}^{2+}$  (2),  $\text{Zn}^{2+}$  (3); 4 – калибровочный спектр ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в матрице  $\text{MnO}$  (а) и застеклованная аморфная матрица хлороформ–толуол при 77 К (невозмущенный зонд) (б).

групп, участвующих в комплексообразовании с этим зондом [6–12].

Форма спектра ЭПР хелатного зонда также зависит от матрицы. Спектр ЭПР монокристалла этилацетоацетата меди характеризуется узкими линиями, СТС и анизотропией  $g$ -фактора (рис. 1, спектр 2). Спектр ЭПР кристаллического порошка этилацетоацетата меди является суперпозицией спектров индивидуальных кристаллов, хаотически ориентированных относительно магнитного поля, и представляет собой широкий синглет в области ДФПГ (рис. 1, спектр 2). Спектр этилацетоацетата меди в растворе имеет четыре компоненты и является изотропным (рис. 1, спектр 3). Спектры ЭПР хелатов меди в замороженных растворах при 77 К могут иметь вид, подобный представленному на рис. 1 спектру 2, либо спектру б, в зависимости от образования кристаллической или аморфной стеклообразной матрицы. Проявление

СТС и анизотропии спектра хелатов меди в твердой матрице является тестом на аморфность этой матрицы [12].

Спектры ЭПР зондов ТЕМПО и этилацетоацетата меди в полиуретановых пленках на основе ОТМГ-1000, ТДИ и ДОБК сшитых ионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , приведены на рис. 2. Рассчитанные значения времен корреляции зонда ТЕМПО и электронно-спиновые параметры этилацетоацетата меди в этих матрицах сведены в таблицу.

#### Вращательная динамика нитроксильного зонда в ПУ, сшитыми ионами металлов

Как видно из рис. 2а, ЭПР-спектры ТЕМПО в исследуемых ПУ являются изотропными (симметричными) для сшитых  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ПУ, а для  $\text{Cu}^{2+}$ -сшитого полиуретана форма линии спектра не является полностью симметричной.

Рассчитанные значения времен корреляции ТЕМПО и электронно-спиновые параметры этилацетоацетата меди

Образец, №	Матрица	$\tau_1 \times 10^{10}$ , с	$\tau_2 \times 10^{10}$ , с	$g_0^*$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \times 10^4$ , см <sup>-1</sup>	$g_{\perp}$	$A_{\perp} \times 10^4$ , см <sup>-1</sup>
1	ПУ, сшитый ионами Zn <sup>2+</sup>	12	16	2.112	—	—	2.045	29
2	ПУ, сшитый ионами Cu <sup>2+</sup>	17	21	2.134	2.288	168	2.057	27
3	ПУ, сшитый ионами Ni <sup>2+</sup>	99	101	2.135	2.294	167	2.055	27
4	Хлороформ–толуол 77 К	—	—	2.128	2.276	187	2.055	22

\* Изотропное значение  $g$ -фактора ( $g_0$ ) вычисляли по формуле  $g_0 = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$ .

Рассчитанные времена корреляции зонда для исследованного ряда ПУ находятся в области  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  с и могут быть расположены в ряд

$$\tau_{\text{Ni}} > \tau_{\text{Cu}} > \tau_{\text{Zn}}.$$

Использование выражения (2) вместо формулы (1) для расчета времен корреляции дает изменение абсолютных значений  $\tau$  в среднем на 15%, однако соотношение времен корреляции для ПУ, сшитых ионами Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, сохраняется прежним и не зависит от принятой схемы расчета.

Большое значение времени корреляции для Ni-сшитого ПУ указывает на затрудненное вращение нитроксильного радикала в этой матрице. Можно предположить максимальную плотность упаковки полимерных цепей в этом полимере. С другой стороны, для Zn-сшитого ПУ, имеющего минимальное значение времени корреляции, следует ожидать наиболее рыхлую упаковку в исследуемом ряду.

Несимметричная форма полос спектра ТЕМПО в Cu<sup>2+</sup>-сшитом полиуретане в области быстрых движений (см. значения  $\tau$  в таблице) может быть результатом наложения двух сигналов зонда, характеризующихся разными временами корреляции [5] и может свидетельствовать о наличии в Cu<sup>2+</sup>-сшитом ПУ областей с разной плотностью упаковки. Таким образом, замена иона металла в ионно-сшитом ПУ влияет на плотность упаковки полимерной матрицы, и по-видимому, может повлиять и на другие свойства. Дополнительные данные были получены с использованием ПМЗ хелатного типа – этилацетоацетата меди.

#### Анализ спектров ЭПР этилацетоацетата меди в ионно-сшитых ПУ

На рис. 2б приведены ЭПР-спектры этилацетоацетата меди, введенного в качестве ПМЗ в исследуемые ПУ-пленки, сшитые ионами металлов. В случае использования этилацетоацетата

меди, как и для ТЕМПО, наблюдаются различия в параметрах зонда при изменении иона металла в узле сшивки. Кроме того, различается и форма спектров хелатного ПМЗ в разных матрицах.

Особенностью спектров зонда в Ni<sup>2+</sup>–Cu<sup>2+</sup>-сшитых ПУ (рис. 2б, спектры 3 и 2) является появление разрешенной СТС уже при комнатной температуре. Эти спектры сохраняют характерный вид для тетрагональных комплексов меди в застеклованных аморфных матрицах. Спектр зонда в Zn<sup>2+</sup>-сшитом ПУ (рис. 2б, спектр 1) не соответствует аморфной матрице. Он имеет вид широкого синглета и является суперпозицией многих ЭПР-сигналов парамагнитных частиц, хаотично ориентированных относительно магнитного поля (рис. 1, спектр 2).

Как видно из таблицы, рассчитанные значения  $g$ -факторов и констант СТС в ПУ-матрицах, сшитых ионами металлов, отличаются от параметров невозмущенного зонда в застекленной матрице хлороформ–толуол, не образующей комплексов с зондом [7]. Это указывает на участие зонда в комплексообразовании с функциональными группами сравниваемых ПУ-матриц.

Значение  $g$ -фактора рассчитывались нами с точностью до 0.001. Учитывая, что изменения  $g_{\parallel}$  хелатов меди при комплексообразовании происходят в достаточно узком интервале 2.29–2.40 [9], можно считать существенными различия в рассчитанных параметрах спектров ЭПР комплексного ПМЗ в сравниваемых ПУ матрицах (таблица).

Согласно литературным данным [9], аддуктообразование хелатов меди с электронодонорными центрами сопровождается регулярным ростом  $g_{\parallel}$  и уменьшением константы СТС с возрастанием прочности комплекса. Константы устойчивости комплексов этилацетоацетат меди–донорная группа могут быть расположены в ряд [7, 12]: –O–, C=O, –N(H)–.

Уменьшение значений  $A_{\parallel}$  и возрастание величины  $g_{\parallel}$  для  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ -сшитых ПУ (таблица, образцы 3 и 2) по сравнению с невозмущенным зондом (таблица, образец 4) указывает на участие электронодонорных групп в комплексообразовании с зондом. Сравнение значений  $A_{\parallel}$  и  $g_{\parallel}$  в исследуемых матрицах с их значениями в модельных матрицах хелат меди-диоксан и хелат меди-пиридина ( $g_{\parallel} = 2.286$ ;  $A_{\parallel} = 168 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и  $g_{\parallel} = 2.298$ ;  $A_{\parallel} = 166 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  соответственно [7] позволяет предположить преимущественное взаимодействие хелатного зонда с простыми эфирными атомами кислорода в  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащем ПУ ( $g_{\parallel} = 2.288$  и  $A_{\parallel} = 157 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) и с уретановыми группами в  $\text{Ni}^{2+}$ -содержащем ПУ ( $g_{\parallel} = 2.294$  и  $A_{\parallel} = 156 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).

Уменьшение величины изотропного  $g$ -фактора в  $\text{Zn}^{2+}$ -сшитом ПУ (таблица, образец 1) по сравнению с невозмущенным зондом (образец 4), а также значительное искажение вида и формы спектра зонда в этой матрице (рис. 2б, спектр 1) мы не можем связать только с описанными выше взаимодействиями. В  $\text{Zn}^{2+}$ -сшитом ПУ, по-видимому, следует учитывать возможность проникновения хелатного ПМЗ непосредственно к иону цинка в узле сшивания.

Таким образом, из анализа поведения хелатного зонда в исследуемых ПУ следует, что замена иона металла в узле сшивания ПУ влияет на степень упорядоченности полимерной матрицы и на те функциональные группы полимерной цепи, которые остаются доступными для взаимодействия с хелатным зондом.

Использованные ионы 3d-металлов имеют различные электронные конфигурации –  $\text{Zn}(d10)$ ,  $\text{Cu}(d9)$ ,  $\text{Ni}(d8)$ . Закономерно предположить, что, как и в случае низкомолекулярных комплексных соединений этих металлов, разная электронная конфигурация ионов приводит к различиям в комплексообразующей способности и геометрии узла сшивания. Особенностью рассмотренных полимерных систем является образование дополнительных комплексов ион металла–полимерная матрица, цепи которой в то же время выполняют роль макролигандов.

Согласно полученным данным,  $\text{Zn}$ -сшитый ПУ имеет наиболее рыхлую структуру ( $\tau$  наименьшее). Форма сигнала хелатного зонда в этой матрице не соответствует аморфной. Это указывает на возможность существования в данной матрице наряду с аморфными множества упорядоченных микрообластей, расположенных хаотически. Кроме того, рассчитанное значение  $g$ -фактора

позволяет допустить возможность проникновения к узлу сшивания низкомолекулярных частиц зондов. По-видимому, это может быть обусловлено тем, что отсутствие вакантных  $d$ -орбиталей в электронной оболочке иона  $\text{Zn}^{2+}$  понижает его комплексообразующую способность по сравнению с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  [13]. В процессе сшивания  $sp^3$ -гибридизация орбиталей, формирующих связи, приводит к тетраэдрической конфигурации узла, что уменьшает способность иона металла к дополнительному комплексообразованию [14]. Все это и может определять доступность узла сшивания для зонда.

Наблюдаемые подобие и особенности комплексообразования  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ -сшитых ПУ определяются различиями их электронных конфигураций. Для этих конфигураций наиболее часто реализуются комплексы с симметрией плоского квадрата, оставляющей ион металла в узле сшивания доступной для взаимодействия с другими донорными центрами полимерной цепи.

Таким образом, различия в электронной конфигурации ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  обуславливают особенности процессов комплексообразования, протекающих в исследуемых полимерных системах. Это в свою очередь приводит к заметным отличиям в физической структуре изучаемых сегментированных ПУ, что проявляется в изменении времени корреляции нитроксильного радикала  $\tau$  и электронно-спиновых характеристик хелатного зонда.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nisel'sky Yu.N., Fainerman A.E. // J. Polym. Mater. 1997. V. 14. № 3. P. 262.
2. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Косенко Л.А., Низельский Ю.Н., Розовицкий В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 129.
3. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2022.
4. Низельский Ю.Н., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф., Привалко Э.Г., Маслак Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 793.
5. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
6. Lipatov Yu.S., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N., Kravchuk V.A., Kukura Yu.A. // Mendeleev Commun. 1996. № 4. P. 148.

7. Низельский Ю.Н., Липатова Т.Э. Успехи химии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1972. С. 214.
8. Kivelson D., Neiman R. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 149.
9. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 6. С. 1082.
10. Лари Г.М., Колесов В.А., Дубров Ю.Н. // Координац. химия. 1978. Т. 4. № 1. С. 35.
11. Solihov K.M., Doctorov A.B., Zamaraev K.I. // J. Magn. Res. 1971. V. 5. № 2. P. 189.
12. Низельский Ю.Н., Ищенко С.С. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 1. С. 40.
13. Гринберг В.Ф. Введение в химию комплексных соединений. 4-е изд. Л.: Химия, 1971.
14. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976.

## Effect of Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> Ions on the Structure of Crosslinked Segmented Polyurethanes

**N. V. Kozak, L. F. Kosyanchuk, Yu. S. Lipatov, Yu. N. Nizel'skii, and O. I. Antonenko**

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

**Abstract**—Segmented PU crosslinked with Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> ions were synthesized. The effect of these ions on the structure of the synthesized polymers was studied by EPR spectroscopy, with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and copper ethyl acetoacetate used as spin probes. The different effect of these ions is connected to differences in their electronic structure. This effect not only governs formation of a complex crosslink of a certain symmetry in PU, but also characterizes the capability of metal ions for additional complexation with the functional groups of a polymer as follows from variations in the correlation time of a nitroxyl radical and in the electron spin characteristics of copper ethyl acetoacetate.