

芳羧酸功能化聚苯乙烯的制备及其与 Tb(Ⅲ) 离子配合物荧光发射特性初探

位霄鹏 高保娇* 施雪军

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 通过氯甲基苯甲酸(CMBA)的 Friedel-Crafts 烷基化反应,对聚苯乙烯(PS)进行了功能化改性,将苯甲酸(BA)键合在聚苯乙烯侧链,制得了改性聚苯乙烯(BAPS),采用红外光谱、核磁共振氢谱及紫外吸收光谱等测试技术对其进行了结构表征,考察了影响 CMBA 与 PS 之间 Friedel-Crafts 烷基化反应的主要因素。结果表明,适宜的反应条件为:70 ℃,以 *N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂,SnCl₄为催化剂。使 BAPS 与 Tb(Ⅲ)离子配位,制得高分子-稀土配合物 BAPS-Tb(Ⅲ),该配合物不仅发射出 Tb³⁺ 离子的特征荧光,而且大分子配基 BAPS 对 Tb³⁺ 离子的荧光发射显示出很强的敏化作用。

关键词 聚苯乙烯,对氯甲基苯甲酸,Friedel-Crafts 烷基化反应,高分子-稀土配合物,敏化作用

中图分类号:O631

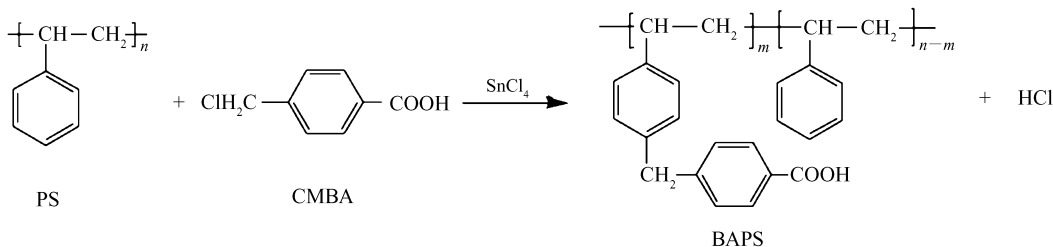
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)03-0260-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00292

在已报道的高分子-稀土配合物发光体系中,聚合物侧链上的配基多为脂肪羧基,羧基对稀土离子只起配合作用,须与其它小分子配体协同配位,才能形成聚合物-稀土发光材料^[1-4]。为增强聚合物配基与稀土离子之间的配位能力,强化聚合物配基向稀土离子的能量转移作用,可在聚合物侧链上引入可直接敏化稀土离子发光的配基,如 1,10-邻菲罗啉及 Schiff 碱等配体^[5-6]。

芳香羧酸分子结构中,既含有可与稀土离子发生配位作用的羧基,又具有较大的共轭刚性平面和强的光吸收-分子内能量转移作用,文献^[7-9]报道了多种具有高发光性能的小分子芳香羧酸-稀土离子发光配合物。如果能将芳香羧酸基引入高分子侧链,将会制得具有高发光性能的键合型聚合物-稀土配合物。Wang 等^[10-11]通过缩聚反应制备了侧链带有羧酸配基的聚醚酮,所形成的聚合物-稀土配合物不仅具有良好的发光性能,而且具有高的热稳定性。但是,目前这样的报道还不多。本文通过分子设计,采用简捷的 Friedel-Crafts 烷基化反应使聚苯乙烯实现芳羧酸化的功能化改性,制得了侧链带有芳羧酸配基的聚苯乙烯(其反应过程见 Scheme 1),并使之与 Tb(Ⅲ)离子配位,形成了高分子-稀土配合物。可以预期,含芳羧酸配基的聚苯乙烯与 Eu(Ⅲ)及 Tb(Ⅲ)等稀土离子所形成的配合物,在场致发光,尤其是在电致发光材料的制备领域,将会有良好的发展前景。



Scheme 1 Schematic expression of chemical process of preparing BAPS

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚苯乙烯(PS,北京燕山石化分公司), $M_r = 8 \times 10^4$;对氯甲基苯甲酸(CMBA,江苏磐希化工有限公司),工业级;无水四氯化锡(天津市元立化工有限公司),分析纯;无水四氯化钛(天津东大化工厂),分析纯;无水氯化锌(无锡市东风化工厂),分析纯; N,N -二甲基乙酰胺(DMAC,天津市博迪化工股份有限公司),分析纯; N,N -二甲基甲酰胺(DMF,天津市博迪化工股份有限公司),分析纯;1,4-二氧六环(Dioxane,天津市博迪化工股份有限公司),分析纯;所有试剂使用前用无水硫酸镁干燥处理;七氧化四铽(Tb_4O_7 ,国药集团化学试剂有限公司),分析纯;其余试剂均为分析纯。

1700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司),KBr 压片;UV-2602 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司),将 1 mL 上清液用体积比为 1:3 的 DMAC 与乙醇的混合溶剂稀释定容,在 $\lambda = 274$ nm 处测定反应液中剩余的 CMBA 的量,计算出 BAPS 分子链中苯甲酸(BA)的键含量(mmol/g,以 PS 的质量为基础进行计算);DRX300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂;HITACHIF-2500 型荧光光度计(日本日立公司)。

1.2 CMBA 对聚苯乙烯的功能化改性

在装有电动搅拌机、冷凝回流管及温度计的四口烧瓶中,加入 50 mL DMAC 与 1 g PS,使 PS 充分溶解,再加入 1.64 g 对氯甲基苯甲酸 CMBA 与 0.16 mL 无水四氯化锡.于 70 °C 恒温及搅拌的条件下,使 CMBA 与 PS 之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应进行 15 h。反应结束后,取 150 mL 乙醇作为沉淀剂,将产物沉出静置,此时体系中共有 200 mL 混合上清液(50 mL DMAC + 150 mL 乙醇),取上清液样品进行分析。分离出聚合物,先用稀盐酸洗涤,以除去四氯化锡,再用乙醇和蒸馏水交替洗涤,真空干燥至恒重,即得侧链键合有苯甲酸(BA)的改性聚苯乙烯 BAPS。

固定其它反应条件,分别改变温度、溶剂的种类及催化剂种类,进行 Friedel-Crafts 烷基化反应,考察主要因素对该聚苯乙烯改性反应的影响规律,探讨反应机理,优化反应条件。

1.3 改性聚苯乙烯-稀土配合物的制备

将 10 mmol Tb_4O_7 溶于 50 mL 体积比为 1:1 盐酸中,加热至溶液呈透明后冷却,加入 2 mL 过氧化氢溶液(15%),搅拌 1 h,加热浓缩至有晶粒产生,冷却体系,析出大量晶体,再置于真空烘箱中烘干,即得三氯化铽结晶($TbCl_3 \cdot 6H_2O$)^[12]。将 1 g BAPS 溶解于 50 mL DMF 中,并用 NaOH 溶液调节 pH 值为 6~7,再加入 0.66 g 三氯化铽晶体,在 50 °C 水浴中搅拌下使配合反应进行 8 h(上述溶液体系中,大分子链 BAPS 上的配基 BA 与 Tb^{3+} 离子的摩尔比为 3:1,因此配合反应可进行完全)。配位反应结束后以乙醇为沉淀剂,沉淀出产物,用乙醇和蒸馏水洗涤,真空干燥,制得高分子-稀土配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)。

1.4 高分子稀土配合物荧光发射光谱的测定

以 DMF 为溶剂,分别配制三氯化铽和配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)的溶液(Tb^{3+} 离子的浓度均为 4.4×10^{-4} mol/L),使用荧光光谱仪,以 Tb^{3+} 离子 545 nm 处的特征发射扫描配合物的激发光谱,测得最佳激发峰在 292 nm 处(见图 6),以此为激发波长测定以上溶液中诸物质的荧光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 改性聚苯乙烯 BAPS 的表征

2.1.1 红外光谱 图 1 为聚苯乙烯 PS 与改性聚苯乙烯 BAPS 的红外光谱图。在 PS 的光谱图中,3 027~3 072 cm^{-1} 诸峰为苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收;2 845 和 2 927 cm^{-1} 处的峰为主链上甲基及亚甲基 C—H 键的伸缩振动吸收;1 606~1 450 cm^{-1} 诸峰为苯环的骨架振动吸收;759 cm^{-1} 处的峰则为苯环一元取代后 C—H 键面外弯曲振动吸收。

在 BAPS 的光谱图中,吸收峰发生了明显变化:3 437 cm^{-1} 处出现了羟基的伸缩振动吸收峰,910 cm^{-1} 处出现了羟基的面外弯曲振动吸收峰;1 668 cm^{-1} 处出现了羧羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 121 cm^{-1} 处出现了羧基中 C—O 键的伸缩振动峰;在 1 250 cm^{-1} 处出现的新峰,归属为苯环上 4 号位

H 原子被取代所产生的 1,4-二取代苯环上 C—H 键的面内弯曲振动吸收, 839 cm^{-1} 处的峰则为二元取代后苯环上 C—H 键的面外弯曲振动。上述数据表明, PS 已与 CMBA 发生了 Friedel-Crafts 烷基化反应, 侧链苯环 4 号位上的 H 原子已被 BA 基团所取代, 形成了侧链键合有苯甲酸的改性聚苯乙烯 BAPS。

2.1.2 核磁氢谱 图 2 为改性聚合物 BAPS 的 ^1H NMR 谱图, 并标出了各吸收峰与 BAPS 结构中诸氢质子的对应关系。在 BAPS 的谱图中, 除出现 PS 的各氢质子的共振吸收峰(*a*、*b*、*c*、*d* 等峰)外, 还清楚地显示改性后侧链上所连接的苯甲酸的诸氢质子的共振吸收峰, 以及联接桥亚甲基— CH_2 —的氢质子吸收峰; $\delta\ 3.802$ (*e*) 处的峰为桥联聚苯乙烯苯环与苯甲酸亚甲基上氢质子的特征共振吸收; $\delta\ 7.495$ (*f*) 和 8.113 (*g*) 处的峰分别归属于苯甲酸苯环上 2 种氢质子的特征共振信号(由于 BAPS 大分子侧链上 BA 具有一定的键合率, 即并非每个苯环均键合了 BA, 故 *c*、*d* 两峰的面积大于 *g*、*f* 两峰的面积); $\delta\ 12.31$ (*h*) 处的峰为苯甲酸羧基氢质子的特征共振吸收。上述数据进一步证实了通过 Friedel-Crafts 烷基化反应, 苯甲酸已键合于聚苯乙烯的侧链。

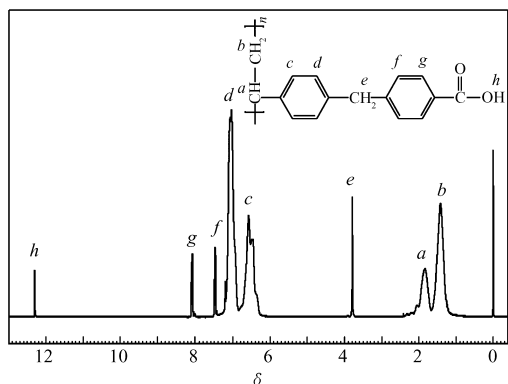


图 2 改性聚苯乙烯的氢谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of BAPS

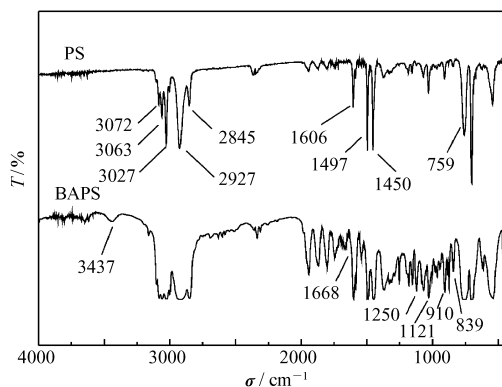


图 1 聚苯乙烯 PS 与改性聚苯乙烯 BAPS 的红外光谱

Fig. 1 FTIR Spectra of PS and BAPS

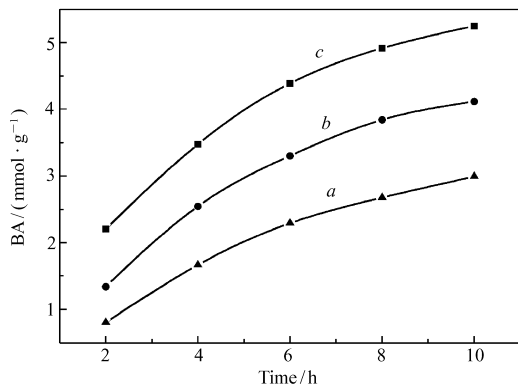


图 3 不同溶剂下 BA 键合量随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of bonding amount of BA with reaction time using different solvents

a, dioxane; *b*, DMF; *c*, DMAC; catalyst: SnCl_4 ; temperature: $70\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 影响聚苯乙烯 Friedel-Crafts 烷基化反应的因素

PS 与 CMBA 之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应为亲电取代反应, 根据苯环上的亲电取代反应的机理, Lewis 催化剂首先夺取 CMBA 分子中氯甲基的带有电子对的氯原子, 形成烷基碳正离子, 再进攻 PS 苯环的 4 号位(负电性强且位阻最小), 形成 BAPS。

2.2.1 溶剂极性 在 DMAC、DMF 和 Dioxane 3 种溶剂中进行 PS 的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 其 BAPS 侧链上苯甲酸 BA 的键合量(mmol/g)随时间的变化示于图 3, 表 1 则给出了各溶剂的介电常数与极性常数数据。

表 1 3 种溶剂的介电常数与极性常数

Table 1 Electric constant and polarity constant of three solvents

Solvent	DMAC	DMF	1,4-Dioxane
ϵ	37.8	37	2.2
$E_{\text{T}}(30)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	184.8	183.1	150.5

图 3 中显示, 在相同的反应条件下, 3 种溶剂反应效果的顺序依次为: $\text{DMAC} > \text{DMF} > \text{Dioxane}$ 。显

然,DMAC 反应效果最好。由表 1 的数据可见,此顺序与溶剂的极性顺序完全一致,即极性越强,BA 的键合量越高。在极性较强的溶剂 DMAC 中,溶剂与 CMBA 分子中的氯甲基之间的偶极-偶极相互作用较强,有利于 CMBA 分子中氯甲基的氯原子的离去,即有利于烷基碳正离子的产生,促进了亲电型烷基化反应,导致相同反应时间内具有高的 BA 的键合量(反应 10 h,BA 的键合量达 5.3 mmol/g)。而在极性弱的溶剂 Dioxane 中进行 Friedel-Crafts 烷基化反应时,由于溶剂与氯甲基之间的偶极-偶极相互作用太弱,不利于氯甲基中氯原子的离去,即不利于烷基碳正离子的产生,导致低的 BA 键合量。显然,对于 PS 与 CMBA 之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应,适宜的溶剂为 DMAC。

2.2.2 催化剂酸性 以 DMAC 为溶剂,在 70 ℃ 分别使用 SnCl₄、TiCl₄及 ZnCl₂ 3 种 Lewis 酸为催化剂,对聚苯乙烯进行了 Friedel-Crafts 烷基化反应,图 4 给出了 3 种反应体系中改性聚苯乙烯侧链的苯甲酸键合量随时间的变化曲线。

图 4 中显示,在相同的反应条件下,以 SnCl₄为催化剂时,BAPS 的 BA 键合量最高,ZnCl₂的效果最差,此结果与 3 种催化剂的催化活性密切相关。这 3 种 Lewis 酸催化剂的酸性依次为 SnCl₄ > TiCl₄ > ZnCl₂,SnCl₄接受电子对的能力最强,最容易与 CMBA 分子中的氯甲基作用,促使烷基碳正离子的形成,加快 Friedel-Crafts 烷基化反应的进行;使用酸性较弱的 TiCl₄与 ZnCl₂时,烷基碳正离子的形成较为困难,烷基化反应较慢。

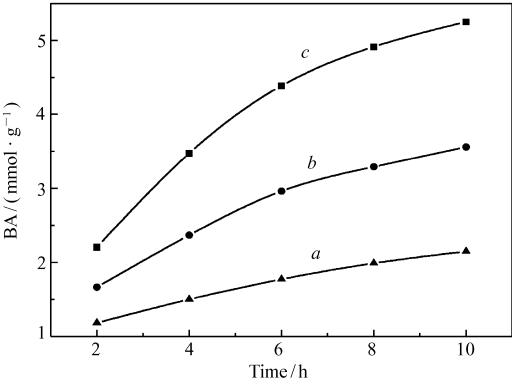


图 4 使用不同催化剂时 BA 键合量随时间的变化曲线
Fig.4 Variation of bonding amount of BA with reaction time using different catalysts
a. ZnCl₂; b. TiCl₄; c. SnCl₄; solvent:DMAC; temperature:70 ℃

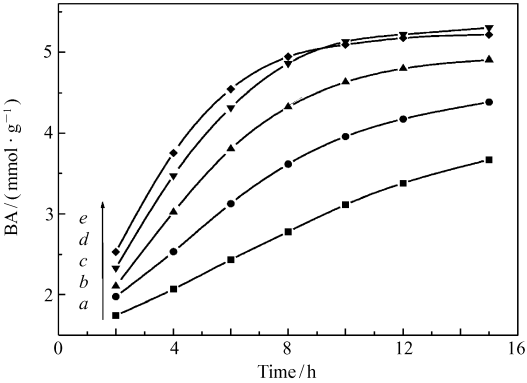


图 5 不同温度下 BA 键合量随时间的变化曲线
Fig. 5 Variation of bonding amount of BA with reaction time at different temperatures
Temperature/℃: a. 40; b. 50; c. 60; d. 70; e. 80; solvent: DMAC; catalyst:SnCl₄

2.2.3 温度 固定其它反应条件,改变反应温度,对聚苯乙烯实施了 Friedel-Crafts 烷基化反应,图 5 给出了不同温度下的改性聚苯乙烯 BAPS 侧链的 BA 键合量随时间的变化曲线。

Friede-Crafts 烷基化反应是放热反应^[13],升高温度将使平衡转化率降低。因此在图 5 中看到,在较低温度时(40 ~ 60 ℃),随着温度升高,BA 的键合量迅速提高,这是动力学因素所致;当温度升至 60 ℃ 后,BA 键合量的提高变缓;当温度升至 80 ℃ 时,虽然在 8 h 前 BA 的键合量仍比 70 ℃ 稍高,但 8 h 后,曲线交错,且逐渐趋于水平,即反应趋于平衡,平衡键合量为 5.2 mmol/g,明显小于 70 ℃ 对应的键合量,这是热力学负面影响的显现。显然,对于本反应体系,适宜的反应温度应为 70 ℃。

2.3 高分子-稀土配合物 BAPS-Tb (Ⅲ) 的发光性能

由改性聚苯乙烯 BAPS 和高分子-稀土配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)的紫外吸收光谱(略),BAPS 的吸收峰在 283 nm 附近,而配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)的紫外吸收峰形状及特征吸收均与 BAPS 十分相似,仅有微小的红移,但强度明显降低。说明大分子配体 BAPS 与 Tb(Ⅲ)离子之间形成了稳定的配合物结构;配合物的紫外吸收来自于大分子配体 BAPS,与中心离子基本无关,即(下文所述的)配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)的发光是大分子配体 BAPS 的光吸收-能量传递所致。

以 545 nm 为发射波长,配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)在 DMF 溶液中激发光谱如图 6 所示。配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)以及 TbCl_3 在 DMF 溶液中的荧光发射光谱(在 2 种溶液中 Tb(Ⅲ)离子的浓度相同),也示于图 6。从图 6 可以看出,1)配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)与 TbCl_3 的发射谱带的位置与形状基本相同,表明配合物发射出 Tb(Ⅲ)离子的特征荧光,谱图中主要显示出 490 nm^{-1} 处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁、 545 nm^{-1} 处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁、 585 nm 处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁及 623 nm 处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁所导致的发射;2)配合物的发射峰窄(色纯度高)而强,在 Tb(Ⅲ)浓度为 $4.4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$,配基 BA 与 Tb^{3+} 离子摩尔比为 3:1 时,配合物的荧光强度比 TbCl_3 强约 28 倍,产生了显著的 Antenna 效应,即配基 BA 对 Tb^{3+} 离子产生了强的敏化作用,表明芳羧酸类配基三重态能级(T_1)与 Tb(Ⅲ)共振能级具有良好的匹配性,这与文献^[14-15]报道的情况一致。

3 结 论

通过聚苯乙烯与对氯甲基苯甲酸之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应,对聚苯乙烯进行了功能化改性,制得了侧链键合苯甲酸的改性聚苯乙烯 BAPS,并使之与 Tb(Ⅲ)离子配位,制得了高分子-稀土配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)。聚苯乙烯的 Friedel-Crafts 烷基化反应的适宜条件为: $70\text{ }^\circ\text{C}$, DMAC 为溶剂, SnCl_4 为催化剂。配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)发射 Tb^{3+} 离子的特征荧光,而且表现出显著的 Antenna 效应。高分子-稀土配合物 BAPS-Tb(Ⅲ)既能发射出强的稀土离子特征荧光,又具有聚苯乙烯良好的力学性能与加工性能。可以预期,该高分子-稀土配合物在场致发光领域将具有重要应用价值。

参 考 文 献

- [1] Suo Q L, Lu F, Shi J W, *et al.* Studies on Synthesis and Fluorescent Property of Rare Earth Complexes $\text{RE}(\text{ABMF})_2\text{AA}$ and Copolymers $\text{RE}(\text{ABMF})_2\text{AA-co-MMA}$ [J]. *J Rare Earths*, 2009, **27**(1): 28-32.
- [2] Wen S P, Zhang X P, Hu S, *et al.* Fluorescence and Judd-Ofelt Analysis of Rare Earth Complexes with Maleic Anhydride and Acrylic Acid[J]. *J Rare Earths*, 2008, **26**(6): 787-791.
- [3] Hu S, Zhang W, Wen S P, *et al.* Exploration of Reactivity of $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{phen})(\text{MA})$ [J]. *J Rare Earths*, 2006, **24**(1): 14-17.
- [4] Yan C H, Yu C J, Hu H H, *et al.* Preparation and Properties of RE^{3+} Doped Luminescent co-Polymer by Solution Copolymerization[J]. *J Rare Earths*, 2009, **27**(5): 761-766.
- [5] Liu X Y, Hu Y L, Wang B Y, *et al.* Synthesis and Fluorescent Properties of Europium - polymer Complexes Containing 1, 10-Phenanthroline[J]. *Synth Met*, 2009, **159**(15/16): 1557-1562.
- [6] Guo L, Wu S Z, Zeng F, *et al.* Synthesis and Fluorescence Property of Terbium Complex with Novel Schiff-base Macromolecular Ligand[J]. *Eur Polym J*, 2006, **42**(7): 1670-1675.
- [7] Azab H A, El-Korashy S A, Anwar Z M, *et al.* Synthesis and Fluorescence Properties of Eu-Anthracene-9-carboxylic Acid Towards *N*-Acetyl Amino Acids and Nucleotides in Different Solvents[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2010, **75**(1): 21-27.
- [8] Maji S, Viswanathan K S. Ligand-sensitized Fluorescence of Eu^{3+} Using Naphthalene Carboxylic Acids as Ligands[J]. *J Luminescence*, 2008, **128**(8): 1255-1261.
- [9] Yan B, Wang W J, Song Y S. Photophysical Properties of Praseodymium Complexes with Aromatic Carboxylic Acids; Double Light Conversion Both in Ultraviolet and Visible Region[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2007, **66**(4/5): 1115-1121.
- [10] Liu D, Wang Z G. Novel Polyaryletherketones Bearing Pendant Carboxyl Groups and Their Rare Earth Complexes, Part I: Synthesis and Characterization[J]. *Polymer*, 2008, **49**(23): 4960-4967.

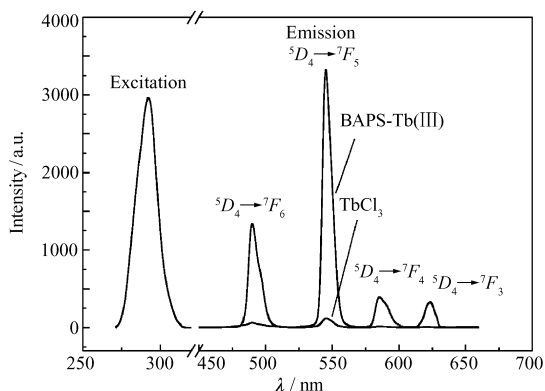


图 6 BAPS-Tb(Ⅲ)和 TbCl_3 的激发与荧光发射光谱图

Fig. 6 Fluorescence excitation and emission spectra of BAPS-Tb(Ⅲ) and TbCl_3

Solvent: DMF; $c(\text{Tb(Ⅲ)}) = 4.4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$; molar ratio of BA to Tb^{3+} : 3:1

- [11] Liu D, Wang Z G, Yu H, *et al.* Fluorescence Properties of Novel Rare Earth Complexes Using Carboxyl-containing Polyaryletherketones as Macromolecular Ligands[J]. *Eur Polym J*, 2009, **45**(8):2260-2268.
- [12] Patel R, Im S J, Ko Y T, *et al.* Preparation and Characterization of Proton Conducting Polysulfone Grafted Poly(styrene sulfonic acid) Polyelectrolyte Membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2009, **15**(3):299-303.
- [13] HU Yuefei, LIN Guoqiang. Modern Organic Reactions—Metal Catalyzed Reactions The Fifth Volume[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008:54 (in Chinese).
胡跃飞, 林国强. 现代有机反应—金属催化反应[M]. 第5卷. 北京:化学工业出版社, 2008:54.
- [14] Liu T H, Duan G J, Zhang Y P, *et al.* Synthesis and Characterization of the Luminescent Lanthanide Complexes with Two Similar Benzoic Acids[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2009, **74**(4):843-848.
- [15] Pei J, Geng X T, Yan J B, *et al.* Synthesis and Fluorescence Studies on Novel Complexes of Tb(Ⅲ) and Eu(Ⅲ) with 4-(9H-Carbazol-9-yl) Benzoic Acid[J]. *J Alloys Compd*, 2006, **426**(1/2):363-367.

Preparation of Aryl Carboxylic Acid-functionalized Polystyrene and Preliminary Exploration of Florescence Emission of Formed Polymer-Rare Earth(Tb(Ⅲ)) Complexes

WEI Xiaopeng, GAO Baojiao*, SHI Xuejun

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract Polystyrene (PS) was modified with 4-(chloromethyl) benzoic acid (CMBA) *via* Friedel-Crafts alkylation reaction, where benzoic acid (BA) ligand was bonded on the side chains of PS, yielding the functional macromolecule BAPS. The chemical structure of BAPS was characterized by FTIR, ¹H NMR and UV absorption spectra. The coordination reaction between BAPS and Eu³⁺ ion as well as the coordination reaction between BAPS and Tb³⁺ ion were carried out, resulting in the polymer/rare-earth complexes, BAPS-Tb(Ⅲ). The florescence emission of BAPS-Tb(Ⅲ) was preliminarily examined. In this work, the effects of the main factors on the Friedel-Crafts alkylation action between CMBA and PS were examined, the reaction mechanism was investigated, and the reaction conditions were optimized. The experimental results show that the Friedel-Crafts alkylation reaction between CMBA and PS can proceed successfully, and the suitable reaction conditions are as follows: a temperature of 70 °C, with *N,N*-dimethylacetamide (DMAC) as solvent, and SnCl₄ as Lewis catalyst. The polymer/rare-earth complex BAPS-Tb(Ⅲ), possesses the fluorescence-emission spectrum of Tb³⁺ ion. More significantly, the macromolecular ligand BAPS can strongly sensitize the fluorescence-emission of Tb³⁺ ion.

Keywords polystyrene, (chloromethyl) benzoic acid, Friedel-Crafts alkylation, polymer-rare earth complex, sensibilization