

УДК 541(49+64):546.56

СОСТОЯНИЕ ИОНА МЕДИ В ПОЛИУРЕТАНЕ, СШИТОМ АЦЕТАТОМ МЕДИ ИЛИ КОМПЛЕКСОМ АЦЕТАТА МЕДИ С ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

© 2002 г. Н. В. Козак, Л. Ф. Косянчук, Ю. Н. Низельский, Ю. С. Липатов

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

Поступила в редакцию 18.07.2001 г.
Принята в печать 14.01.2002 г.

Методом ЭПР и путем моделирования с помощью молекулярной механики изучено строение ПУ-сеток, сшитых ацетатом меди или комплексом ацетата меди с дibenzo-18-крауном-6, и комплексов краун-эфира с фрагментами полиуретановой цепи и с диметиловым эфиром α -резорциловой кислоты. Показано, что ион меди входит в полимерную цепь с образованием тетрагонального узла сшивки и в дополнение к химическому связыванию участвует в координационном взаимодействии с атомами кислорода. Предложена структура узла сшивки ПУ в присутствии краун-эфира.

Изучение влияния ионов металлов, находящихся в полимерной цепи, на строение и свойства высокомолекулярных соединений вызывает постоянный интерес [1–3]. Особенности структуры [4] и свойств [5–8] металлоксодержащих ПУ связывают со способностью ионов металлов к формированию дополнительных связей с полимерной цепью за счет координационных взаимодействий. В работах [7, 8] отмечалось, что на свойства сшитых ионами *d*-металлов ПУ может влиять и геометрия узла сшивки. Она может существенно исказаться при тепловом воздействии вследствие роста подвижности полимерных цепей, координационно связанных с ионом металла, и таким образом влиять на стабильность свойств ПУ.

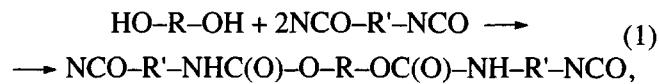
Учитывая существенное влияние координационных взаимодействий ион металла – полимерная цепь на особенности свойств металлоксодержащих ПУ, представляло интерес исследовать системы, в которых ион металла изолирован от полимерной цепи (например, с помощью специально введенного химически нейтрального макроцикла). С этой целью были синтезированы и изучены методом ЭПР полиуретаны, сшитые ионами Cu^{2+} или комплексом Cu^{2+} -дibenzo-18-краун-6 (ДБК).

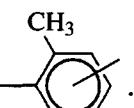
Парамагнитные свойства иона Cu^{2+} позволяют применить этот высокочувствительный метод

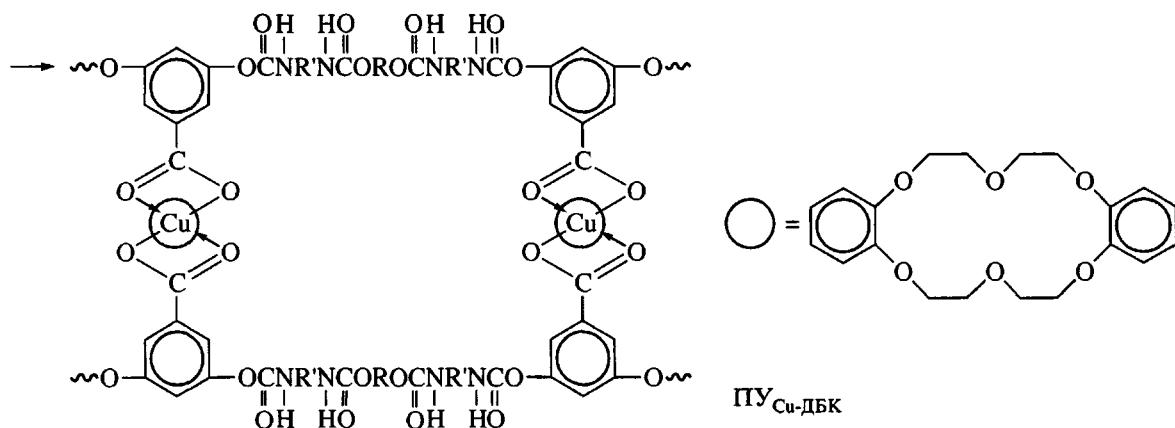
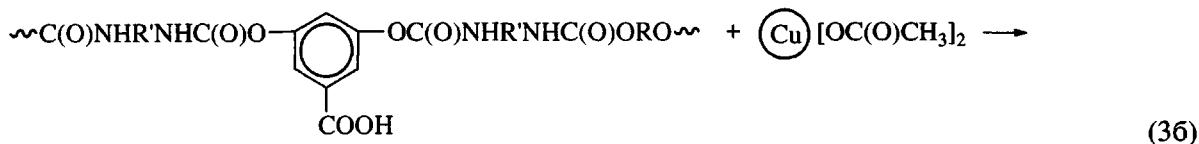
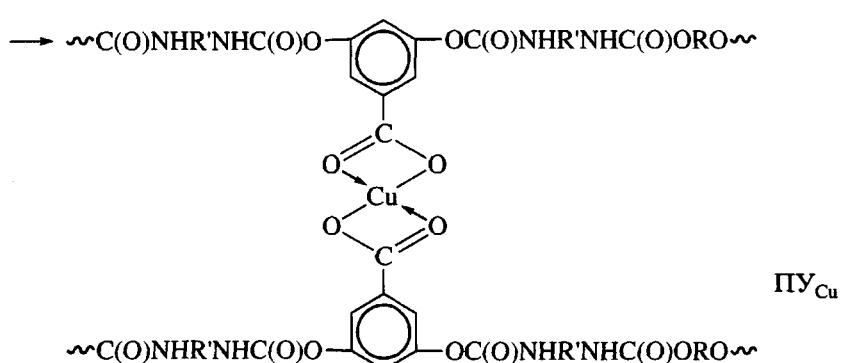
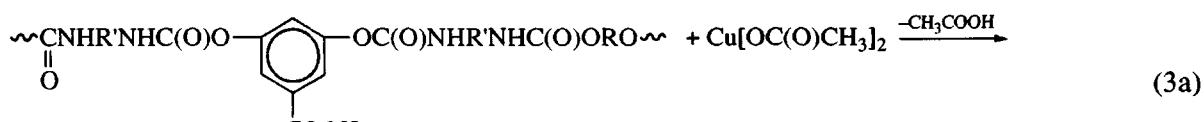
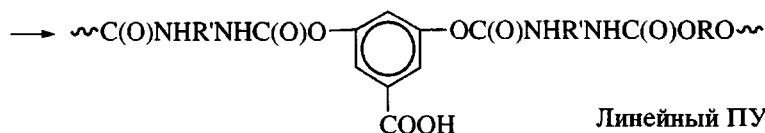
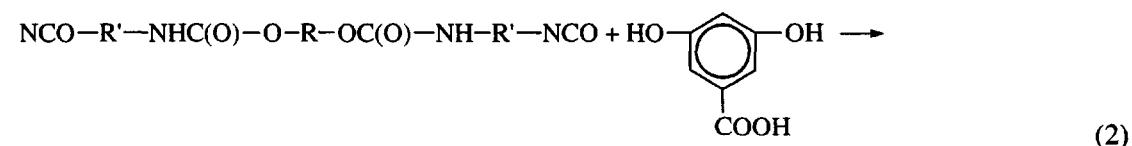
для получения информации о состоянии иона металла непосредственно в узле сшивания изучаемых ПУ, в том числе при изменении температуры. Структура и параметры спектров ЭПР иона Cu^{2+} отражают как состояние иона металла, так и химическую природу и симметрию его ближайшего окружения [9–13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиуретановые сетки ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} синтезировали сшиванием линейного ПУ, содержащего карбоксильные группы, с помощью ацетата меди или комплекса ацетат меди – ДБК соответственно. Детальное описание синтеза опубликовано ранее [14]. Все реагенты, используемые для синтеза ПУ очищали и высушивали. Реакции образования сшитых ПУ приведены ниже.



где R = $-[(CH_2)_4-O]_{13}-(CH_2)_4-$, R' = .



Линейный ПУ готовили с использованием макродиизоцианата на основе олиготетраметиленгликоля с $M = 1000$ и толуилендиизоцианата, который удлиняли при помощи α -резорциловой кислоты. Присутствие иона металла в полимерной цепи доказывалось в работе [14] путем сравнения ИК-спектров линейного ПУ и ПУ_{Cu} . Участие иона меди в химическом взаимодействии с карбок-

сильными группами линейного ПУ и образование ПУ-сетки было продемонстрировано также путем сравнения ЭПР-спектра линейного ПУ с введенным ацетатом меди и ЭПР-спектров ПУ_{Cu} и $\text{ПУ}_{\text{Cu-ДБК}}$.

Ацетат меди вводили в пленку линейного ПУ при набухании ее в течение 3 ч в 0.02 М растворе

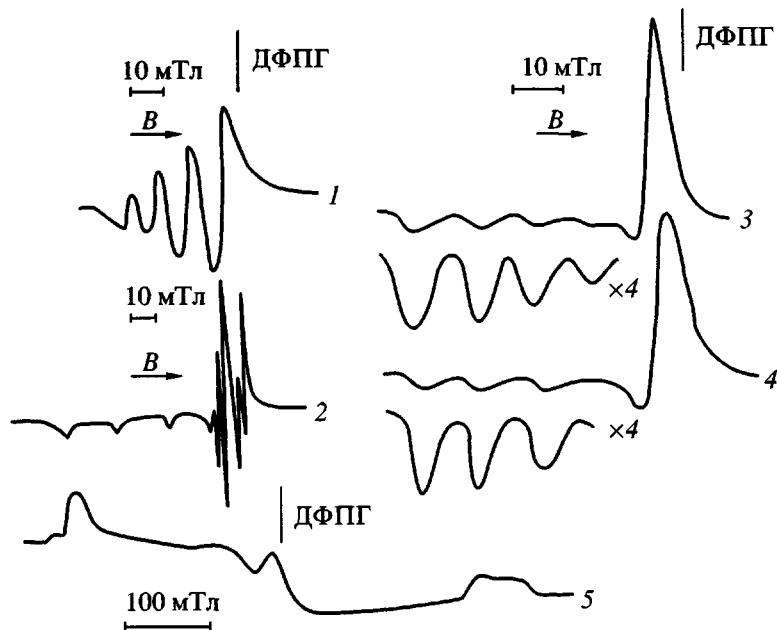


Рис. 1. ЭПР-спектры иона меди в различных матрицах: 1 – ацетилацетонат Cu^{2+} в смеси хлороформ (40%)–толуол (60%) при 293 К; 2 – ацетилацетонат Cu^{2+} в застекленной матрице хлороформ (40%)–толуол (60%) при 77 К; 3 – ион Cu^{2+} в ПУ_{Сu-ДБК} при 293 К; 4 – ион Cu^{2+} в ПУ при 293 К; 5 – ацетат меди в линейном ПУ.

ацетата меди в ДМФА, разбавленном вдвое хлористым метиленом. Вакуумирование набухшей пленки осуществляли в условиях, исключающих взаимодействие ацетата меди с функциональными группами линейного ПУ (без нагревания).

ЭПР-исследования проводили с использованием трехсанитметрового радиоспектрометра РЭ-1306. Калибровку поля осуществляли с помощью 2,2-ди-фенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) ($g = 2.0036$) и ионов Mn^{2+} в матрице MgO ($g = 2.0015$). Режим нагревания следующий: ампулы с образцами помещали в терmostатируемый резонатор ЭПР-спектрометра и последовательно выдерживали в течение 10 мин при 293, 323, 348, 373 К. В каждом случае нагревание проводили со скоростью 5 град/мин. Образцы охлаждали от 373 до 293 К путем обдувания ампул воздухом при 293 К.

Параметры анизотропных спектров ЭПР рассчитывали из положения линий в параллельной ориентации g -фактора (g_{\parallel}) с точностью 0.001 или оценивали по линии, перпендикулярной ориентации g -фактора g_{\perp} согласно работам [10, 11]. Изотропное значение g -фактора g_0 определяли с использованием значений анизотропных компонент g_{\parallel} и g_{\perp} по формуле $g_0 = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$.

Электронные спектры отражения образцов регистрировали на приборе "Specord M-40".

В качестве исходных геометрических параметров при моделировании структуры комплексов методом молекулярной механики MM2 были выбраны стандартные значения длины связей, валентных и диэдрических углов. Исходная конформация ДБК была выбрана в анти-гош форме [15]. Оптимизацию геометрии проводили с использованием алгоритма Флетчера–Ривса до достижения среднеквадратичного значения градиента энергии меньшего, чем 0.0042 кДж/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние иона Cu^{2+} в ПУ-матрице

На рис. 1 представлены спектры ЭПР ацетилацетоната меди при 293 К в смеси хлороформ (40%)–толуол (60%) (матрица А), не образующей комплексов с хелатом металла [11] (спектр 1), и в застекленной матрице А при 77 К (спектр 2); иона Cu^{2+} в ПУ_{Сu-ДБК} (спектр 3) и в ПУ_{Сu} (спектр 4); ацетата меди в линейном ПУ (спектр 5). Изменения спектров ЭПР исследованных ПУ при нагревании иллюстрирует рис. 2, рассчитанные параметры спектров приведены в табл. 1.

Как видно, спектры иона меди в ПУ_{Сu} и ПУ_{Сu-ДБК} при 293 К характеризуются анизотропией g -фактора, наличием СТС и являются четырехкомпонентными в области g_{\parallel} с расщеплением, равным ~ 15 мТл (типичным для парамагнитных

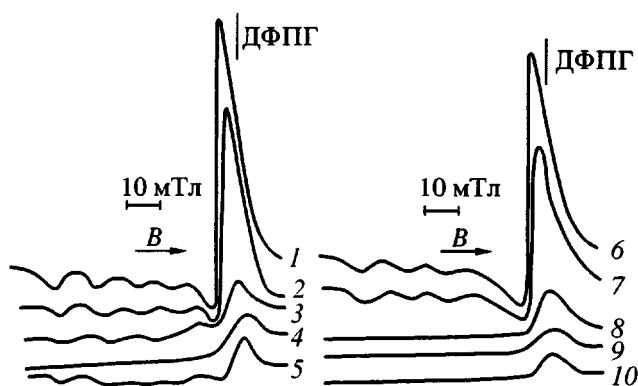
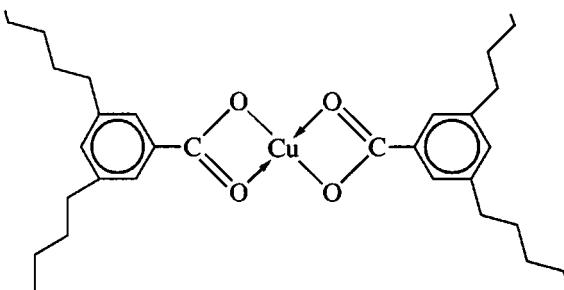


Рис. 2. ЭПР-спектры ПУ_{Cu-ДБК} (1–5) и ПУ_{Cu} (6–10) при 293 (1, 6), 323 (2, 7), 348 (3, 8) и 373 (4, 9); 5, 10 – ПУ, охлажденный после термообработки.

частиц со спиновым числом $s = 3/2$). Эти спектры существенно отличаются от двухкомпонентного с расщеплением ~ 400 мТл спектра ацетата меди, введенного в линейный ПУ. Последний спектр подобен ЭПР-спектрам димерных карбоксилатов меди ($s = 1$) в присутствии азотсодержащих лигандов [13]; синглет в области ДФПГ соответствует примесям недимерных комплексов меди. Спектры ЭПР снятых ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} не содержат ха-

рактерного для ацетата меди сигнала. Форма и параметры спектров ЭПР указанных ПУ типичны для кислородсодержащих тетрагональных комплексов иона Cu²⁺ (подобно хелату, рис. 1, спектр 2) [10–12].

Эти результаты позволяют заключить, что в матрицах ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} ион меди включен в узел сшивки, структура которого представлена ниже, при этом роль лигандов играют фрагменты ПУ-цепей:



Наличие СТС и расщепления параллельной и перпендикулярной компонент g -фактора указывает на аморфность исследуемых матриц ПУ, что согласуется с нашими прежними данными по расщеплению рентгеновских лучей под большими углами [4, 14]. Сравнение величины параметров

Таблица 1. Электронно-спиновые параметры ЭПР-спектров

Матрица	$T, \text{ К}$	g_0^*	g_{\perp}	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \times 10^4, \text{ см}^{-1}$	$\Delta B_{\parallel}^{**}, \text{ мТл}$
ПУ _{Cu-ДБК}	293	2.155	2.066	2.334	160	5.2
ПУ _{Cu-ДБК}	323	2.155	2.067	2.330	169	5.7
ПУ _{Cu-ДБК}	348	2.141	2.054	2.314	176	9.3
ПУ _{Cu-ДБК}	373	–	2.061	–	–	–
ПУ _{Cu-ДБК} охлажденный	293	2.151	2.066	2.321	159	6.0
ПУ _{Cu}	293	2.160	2.065	2.346	161	6.7
ПУ _{Cu}	323	2.156	2.066	2.338	161	7.2
ПУ _{Cu}	348	–	2.066	–	–	–
ПУ _{Cu}	373	–	2.066	–	–	–
ПУ _{Cu} охлажденный	293	–	2.066	–	–	–
Cu(AcAc) ₂ в стеклообразной матрице A^{***}	77	2.118	2.051	2.250	189	2.0
Cu(AcAc) ₂ в матрице A^{***}	293	2.118	–	–	–	4.0
ДФПГ		2.0036	–	–	–	0.15
Mn ²⁺ в матрице MgO		2.0015	–	–	–	0.07

* Находили по формуле $g_0 = 1/3(2g_{\perp} + g_{\parallel})$.

** Рассчитывали как среднее значение ширины параллельных компонент, измеренной на полувысоте; для ДФПГ, Mn²⁺ и Cu(AcAc)₂ в растворе приведена ширина изотропных компонент.

*** Смесь хлороформ (40%)–толуол (60%), не образующая комплексов с хелатом Cu²⁺ [14].

ЭПР-спектров, характеризующих резонансное поглощение иона меди в ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК}, с параметрами невозмущенного хелата меди при 77 К (рис. 1, спектр 2 и табл. 1) указывает на возрастание величины g_{\parallel} , убывание константы СТС и некоторое уширение линий параллельной компоненты. Этот факт свидетельствует об участии Cu²⁺ в дополнительном координационном взаимодействии с электронодорными центрами. Величины g_{\parallel} хелатов Cu²⁺ изменяются вследствие комплексообразования в узкой области от 2.29 до 2.40 [10]. Учитывая точность определения g_{\parallel} (0.001), наблюдаемое в данной работе увеличение значения g_{\parallel} можно считать весьма существенным.

Величины g_{\parallel} и A_{\parallel} в ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} характерны для кислородного окружения иона меди [10–12] следовательно, дополнительное связывание этого иона также будет происходить за счет взаимодействия с атомами кислорода. Эти данные согласуются с формой электронного спектра отражения образцов ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} в видимой области (рис. 3), которые содержат широкий максимум при 14300–14000 см⁻¹, характерный для *d-d*-переходов кислородсодержащих комплексов.

Исходя из схемы синтеза, можно ожидать, что в ПУ_{Cu} кислородное окружение иона Cu²⁺ образовано атомами ПУ-цепи, а в ПУ_{Cu-ДБК} – эфирными кислородами ДБК. Однако на данной стадии исследования нельзя однозначно различить кислородные атомы краун-эфира и кислородные атомы полярных групп ПУ-матрицы.

Изменение состояния иона Cu²⁺ в узле сшивки при нагревании

На рис. 2 представлены спектры ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} при 293, 323, 348, 373 К и спектры этих же ПУ сразу после быстрого охлаждения до 293 К. Параметры спектров приведены в табл. 1. Видно, что спектры обоих образцов изменяются с температурой, происходит, в частности, уширение полос (от $\Delta B_{293} = 6$ мГл до $\Delta B_{348} = 9$ мГл) и упрощение тонкой структуры спектров. При 348 К ЭПР-спектр ПУ_{Cu-ДБК} еще сохраняет заметную анизотропию *g*-фактора, тогда как спектр ПУ_{Cu} приобретает форму размытого синглета. При 373 К спектры обоих ПУ имеют форму широкого синглета.

Такое значительное упрощение формы ЭПР-спектра может быть результатом возросшей подвижности полимерных цепей либо резкого исказжения симметрии и(или) структуры узла сшивки при нагревании. Спектры ЭПР быстро охлажденных ПУ дают дополнительную информацию. Они

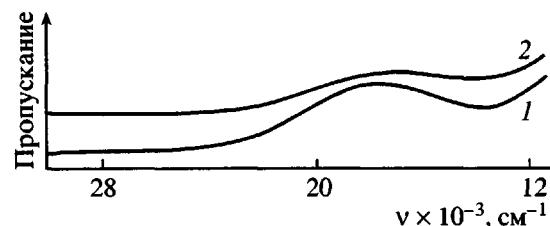


Рис. 3. Электронные спектры отражения медьсодержащих ПУ_{Cu} (1) и ПУ_{Cu-ДБК} (2).

отражают состояние и структуру ПУ при 373 К, не замаскированные возросшей молекулярной подвижностью полимерных цепей. Эта структура фиксируется благодаря быстрому охлаждению (закаливанию) системы и наличию комплексообразующих центров в ПУ.

Спектр охлажденного ПУ_{Cu} сохраняет вид широкого синглета, тогда как спектр охлажденного ПУ_{Cu-ДБК} свидетельствует о существенном восстановлении исходной структуры. Для охлажденного ПУ_{Cu-ДБК} анизотропия *g*-фактора и величины $g_{\parallel} = 2.030$ и $A_{\parallel} = 147 \times 10^{-4}$ см⁻¹ являются практически такими же, как и у исходного ПУ_{Cu-ДБК} (табл. 1).

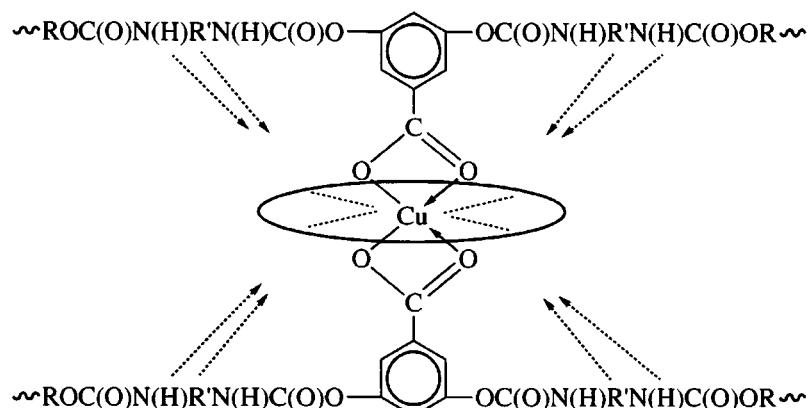
Релаксационные процессы в твердых полимерах (в том числе охлажденных после термообработки) могут длиться неделями и годами [16]. Немедленное восстановление структуры и параметров ЭПР-спектра ПУ_{Cu-ДБК} после термической обработки указывает на то, что строение узла сшивки и состояние иона металла в нем очень слабо зависят от температуры полимерной матрицы. Упрощение формы спектра ЭПР этого ПУ при 373 К является результатом возросшей вследствие нагревания молекулярной подвижности, и после охлаждения наблюдаемое упрощение формы спектра исчезает.

Напротив, упрощение ЭПР-спектра ПУ_{Cu} при 373 К сохраняется при быстром охлаждении, отражая изменение в симметрии и(или) структуре ближайшего окружения иона меди при нагревании ПУ-матрицы.

Мы попытались связать различия в ЭПР-спектрах ПУ при нагревании с наличием макроцикла в одном из образцов. Существенное уменьшение взаимодействия иона Cu²⁺ с нагреваемой полимерной матрицей в ПУ_{Cu-ДБК} по сравнению с ПУ_{Cu}

может происходить, если все координационные места иона меди в узле сшивания ПУ_{Cu-ДБК} заняты

атомами кислорода ДБК и недостижимы для взаимодействия с полярными группами ПУ цепей:



Вывод об экранировании иона Cu^{2+} от влияния полимерных цепей в присутствии ДБК согласуется с результатами работы [5].

Таким образом, ЭПР-исследования показали, что ион Cu^{2+} включен в полимерную цепь с образованием узла сшивки тетрагональной структуры. Электронно-спиновые параметры иона Cu^{2+} в узле сшивания ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} соответствуют координационному взаимодействию иона металла с атомами кислорода в дополнение к химическому связыванию. Сильное искажение ЭПР-спектра термообработанного ПУ_{Cu} и восстановление ЭПР-спектра термообработанного ПУ_{Cu-ДБК} после быстрого охлаждения показывает, что в присутствии ДБК этот ион изолирован от ПУ-цепей и геометрия узла сшивки в таком ПУ при термообработке сохраняется. Следствием изоляции иона Cu^{2+} от цепей ПУ может являться наблюдав-

шееся в работе [5] возрастание повижности полимерных цепей в ПУ_{Cu-ДБК} по сравнению с ПУ_{Cu} и частичная потеря микрофазовой неоднородности ПУ_{Cu-ДБК} в сравнении с ПУ_{Cu} по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [14].

Моделирование структуры узла сшивки в ПУ_{Cu-ДБК} методами молекулярной механики

Не делая каких-либо предположений о механизме образования узла сшивки, для оценки его предлагаемой конечной структуры мы провели оптимизацию геометрического строения следующих модельных комплексов в рамках метода MM2 [17]: комплекса ДБК с медной солью диметилового эфира α -резорциловый кислоты тетрагональной симметрии и комплекса ДБК с тетрагональным фрагментом цепи ПУ_{Cu-ДБК}



Оптимизированные геометрические параметры комплексов и индивидуальной низкомолекулярной меди соли диметилового эфира α -резорциловой кислоты содержатся в табл. 2. На рис. 4 приведены оптимизированные конформации модельных комплексов. Для наглядности на рис. 5 представлены конформации, которые принимают медная соль диметилового эфира α -резорциловой кислоты, тетрагональный фрагмент цепи ПУ_{Cu-ДБК} и ДБК в оптимизированных комплексах, приведенных на рис. 4.

Образование тетрагонального комплексного соединения меди является более предпочтитель-

ным в соли диметилового эфира α -резорциловой кислоты, в узле сшивки с растянутой конформацией цепи и в узле сшивки со скрученной конформацией (выигрыш в энергии составляет 8.4, 4.2 и 230.1 кДж/моль соответственно). Образование комплекса ДБК с медной солью диметилового эфира α -резорциловой кислоты и комплексов ДБК с фрагментами полимерной цепи также является выгодным.

При оптимизации геометрии медной соли диметилового эфира α -резорциловой кислоты были найдены два локальных минимума энергии. Первый минимум с энергией 643.9 кДж/моль со-

Таблица 2. Оптимизированные геометрические параметры модельных комплексов

Система*	Энергия, кДж/моль	$r_{\text{Cu}-\text{O}}$, Å	Валентные углы, град			Диэдрические углы, град		
			O_1CuO_2	O_1CuO_3	O_1CuO_4	OOO	$\text{O}_1\text{CuO}_4\text{C}_5$	$\text{CuO}_3\text{C}_5\text{C}_6$
АРК–Cu** (тетраэдр)	671.1	1.76	73.3	130.0	130.0	128.0	128.0	179.9
АРК–Cu** (квадратная пирамида)	643.9	1.78	68.9	97.9	126.6	0.6	69.6	179.3
Растянутый фрагмент цепи	1352.7	1.73	70.2	87.0	128.5	0.9	69.1	179.7
Скрученный фрагмент цепи	1124.3	1.73	70.2	88.2	128.2	0.9	71.9	174.7
АРК–Cu–ДБК***	730.5	1.78	68.5	90.1	128.5	0.3	70.0	176.8
Фрагмент цепи + растянутый ДБК	1420.1	1.73	69.5	89.2	129.9	0.5	71.5	179.9
Фрагмент цепи + скрученный ДБК	1195.4	1.73	69.7	90.8	131.5	0.9	75.4	166.78
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (тетрагональная конформация)	597.9	1.79	68.8	88.2	127.4	0.0	70.5	179.9
Энергии исходных низкомолекулярных соединений, кДж/моль								
$E_{\text{ДБК}} = 76.2$			$E_{\text{АРК}} = 27.2$			$E_{\text{ЛПУ фрагмент цепи}} = 380.3$		$E_{\text{Уксусная кислота}} = 0.8$

Примечание. ЛПУ – линейный ПУ.

* Симметрия ближайшего окружения иона меди – квадратная пирамида, если иное не оговорено специально.

** Медная соль диметилового эфира α -резорциловой кислоты (АРК).

*** Комплекс ДБК с медной солью диметилового эфира АРК.

ответствует тетрагональной (квадратной пирамида) структуре, типичной для комплексов Cu^{2+} . Второй минимум с энергией 669.5 кДж/моль отвечает тетраэдрической структуре соли. Эта струк-

тура не является типичной для комплексов медных солей и требует дополнительного анализа при помощи более аккуратных расчетных схем, учитывающих присутствие иона меди.

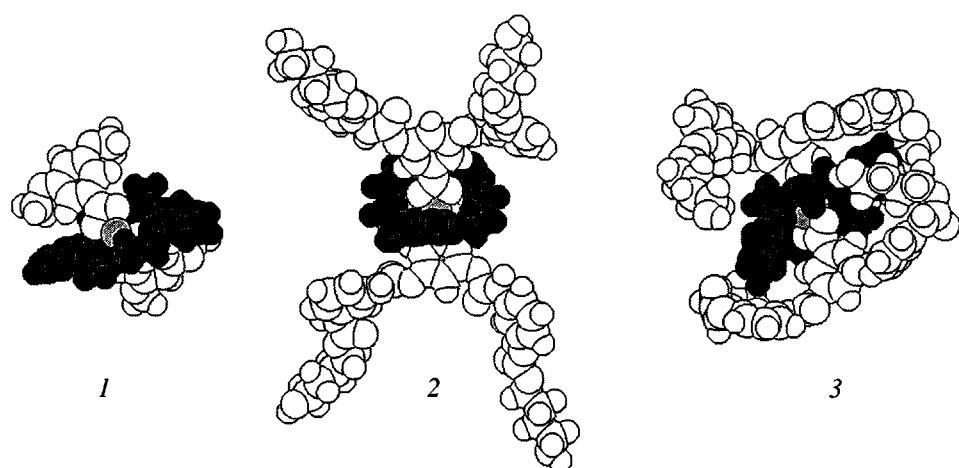


Рис. 4. Оптимизированное строение модельных комплексов медной соли: с ДБК (выделен черным цветом): 1 – комплекс медной соли диметилового эфира α -резорциловой кислоты с ДБК; 2 – комплекс фрагмента цепи ПУ_{Cu-ДБК} (растянутая конформация) с ДБК; 3 – комплекс фрагмента ПУ_{Cu-ДБК} (скрученная конформация) с ДБК.

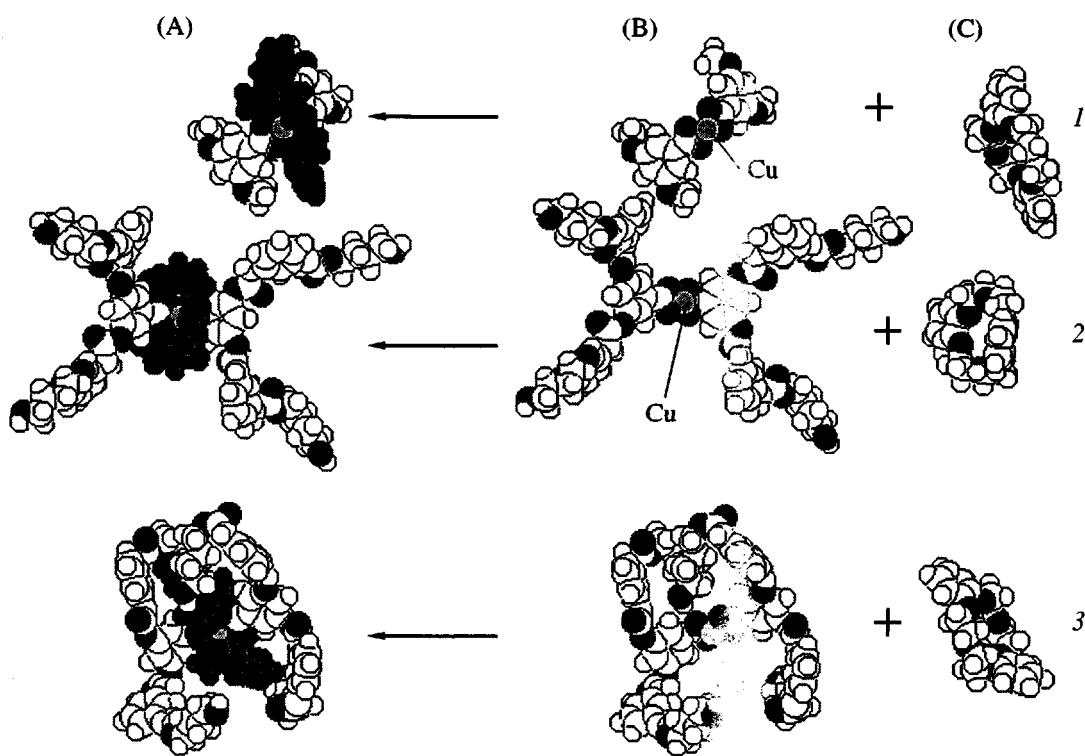


Рис. 5. Конформации медьсодержащих фрагментов и краун-эфира, которые они принимают в оптимизированных комплексах: 1 – в комплексе медной соли диметилового эфира α -резорциловой кислоты с ДБК; 2 – в комплексе фрагмента цепи ПУ_{Cu-ДБК} (растянутая конформация) с ДБК; 3 – в комплексе фрагмента ПУ_{Cu-ДБК} (скрученная конформация) с ДБК; А – общий вид комплекса с ДБК (выделен черным цветом); В – конформация медьсодержащего фрагмента в комплексе (атомы кислорода выделены черным цветом); С – конформация ДБК в комплексе (атомы кислорода выделены черным цветом).

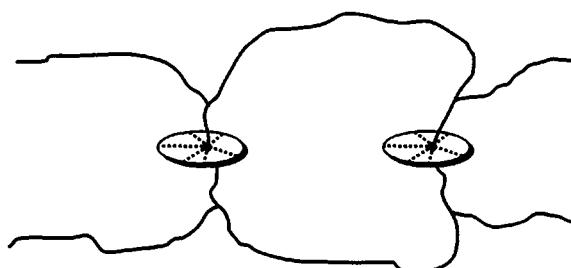
Теплота образования двух выбранных конформаций фрагментов ПУ-цепей (растянутая и скрученная) различается на 230.1 кДж/моль; теплота образования комплексов этих фрагментов с ДБК – на 225.9 кДж/моль. Скрученная конформация в обоих случаях является более предпочтительной.

Сравнение геометрических параметров модельных соединений с геометрическими параметрами молекулы ацетата меди и комплекса ацетат меди–ДБК не проводилось, поскольку такой комплекс может содержать ассоциированные молекулы ацетата меди [13]. В пользу такого предположения свидетельствует и описанный ранее спектр ЭПР линейного ПУ с введенным в матрицу ацетатом меди.

Результаты оптимизации показывают, что в присутствии соли меди конформация краун-эфира изменяется по сравнению с изолированным ДБК. Видно, что наряду с ионом меди и С(О)О-группы α -резорциловой кислоты могут быть час-

тично втянуты в полость макроцикла. Все атомы кислорода краун-эфира расположены внутри цикла благодаря взаимодействию Cu²⁺-краун-эфир, при этом ион металла изолирован от других дополнительных взаимодействий. Этот результат согласуется с данными ЭПР, полученными при нагревании образцов.

Следует отметить, что в ПУ_{Cu-ДБК}, содержащем комплекс Cu²⁺ – ДБК, существует возможность образования топологических защелений ПУ-цепей с ДБК, что проиллюстрировано на схеме



Действительно, узлы сшивок ПУ_{Cu-ДБК} состоят из краун-эфира, содержащего в своей полости ион Cu²⁺, который в свою очередь является химически связанным с двумя полимерными цепями.

До последнего времени образование топологических зацеплений с участием ДБК представлялось маловероятным из-за малых геометрических размеров полости. Тем не менее проникновение иона меди в полость такого краун-эфира вполне вероятно (ионный радиус меди 0.96 Å а диаметр полости ДБК 2.6–3.2 Å [15]) и формирование узлов сшивки указанной структуры является энергетически выгодным (табл 2).

Таким образом, изучение методом ЭПР состояния иона Cu²⁺ в узле сшивания ПУ_{Cu} и ПУ_{Cu-ДБК} показало, что ион меди входит в полимерную цепь с образованием узла сшивки тетрагональной структуры. Электронно-спиновые параметры иона Cu²⁺ в узле сшивки этих ПУ соответствуют координационному взаимодействию с атомами кислорода в дополнение к химическому связыванию.

Данные ЭПР для прогретых и охлажденных ПУ позволяют заключить, что при экранировании координационного взаимодействия иона Cu²⁺ с ПУ-цепями полимера происходит упрочнение узла сшивки по отношению к тепловому воздействию.

Сравнение спектров ЭПР с данными работ [6–9] и результатами моделирования методом молекулярной механики свидетельствует о том, что в таких полимерах узел сшивки сформирован ионом меди, химически связанным с полимерной цепью. При этом фрагменты цепи играют роль макролигандов. В ПУ_{Cu-ДБК} ион металла расположен внутри полости макроцикла и связан с атомами кислорода краун-эфира координационными связями. Рассмотренную структуру узла сшивки ПУ в присутствии ДБК, приведенной на последней схеме, мы предлагаем называть металло-кетенандом подобно структуре, описанной в монографии [18].

Авторы выражают благодарность К.Б. Яцимирскому и В.В. Павлищку (Институт физической химии НАН Украины) за помощь в регистрации и анализе электронных спектров отражения образцов полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
2. Biswas M., Mukherjee A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 115. № 1. P. 89
3. Nguyen P., Gomez-Elipe P., Manners I. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 6. P. 1515.
4. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2022.
5. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 292.
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N., Fainerman A.E. // J. Polym. Mater. 1997. V. 14. P. 263.
7. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Низельский Ю.Н., Антоненко О.И. // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т. 36. № 2. С. 90.
8. Бабич В.Ф., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Переилицына Л.Н. Тез. докл. IX Украинской конференции по высокомолекулярным соединениям. Киев, 2000. С. 94.
9. Плахутин Б.Н., Жидомиров Г.М., Замараев К.И. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 2. С. 3.
10. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 6. С. 1082.
11. Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н. // Успехи химии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1972. С. 214.
12. Низельский Ю.Н., Ищенко С.С. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 1. С. 38.
13. Яблоков Ю.В., Аблов А.В. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 1. С. 173.
14. Kosyanchuk L.F., Lipatova T.E., Vilensky V.A., Lipatov Yu.S., Shtompel V.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1379.
15. Hiraoka M. Crown Compounds. Their Characteristics and Applications. Amsterdam: Elsevier, 1982.
16. Липатов Ю.С., Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В., Косянчук Л.Ф., Файннерман А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1308.
17. Allinger N.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 25. P. 8127.
18. Sauvage J.-P., Dietrich-Buchecker C.O. Molecular Cat-enanes, Rotaxanes and Knots. Weinheim: Wiley, 1999.

The State of a Copper Ion in a Poly(urethane) Crosslinked by Copper Acetate or Copper Acetate Complex with Dibenzo-18-crown-6

N. V. Kozak, L. F. Kosyanchuk, Yu. N. Nizel'skii, and Yu. S. Lipatov

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

Abstract—The structure of PUR networks crosslinked by copper acetate or copper acetate complex with dibenzo-18-crown-6, as well as crown ether complexes with the fragments of a poly(urethane) chain and dimethyl ether of α -resorcylic acid, was studied by ESR and molecular mechanics modeling. It was shown that in addition to chemical binding the copper ion is incorporated into a polymer chain to form a tetragonal crosslink junction and is involved in coordination with oxygen atoms. The structure of the crosslink junction formed in PURs in the presence of crown ether is proposed.