

文章编号: 1000-7032(2009)05-0663-05

# RE(POA)<sub>3</sub>phen 配合物的合成、表征及荧光性能

王 艳<sup>1</sup>, 赵永亮<sup>1\*</sup>, 高德青<sup>2</sup>, 马瑞军<sup>1</sup>

(1. 内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. Wuppertal University, Wuppertal 42119, Germany)

**摘要:** 合成了以稀土离子 Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 及 Tb<sup>3+</sup> 为发光中心, 以苯氧乙酸(HPOA)和邻菲罗啉(phen)为配体, 掺杂 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 的 7 种稀土配合物, 对配合物进行了 C、H、N 元素分析、稀土络合滴定、红外光谱、紫外光谱和发光光谱的研究。结果表明配合物的组成分别为 SmL<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O, EuL<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O, TbL<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O, DyL<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O, 掺杂配合物组成分别为 Tb<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>L<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O, Tb<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>L<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O, Tb<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>L<sub>3</sub>L' · 1/2H<sub>2</sub>O (L = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, L' = phen)。配合物中的稀土离子与苯氧乙酸中羧基的一个氧原子和苯氧基的氧原子配位, 与邻菲罗啉中的两个氮原子配位成键; 荧光光谱表明, 铽三元配合物的发射强度要远大于其它三元配合物的发光强度, 掺杂发光惰性稀土离子 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 的铽配合物中, Y<sup>3+</sup> 掺杂配合物的发光强度有所增强。

**关键词:** 苯氧乙酸; 邻菲罗啉; 稀土配合物

中图分类号: O614.33; O482.31

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

发光稀土配合物是一类具有独特性能的发光材料, 其发光单色性好, 发光强度高一直受到人们的重视<sup>[1~6]</sup>。在常用的有机配体中, 羧酸类化合物是一类良好的金属螯合剂, 与稀土离子形成的配合物具有优异的发光性能, 具有广泛的应用前景。为了寻找价格便宜, 发光性能好的新型发光材料, 本文合成了 7 种苯氧乙酸邻菲罗啉稀土配合物, 对配合物荧光性能进行了研究, 并探讨了苯氧乙酸及邻菲罗啉与稀土离子的配位机理。

## 2 实 验

### 2.1 试剂和仪器

稀土氧化物 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纯度均为 99.99%, 苯氧乙酸纯度大于 98.5%, 1,10-邻菲罗啉、无水乙醇、盐酸及其它试剂均为分析纯。

C、H、N 含量用 PE-2400 元素分析仪测定; 稀土含量以 EDTA 络合滴定法测定。红外光谱采用 KBr 压片, 用 Nicolet Nexus 670 FT-IR 型红外光谱仪测

定, 记录范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>。紫外光谱用 TU-1901 型双光束紫外分光光度计测定, 以 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 为溶剂及参比, 溶液浓度为 1 × 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup>。荧光光谱和发射光谱用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计在室温下测定。

### 2.2 配合物的合成

稀土氯化物制备: 用相应稀土氧化物和 1:1 盐酸反应, 将稀土氧化物溶解, 加热浓缩反应溶液至表面出现晶膜, 停止加热, 冷却, 用无水乙醇溶解, 得稀土氯化物乙醇溶液。制备稀土氯化铽溶液时, 还需加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

苯氧乙酸-邻菲罗啉-稀土配合物的合成: 称取 1.5 mmol 的苯氧乙酸溶于乙醇中, 加入含 1.5 mmol 氢氧化钠的水溶液, 搅拌使之溶解, 生成苯氧乙酸钠。在苯氧乙酸钠溶液中加入 0.5 mmol 的邻菲罗啉, 加热溶解, 在不断搅拌下, 分别将 0.5 mmol 的 SmCl<sub>3</sub>、EuCl<sub>3</sub>、TbCl<sub>3</sub> 和 DyCl<sub>3</sub> 溶液逐滴加到上述混合配体溶液中, 然后调节体系 pH 值 5.8 左右, 60 °C 左右水浴中搅拌 4 h, 产生白色沉淀。将反应物静置过夜, 过滤, 先后用蒸馏水、乙醇洗涤, 干燥得苯氧乙酸-邻菲罗啉-稀土三

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(20461002); 内蒙古自然科学基金(200711020203)资助项目

作者简介: 王艳(1982-), 女, 内蒙古通辽人, 主要从事稀土发光材料的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: hxzhaoyl@163.com, Tel: (0471)4990608

元配合物。铽掺杂配合物的制备:分别取 0.25 mmol 的  $\text{TbCl}_3$  和 0.25 mmol 的  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$  或  $\text{YCl}_3$  溶液混合,其余操作与前述相同。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 配合物的组成分析

C、N 和 H 元素分析、稀土络合滴定分析数据

表 1 稀土配合物的组成分析

Table 1 Composition analysis of rare earth coordination compounds

配合物	C	H	N	RE
$\text{SmL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	54.17(54.47)	3.72(3.78)	3.36(3.53)	19.17(18.96)
$\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	54.32(54.38)	3.45(3.77)	3.20(3.52)	19.45(19.13)
$\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	53.69(53.89)	3.72(3.74)	3.22(3.49)	20.17(19.82)
$\text{DyL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	53.25(53.65)	3.53(3.72)	3.25(3.47)	19.54(20.18)
$\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	54.48(53.97)	3.73(3.74)	3.41(3.49)	19.32 (19.75)
$\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	56.47(56.37)	3.80(3.91)	3.56(3.65)	16.50 (16.18)
$\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	54.30(54.59)	3.82(3.79)	3.37(3.53)	18.53 (18.83)

注:L = POA<sup>-</sup>, L' = phen;括号内为理论值

#### 3.2 红外光谱

以 KBr 压片,在 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  范围内测定配体及配合物的红外光谱,7 种配合物的红外光谱谱图相似,表明其结构相近。苯氧乙酸、邻菲罗啉、 $\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  的 IR 谱图叠加为图 1。

比较苯氧乙酸和邻菲罗啉两种配体与稀土配合物的红外光谱图,其红外光谱发生较大的变化: HPOA 羧基的三个特征吸收峰中 OH 伸缩振动  $\nu_{(\text{OH})}$  为 3 012 ~ 2 085  $\text{cm}^{-1}$ ,羰基振动峰  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  为 1 736  $\text{cm}^{-1}$  和 OH 摇摆振动  $\delta_{\text{OH}}$  为 1 093  $\text{cm}^{-1}$ ,在形成配合物后均消失。配合物羧基的反对称伸

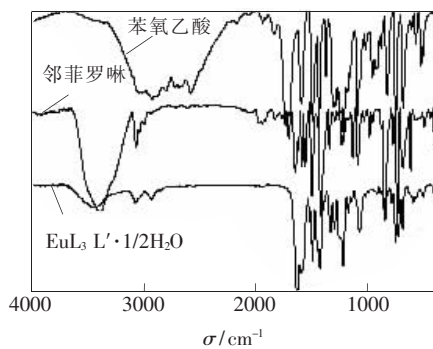


图 1 苯氧乙酸、邻菲罗啉和  $\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  的红外光谱  
Fig. 1 Infrared spectra of phenoxyacetic acid, phen and  $\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

见表 1。由组成分析结果推测,配合物的组成分别为  $\text{SmL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DyL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , 掺杂配合物组成分别为  $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (L =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COO}^-$ , L' = phen)。

缩振动频率  $\nu_{\text{as}}(\text{coo}^-)$  为 1 632  $\text{cm}^{-1}$ , 对称伸缩振动频率  $\nu_{\text{s}}(\text{coo}^-)$  为 1 429  $\text{cm}^{-1}$  左右,  $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{coo}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{coo}^-)]$  为 203  $\text{cm}^{-1}$ , 比相应钠盐<sup>[7]</sup> ( $\Delta\nu$  为 181  $\text{cm}^{-1}$ ) 增加较大,表明羧基氧配位。配体苯氧基振动频率为 1 233  $\text{cm}^{-1}$ , 在配合物中振动频率为 1 220  $\text{cm}^{-1}$ , 表明苯氧乙酸的苯氧基的氧原子也参加了配位<sup>[7]</sup>, 即配合物是由羧基的一个氧原子及苯氧基的氧原子分别与稀土离子配位形成一个五元环。在游离 phen 的 IR 谱中,可观察到 4 个特征吸收峰,分别为  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  (1 586  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (1 646  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  (852  $\text{cm}^{-1}$  及 739  $\text{cm}^{-1}$ )。形成配合物后,  $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  的吸收峰向低波数方向移动,从 852  $\text{cm}^{-1}$  和 739  $\text{cm}^{-1}$  移到 845  $\text{cm}^{-1}$  及 727  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  和  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  分别向低波数移动了 70  $\text{cm}^{-1}$  和 50  $\text{cm}^{-1}$ , 表明 phen 的两个氮原子与稀土离子呈双齿配位<sup>[8]</sup>。整个配合物中配体 POA<sup>-</sup> 通过苯氧基的氧原子、羧基氧原子,邻菲罗啉的两个氮原子与稀土离子配位成键。

#### 3.3 紫外光谱

以 DMF 为溶剂和参比液,将配体苯氧乙酸、邻菲罗啉和  $\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  分别制成浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液,在 TU-1901 型分光光度计上测其在 220 ~ 400 nm 范围内的吸收光

谱。苯氧乙酸、邻菲罗啉及配合物的紫外吸收峰图形相差不大,只是最大吸收峰位置有所改变。苯氧乙酸的特征吸收峰  $\lambda_{max} = 271.0 \text{ nm}$ , 邻菲罗啉的特征吸收峰  $\lambda_{max} = 266.0 \text{ nm}$ , 它们均是芳香环的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收峰。稀土配合物的特征吸收峰  $\lambda_{max} = 268.0 \text{ nm}$ , 此为配合物中两个配体的吸收。配合物的紫外最大吸收峰位略小于苯氧乙酸,而略大于邻菲罗啉的紫外吸收。苯氧乙酸紫外吸收峰从  $271.0 \text{ nm}$  移到  $268.0 \text{ nm}$ , 表明稀土离子与苯氧乙酸发生配位作用。邻菲罗啉的紫外吸收峰略有红移,从  $266.0 \text{ nm}$  移到  $268.0 \text{ nm}$ , 红移现象表明,形成配合物后邻菲罗啉分子的共轭影响有所减弱。

### 3.4 发光光谱

室温下,铈、铽及其铽掺杂配合物的激发光谱和发射光谱分别在狭缝带通为  $1.5 \text{ nm}$  条件下测定,钐、镝配合物在狭缝带通为  $5 \text{ nm}$  条件下测定。结果显示,铈、铽及铽掺杂配合物发出较强特征荧光,钐、镝配合物发光较弱,特别是钐配合物只在  $561.4 \text{ nm}$  处出现了很弱的  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  跃迁发射峰。有关铈、铽和镝配合物的谱峰数据和相应的跃迁指认见表 2。

表 2 稀土配合物的发光光谱数据

Table 2 Fluorescent spectra data of rare earth coordination compounds

配合物	激发波长	发射波长	发射强度	能级跃迁
	$\lambda_{ex}/\text{nm}$	$\lambda_{em}/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$	
$\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	348	579.6	7.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$
		592.4	55.8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
		615.0	88.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
$\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	331	489.6	132.8	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
		545.4	257.1	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
		584.8	22.4	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
$\text{DyL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	333	481.6	47.0	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$
		573.2	34.7	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$

铈配合物的发射光谱中  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (电偶极跃迁) 跃迁强度大于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (磁偶极跃迁) 强度,表明配合物中  $\text{Eu}^{3+}$  位置的对称性较低<sup>[9]</sup>,该配合物中不存在反演中心,即  $\text{Eu}^{3+}$  离子不处在晶格的对称中心位置,宇称禁阻在一定程度上被解除,因此配合物发出较强的光。

比较铈配合物和铽配合物发射峰的强度值,

发现铽配合物的发光强度比铈配合物强很多,导致这种现象的原因可能是配体的三重态能级与铽离子的最低激发态能级更匹配。Satos 等人<sup>[10]</sup> 研究指出有机配体三重态能级与稀土离子的激发态能级之间存在一个最佳匹配值,能差过大不利于有效传能,而能差过小,则有可能由稀土离子发射能级向配体三重态能级的逆跃迁。 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  最低激发态能级分别为  $20\ 259 \text{ cm}^{-1}$  和  $17\ 250 \text{ cm}^{-1}$ , phen 的三重态能级大于  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  最低激发态能级,phen 可增强  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的发光,但苯氧乙酸邻菲罗啉铽配合物发光更强,表明苯氧乙酸和邻菲罗啉的三重态能级与  $\text{Tb}^{3+}$  的最低激发态能级更匹配,有利于能量有效传递,因而使得铽配合物的荧光强度明显强于铈配合物。镝配合物的发光是在  $5 \text{ nm}$  条件下测定的,可发现其特征发光,但较弱。钐配合物发出极弱的荧光。

铽掺杂钐、铈、镝的配合物其发光发射光谱显示了  $\text{Tb}^{3+}$  的特征发光如图 2 所示。通过对纯  $\text{Tb}^{3+}$  及 1:1 型掺杂配合物的发光分析比较可以看出:所掺杂配合物中只有  $\text{Y}^{3+}$  掺杂配合物的发光有所增强,而掺  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  掺杂配合物的发光强度有所降低。表明荧光惰性离子  $\text{Y}^{3+}$  的引入对  $\text{Tb}^{3+}$  的发光起敏化作用,而  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  的引入对  $\text{Tb}^{3+}$  的发光起猝灭作用。

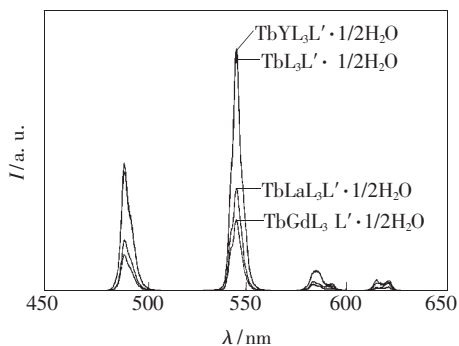


图 2  $\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Tb}_{0.5}\text{RE}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  配合物的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of  $\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Tb}_{0.5}\text{RE}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ga}, \text{Y}$ )

## 4 结 论

1. 在乙醇溶液中合成了稀土-苯氧乙酸-邻菲罗啉配合物,通过元素分析、红外光谱、紫外光谱对配合物进行了表征,确定其组成通式为  $\text{LnL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Tb}_{0.5}\text{RE}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ,

Tb, Dy; RE = La, Y, Gd)。

2. 苯氧乙酸通过羧基和醚基氧原子与稀土离子配位形成螯合环; 邻菲罗啉通过两个氮原子与稀土离子螯合配位。

3. 苯氧乙酸邻菲罗啉铈、铽为发光性能较好的配合物, 其激发光谱为宽带, 对光吸收好; 发射

光谱为锐线, 单色性好。铽配合物发光最强, 铈配合物发光最弱。

4. 发光惰性稀土离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光有一定影响,  $\text{Y}^{3+}$  可增强其发光, 而  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  使发光强度降低。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Silva F R G, Menezes J F S, Rocha G B, *et al.* Emission quantum yield of europium ( III ) mixed complexes with thenoyl-trifluoroacetate and some aromatic ligands [ J ]. *J. Alloys and Compounds*, 2000, **303-304**:364-370.
- [ 2 ] Hnatejko Z, Embanowski M. Complexation, luminescence and energy transfer of Ln ( III ) ions with phenylphosphonic acid [ J ]. *J. Alloys and Compounds*, 2004, **380**(1-2):181-185.
- [ 3 ] Wang Xigui, Wu Hongying, Yao Guangqing, *et al.* Study on the transition of green yellow fluorescence of ternary complexes of Tb-benzoic acid-1,10-phenanthroline [ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* ( 光谱学与光谱分析 ), 2004, **24** ( 6 ):708-712 ( in Chinese ).
- [ 4 ] Zhao Yongliang, Zhao Fengying. Synthesis and luminescence of complexes  $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}(\text{phen})\text{L}_3$  [ J ]. *J. Rare Earths*, 2002, **20**(5):427-429.
- [ 5 ] Xu Lijuan, Wang Ruifen, Zhao Na, *et al.* Synthesis and properties of ternary terbium complexes with halogen-benzoic acid and 1,10-phenanthroline [ J ]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2007, **28**(6):781-787 ( in Chinese ).
- [ 6 ] Wang Lianmeng, Zhao Yongliang, Zhou Yongsheng, *et al.* Synthesis, characterization and photoluminescence properties of  $(\text{Eu}_x\text{RE}_{1-x})(\text{FTFA})_3\text{phen}$  complexes [ J ]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2008, **29**(6):1086-1090 ( in Chinese ).
- [ 7 ] Zhang Lixia, Liang Lifang, Mo Yijuan. Characterization of rare earth complexes with phenoxyacetic acid and their effect on plant Pb, Cd pollution [ J ]. *Chin. Rare Earths* ( 稀土 ), 2006, **27**(4):66-69 ( in Chinese ).
- [ 8 ] Wu Huixia, Xin Chiyang, Sun Junyan, *et al.* Syntheses and photoluminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$ -acetylacetone-1,10-phenanthroline ternary complexes doped with rare earth ions [ J ]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2006, **27**(2):270-274 ( in Chinese ).
- [ 9 ] Wen Xiaochun, Zhao Yongliang. Infrared spectra and fluorescence property of calcium, barium and europium-benzoate complexes [ J ]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2005, **26**(6):799-803 ( in Chinese ).
- [ 10 ] Satou, Wada M. Relation between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth  $\beta$ -diketone chelates [ J ]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, **43**(7):1955-1962.

## Synthesis, Structure Characterization and Fluorescence Properties of the Solid Complexes of Rare Earth with 1,10-Phenanthroline and Phenoxyacetic Acid

WANG Yan<sup>1</sup>, ZHAO Yong-liang<sup>1</sup>, GAO De-qing<sup>2</sup>, MA Rui-jun<sup>1</sup>

(1. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

2. Wuppertal University, Wuppertal 42119, Germany)

**Abstract:** Seven complexes of rare earth ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) and  $\text{Tb}^{3+}$  doped with  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) with phenoxyacetic acid ( HPOA ) and 1, 10-phenanthroline were synthesized. Their elemental analysis and rare earth complexometric titration were determined, the results showed that the chemical formulas were  $\text{SmL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DyL}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{L}_3\text{L}' \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{L}' = \text{phen}$ ). IR spectra, UV spectra and fluorescence spectra were studied. The results indicated that the rare earth ions are bounded with the oxygen atoms of phenoxyacetic acid and phenoxy, and with the N atoms of 1,10-phenanthroline. Fluorescence spectra of the complexes are determined at room temperature, the terbium complex showed that there is a characteristic excitation peak, which is a wide band from 280 to 380 nm, and a maximum peak at 331 nm. For europium complex, the band is from 280 to 370 nm and with a maximum peak at 348 nm. For dysprosium and samarium complexes, the bands are from 290 to 350 nm and 320 to 370 nm, the maximum peaks at 333 nm and 354 nm, respectively. The characteristic excitation peaks are assigned to the ligands metal energy transfer band. So, 331, 348, 333 and 354 nm were chosen as excitation wavelength to measure the fluorescence spectra of terbium, europium, dysprosium and samarium complexes, respectively. The intensity of terbium complex is the strongest, europium complex is second and samarium is the weakest. It was shown that the lowest excitation state energy level of  $\text{Tb}^{3+}$  ion matches well with the triplet state energy of the ligand phenoxyacetic acid and phenanthroline each other, the absorbing energy of the ligands may effectively transferred to  $\text{Tb}^{3+}$  ion. The fluorescence intensity of terbium complex is enhanced after doping  $\text{Y}^{3+}$  ion.

**Key words:** phenoxyacetic acid; 1,10-phenanthroline; rare earth complexes

**CLC number:** O614.33; O482.31

**PACS:** 78.55.Kz

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A