

УДК 541(64+49):532.7

СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Tb^{3+} С ПРОИЗВОДНЫМИ Н-АЦИЛАМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ И В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

© 2001 г. Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, М. Г. Краковяк,
Т. Д. Ананьева, В. Б. Лущик

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.07.2000 г.
Принята в печать 13.11.2000 г.

Синтезированы сополимеры N-алкилметакриламидов с различными изомерами N-метакрилоил-аминобензойной кислоты и их низкомолекулярные "модели". Эти вещества были использованы для приготовления комплексов с ионами Tb^{3+} с целью установления влияния "полимерного эффекта" на интенсивность люминесценции и стабильность комплексов в растворе. Стабильность комплексов определяли с помощью полимера-конкурента и анализа изменений интенсивности люминесценции раствора комплекса по мере перехода ионов Tb^{3+} с сополимера или "модели" на полимер-конкурент. Определены зависимости стабильности комплексов от содержания ионов Tb^{3+} в растворе, строения сополимера и изомерного строения N-ацилпроизводных аминобензойной кислоты.

Стабильность связи ионов поливалентного металла с полимерными или низкомолекулярными молекулами является важной характеристикой металлокомплекса, определяющей в значительной степени его функциональные свойства. Достаточная лабильность связи Fe^{3+} -полимер в железосодержащих медицинских препаратах является, видимо, условием эффективности медицинского препарата. Напротив, образование стабильной связи поливалентных ионов с полимером создает условия для успешного использования полимера с целью очистки окружающей среды от ионов "тяжелых" металлов.

Задача настоящей работы – определение стабильности молекулярных металлокомплексов, образованных ионами поливалентных металлов и молекулами полимерной или низкомолекулярной природы, в воде и в органических растворителях. При этом была установлена связь стабильности ме-

таллокомплекса с ММ, химическим строением и конформационными превращениями макромолекул полимера-носителя при использовании полимерных и низкомолекулярных производных N-ациламинобензойных кислот различного изомерного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве иона поливалентного металла выбрали ион Tb^{3+} , в качестве высоко- и низкомолекулярных соединений – носителей ионов Tb^{3+} – (ко)полимеры на основе N-изопропилметакриламида (**АМА-3**), N-метилметакриламида (**АМА-1**), N-винилпирролидона (**ВП**) и N-винилкапролактама (**ВК**) с различным содержанием звеньев N-метакрилоиламинобензойных кислот (**МАБК**) варьируемого изомерного строения (*ортото*-, *мета*- или *пара*-). В качестве низкомолекулярных моделей звеньев МАБК использовали соответствующие изомеры N-ацетиламинобензойной кислоты (**ААБК**).

Выбор ионов Tb^{3+} определялся его способностью интенсивно люминесцировать при взаимодействии с молекулами, содержащими аромати-

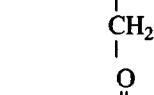
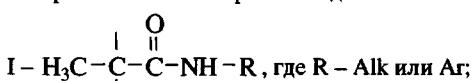
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32682).

E-mail: polar@imc.macro.ru (Ануфриева Елизавета Викторовна).

Таблица 1. Химическое строение звеньев исследованных (ко)полимеров (I) и низкомолекулярных модельных соединений (II)*

R		Мономер	Модельное соединение
$-\text{CH}_3$	Alk ₁	AMA-1	
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Alk ₂	изо-AMA-3	
Ar_1		n-МАБК	n-ААБК
Ar_2		m-МАБК	
Ar_3		o-МАБК	o-ААБК

* Строение сополимеров и соединений:



ческие группы, полиэлектролитами [1–5]. Это позволило нам по изменению интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+} в растворах МАБК-содержащих (ко)полимеров изучать формирование или разрушение металлокомплекса в различных растворителях. Использованный нами ранее подход [6,7] для оценки стабильности Fe-содержащих макромолекулярных комплексов (ММК) применим лишь к водным растворам ММК.

Синтез полимерных и низкомолекулярных производных МАБК

Синтез полимерных производных МАБК осуществляли в условиях, описанных в работе [8]. *Орто*- и *пара*-изомеры N-ацетиламинобензойной кислоты, использовавшиеся в качестве модельных соединений, синтезировали путем взаимодействия хлористого ацетила с соответствующей аминобензойной кислотой при 0–5°C в среде бензола с добавлением триэтиламина. Температура плавления полученных соединений после их пере-

кристаллизации из смеси этиловый спирт–вода (1 : 2 по объему) соответствовали литературным данным [9]. Строение исследованных сополимеров приведено в табл. 1.

Люминесценция ионов Tb^{3+}

Спектры возбуждения и люминесценции ионов Tb^{3+} в исследуемых растворах измеряли на спектрофлуориметре LS-100 (PTI, Канада). Длину волны возбуждающего света выбирали в полосе поглощения ароматического ядра – $\lambda_{\text{возб}} = 257$ –259 нм. Интенсивность люминесцентного свечения регистрировали при $\lambda = 545$ нм.

Спектры поглощения исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре М-40.

Формирование комплексов Tb^{3+} с производными N-ацетиламинобензойной кислоты низкомолекулярной или высокомолекулярной природы

Формирование комплексов осуществляли при добавлении TbCl_3 в раствор низкомолекулярной “модели” или полимера. Исследования проводили при постоянной концентрации групп COOH (ионогенных групп – ИГ) в растворе производных бензойной кислоты. Концентрацию Tb^{3+} характеризовали числом ионов Tb^{3+} , приходящихся на одну ИГ, $\beta = [\text{Tb}^{3+}] : [\text{ИГ}]$. Исследовали разбавленные растворы полимеров и “моделей” при $c_{\text{ИГ}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л и при β от 0.01 до 1, т.е. при содержании ионов Tb^{3+} в исследуемых растворах от 4×10^{-7} до 4×10^{-5} моль/л. В качестве растворителей использовали воду и метanol. При этом все карбоксильные группы N-ацетиламинобензойных кислот в воде были ионизованы добавлением рассчитанного количества NaOH ($\alpha = 1$). Концентрацию сополимера в растворе в зависимости от содержания звеньев МАБК в сополимере варьировали от 0.01 до 0.001 мас. %. Время формирования металлокомплекса составляло 15–20 мин.

Определение стабильности связи ионов Tb^{3+} с МАБК-содержащими сополимерами и их низкомолекулярными моделями – N-ацетиламинобензойными кислотами

Стабильность определяли с помощью полимера-конкурента, активно связывающего ионы Tb^{3+} – полиакриловой кислоты (ПАК). По мере добавления ПАК в раствор, содержащий интенсивно люминесцирующий комплекс Tb^{3+} с молекулой N-ацил-

аминобензойной кислоты интенсивность люминесценции исследуемого раствора уменьшается, что связано не с тушащим люминесценцию комплексом действием ПАК, а именно с переходом ионов Tb^{3+} на макромолекулы ПАК. Это подтверждается следующими фактами. При добавлении ПАК к комплексу Tb^{3+} – МАБК-содержащей макромолекуле внутримолекулярная подвижность МАБК-содержащих макромолекул увеличивается (время на релаксации в наносекундном диапазоне уменьшаются, рис. 1). Данные, приведенные на рис. 1, показывают, что падение интенсивности люминесценции раствора с увеличением содержания ПАК сопровождается кооперативным разрушением внутримолекулярной структуры макромолекул в макромолекулярном комплексе. Это указывает на переход ионов Tb^{3+} на ПАК. Отметим, что ионы Tb^{3+} , связанные ПАК, как и свободные ионы Tb^{3+} , не люминесцируют при возбуждении в области 257–259 нм.

Чем выше стабильность исходного комплекса, тем большее количество ПАК надо ввести в раствор для его разрушения, тестируемого по уменьшению интенсивности люминесценции исследуемого раствора комплекса. Значения $\gamma = [\text{ПАК}] : [\text{ИГ}]$, при которых интенсивность люминесценции уменьшается в 2 раза ($\gamma_{0.5}$), были приняты в качестве характеристики стабильности комплекса. Величина $\gamma_{0.5}$ названа индексом стабильности комплекса. Для определения величины $\gamma_{0.5}$ измерены зависимости $I/I_0(\gamma)$ (I и I_0 – интенсивности люминесценции исследуемого раствора в присутствии и в отсутствие ПАК) при изменении γ от 0 до 2–5 для разных Tb^{3+} -содержащих комплексов.

Оценка конформационных изменений макромолекул

Для оценки конформационных изменений макромолекул при формировании или разрушении полимерного комплекса определяли времена релаксации в наносекундном диапазоне τ , характеризующие изменение внутримолекулярной подвижности. Значения τ измерены методом поляризованной люминесценции при стационарном возбуждении люминесценции [10]. Для этого использовали специально синтезированные люминесцентно меченные сopolимеры с ковалентно

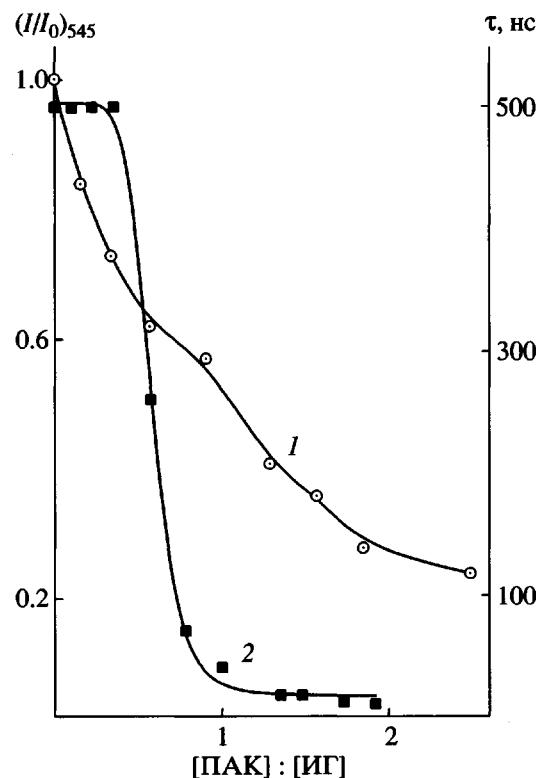


Рис. 1. Зависимости $(I/I_0)_{545}$ (1) и τ макромолекул сopolимера 2 (2) от содержания ПАК (γ) в водном растворе ($\alpha = 1$) комплекса Tb^{3+} -сopolимер 2. $c_{\text{ИГ}}^{\text{соп}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л (1) и $c_{\text{ИГ}}^{\text{соп}} = 0.2$ мг/мл (2). $[\text{Tb}^{3+}] : [\text{ИГ}] = 0.4$.

присоединенными антраценсодержащими метками [8]. При определении τ концентрация полимера в растворе $c_{\text{пол}}$ составляла 0.2 г/л ($c_{\text{ИГ}} = (1-3) \times 10^{-4}$ моль/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [8] представлены результаты, которые были получены при исследовании взаимодействия ионов Tb^{3+} с МАБК-содержащими сopolимерами в водных растворах. Были определены индексы стабильности комплексов ионов Tb^{3+} для сopolимеров с низким содержанием звеньев МАБК (5–8 мол. %).

В настоящей работе исследовано взаимодействие с ионами тербия как сopolимеров с повышенным содержанием звеньев МАБК, так и гомополимеров МАБК, и не только в водных, но и в органических (метанольных) средах. При этом исследование полимерных систем сопровождалось изучением в сопоставимых условиях взаимодействия

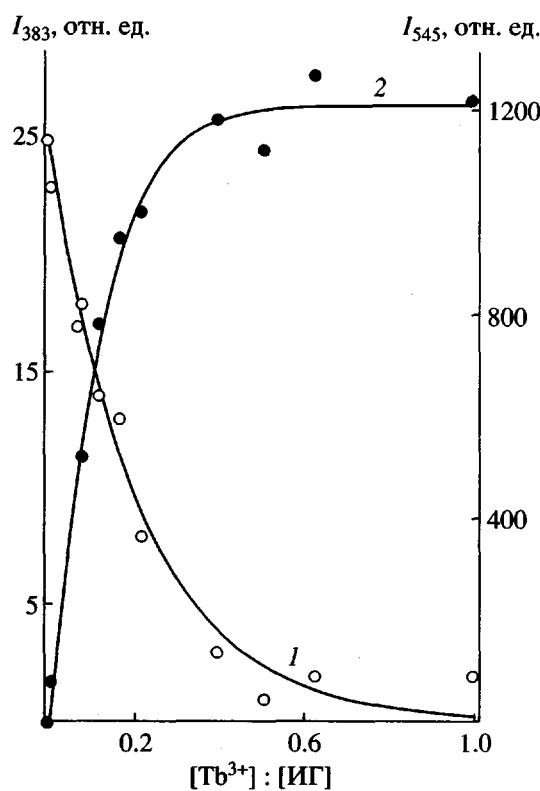


Рис. 2. Зависимости интенсивности собственного свечения сополимера 10 I_{383} (1) и интенсивности люминесценции $Tb^{3+} I_{545}$ (2) от относительного содержания Tb^{3+} в метанольном растворе сополимера 10. $c_{\text{ИГ}}^{\text{соп}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

вий Tb^{3+} с низкомолекулярными соединениями, моделирующими звенья МАБК в полимерах – с изомерами N-ацетиламинобензойной кислоты.

Получены данные, показывающие, что при $\lambda_{\text{возб}} = 257-259$ нм люминесцируют именно те ионы Tb^{3+} , которые связаны с ароматическими группировками (ко)полимеров. Обнаружено, что в отсутствие ионов Tb^{3+} в растворе *o*-МАБК-содержащего сополимера при $\lambda_{\text{возб}} = 257-259$ нм (в полосе поглощения замещенного бензольного ядра) наблюдается собственное свечение МАБК-содержащего сополимера при $\lambda_{\text{макс}} = 433$ нм и 383 нм в воде и метаноле соответственно. По мере добавления в раствор МАБК-содержащего сополимера ионов Tb^{3+} с увеличением интенсивности люминесценции $Tb^{3+} I_{545}$ интенсивность собственного свечения уменьшается (рис. 2).

О связи люминесценции ионов Tb^{3+} с образованием контактов Tb^{3+} -звено МАБК свидетельствует также рост интенсивности люминесценции

при повышении содержания звеньев МАБК в макромолекулах при одном и том же содержании звеньев МАБК в растворе. Это значит, что для увеличения интенсивности свечения ионов Tb^{3+} (числа связанных ионов Tb^{3+}) важной является локальная концентрация звеньев МАБК в макромолекуле. Тем не менее, оказывается, что ионы Tb^{3+} взаимодействуют не только с МАБК-содержащей макромолекулой, но и с молекулой низкомолекулярной “модели” в разбавленных водных и метанольных растворах при $c_{\text{ИГ}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л (табл. 2). Правда для N-ацетил-*o*-аминобензойной кислоты интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} в воде очень низка, а в метаноле, напротив, соизмерима с I_{545} для ионов Tb^{3+} в растворах МАБК-содержащих сополимеров (табл. 2). Наблюданное увеличение интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+} в макромолекулах по сравнению с I_{545} в растворах “моделей” указывает на проявление “полимерного эффекта”.

Из анализа данных табл. 2 следует также другой интересный результат: высокая интенсивность люминесценции ионов $Tb^{3+} I_{545}$ в водных растворах *n*-МАБК-содержащих сополимеров, близкая к значениям I_{545} для тех же систем в метаноле. Это значит, что макромолекулярное окружение в этих макромолекулах экранирует ионы Tb^{3+} от взаимодействия с молекулами воды, так как известно, что ионы лантанидов в воде слабо люминесцируют [1].

Проявление “полимерного эффекта” в интенсивности люминесценции ММК позволило предположить, что он проявится и в изменении параметров стабильности связей Tb^{3+} -сополимер в ММК, по сравнению со стабильностью связи ион Tb^{3+} -низкомолекулярная “модель”.

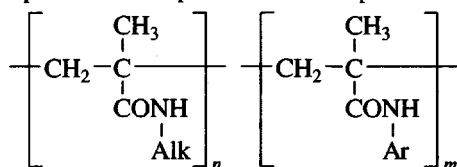
Индексы стабильности $\gamma_{0.5}$ ММК (Tb^{3+} -МАБК-содержащая макромолекула) и комплексов Tb^{3+} с низкомолекулярным модельным соединением ААБК были определены в воде и в метаноле при различном содержании ионов Tb^{3+} в растворе для производных N-ациламинобензойных кислот разного изомерного строения.

Для установления зависимости $\gamma_{0.5}$ от количества звеньев МАБК в макромолекулах были исследованы (ко)полимеры с содержанием звеньев МАБК 5, 20, 50 и 100 мол. %. Чтобы определить влияние на стабильность ММК химического строения МАБК-содержащей полимерной цепи, варьировали строение звеньев, окружающих

Таблица 2. Характеристики люминесцирующей способности I_{545}^* и стабильности $\gamma_{0.5}$ комплексов Tb^{3+} -МАБК-содержащий сополимер и Tb^{3+} -низкомолекулярная модель в метаноле (числитель) и в воде при $\alpha = 1$ (знаменатель) при разных соотношениях $[Tb^{3+}] : [\text{ИГ}]$

Строение сополимера			Значения $\gamma_{0.5}$ (I_{545}) для различных $[Tb^{3+}] : [\text{ИГ}]$		
сополимер, №	Alk	Ar, мол. %	0.04	0.4	0.8
Низкомолекулярная модель Ar_1			0.4(50)/0.4(25)		
1	Alk ₁	Ar ₁ (4.5)		-/0.5	
2		Ar ₁ (20)	-/5.5	-/1.1(43)	
3		Ar ₁ (50)		-/1.3	
4	Alk ₂	Ar ₁ (8)		0.7(200)/0.5(180)	
5		Ar ₁ (20)	0.6/<0.2	0.9(300)/0.9(310)	2.5/-
6		Ar ₁ (50)		1.1(390)/2.0(320)	
7		Ar ₁ (100)		1.4(420)/(380)	
8		Ar ₂ (20)	0.6/-		
Низкомолекулярная модель Ar_3			0.6(380)/(2)		
9	Alk ₂	Ar ₃ (6)		1.5(1020)/0.8(420)	
10		Ar ₃ (20)	4.5/0.4	1.8(1200)/1.1(850)	3.8/2.5
11		Ar ₃ (50)		(1260)/(830)	
12		Ar ₃ (100)		>6.0/-	

Примечание. Строение сополимеров:



* Интенсивность люминесценции комплекса в отсутствие полимера-конкурента.

МАБК. Для установления роли различных уровней структурной организации макромолекул в составе ММК в стабилизации связей Tb^{3+} -макромолекула изучали изменение конформации макромолекулярного клубка при формировании или разрушении ММК.

Анализ данных табл. 2 показывает, что “полимерный эффект” проявляется не только в повышении интенсивности люминесценции ММК, но и в увеличении стабильности ММК Tb^{3+} -макромолекула по сравнению со стабильностью связи Tb^{3+} -низкомолекулярная “модель”. При этом

ММК в метаноле оказываются более стабильными, чем ММК в воде, по крайней мере, для (ко)полимеров с низким (20 мол. %) содержанием звеньев МАБК.

В табл. 2 представлены значения $\gamma_{0.5}$, полученные при низком и высоком значениях $[Tb^{3+}] : [\text{ИГ}]$. Обнаружено, что стабильность ММК зависит от содержания ионов Tb^{3+} в растворе при формировании ММК, а значит, и от содержания ионов Tb^{3+} в самом ММК. При увеличении концентрации ионов Tb^{3+} в растворе МАБК-содержащего сополимера, начиная с $[Tb^{3+}] : [\text{ИГ}] > 0.4$, стабильность

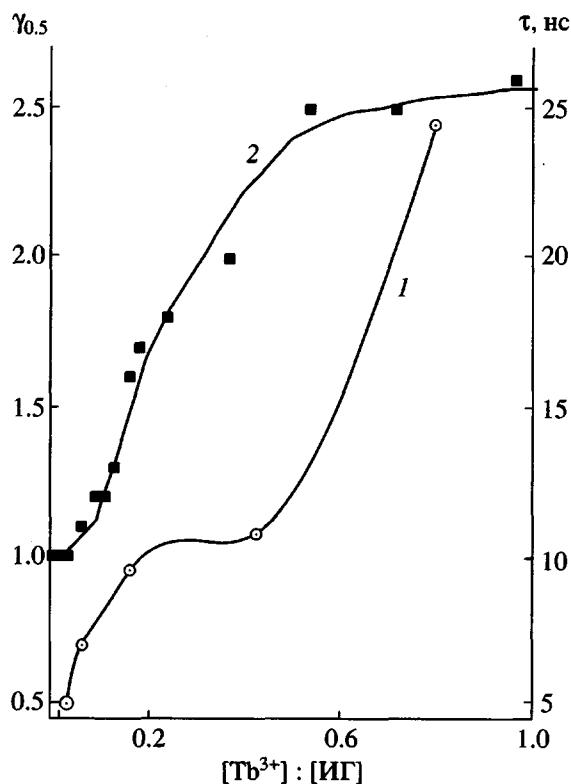


Рис. 3. Зависимости индекса стабильности $\gamma_{0.5}$ для комплекса Tb^{3+} –сополимер 5 (1) и τ макромолекул сополимера 5 в комплексе (2) от относительного содержания Tb^{3+} в метанольном растворе. $c_{ИГ}^{\text{соп}} = 4 \times 10^{-5}$ (1) и 2.8×10^{-4} моль/л (2).

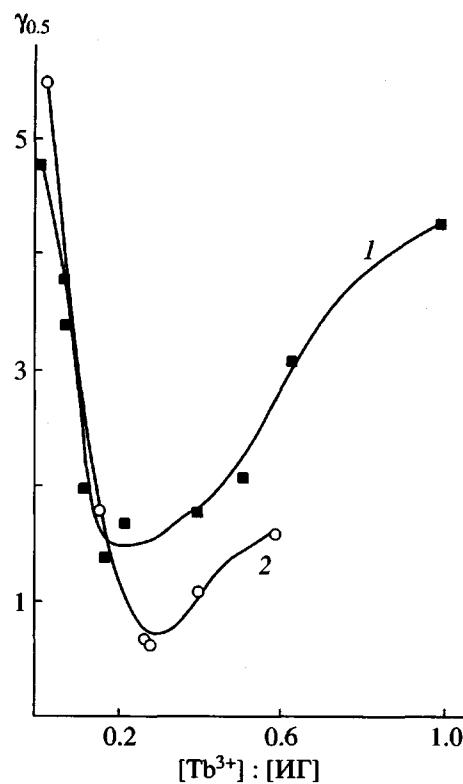


Рис. 4. Зависимости $\gamma_{0.5}$ от относительного содержания Tb^{3+} для комплексов Tb^{3+} –сополимер 10 в метаноле (1) и Tb^{3+} –сополимер 2 в водном растворе при $\alpha = 1$ (2). $c_{ИГ}^{\text{соп}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

растет вплоть до $[Tb^{3+}] : [ИГ] = 0.8\text{--}1$. В этих условиях в макромолекулах ММК увеличивается внутримолекулярная заторможенность. Времена релаксации τ возрастают от 10 до 26 нс в метаноле (рис. 3) при содержании звеньев МАБК в сополимере 20%. Это изменение значений τ указывает на формирование контактов с участием ионов Tb^{3+} между далеко отстоящими по цепи звеньями МАБК, т.е. на формирование вторичной структуры. В воде формирование вторичной структуры в макромолекулах ММК сопровождается компактизацией макромолекулярного клубка ($\tau = 800$ нс), обусловленной взаимодействием оставшихся свободными групп COO^- с ионами Tb^{3+} [8]. Из данных рис. 1 видно, что третичная компактная структура ММК формируется с участием тех ионов Tb^{3+} , которые первыми переходят на ПАК, т.е. видимо, с участием ионов Tb^{3+} , образующих единичные контакты с группами COO^- .

Неожиданными оказались результаты, показывающие, что стабильность ММК возрастает не только с увеличением содержания ионов Tb^{3+} в растворе при формировании ММК в области значений $[Tb^{3+}] : [ИГ]$ от 0.4 до 0.8–1, но и при понижении содержания ионов Tb^{3+} , а именно, при уменьшении $[Tb^{3+}] : [ИГ]$ от 0.2 до 0.01. Рост стабильности ММК в этих условиях характеризуется изменением величины $\gamma_{0.5}$ почти на порядок (от 0.7–1.0 до 5 и даже более высоких значений) (рис. 4).

Высокие значения $\gamma_{0.5}$ при низких величинах $[Tb^{3+}] : [ИГ]$ (0.01–0.05) наблюдали в воде и метаноле как для сополимеров (АМА-1-*n*-МАБК, 20 мол. %), (АМА-3-*o*-МАБК, 20 мол. %), так и для гомополимера поли-*n*-МАБК. Исключением является сополимер (АМА-3-*n*-МАБК, 20 мол. %), для которого стабильные связи ионов Tb^{3+} даже при $[Tb^{3+}] : [ИГ] = 0.01$ не обнаружены. В этих ус-

ловиях $\gamma_{0.5} = 0.5$, т.е. на порядок ниже значений $\gamma_{0.5}$, полученных для других МАБК-содержащих систем.

Для объяснения роста стабильности ММК при низких значениях $[Tb^{3+}] : [ИГ]$ приходится допустить наличие в цепи сополимера фрагментов (даже при низком содержании звеньев МАБК), в которых эти звенья расположены рядом вдоль цепи, что приводит к образованию наиболее стабильной связи Tb^{3+} -МАБК. Конечно, число таких фрагментов в сополимерах возрастает с повышением содержания звеньев МАБК в сополимере, и это объясняет увеличение стабильности ММК для сополимеров с повышением содержания звеньев МАБК (табл. 2). Наивысшая стабильность обнаружена для ММК Tb^{3+} -поли-*o*-МАБК ($\gamma_{0.5} > 5$) даже при тех значениях $[Tb^{3+}] : [ИГ]$, при которых значения $\gamma_{0.5}$ для сополимеров минимальны.

Анализ значений стабильности ММК и интенсивности люминесценции Tb^{3+} в ММК, приходящейся на один ион Tb^{3+} (с учетом влияния эффекта тушения люминесценции), позволяет заключить, что с ростом стабильности ММК увеличивается интенсивность его люминесценции (табл. 2).

В заключение отметим, что стабильность комплекса Tb^{3+} с МАБК-содержащими сополимерами значительно возрастает при замене звеньев N-изопропилметакриламида в сополимере звеньями N-виниламидов (табл. 3). Это может быть связано с особенностями распределения звеньев МАБК вдоль полимерных цепей этих сополимеров.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены факторы, влияющие на стабильность и интенсивность свечения водных и органических растворов комплексов тербия с низкомолекулярными и полимерными соединениями, содержащими группировки N-ациламинобензойных кислот. В первую очередь это "полимерный эффект", проявляющийся при сопоставлении свойств низкомолекулярного и полимерного комплексов. Существенное влияние оказывают также изомерное строение, содержание и распределение звеньев МАБК в (ко)полимерной системе,

Таблица 3. Влияние строения сомономерных звеньев МАБК-содержащего сополимера на стабильность и интенсивность люминесценции Tb^{3+} -содержащего полимерного комплекса в метаноле ($[Tb^{3+}] : [ИГ] = 0.4$)

Строение сомономерного звена	Содержание звеньев <i>n</i> -МАБК в сополимере, мол. %	$\gamma_{0.5}$	I_{545} , отн. ед.
N-Винилпирролидон	5.5	2.6	450
N-Винилкапролактам	5.0	2.1	180
N-Изопропилметакриламид	8.0	0.7	200

природа растворителя, концентрация ионов тербия в растворе, химическое строение звеньев (ко)полимера, окружающих звенья МАБК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lanthanide Probes in Life, Chemical and earth Sciences. Theory and Practice / Ed. by Bunzli J.-C.G., Choppin G.R. Amsterdam: Elsevier, 1989.
2. Du C., Ma L., Xu Y., Zhao Y., Jiang C. // Eur. Polym. J. 1997. V. 34. № 1. P. 23.
3. Shevchuk S.V., Alexeeva E.A., Rusakova N.V., Korovin Yu.V., Bacherikov V.A., Gren A.J. // Mendelev Commun. 1998. № 3. P. 112.
4. Okamoto S., Vyprachticky D., Furuya H., Abe A., Okamoto Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3511.
5. Yoshino N., Paoletti S., Kido J., Okamoto Y. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 7. C 1515.
6. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Громова Р.А., Луцик В.Б., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1847.
7. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Краковяк М.Г., Луцик В.Б., Шевелева Т.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 6. С. 1014.
8. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Громова Р.А., Луцик В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 994.
9. Справочник химика. 2-е изд. / Под ред. Никольского Б.П. Л.; М.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. С. 436, 490.
10. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.

Stability of Complexes of Terbium Ions with High- and Low-Molecular-Mass Derivatives of N-Acylaminobenzoic Acids in Water and Organic Solvents

E. V. Anufrieva, T. N. Nekrasova, M. G. Krakovyak, T. D. Anan'eva, and V. B. Lushchik

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia*

Abstract—Copolymers of N-alkylmethacrylamides with various isomers of N-methacryloylaminobenzoic acid and their low-molecular-mass “models” were synthesized. These compounds were used to prepare complexes with Tb^{3+} ions in order to assess the “polymer effect” on the intensity of luminescence and stability of these complexes in solution. The stability of the produced complexes was determined using a polymer competitor and studying evolution in the intensity of luminescence of a complex solution during transition of Tb^{3+} ions from copolymer or “model” to the polymer competitor. The effects of the content of Tb^{3+} ions in solution, the structure of copolymer, and the isomer structure of N-acyl derivatives of aminobenzoic acid on the stability of the resulting complexes were studied.