

文章编号:1673-9469(2025)03-0090-07

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2025.03.012

萘甲醛缩甘氨酸席夫碱配基结构的键合型高分子-稀土配合物发光材料的制备及其发光性能研究

王栋¹,张丹丹^{2*},耿振桓²,孙红光²

(1.河北工程大学信息与电气工程学院,河北邯郸056038;

2.河北工程大学材料科学与工程学院,河北邯郸056038)

摘要: 为了制备高发光性能的键合型高分子-稀土配合物发光材料,并探索其结构与发光性能的关系,经三步大分子反应,制备了具有萘甲醛缩甘氨酸席夫碱配基结构的功能化聚砜(PSF-NGly),采用红外、氢谱、紫外及茚三酮显色法表征了各步制备的产物。使制得的PSF-NGly与稀土Eu(III)离子发生配位反应,制得高分子-稀土配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III),采用荧光光谱测定了PSF-(NGly)₃-Eu(III)的发光性能。结果表明,在聚砜侧链成功键合萘甲醛缩甘氨酸席夫碱基团,大分子配体PSF-NGly对Eu(III)离子产生“Antenna”效应,配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)发光性能优异。

关键词: 键合型高分子-稀土配合物;萘甲醛缩甘氨酸;席夫碱;Antenna效应

中图分类号:O631

文献标识码:A

Preparation and Exploration of Luminescence Property of Polymer-Rare Earth Complexes with Naphthalaldehyde Glycine Schiff Base Ligand

WANG Dong¹, ZHANG Dandan^{2*}, GENG Zhenhuan², SUN Hongguang²

(1. School of Information and Electrical Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

Abstract: In order to prepare high-performance bonded polymer-rare earth complex luminescent materials and explore the relationship between their structure and luminescent properties, functionalized polysulfone (PSF-NGly) containing naphthalene formaldehyde condensation glycine Schiff base ligand structure was prepared through three steps of macromolecular reactions. The products of each step were characterized by infrared, proton nuclear magnetic resonance, ultraviolet and ninhydrin colorimetric methods. The obtained PSF-NGly was coordinated with rare earth Eu(III) ions to form the polymer-rare earth complex PSF-(NGly)₃-Eu(III). The luminescent properties of PSF-(NGly)₃-Eu(III) were determined by fluorescence spectroscopy. The results showed that the naphthalene formaldehyde condensation glycine Schiff base group was successfully bonded to the polysulfone side chain, and the macromolecular ligand PSF-NGly produced an “Antenna” effect on the Eu(III) ion. The complex PSF-(NGly)₃-Eu(III) had excellent luminescent properties.

Key words: bonding polymer-rare earth complex; naphthalene formaldehyde glycine; Schiff base ligand; Antenna effect

收稿日期:2024-03-27

基金项目:邯郸市科学技术研究与发展计划项目(21422111277);国家自然科学基金青年基金资助项目(22108054)

第一作者:王栋(1991—),男,河北邯郸人,硕士,讲师,从事智能化工方面的研究。

*通信作者:张丹丹(1990—),女,河北石家庄人,博士,副教授,从事功能高分子方面的研究。

键合型高分子-稀土配合物发光材料, 具有发光性能优异、稳定性好、加工性能良好、易于功能化等优点, 使其成为极具发展潜力的优良材料^[1-4]。在制备键合型高分子-稀土配合物发光材料时, 采用先聚合或反应合成含特定功能基团的大分子配基, 而后与稀土离子配位的方式是一种较为便捷的方法^[5-6]。在聚合物侧链键合的特定结构的功能基团, 若对稀土离子能够配位螯合和发生“Antenna”效应, 则不仅制备方法简单、键合量易控, 而且发光性能较为优异^[7-9]。在聚合物侧链键合席夫碱基团的高分子-稀土配合物, 就是性能较为优异的一种^[10-11]。在高分子上键合的功能化修饰的基团, 不仅要为稀土离子提供良好的配位环境, 更为关键的是考虑分子结构与发光性能的关系, 来优化发光性能^[12-13]。因此, 制备高发光性能的键合型高分子-稀土配合物发光材料的关键在于选择适宜的方式在高分子链上键合功能化基团, 以便更进一步深入研究分子结构与发光性能的关系, 有助于有针对性地设计和合成具有特定发光性能的新材料, 构建更加完善的发光材料理论体系。基于以上考虑, 本文采用三步大分子反应, 在聚砜侧链键合了可与稀土离子螯合配位并发生“Antenna”效应的萘甲醛缩甘氨酸席夫碱基团, 制备了含萘甲醛缩甘氨酸席夫碱配基结构的功能化聚砜 (PSF-NGly), 并进一步研究了功能结构和发光性能间的关系, 为高分子-稀土发光材料的性能优化提供相关依据。

1 实验部分

1.1 主要的试剂和仪器

主要试剂: 三氧化二铕 (Eu_2O_3)、聚砜 (PSF)、2-羟基-1-萘甲醛 (HNA)、甘氨酸 (Gly)、茛三酮 (IU-PAC)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、1, 4-二氧六环 (1, 4-dioxane)、1, 4-二氯甲氧基丁烷 (BCMB, 自制^[11])。

主要仪器: Great 50 傅里叶变换红外光谱仪; 紫外可见分光光度计 Alpha-1900 S; 核磁共振 NMR 波谱仪 AVANCE NEO 600 M; 721 可见分光光度计; Cary Eclipse 荧光光谱仪。

1.2 萘甲醛缩甘氨酸型席夫碱配基功能化聚砜 PSF-NGly 的制备

通过精心的分子设计, 经 PSF 的氯甲基化反

应、氯甲基化聚砜 (CMPSF) 与 2-羟基-1-萘甲醛 (HNA) 的亲核取代反应、萘醛化改性聚砜 (PSF-NA) 与甘氨酸 (Gly) 的席夫碱反应, 这三步大分子反应, 成功制得 PSF-NGly。

(1) 以二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 为溶剂, 溶解 PSF 后, 加入催化剂四氯化锡, 缓慢滴加自制的 BCMB, 反应 12 h, 制得氯含量为 1.8 mmol/g 的 CMPSF^[11]。

(2) 在天平上称量 0.5 g CMPSF 装于四口瓶中, 用量筒量取 50 mL DMAC 溶剂倒入四口瓶, 再往四口瓶中加入预先称量好的 0.232 g HNA 和 1.90 g Na_2CO_3 , 将四口瓶放入恒温水浴锅中, 装上回流冷凝管、搅拌器、接触温度计, 打开冷却水, 启动冷却器, 加热升温, 控制温度在 80 °C 搅拌反应 10 h, 然后停止搅拌并降温。降至室温后, 加入 150 mL 乙醇, 待聚合物沉至瓶底, 将上层清液分出待测定, 沉淀物经多次过滤和洗涤, 置于烘箱中烘干即得产物 PSF-NA。上清液中含有未反应的 HNA, 稀释后采用紫外分光光度法 ($\lambda = 317 \text{ nm}$) 测定, 可计算 NA 的键合量, 进而可计算得到氯甲基基团的转化率。

(3) 准确称量上一步骤中制备 PSF-NA 0.5 g, 加入 50 mL DMF 溶剂溶解后, 置于四口瓶中, 再加入 0.248 g 的甘氨酸 (Gly, 3.3 mmol), 充入 N_2 , 60 °C 恒温, 充分搅拌, 使 PSF-NA 的醛基和 Gly 的氨基发生席夫碱反应, 反应 8 h 后停止反应, 以 150 mL 水为沉淀剂沉淀功能化聚砜 PSF-NGly (未反应的 Gly 溶于水, 而功能化聚砜不溶), 静置分层, 将上层清液分出待测定, 沉淀经多次过滤和洗涤, 置于烘箱中烘干即得产物 PSF-NGly。上清液中含有未反应的 Gly, 在 1 mL 茛三酮试剂中加入适量样品, 进行显色实验, 以测定未反应的 Gly^[14], 计算 NGly 的键合量, 进而可计算得到醛基基团的转化率。

1.3 PSF-NGly 的表征

(1) 红外表征。采用傅里叶变换红外光谱仪测定 CMPSF、PSF-NA 和 PSF-NGly 的红外光谱, 明确 PSF-NGly 的化学结构。

(2) 核磁共振氢谱。采用氘代氯仿 (CDCl_3) 溶解上述三种高分子, 测定它们的核磁共振氢谱, 进一步明确 PSF-NGly 的化学结构。

(3) 紫外分光光度法。PSF-NA 中 NA 键合量的测定, 可通过采用紫外分光光度法 ($\lambda = 317 \text{ nm}$) 测定 HNA 而间接得到。

(4) 茛三酮显色法。PSF-NGly 中 NGly 的键合

量,通过采用茚三酮显色法测定($\lambda = 569 \text{ nm}$)光密度确定未反应 Gly 而计算得出。

1.4 考察制备 PSF-NGly 的主要影响因素

制备 PSF-NGly 的三步大分子反应中,CMPSF 的制备已较为成熟,PSF-NA 与 Gly 的席夫碱反应较为容易,故 CMPSF 与 HNA 之间的亲核取代反应成为制备高键合量 NGly 的关键反应,需要重点探究。

1.5 制备键合型高分子-稀土配合物

将 Eu_2O_3 溶解于 6 mol/L 盐酸溶液中,加热浓缩至产生晶粒,冷却至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行真空干燥,即得三氯化铕结晶($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[12]。用 50 mL DMF 溶解 0.35 g PSF-NGly,用 NaOH 溶液调节 pH 为 $7 \sim 8$,再加入 0.066 g 三氯化铕晶体,四口瓶中 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温,搅拌反应 8 h 后停止搅拌并冷却至室温,加入 150 mL 乙醇,沉淀经多次洗涤,干燥,得到 PSF-(NGly)₃-Eu(III)。

1.6 键合型高分子-稀土配合物的发光性能

配制 Eu^{3+} 离子的浓度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 PSF-(NGly)₃-Eu(III) 和 EuCl_3 的 DMF 溶液,并配制 NGly 的键合浓度为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 PSF-NGly DMF 溶液;采用 Cary Eclipse 荧光光谱仪测定 PSF-(NGly)₃-Eu(III)、 EuCl_3 以及 PSF-NGly 的荧光光谱;并在紫外灯的照射下,拍摄了 PSF-(NGly)₃-Eu(III) 和 EuCl_3 的发光照片。

2 结果与讨论

2.1 制备 PSF-NGly 的化学过程

制备 PSF-NGly 的三步大分子反应如图 1 所示。首先制备氯甲基化聚砜 CMPSF;然后通过 CMPSF 的氯甲基($-\text{CH}_2\text{Cl}$)与 HNA 的醛基($-\text{CHO}$)的亲核取代反应,将萘甲醛基团(NA)键合在聚砜侧链上,得到 PSF-NA;通过上步骤得到的 PSF-NA 与 Gly 分子席夫碱反应,制备 PSF-NGly,其结构中的 $\text{C}=\text{N}$ 亚胺结构中的 N 原子和甘氨酸羧基 O 原子,可与稀土离子配位螯合,键合的萘醛缩甘氨酸基团中的萘环与 $-\text{C}=\text{N}-$ 可形成较大的共轭 π 键,有较强的光吸收能力。

2.2 PSF-NGly 的表征

2.2.1 红外光谱

为明确功能化聚砜 PSF-NGly 的化学结构,其

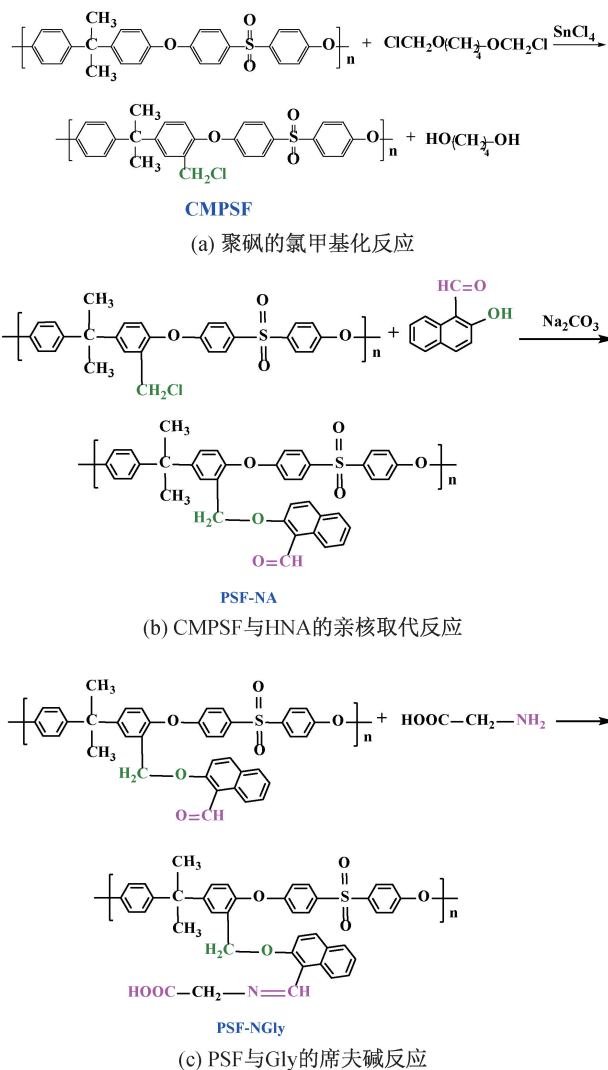


图 1 制备 PSF-NGly 的三步大分子反应

Fig. 1 Three-step macromolecular reaction for preparing PSF-NGly

红外光谱见图 2,同时在图 2 中也给出了 CMPSF、PSF-NA 的红外光谱。

对比 CMPSF 的红外光谱图,在 PSF-NA 的谱图中,在 1442 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动吸收峰和 664 cm^{-1} $\text{C}-\text{Cl}$ 键的伸缩振动吸收峰的显著变弱乃至不见,表明 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 已发生化学反应^[11];在谱图中, 1643 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 处出现了醛基 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征吸收峰(由于萘环的共轭效应使吸收频率降低,并出现了双峰); 2765 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} 处为醛基 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动吸收峰。这些变化充分证明在聚砜侧链已成功键合萘醛基团 NA,形成了 PSF-NA。

在 PSF-NGly 的谱图中,醛基 $-\text{CHO}$ 的各个特征吸收峰, 1643 、 1631 、 2765 和 2855 cm^{-1} 均已减弱至消失,表明 $-\text{CHO}$ 已发生反应;并在 1670 cm^{-1}

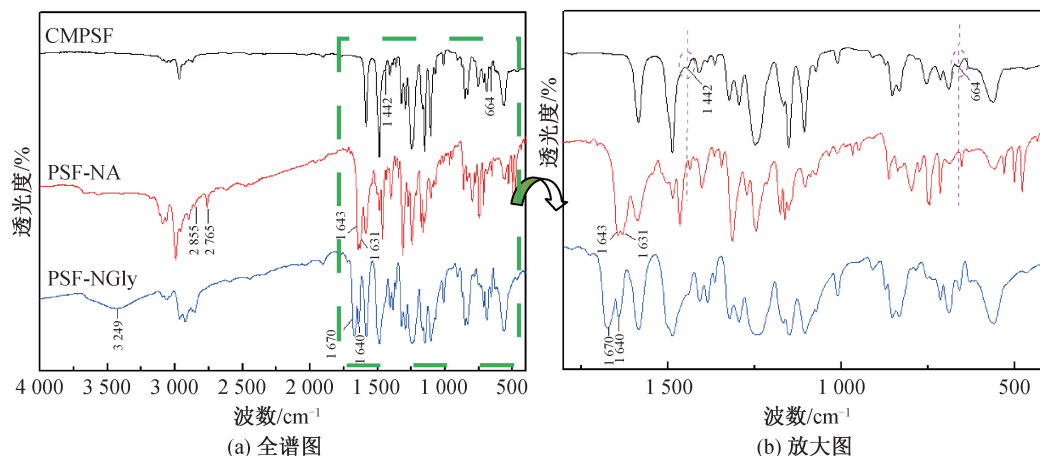


图2 CMPSF、PSF-NA 和 PSF-NGly 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of CMPSF, PSF-NA and PSF-NGly

处和 3429 cm^{-1} 处出现了羧基的特征吸收峰,表明已键合有羧基;另外在 1640 cm^{-1} 处出现了席夫碱亚胺—CH=N—键的伸缩振动吸收峰,这些变化表明,已形成 PSF-NGly。

2.2.2 核磁共振氢谱 $^1\text{H-NMR}$

图3给出了 CMPSF、PSF-NA 与 PSF-NGly 的核磁共振氢谱及其化学结构示意图,并标注了化学位移与各氢质子的对应关系。

在图3(a)中,化学位移为 $\delta = 6.831\text{--}7.883$ (b—h) 范围内的一组峰为 CMPSF 大分子主链苯环上的各种氢质子的共振信号;化学位移在 $\delta = 4.541$ (i) 的峰为氯甲基— CH_2Cl 上氢质子的共振信号;化学位移在 $\delta = 1.738$ (a) 的峰为甲基— CH_3 氢质子的共振信号。

在图3(b)中,聚砜主链苯环上各种氢质子特征共振信号仍为 b—h 的一组峰,但它们与聚砜侧链键合的萘醛基团萘环上的氢质子相互交叠形成化学位移为 $\delta = 6.896\text{--}7.967$ (b—h, j—o) 的一组峰;原氯甲基— CH_2Cl 上氢质子的化学位移也由 $\delta = 4.541$ 变化至 $\delta = 4.675$,表明— CH_2Cl 与萘醛 NA 已发生化学反应;在化学位移 $\delta = 10.485$ (p) 处还出现新的共振峰,对应于醛基—CHO 氢质子的共振吸收峰。这些变化表明,在聚砜侧链上已成功键合萘醛基团 NA, 制得 PSF-NA。

在图3(c)中,聚砜主链苯环上各种氢质子与键合的萘醛基团萘环上的氢质子仍相互交叠形成一组峰,即化学位移 $\delta = 6.803\text{--}7.989$ (b—h, j—p) 的共振峰,在这组峰中,对比图3(b),在化学位移 $\delta = 7.606$ (p) 处新出现了一组共振吸收峰,可对应于亚胺基—CH=N—氢质子的共振吸收;对比图3(b),在化学位移 $\delta = 10.485$ 处醛基—CHO 氢质

子的共振吸收峰已消失,而在化学位移 $\delta = 11.055$ (r) 处出现一峰,应为甘氨酸羟基—OH 氢质子的共振信号;化学位移 $\delta = 2.943$ (q) 处新出现的峰,对应于甘氨酸上亚甲基— CH_2 —的氢质子。这些化学位移的变化表明,在聚砜侧链已成功键合萘醛缩甘氨酸席夫碱配基,形成了 PSF-NGly。

2.3 氯甲基化聚砜与 2-羟基-1-萘甲醛间亲核取代反应的主要影响因素

2.3.1 温度对反应的影响

亲核取代反应的反应速率会随温度的升高而加快^[8],但为制得键合量高的萘醛化改性聚砜 PSF-NA, 仍需探究 CMPSF 与 HNA 之间反应的适宜温度,图4给出了以 DMAC 为溶剂,50、60、70、80 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下,NA 的键合量与反应时间的关系图。

氯甲基化聚砜的氯甲基— CH_2Cl 与 HNA 之间的取代反应,属于单分子亲核取代反应 $\text{S}_\text{N}1$ ^[8],在该单分子亲核取代反应中,关键步骤是 C—Cl 键的断裂,其断裂速率决定了该亲核取代反应的速率。从图4中可以看出,各温度下的曲线变化趋势基本一致,升高温度会使其反应速率加快,即 C—Cl 键的断裂速率加快,当反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应 10 h,萘醛 NA 的键合量已趋于平缓,CMPSF 的氯甲基转化率已达 92%;而当温度升至 90 $^{\circ}\text{C}$ 时,虽起始的反应速率较快,但反应 10 h 后,由于氯甲基— CH_2Cl 含量减少,其转化率与 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 h 氯甲基的转化率极为接近,此时二者的反应速率也特别相近,故本研究选取的反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 10 h,此时 CMPSF 的氯甲基转化率可达 92%,NA 的键合量高达 1.65 mmol/g。

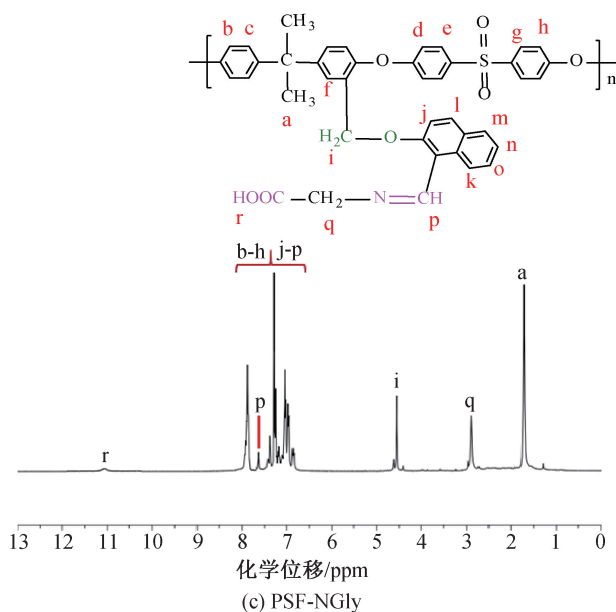
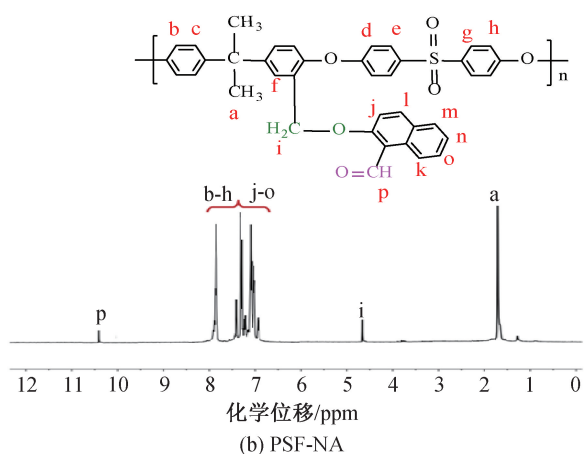
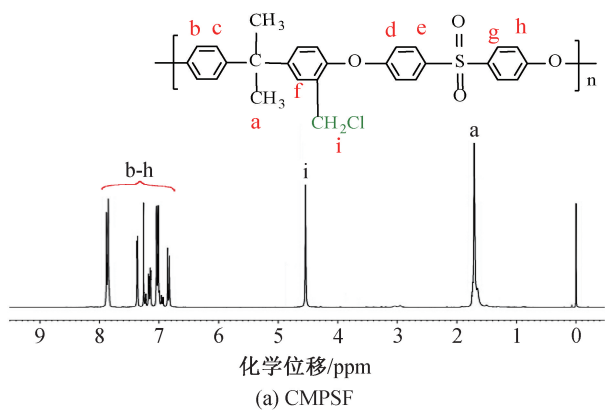


图3 CMPSF、PSF-NA和PSF-NGly的核磁共振氢谱及其化学结构示意图

Fig. 3 Diagrams of nuclear magnetic resonance hydrogen spectra and chemical structure of CMPSF, PSF-NA and PSF-NGly

2.3.2 溶剂极性对反应的影响

如上所述,氯甲基化聚砜的氯甲基— CH_2Cl 与2-羟基-1-萘醛(HNA)之间的取代反应,关键的反

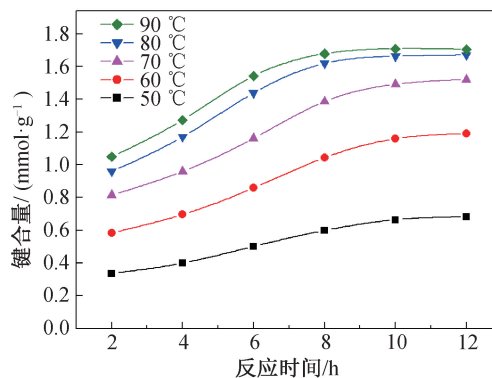


图4 不同温度下NA的键合量与反应时间的关系图

Fig. 4 Relationship between the bonding amount of NA and the reaction time at different temperatures

应步骤取决于C—Cl键的断裂,而不同溶剂的极性会对C—Cl键的断裂产生影响,从而影响反应速率^[15]。本文分别选用了DMAC、DMF、N,N-二甲基甲酰胺和1,4-二氧六环的混合溶液Mixture(DMF+Dioxane)(体积比为1:1)、1,4-二氧六环Dioxane这四种溶剂来探究溶剂极性对反应的影响。选择反应温度为80 °C,不同溶剂时NA的键合量随时间的变化关系图如图5所示。

介电常数和极性常数都表明了溶剂分子本身分离电荷的能力,即其极化作用能力。选用的四种溶剂DMAC、DMF、Dioxane,根据其介电常数和极性常数大小^[12],溶剂极性大小顺序为DMAC>DMF>Mixture>Dioxane。而从图5中也可看出,CMPSF与HNA之间的取代反应的反应速率也呈现出DMAC>DMF>Mixture>Dioxane的情况,表明溶剂的极性确实会影响C—Cl键的断裂速率,进而影响亲核取代的反应速率。其反应机理为溶剂的极性越强,溶剂分子本身分离电荷的能力越强,与氯甲基—C—Cl键之间下形成的偶极-偶极作用力越强,促使C—Cl键更易断裂,C—Cl键的断裂速率越快,亲核取代反应的速率越快。故在本研究中选用这四种溶剂中的DMAC为反应溶剂,在80 °C下反应10 h,此时根据氯甲基的转化率92%,计算出在聚砜侧链键合的萘醛NA的键合量为1.65 mmol/g。基于此高键合量的PSF-NA与Gly在60 °C席夫碱反应8 h,NGly的键合量为1.48 mmol/g。

2.4 键合型高分子-稀土配合物的发光性能

2.4.1 键合型高分子-Eu(III)配合物的荧光光谱

如1.6所述,在图6中给出了扫描测定的配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)、EuCl₃以及PSF-NGly的

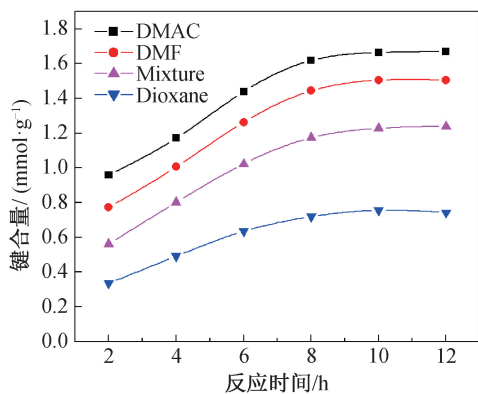


图5 使用不同溶剂时 NA 的键合量随时间的变化关系图
Fig. 5 Relationship between the bonding amount of NA and time with different solvents

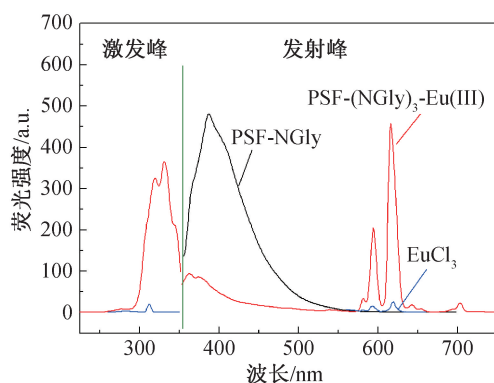


图6 高分子-稀土配合物的荧光光谱图
Fig. 6 Fluorescence spectra of polymer-rare earth complexes

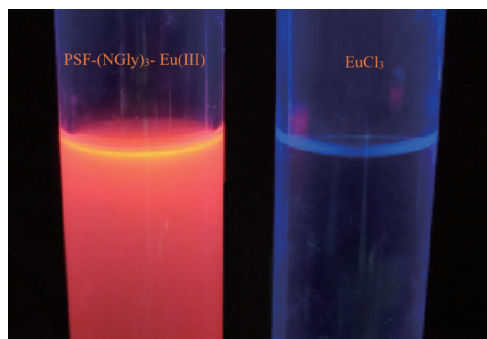
荧光光谱图。

在图6中,固定荧光发射峰位置为620 nm,扫描测得EuCl₃溶液的激发峰位于320 nm,而键合型高分子-Eu(III)配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)的激发峰,出现了320 nm和335 nm双峰,且335 nm处的荧光强度强于320 nm,这是因为PSF-(NGly)₃-Eu(III)中配体的作用^[8];以测定的最强激发峰为激发光源,测定了PSF-(NGly)₃-Eu(III)和EuCl₃的荧光发射峰,PSF-(NGly)₃-Eu(III)的荧光发射峰和EuCl₃的荧光发射峰均呈现出中心Eu(III)离子的跃迁:618 nm(⁵D₀→⁷F₂)、595 nm(⁵D₀→⁷F₁)、580 nm(⁵D₀→⁷F₀),其中618 nm(⁵D₀→⁷F₂)的荧光发射峰强度最强,比较618 nm处荧光发射峰强度,PSF-(NGly)₃-Eu(III)的荧光发射强度比EuCl₃提高了约17倍。除此之外,配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)的荧光发射谱图中,在380 nm处还出现了萘甲醛缩甘氨酸型席夫碱键合配基NGly的荧光发射峰,与PSF-NGly的荧光发射峰(λ=400 nm)进

行比较,配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)中配体的荧光发射峰不仅发生了蓝移,而且荧光发射峰强度显著降低,以上谱图数据表明,配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)分子内已发生Antenna效应,即聚酰胺侧链键合的萘甲醛缩甘氨酸型席夫碱键合配基NGly吸收能量后,电子由基态跃迁至激发态后,电子由最低激发单重态(S₁)经系间窜越至三重态,三重态不稳定,若键合配基NGly的三重态(T₁)能级稍高于了Eu(III)离子的共振能级^[10-11],则电子将由最低激发三重态(T₁)发生能量转移,可将能量传递给稀土Eu(III)离子,其他不能传递给稀土Eu(III)离子的能量,将以光子的形式回到基态,显示出配体的荧光,而传递给稀土Eu(III)离子的能量将使其由基态跃迁至激发态,激发态的电子再以光子辐射的形式回到基态,显示出Eu(III)离子特征荧光。其原因可能在于NGly结构中,键合的萘甲醛缩甘氨酸基团中的萘环与—C=N—可形成较大的共轭π键,有较强的光吸收能力,且其能级与Eu(III)离子的共振能级较为匹配^[16]。

2.4.2 高分子-Eu(III)配合物的光致发光

二元配合物PSF-(NGly)₃-Eu(III)与EuCl₃DMF溶液在紫外灯下的光致发光照片见图7。



注:Eu(III)离子浓度:4.0×10⁻⁴ mol/L,λ=365 nm
图7 PSF-(NGly)₃-Eu(III)和EuCl₃的光致发光照片

Fig. 7 Photoluminescence photograph of PSF-(NGly)₃-Eu(III) and EuCl₃

由于Eu(III)离子发光为f-f禁阻跃迁,光吸收能力较弱,因此EuCl₃离子几乎不发光,而PSF-(NGly)₃-Eu(III)发射出明显的Eu(III)离子特征荧光,即红光,这进一步表明,PSF-(NGly)₃-Eu(III)分子内产生了显著的Antenna效应。根据Antenna效应理论,配基三线态能级(T₁)应稍高于稀土离子的共振能级,这样配基才能将吸收的光能量有效传递给稀土离子^[12-13],因此,键合的萘甲醛缩甘氨酸型席夫碱键合配基NGly的三重态(T₁)

能级与 Eu(III) 离子的共振能级较为匹配,该配基 NGly 可强烈敏化稀土 Eu(III) 离子发光。

3 结论

1) 氯甲基化聚砜 CMPSF 与 2-羟基-1-萘甲醛之间的亲核取代反应属于 S_N1 反应,选用的适宜条件为 80 °C,溶剂为 *N,N*-二甲基乙酰胺 DMAC,反应 10 h,萘醛基团 NA 的键合量为 1.65 mmol/g,从而制得 NGly 键合量为 1.48 mmol/g 的 PSF-NGly。

2) NGly 结构中的萘环与—C=N—可形成较大的共轭 π 键,有较强的光吸收能力,其三重态 ($T1$) 能级与 Eu(III) 离子的共振能级较为匹配,配合物 PSF-(NGly)₃-Eu(III) 分子内产生了显著的 Antenna 效应,高分子-稀土配合物 PSF-(NGly)₃-Eu(III) 发光性能优异,是发射红光的光致发光材料。

参考文献:

- [1] ZHANG D, ZHAO W, FENG Z, et al. Preparation of polymer-rare earth complexes based on Schiff-base-containing salicylic aldehyde groups attached to the polymer and their fluorescence emission properties [J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1): 15-22.
- [2] XU C, CHEN W, DING Y. Facile synthesis and characterization of macromolecular Eu(III) complexes with β -diketone ligands and poly(4-vinyl pyridine-co-methyl methacrylate) [J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27: 1-8.
- [3] WANG B, ZHANG A, JIA J, et al. A novel red emitting polymeric complex as a directly film-forming phosphor applied in NUV-based LEDs [J]. *Optical Materials*, 2017, 73: 772-780.
- [4] 徐存进. 镉(III)-苯甲酰丙酮-聚(甲基丙烯酸甲酯-co-4-乙烯基吡啶) 高分子配合物的合成与光致发光性能[J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 18(04): 337-342.
- [5] 张丹丹, 查显宇, 高保娇. 在聚砜侧链合成与键合双齿席夫碱配基及功能化聚砜-Tb(III) 离子配合物荧光发射性能初探[J]. *应用化学*, 2016, 33(1): 53-62.
- [6] ZHANG D, GAO B, CUI K. Photoluminescence property of polymer-rare earth complexes containing acetaldehyde/aminophenol type bidentate Schiff base ligand [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 70(18): 3275-3292.
- [7] GAO B, ZHANG D, LI Y. Synthesis and photoluminescence properties of novel Schiff base type polymer-rare earth complexes containing furfural-based bidentate Schiff base ligands [J]. *Optical Materials*, 2018, 77: 77-86.
- [8] GAO B, ZHANG D, DON T. Preparation and photoluminescence properties of polymer-rare-earth complexes composed of bidentate Schiff-base-ligand-functionalized polysulfone and Eu(III) Ion [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(29): 16403-16413.
- [9] 张丹丹, 张利琴, 高保娇. 糠醛缩胺型高分子-稀土发光配合物的制备及发光特性[J]. *化学研究与应用*, 2017(2): 238-247.
- [10] GAO B, ZHANG L, ZHANG D. Effects of structures of bidentate Schiff base type bonded-ligands derived from benzaldehyde on the photoluminescence performance of polymer-rare earth complexes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(6): 4373-4385.
- [11] GAO B, ZHANG L, ZHANG D. Synthesis and characterization of two novel Schiff base type macromolecular ligands and preliminary research on luminescent property of polymer-rare earth complexes [J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25: 1-11.
- [12] AL-RASBI N K, ADAMS H, SULIMAN F O. Synthesis, structure and tunable white-light emission of dinuclear Eu(III) Schiff base complex [J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 104: 83-88.
- [13] GAO B, ZHANG L, LI Y. Effect of substituent groups with two types on benzene ring on photoluminescence property of complexes of benzoic acid—Functionalized polystyrene with Eu(III) Ion [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 324: 23-32.
- [14] 温秀萍, 于虹敏, 蔡杏粟, 等. 基于茛三酮比色法测定闽产细叶石仙桃总氨基酸含量[J]. *蚌埠医学院学报*, 2024, 49(2): 238-243.
- [15] 付祝跃, 裴振昭, 赵毅, 等. 溶剂对 Fe-MnOx 催化剂的超低温 NH3-SCR 影响研究[J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2024, 41(5): 95-102.
- [16] ZHANG D, GAO B, LI Y. Synthesis and luminescence properties of polymer-rare earth complexes containing salicylaldehyde-type bidentate Schiff base ligand [J]. *Luminescence*, 2017, 32(5): 855-865.

(责任编辑 张爱丽)