

羧基功能化聚砜的制备及其与 Eu(III) 稀土离子配合物的荧光发射特性

王明娟 高保娇* 杜俊玫

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 以1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)为氯甲基化试剂,使聚砜(PSF)氯甲基化(CM),形成氯甲基化聚砜(CMP SF),然后用6-羧基-2-萘甲酸(HNA)使CMP SF的氯甲基与HNA的酚羟基之间发生亲核取代反应,将羧基(NA)配基键合在聚砜侧链,制得了功能化改性的聚砜NAP SF。采用红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征。考察了主要因素对CMP SF与HNA之间亲核取代反应的影响规律,分析了反应机理,优化了反应条件。结果表明,CMP SF与HNA之间取代反应的速率与亲核试剂HNA的浓度无关,遵循 S_N1 的反应机理;使用极性较强的溶剂二甲亚砜,有利于亲核取代反应的进行;在适宜条件下,CMP SF的氯甲基转化率可达96%,NA的键合量为1.68 mmol/g。将NAP SF与Eu(III)离子配位,制得了聚合物-稀土配合物NAP SF-Eu(III),它不仅发射出 Eu^{3+} 离子的特征荧光,而且对 Eu^{3+} 离子的荧光发射显示出很强的敏化作用。羧基功能化的大分子配基NAP SF对 Eu^{3+} 离子的敏化作用,远强于苯甲酸(BA)功能化的大分子配基BAP SF对 Eu^{3+} 离子的敏化作用。

关键词 聚砜,羧基萘甲酸,亲核取代反应,聚合物-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(2013)03-0283-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20179

键合型聚合物-稀土配合物发光材料兼具稀土离子优异的场致发光性能与聚合物良好的力学性能及易于加工成型的特点,是高性能的稀土配合物发光材料^[1-3],在电致发光器件的制备方面具有明显的优势。其制备方法一般是在聚合物侧链上键合小分子配基,通过键合配基以及协同的小分子配基与稀土离子之间的配位作用,形成聚合物-稀土配合物。配基的能量吸收和向稀土离子的能量转移(Antenna effect),导致聚合物-稀土配合物发射出高强度的稀土离子特征荧光。

在已报道的键合型聚合物-稀土配合物发光材料体系中,大多存在2个问题:1)基质聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸(或聚丙烯酸)及其共聚物,玻璃化转变温度较低(80~120℃),热稳定性与力学性能较差^[4-5],不能满足电致发光器件的需要;2)聚合物侧链上的脂肪羧基(主要来自单体丙烯酸或甲基丙烯酸)配基,只对稀土离子有配位作用,需要加入协同的小分子配体配位,才能形成发光的聚合物-稀土配合物材料^[6-8]。前文^[9]报道了以具有优良力学性能与热稳定性的聚砜(PSF)为基质,通过大分子反应(Friedel-Crafts 烷基化反应)将芳香羧酸苯甲酸引入PSF侧链,形成了聚合物-稀土发光配合物。苯甲酸配基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,具有强的光吸收-分子内能量转移作用,可直接敏化稀土离子发光,所制得的聚合物-稀土配合物既具有强的荧光发射,又具有优良的成膜性能与热稳定性。

芳香羧酸萘甲酸(Naphthoic acid,NA)比苯甲酸(BA)具有更大的共轭刚性平面,与稀土离子配位后将产生更强的光吸收-分子内能量转移作用,目前已制得有高发光性能的小分子萘甲酸-稀土离子发光配合物^[10-11]。本文采用大分子反应(氯甲基化反应与亲核取代反应),将萘甲酸引入PSF侧链,即实现聚砜的萘甲酸功能化,并使之与Eu(III)离子配位,形成聚合物-稀土发光配合物,研究了聚砜的萘甲酸功能化过程,初步考察了该聚合物-稀土配合物的光致发光性能,类似的研究目前尚未见文献报道。

2012-05-02 收稿,2012-06-26 修回

山西省自然科学基金资助项目(20100210084)

通讯联系人:高保娇,教授;Tel:0351-3924795;Fax:0351-3925660;E-mail:gaobaojiao@126.com;研究方向:功能高分子材料的化学与物理

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

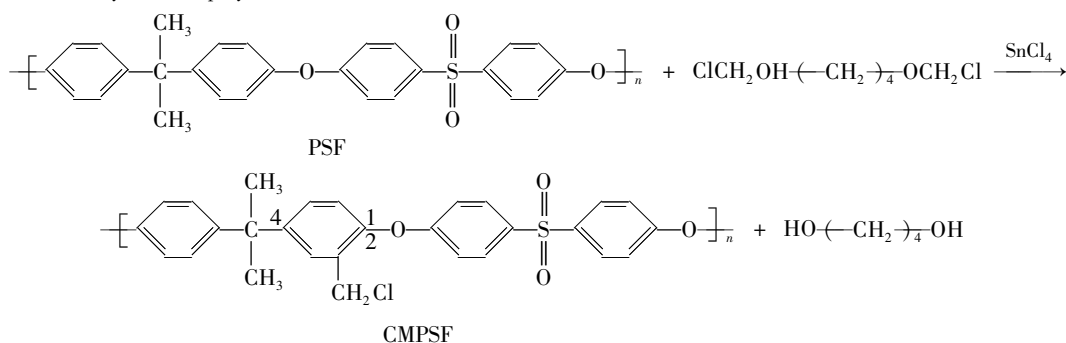
聚砜 (PSF, 上海塑料工业联合公司曙光化工厂), $\overline{M}_n = 67000$, 工业级; 1,4-二氯甲氧基丁烷 (1,4-bis (chloromethoxy) butane, BCMB) 自制; 6-羟基-2-萘甲酸 (HNA, 石家庄恒大化工有限公司), 试剂级; 对羟基苯甲酸 (HBA, 天津市光复精细化工研究所), 二甲基亚砜 (DMSO, 天津市瑞金特化学品有限公司), *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 天津市博迪化工股份有限公司), 1,4-二氧六环 (Dioxane, 天津市博迪化工股份有限公司), 以上试剂均为分析纯; 所有溶剂使用前用无水硫酸镁干燥处理; 三氧化二锑 (Eu_2O_3 , 国药集团化学试剂有限公司), 分析纯; 其余试剂均为市售分析纯。1700 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR, 美国 Perkin-Elmer 公司), KBr 压片法; UV-2602 型紫外/可见分光光度计 (上海尤尼柯公司); DRX300 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), 溶剂氘代 DMSO; HITACHIF-2500 型荧光光度计 (日本日立公司)。

1.2 侧链键合萘甲酸配基的聚砜的制备及表征

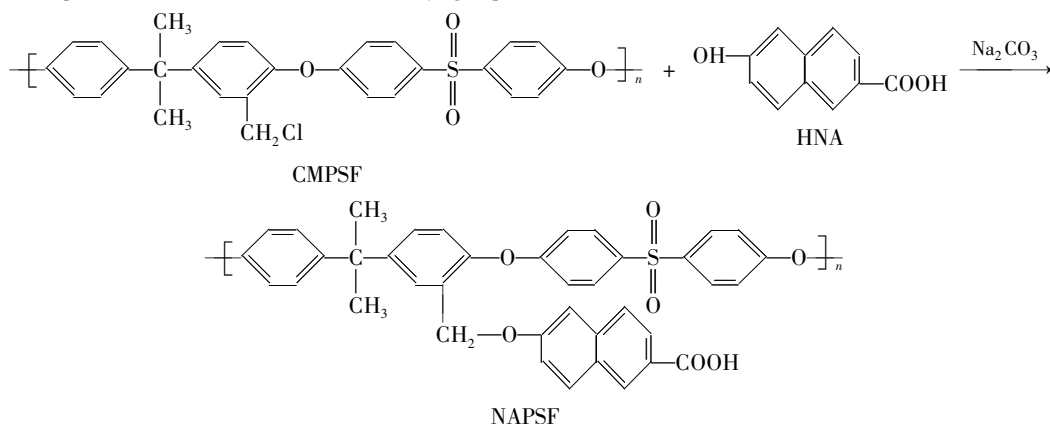
1.2.1 氯甲基化聚砜的制备 按文献[12]方法但略加改动。在装有搅拌器与恒压滴液漏斗的四口瓶中, 将 2 g 聚砜溶于 20 mL 二氯甲烷, 加入 0.26 mL Lewis 酸催化剂 SnCl_4 , 缓慢滴加 5.6 mL 氯甲基化试剂 BCMB, 室温下反应 8 h, 反应液用 2 mL 稀盐酸 (2 mol/L) 处理后, 在 60 mL 乙醇中沉淀出产物, 经洗涤与真空干燥, 即得氯甲基化聚砜 (CMPSF), 其氯含量为 1.75 mmol/g。

1.2.2 以 HNA 为试剂对聚砜进行功能化改性 在装有电动搅拌器、冷凝回流管及温度计的四口瓶中, 加入 50 mL DMSO 与 0.5 g CMPSF, 使 CMPSF 充分溶解, 再加入 0.16 g HNA 与 0.10 g 无水碳酸钠, 于 50 °C 恒温搅拌 8 h, 进行 HNA 与 CMPSF 之间的亲核反应后, 在产物溶液中加入 3 mL 浓度为 6 mol/L 盐酸, 酸化 0.5 h; 然后加入 147 mL 沉淀剂乙醇, 将产物沉出静置。此时体系中共有 200 mL 混合上清液 (50 mL DMSO + 147 mL 乙醇 + 3 mL 盐酸溶液), 取上清液样品进行分析。分离出聚合物, 用乙醇和蒸馏水交替洗涤, 真空干燥至恒重, 即得侧链键合有萘甲酸 (NA) 的改性聚砜 (NAPSF)。为进行对比, 按上述步骤制备了苯甲酸 (BA) 功能化的聚苯砜 BAPSF。制备 NAPSF 的化学过程如 Scheme 1 所示。

(1) Chloromethylation of polysulfone



(2) Nucleophilic substitution between chloromethyl group of CMPSF and HNA



Scheme 1 Schematic expression of chemical process of preparing NAPSF

1.2.3 改性聚砜 NAPSf 中 NA 键含量的测定 将 1 mL 上清液用 $V(\text{DMSO}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:3$ 的混合溶剂稀释定容,用紫外分光光度法(305 nm)测定反应液中剩余 HNA 的量,结合原 CMPSf 中的氯含量,计算出改性聚砜 NAPSf 分子链中 NA 的键含量(mmol/g)及亲核取代反应中 CMPSf 分子链中氯甲基的转化率。

1.3 高分子-稀土配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 的制备

用 $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 的盐酸溶解三氧化二铈,加热浓缩至有晶粒产生,冷却后析出大量晶体,将体系真空烘干至恒重,即得三氯化铈结晶($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。将 0.2 g 改性聚砜 NAPSf(HNA 的键含量为 1.62 mmol/g)溶解于 50 mL DMF 中,并用 NaOH 溶液调节 pH 值为 6~7,再加入 0.04 g 三氯化铈晶体,在 50 ℃ 水浴中搅拌下配合反应 8 h(上述溶液体系中,NAPSf 大分子链上的配基 NA 与 Eu^{3+} 离子的摩尔比仅为 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聚合物,用乙醇和蒸馏水洗涤,真空干燥,即得高分子-稀土配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ)。

1.4 高分子-稀土配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 荧光发射光谱的测定

以 DMF 为溶剂,分别配制三氯化铈和配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 的溶液(Eu^{3+} 离子的浓度均为 4.1×10^{-4} mol/L)。使用荧光光谱仪,以 Eu^{3+} 离子 620 nm 处的特征发射扫描配合物溶液的激发光谱,测得最佳激发峰在 343 nm,以此最佳激发峰,测定 2 种溶液中诸物质的荧光发射光谱(三氯化铈的最佳激发峰为 293 nm)。

2 结果与讨论

2.1 改性聚砜 NAPSf 的表征

2.1.1 红外光谱 图 1 为氯甲基化聚砜 CMPSf 与功能化改性聚砜 NAPSf 2 种线型聚合物的红外光谱。

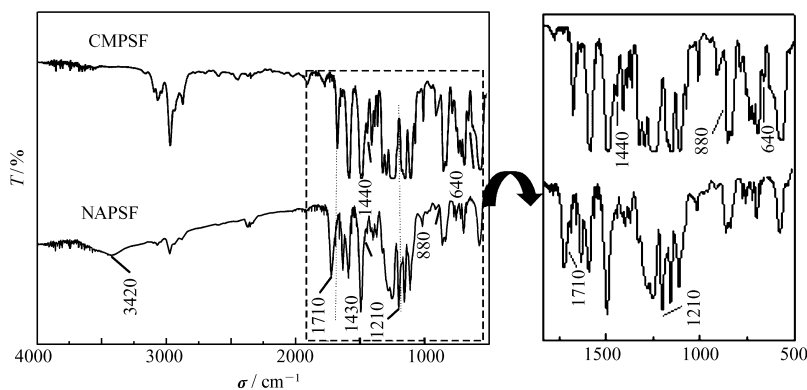


图 1 CMPSf 与 NAPSf 的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of CMPSf and NAPSf

在 CMPSf 的谱图中,除显示出聚砜所有特征吸收峰外,还出现了氯甲基— CH_2Cl 的 2 个特征吸收峰:670 cm^{-1} 处的峰为 C—Cl 键的伸缩振动吸收,1440 cm^{-1} 处的峰为— CH_2Cl 中 C—H 键的面内弯曲振动吸收。另外,在 880 cm^{-1} 处出现了苯环上 1、2 和 4 号位发生三元取代后的特征吸收峰。

在改性聚合物 NAPSf 的谱图中,吸收峰发生了明显变化:1440 和 670 cm^{-1} 处的氯甲基的特征吸收峰明显减弱;3420 cm^{-1} 处出现了羧羟基的伸缩振动特征吸收峰;1710 cm^{-1} 处出现了羧羰基 C=O 键的伸缩振动特征吸收峰;1430 cm^{-1} 处出现了羧羟基的变形振动特征吸收峰;1210 cm^{-1} 出现了醚键(桥联 PSf 与 NA 侧基甲氧基中的醚键)的伸缩振动吸收峰。上述谱峰变化表明,CMPSf 中的氯甲基与 6-羟基-2-萘甲酸 HNA 已发生了亲核取代反应,萘甲酸配基已键合在聚砜侧链,形成了侧链键合有萘甲酸的改性聚砜 NAPSf。

2.1.2 核磁氢谱 图 2 与图 3 分别为 CMPSf 与功能化改性聚砜 NAPSf 的 ^1H NMR 谱图,并标出了各共振峰与 CMPSf 及 NAPSf 结构中诸氢质子的对应关系。

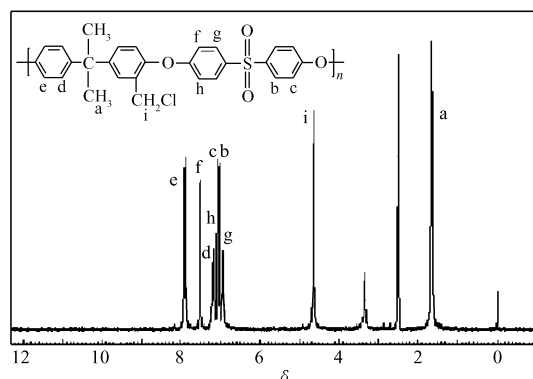


图2 氯甲基化聚砜 CMPSF 的氢谱图

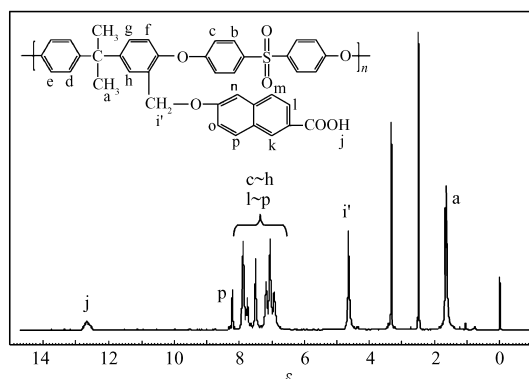
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of CMPSF

图3 改性聚砜 NAPSf 的氢谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of NAPSf

在 CMPSF 的谱图中,在 δ 6.923 ~ 7.910 范围内的一组峰对应于苯环上的各种氢质子(见结构式中的 c ~ h 位);双酚 A 单体单元上甲基的氢质子(a)的 δ 为 1.649;氯甲基上氢质子(i)的 δ 为 4.650。

在 NAPSf 的谱图中,萘环上氢质子(见结构式中的 l ~ p 位)的共振峰与原 CMPSF 苯环上各种氢质子(c ~ h)的共振峰重叠在一起,形成了 δ 6.927 ~ 8.251 范围内的一组峰,其中 δ 7.881 与 δ 8.251 处的峰分别为萘环上 o 号位氢质子与 p 号位氢质子的共振信号。不过,NAPSf 的谱图中也清楚显示了 NA 在 PSF 侧链的键合:在 δ 12.623(j)处出现了萘甲酸羧羟基氢质子的特征共振峰;原 CMPSF 侧链氯甲基中氢质子位于 δ 4.650(i)的共振峰,在 NAPSf 的谱图中已转变为 δ 4.648(i')处的桥联聚砜与萘甲酸侧基的甲氧基团上氢质子的共振峰。上述 ^1H NMR 谱数据进一步证实了通过亲核取代反应,NA 已键合于聚砜的侧链,制得了功能化改性的聚砜 NAPSf。

2.2 影响制备 NAPSf 的亲核取代反应的因素

2.2.1 HNA 浓度对反应的影响与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应历程 CMPSF 质量为 0.5 g,保持溶剂体积不变,只改变亲核试剂 HNA 浓度,在相同反应条件下进行 CMPSF 与 HNA 之间的亲核取代反应,图 4 为 CMPSF 分子链上氯甲基 8 h 内的转化率与 HNA 浓度的关系曲线。从图 4 可看出,氯甲基的转化率几乎不受 HNA 浓度的影响,表明取代反应的速率与亲核试剂的浓度无关。因此,该取代反应属于单分子取代反应($\text{S}_{\text{N}}1$)。在此亲核取代反应中,HNA 分子中亲核基团酚羟基的进攻,使得 CMPSF 的苄氯基团中的 C—Cl 键发生断裂,形成苄基碳正离子,其亚甲基上的正碳原子呈 sp^2 杂化,其空 p 轨道与苯环上的 π 轨道发生交叠,造成电子的离域,使正电荷得到分散,因而苄基碳正离子较为稳定,故该取代反应遵循 $\text{S}_{\text{N}}1$ 的机理。

2.2.2 溶剂的极性 图 5 为在 4 种不同的溶剂中进行反应时,CMPSF 分子链上氯甲基转化率随反应时间的变化曲线。表 1 给出了各溶剂的介电常数与极性常数数据。从图 5 可以看出,4 种溶剂中反应的快慢顺序为:DMSO > DMF > 混合溶剂[$V(\text{Dioxane}):V(\text{DMF}) = 1:1$] > Dioxane。

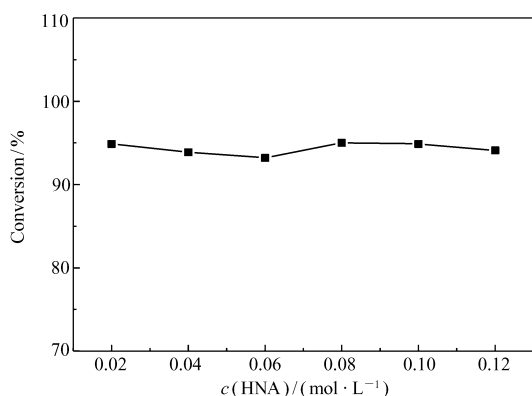


图4 CMPSF 氯甲基转化率与 HNA 浓度的关系曲线
Fig. 4 Relationship curve between chloromethyl group conversion and HNA concentration

Reaction time: 8 h; reaction temperature: 60 $^{\circ}\text{C}$; solvent: DMSO

表1 各种溶剂的介电常数与极性常数

Table 1 Dielectric constant and polarity parameter data for various solvents

Solvent	DMSO	DMF	$V(\text{Dioxane}):V(\text{DMF}) = 1:1$	Dioxane
$\varepsilon(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	48.9	36.71	19.46	2.21
$E_{\text{T}}(30)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	188.4	183.4	167.1	150.7

由表 1 数据可以看出,4 种溶剂极性的大小顺序与上述亲核取代反应速率的顺序相一致,充分显示出溶剂的极性越强,越有利于 S_N1 反应的进行。所以,对于 CMPSF 与 HNA 之间的亲核取代反应,适宜的溶剂为极性较强的 DMSO,反应 10 h,可使 CMPSF 的氯甲基转化率达到 96%,NA 的键合量为 1.68 mmol/g。

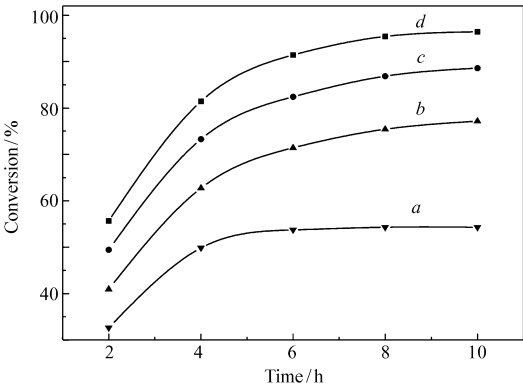


图 5 使用不同溶剂时 CMPSF 的氯甲基转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 5 Variation curves of chloromethyl group conversion of CMPSF with reaction time using different solvents
a. Dioxane; *b.* Dioxane/DMF (volume ratio 1 : 1); *c.* DMF; *d.* DMSO; temperature: 60 °C

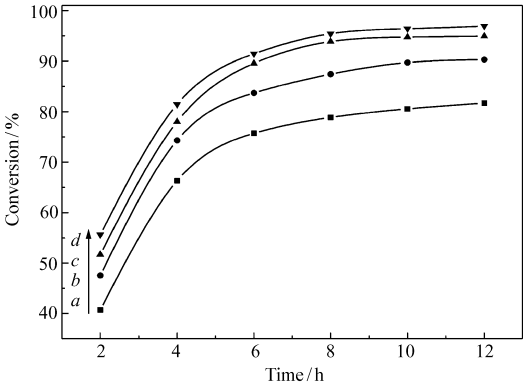


图 6 不同温度下 CMPSF 的氯甲基转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of chloromethyl group conversion of CMPSF with reaction time at different temperatures
Temperatures/°C : *a.* 30; *b.* 40; *c.* 50; *d.* 60; solvent: DMSO

2.2.3 温度 图 6 为不同温度下 CMPSF 分子链中氯甲基转化率随反应时间的变化曲线。从图 6 可以看出,CMPSF 和 HNA 的反应速率随温度的升高而升高。因为在 S_N1 反应中 C—Cl 键的断裂是吸热反应,升高温度可增加反应速率。当温度升至 60 °C 时,氯甲基的转化率曲线与 50 °C 时已十分接近,故选取 60 °C 作为反应的适宜温度。

2.3 聚合物-稀土配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 的发光性能

以 620 nm 为发射波长,由配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 在 DMF 溶液中激发光谱确定了最佳激发波长为 343 nm,以此为激发波长,测定配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 在 DMF 溶液中的荧光发射光谱(Eu(Ⅲ) 离子浓度均为 4.1×10^{-4} mol/L),也以 293 nm 为激发波长,测定了 EuCl₃ 在 DMF 溶液中的荧光发射光谱(其中 Eu(Ⅲ) 离子浓度也为 4.1×10^{-4} mol/L),二者的谱图如图 7 所示。

图 7 中的发射光谱主要显示出 Eu³⁺ 离子 580 nm 处的⁵D₀→⁷F₀跃迁、593 nm 处的⁵D₀→⁷F₁跃迁与 620 nm 处的⁵D₀→⁷F₂跃迁所导致的发射。从图 7 可以看出,配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 的发射谱带的位置及形状与 EuCl₃ 基本相同,表明配合物发射出 Eu(Ⅲ) 离子的特征荧光;配合物的发射不但峰窄(色纯度高),而且发射强度高,比 EuCl₃ 提高约 35 倍,充分显示出侧链键合萘甲酸的大分子配基 NAPSf 对稀土离子的荧光发射产生了显著的 Antenna 效应,即有效地发生了光吸收-分子内能量转移-荧光发射的敏化过程。由对比试样苯甲酸(BA)功能化的聚砜 BAPSF 制备的配合物 BAPSF-Eu(Ⅲ) (配基 BA 与 Eu³⁺ 离子的摩尔比为 3:1)在 DMF 溶液中的荧光发射光谱(Eu(Ⅲ) 离子浓度也为 4.1×10^{-4} mol/L) 如图 8 所示。

从图 8 可以看到,配合物 BAPSF-Eu(Ⅲ) 的荧光发射比 EuCl₃ 提高约 14 倍(与文献[9]基本一致),可见苯甲酸配基对 Eu³⁺ 离子的荧光发射也产生了敏化作用。但是,其强度显然比配合物 NAPSf-Eu(Ⅲ) 的荧光发射的弱,即萘甲酸配基 NA 对 Eu³⁺ 离子荧光发射的敏化作用远强于苯甲酸配基 BA。根据 Antenna 效应理论,有机-稀土配合物荧光发射强度,除决定于配基三重态与稀土离子最低激发态的匹配程度外,还取决于配基对紫外光的吸收能力^[13-14]。萘甲酸配基具有比苯甲酸配基更大的共轭 π 平面,因此,具有更强的紫外吸收能力,从而其敏化作用更强。

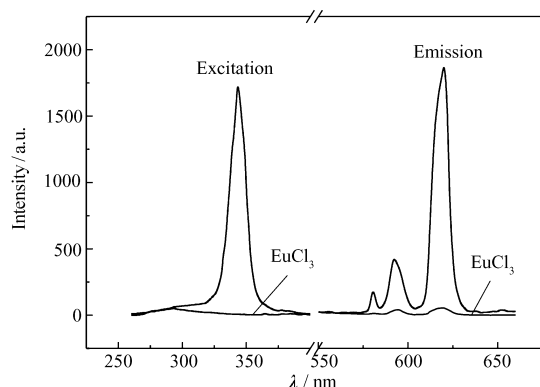


图7 NPSF-Eu(Ⅲ)和EuCl₃的激发与荧光发射光谱

Fig.7 Fluorescence excitation and emission spectra of NPSF-Eu(Ⅲ) and EuCl₃

Solvent:DMF; $c(\text{Eu(Ⅲ)}) = 4.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $n(\text{NA}) : n(\text{Eu}^{3+}) = 3:1$

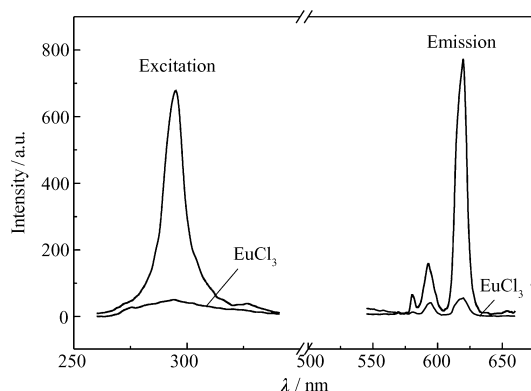


图8 BAPSF-Eu(Ⅲ)和EuCl₃的激发与荧光发射光谱

Fig.8 Fluorescence excitation and emission spectra of BAPSF-Eu(Ⅲ) and EuCl₃

Solvent:DMF; $c(\text{Eu(Ⅲ)}) : 4.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $n(\text{BA}) : n(\text{Eu}^{3+}) = 3:1$

3 结 论

通过两步高分子反应(氯甲基化反应和亲核取代反应)对聚砜进行了功能化改性,制备了侧链键合萘甲酸的改性聚砜 NPSF,并以 $n(\text{NA}) : n(\text{Eu}^{3+}) = 3:1$ 与 Eu(Ⅲ) 离子配位,形成高分子-稀土配合物 NPSF-Eu(Ⅲ)。氯甲基化聚砜与 6-羟基-2-萘甲酸的亲核取代反应遵循 S_N1 反应机理。采用极性较强的二甲亚砜为溶剂,有利于亲核取代反应的进行。配合物 NPSF-Eu(Ⅲ) 对 Eu³⁺ 离子的荧光发射可产生很强的敏化作用。高分子-稀土配合物 NPSF-Eu(Ⅲ) 既能发射出很强的稀土离子特征荧光,又具有聚砜优良的力学性能、热稳定性和加工性能,在场致发光领域,将具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Setua S, Menon D, Asok A, *et al.* Folate Receptor Targeted, Rare-earth Oxide Nanocrystals for Bi-modal Fluorescence and Magnetic Imaging of Cancer Cells[J]. *Biomaterials*, 2010, **31**(4):714-729.
- [2] Li D G, Zhu J, Cheng Z P, *et al.* A Combination of Raft and “Click” Chemistry Techniques to Synthesize Polymeric Europium Complexes with Selective Fluorescence Emission[J]. *React Funct Polym*, 2009, **69**(4):240-245.
- [3] Shunmugam R, Tew G N. Dialing in Color with Rare Earth Metals; Facile Photoluminescent Production of True White Light [J]. *Polym Adv Technol*, 2007, **18**(11):940-945.
- [4] 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.
- [5] Liu D, Wang Z G. Novel Polyaryletherketones Bearing Pendant Carboxyl Groups and Their Rare Earth Complexes, Part I: Synthesis and Characterization[J]. *Polym J*, 2008, **49**(23):4960-4967.
- [6] Suo Q L, Lu F, Shi J W, *et al.* Studies on Synthesis and Fluorescent Property of Rare Earth Complexes RE(ABMF)2AA and Copolymers RE(ABMF)2AA-co-MMA[J]. *Polym J*, 2009, **27**(1):28-32.
- [7] Yan C H, Yu C J, Hu H H, *et al.* Preparation and Properties of RE³⁺ Doped Luminescent Co-polymer by Solution Copolymerization[J]. *Polym J*, 2009, **27**(5):761-766.
- [8] 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.
- [9] Gao B J, Li F, Z R X, *et al.* Preparation of Aromatic Carboxylic Acid-functionalized Polysulfone and Preliminary Exploration of Florescence Emission Character of Formed Polymer-rare Earth Complexes[J]. *Synth Met*, 2012, **162**(5/6):503-510.
- [10] Maji S, Viswanathan K S. Ligand-sensitized Fluorescence of Eu³⁺ Using Naphthalene Carboxylic Acids as Ligands[J]. *J Lumin*, 2008, **128**(8):1255-1261.
- [11] Hilder M, Junk P C, Kynast U H, *et al.* Spectroscopic Properties of Lanthanoid Benzene Carboxylates in the Solid State: Part 1[J]. *J Photochem Photobiol A:Chem*, 2009, **202**(1):10-20.

- [12] Du R K, Gao B J, Li Y B, *et al.* Preparation and Structure/Property Relationship of Polysulfone Anion-exchange Membranes [J]. *Acta Polym Sin*, 2010, **1**(7):121-128 (in Chinese).
杜瑞奎, 高保娇, 李延斌, 等. 聚砜阴离子交换膜的制备及结构与性能研究[J]. 高分子学报, 2010, **1**(7):121-128.
- [13] Xi P, Gu X H, Chen C F, *et al.* Synthesis, Characterization and Luminescent Properties of New Highly Luminescent Organic Ligand and Complexes of Trivalent Rare Earth[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2007, **66**(3):667-671.
- [14] 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.

Preparation of Naphthoic Acid-functionalized Polysulfone and Preliminary Exploration of Fluorescence Emission of Formed Polymer-Rare Earth Eu(III) Complexes

WANG Mingjuan, GAO Baojiao^{*}, DU Junmei

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

Abstract Chloromethylation reaction of polysulfone (PSF) was performed with 1,4-bis(chloromethoxy)butane (BCMB) as chloromethylation reagent, leading to the formation of chloromethylated polysulfone (CMPSF). Subsequently, the nucleophilic substitution reaction between the chloromethyl group of CMPSF and phenolic hydroxyl group of 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA) was performed, and the ligand of naphthoic acid (NA) was bonded on the side chains of polysulfone, resulting in naphthoic acid-functionalized polysulfone NAPSF. The chemical structure of NAPSF was characterized by FTIR and ¹H NMR spectroscopies. The effects of the main factors on the nucleophilic substitution reaction between CMPSF and HNA were examined, the reaction mechanism was investigated, and the reaction conditions were optimized. Results show that the rate of the nucleophilic substitution reaction is independent of the concentration of the nucleophile HNA, indicating that this is a typical unimolecular nucleophilic substitution reaction, *i. e.*, S_N1. The solvent polarity is favorable for the cleavage of C—Cl bond of the benzyl chloride group, and can accelerate the substitution reaction. Therefore, dimethylsulfoxide (DMSO) with stronger polarity is a suitable solvent. Under the suitable conditions, the conversion of chloromethyl group of CMPSF can reach 96%, and the corresponding bonding degree of NA is 1.68 mmol/g. The coordination reaction between NAPSF and Eu³⁺ ion was carried out for preparing the polymer-rare earth complex of NAPSF-Eu(III), which exhibited the characteristic fluorescence emission spectrum of Eu³⁺ ion. More significantly, the macromolecular ligand NAPSF can strongly sensitize the fluorescence-emission of Eu³⁺ ion.

Keywords polysulfone, hydroxynaphthoic acid, nucleophilic substitution, polymer-rare earth complex, sensibilization