

Estudos Fotofísicos de Complexos Lantanídicos [Tb(DPA)(Terpi)(H₂O)₂] e [Eu(DPA)(Terpi)(H₂O)₂]

Emerson Cortez Gallego Campos (CTI), Jeanne Jacqueline de Souza (Unifesp), Raquel Aparecida Domingues (Unifesp) e Jilian Nei de Freitas (CTI)

emersoncgcampos@gmail.com

Resumo

Os complexos de lantanídeos apresentam notável potencial em aplicações fotônicas devido às suas emissões intensas, estreitas e de alta pureza espectral. Neste trabalho, investigamos as propriedades fotofísicas dos complexos [Tb(DPA)(Terpi)(H₂O)₂] e [Eu(DPA)(Terpi)(H₂O)₂], contendo ácido 2,6-piridinodicarboxílico (DPA) e terpiridina (Terpi) como ligantes coordenantes. Foram realizadas medidas de absorção no UV-Vis e espectros de emissão luminescente em diferentes condições experimentais, com o objetivo de compreender a influência da combinação DPA-Terpi na eficiência do processo de transferência de energia para os centros emissores de Tb³⁺ e Eu³⁺. Os resultados revelaram perfis de absorção dominados por transições π→π dos ligantes e destacaram a atuação do mecanismo de antena, responsável por potencializar a emissão característica dos íons lantanídeos. Diferenças significativas nas intensidades relativas das emissões verde (Tb³⁺) e vermelha (Eu³⁺) evidenciam o papel do ambiente de coordenação na modulação das propriedades ópticas. Esses achados contribuem para o entendimento dos fatores estruturais que influenciam o desempenho luminescente de complexos lantanídicos, fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais emissores.*

Palavras-chave: Lantanídeos, Propriedades ópticas, Luminescência, Complexos Eu(III) e Tb(III).

1. Introdução

Os complexos de lantanídeos têm despertado crescente interesse nas últimas décadas devido às suas notáveis propriedades ópticas e eletrônicas, que os tornam atrativos para aplicações em áreas como fotônica, bioimagem, sensores luminescentes e dispositivos optoeletrônicos. Em particular, os íons de európio(III) e térbio(III) destacam-se por exibirem emissões luminescentes estreitas e intensas nas regiões do vermelho e do verde do espectro visível, respectivamente, resultantes de transições f-f eletricamente proibidas, porém parcialmente permitidas pela quebra da simetria local. A alta pureza de cor, a longa vida média de emissão e a resistência ao fotobranqueamento tornam esses elementos ideais para aplicações em marcadores luminescentes e dispositivos emissores de luz (CAMPOS *et al.*, 2025; LANGYAN *et al.*, 2023).

Entretanto, a eficiência de emissão dos íons lantanídeos é frequentemente limitada devido à fraca absorção direta de radiação pelas transições f-f. Para contornar essa limitação, é essencial empregar ligantes orgânicos que atuem como “antenas”, capazes de absorver luz eficientemente e transferir a energia excitada para os estados eletrônicos do lantanídeo, promovendo uma luminescência mais intensa. Entre os ligantes comumente utilizados, o ácido 2,6-

piridinodicarboxílico (DPA) destaca-se pela forte capacidade de coordenação e por possuir orbitais π^* adequados para o acoplamento com os níveis de energia dos íons Eu(III) e Tb(III), favorecendo a transferência de energia (MIROSHNICHENKO *et al.*, 2022; TUGSUZ *et al.*, 2023).

A funcionalização adicional com ligantes heteroaromáticos, como a terpiridina (Terpi), oferece maior versatilidade estrutural e melhora a rigidez do ambiente de coordenação. Isso contribui para a redução dos processos não radiativos, resultando em um aumento da eficiência quântica de emissão. Além disso, a presença de moléculas de água coordenadas, embora frequentemente associada à desativação da luminescência, pode ser controlada pela arquitetura do complexo, influenciando tanto as propriedades fotofísicas quanto a solubilidade em meios aquosos, aspecto relevante para aplicações ambientais e biológicas (DASARI *et al.*, 2021; HUO *et al.*, 2016; SEDYKH *et al.*, 2023).

No presente trabalho, investigamos os complexos de lantanídeos $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$, que combinam a capacidade de coordenação do DPA com a rigidez estrutural da terpiridina. O objetivo é explorar a influência sinérgica desses ligantes nas propriedades luminescentes dos complexos, com ênfase na intensidade, no perfil espectral de emissão e na estabilidade em meio aquoso. A compreensão desses fatores é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes baseados em lantanídeos, potencialmente aplicáveis em sensores químicos e dispositivos fotônicos.

2. Metodologia

O complexo $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi sintetizado empregando-se uma rota em solução aquosa/etanólica. O sal precursor, cloreto de terbio hexahidratado ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), foi dissolvido em 10 mL de água destilada sob agitação magnética e leve aquecimento (40–50 °C) até completa solubilização. Em seguida, prepararam-se separadamente as soluções dos ligantes: a 2,2':6',2"-terpiridina (Terpi) foi dissolvida em 10 mL de etanol sob leve aquecimento (~40 °C), enquanto o ácido 2,6-piridinedicarboxílico (DPA) foi dissolvido em 5 mL de água destilada, com ajuste do pH para 7–8 utilizando solução aquosa de NaOH 0,1 M, a fim de promover a deprotonação parcial dos grupos carboxílicos.

A solução de DPA foi adicionada lentamente à solução de Tb^{3+} sob agitação contínua, seguida pela adição da solução de Terpi. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 2 h à temperatura ambiente e, posteriormente, aquecida levemente (50–60 °C) para favorecer a coordenação. O pH foi ajustado para a faixa de 6,5–7,5, condição favorável à complexação sem formação de precipitados indesejados. Em seguida, a reação foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 12–24 h para assegurar a completa formação do complexo.

O produto obtido foi isolado por filtração, quando presente como precipitado, e lavado sequencialmente com etanol frio e éter etílico para remoção de impurezas. Em casos em que o complexo permaneceu em solução, o solvente foi removido por evaporação lenta sob vácuo ou por cristalização controlada. Quando necessário, foi realizada recristalização em mistura metanol/água ou diálise para a eliminação de íons residuais.

O mesmo procedimento foi adaptado para a síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$, substituindo-se o sal de terbio pelo cloreto de európio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mantendo-se as demais condições reacionais inalteradas. A Figura 1 mostra a estrutura de ambos os complexos sintetizados.

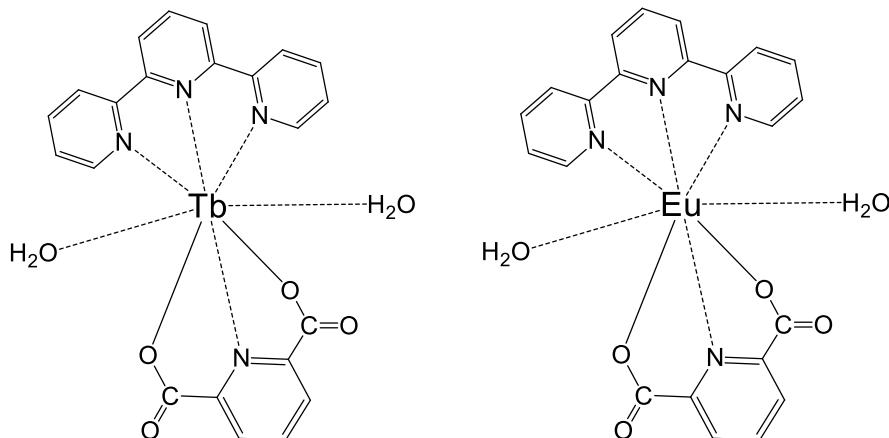


Figura 1 – Estrutura dos complexos sintetizados: (A) $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (B) $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

3. Resultados e Discussões

3.1. Espectroscopia de FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta fundamental na caracterização de complexos de coordenação, permitindo a identificação de grupos funcionais e o monitoramento das interações entre ligantes orgânicos e centros metálicos. No caso de compostos de lantanídeos, como os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , a análise por FTIR é particularmente útil para evidenciar alterações nas vibrações características de grupos funcionais dos ligantes, indicando a coordenação ao centro metálico (MIROSHNICHENKO *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2014). A Figura 2 mostra os espectros de FTIR para os dois complexos de lantanídeos.

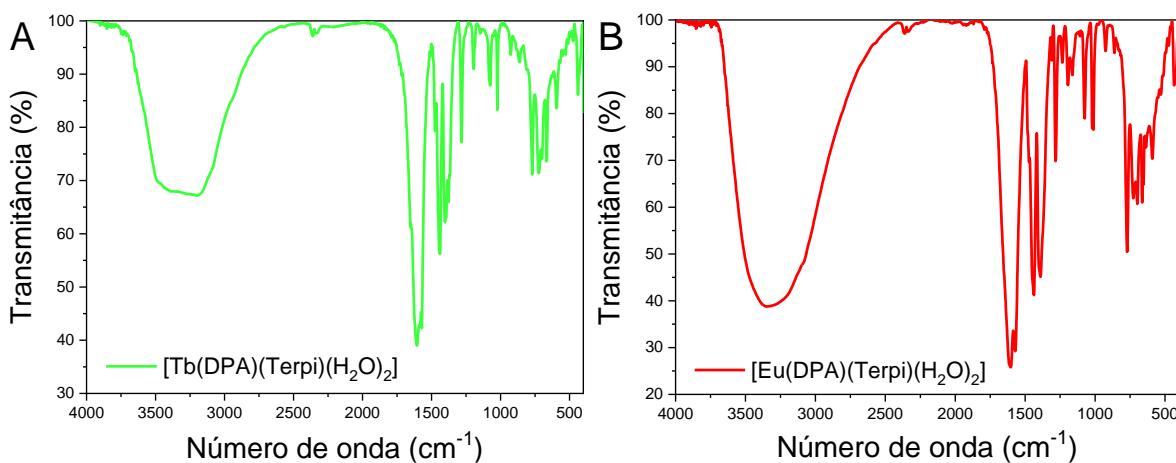


Figura 2 – FTIR dos complexos de Tb(III) e Eu(III) sintetizados.

Os espectros FTIR dos complexos de Tb(III) e Eu(III) apresentam perfis altamente semelhantes, como esperado para espécies isoestruturais em que apenas o metal foi trocado ($\text{Tb} \leftrightarrow \text{Eu}$). Pequenas diferenças em posições de bandas ou intensidades são coerentes com variações sutis na geometria/força de ligação decorrentes da discreta diferença nas propriedades iônicas dos dois lantanídeos, mas não indicam mudanças qualitativas na natureza da coordenação (GUIMARÃES *et al.*, 2020).

A análise dos espectros de FTIR dos complexos $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ evidencia características compatíveis com a coordenação dos ligantes aos centros metálicos e confirma a presença de moléculas de água na esfera de coordenação. Em ambos os complexos observa-se uma banda larga na região de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento O–H de moléculas de água coordenadas, acompanhada de uma banda de flexão em torno de $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, típica do modo H–O–H (YU *et al.*, 2022).

As vibrações de estiramento do carboxilato (COO^-) do ligante DPA exibem deslocamentos significativos quando comparadas ao ligante livre, com as bandas de $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{vs}}(\text{COO}^-)$ localizadas nas regiões de aproximadamente $1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O cálculo da diferença $\Delta\nu$ entre essas bandas indica a participação dos grupos carboxilato na coordenação ao centro metálico. Alterações também foram observadas nas vibrações do esqueleto aromático e nos modos C=N da Terpi ($1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), evidenciando o envolvimento dos átomos de nitrogênio piridínico na ligação com o lantanídeo. Além disso, bandas de baixa energia, detectadas entre $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas aos modos de estiramento M–O e M–N, corroborando a formação de ligações coordenadas entre os ligantes e os centros Tb^{3+} e Eu^{3+} (LI *et al.*, 2023, 2024; MORAES FERNANDES *et al.*, 2023; RODRIGUES *et al.*, 2008).

Essas observações, em conjunto, confirmam a coordenação bidentada do DPA e a participação da Terpi como ligante N-doador, bem como a presença de moléculas de água na esfera de coordenação, sustentando a formulação proposta para os complexos.

3.2. Caracterizações Fotofísicas

A espectroscopia de absorção (Figura 3) e emissão (Figura 4) na região do UV-Vis é uma ferramenta fundamental para a investigação das propriedades fotofísicas de complexos de coordenação. A análise dos espectros de absorção permite identificar as transições eletrônicas dos ligantes e dos centros metálicos, fornecendo informações sobre a captação de energia pelo sistema. Já os espectros de emissão revelam os processos radiativos associados aos estados excitados, permitindo avaliar a eficiência da transferência de energia entre ligantes e íons metálicos e caracterizar os centros emissores. Em complexos de lantanídeos, como os de Eu^{3+} e Tb^{3+} , a combinação de ambas as técnicas é essencial para compreender o mecanismo de antena, no qual os ligantes orgânicos absorvem luz e transferem energia para os níveis f–f dos íons metálicos, resultando em luminescência característica (CAMPOS *et al.*, 2021a).

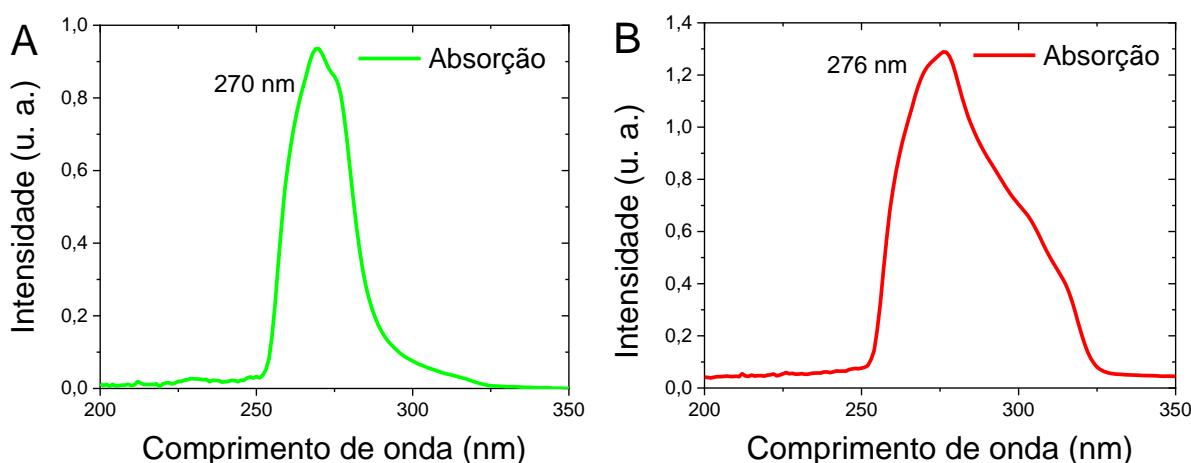


Figura 3 – Espectros de absorção dos complexos de (A) $\text{Tb}(\text{III})$ e (B) $\text{Eu}(\text{III})$ sintetizados.

Os espectros de absorção observados na Figura 3 dos complexos $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ exibem bandas intensas na região do ultravioleta, atribuídas predominantemente às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos ligantes DPA e Terpi. Essas bandas evidenciam o papel fundamental dos ligantes como antenas fotossensíveis, responsáveis pela absorção eficiente da radiação incidente. As transições f-f características dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} não são evidenciadas devido ao seu caráter eletricamente proibido e baixa intensidade relativa, além de estarem frequentemente sobrepostas às bandas ligante-centradas (LANGYAN *et al.*, 2023; MORAES FERNANDES *et al.*, 2023; RUGGIERI *et al.*, 2023).

Os espectros de emissão (Figura 4) evidenciam a fotoluminescência característica dos centros lantanídicos. O complexo contendo tório apresenta picos de emissão bem resolvidos, atribuídas às transições eletrônicas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6-3$), destacando-se o pico intenso na região de aproximadamente 545 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, responsável pela emissão verde típica do Tb^{3+} . Por sua vez, o complexo de európio exibe as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), nas quais predomina o pico localizado em torno de 612 nm, associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A elevada intensidade deste pico indica um ambiente de coordenação de baixa simetria local ao redor do íon Eu^{3+} , característica que favorece a transferência de energia do ligante para o centro metálico e potencializa a emissão (CAMPOS *et al.*, 2021b; MIROSHNICHENKO *et al.*, 2022; NGUYEN THI *et al.*, 2021).

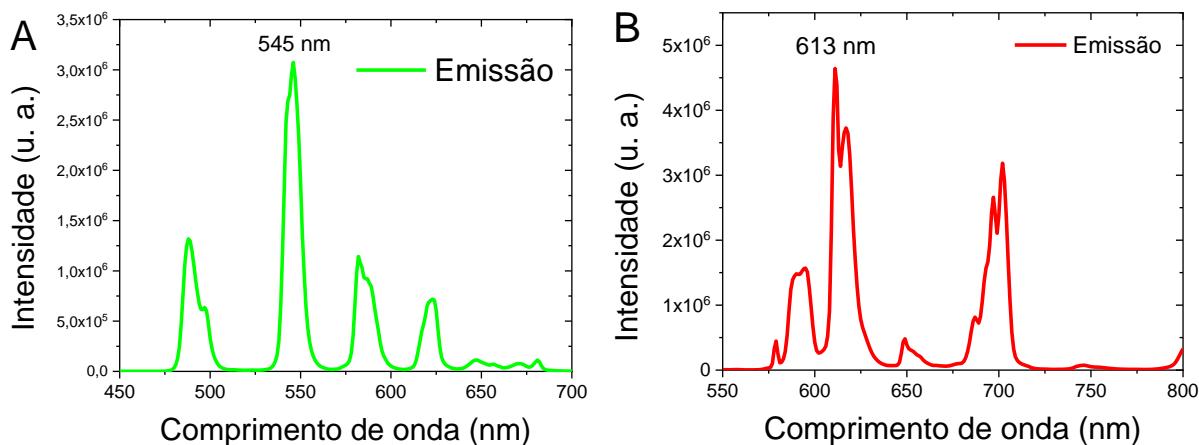


Figura 4 – Espectros de emissão dos complexos de (A) Tb(III) e (B) Eu(III) sintetizados.

A correspondência entre as regiões de absorção dos ligantes e as emissões características dos íons lantanídicos comprova a eficiência do mecanismo de antena, no qual a energia absorvida pelos ligantes é transferida para os níveis excitados dos centros metálicos, culminando na luminescência f-f. As variações sutis nas intensidades relativas das emissões observadas entre os dois complexos são atribuídas à contração lantânida, que influencia levemente a geometria de coordenação e, consequentemente, a eficiência do processo de transferência de energia (BARSUKOVA *et al.*, 2020; MOORE; SAMUEL; RAYMOND, 2009; TU *et al.*, 2022).

A presença de moléculas de água coordenadas, previamente confirmada por espectroscopia FTIR, pode contribuir para processos de desativação não radiativa, reduzindo parcialmente a eficiência de emissão. Ainda assim, os resultados indicam que a combinação dos ligantes DPA e Terpi proporciona um ambiente de coordenação suficientemente rígido e favorável à transferência de energia, resultando em emissões verde e vermelha intensas e bem definidas, características dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , (MARTINON; PIERRE, 2022; WU *et al.*, 2022).

4. Conclusões

A caracterização dos complexos $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{Terpi})(\text{H}_2\text{O})_2]$ demonstrou a estreita relação entre estrutura de coordenação e comportamento fotofísico. A análise por FTIR indica a coordenação dos grupos carboxilato do DPA e dos átomos de nitrogênio da Terpi aos centros lantanídicos, além da presença de moléculas de água na esfera de coordenação.

Os espectros de absorção UV-Vis evidenciam o papel dos ligantes como antenas fotossensíveis, enquanto os espectros de emissão revelam as linhas características do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) e do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), confirmado a eficiência do mecanismo de transferência de energia ligante–metal. Pequenas diferenças de intensidade entre os complexos refletem variações estruturais sutis decorrentes da contração lantânida. Esses resultados indicam que a combinação dos ligantes DPA e Terpi fornece um ambiente de coordenação adequado para a obtenção de complexos luminescentes eficientes, com potencial para aplicações em materiais e sensores ópticos.

Referências

- BARSUKOVA, M. O. *et al.* Lanthanide contraction effect and white-emitting luminescence in a series of metal–organic frameworks based on 2,5-pyrazinedicarboxylic acid. **RSC Advances**, v. 10, n. 63, p. 38252, 16 out. 2020.
- CAMPOS, E. C. G. *et al.* Viscosity-induced dual-emission of europium ions containing metallocopolymer. **Synthetic Metals**, v. 273, p. 116686, 1 mar. 2021a.
- CAMPOS, E. C. G. *et al.* Solvent-induced terbium-emission in a fluorene-co-terpyridine metallocopolymer. **Polymer**, v. 229, p. 123990, 16 ago. 2021b.
- CAMPOS, E. C. G. *et al.* Viscochromism in a dual emitter metallocopolymer containing terbium ions. **Synthetic Metals**, v. 311, p. 117802, abr. 2025.
- DASARI, S. *et al.* Luminescent lanthanide(III) complexes of DTPA-bis(amido-phenyl-terpyridine) for bioimaging and phototherapeutic applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 256, p. 119709, 15 jul. 2021.
- GUIMARÃES, L. B. *et al.* Highly sensitive and precise optical temperature sensors based on new luminescent $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ tetrakis complexes with imidazolic counterions. **Materials Advances**, v. 1, n. 6, p. 1988–1995, 21 set. 2020.
- HUO, J. X. *et al.* Syntheses, characterization, luminescence, and thermal decomposition mechanism of four lanthanide complexes with 4-ethylbenzoic acid and terpyridine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 3, p. 1575–1585, 1 jun. 2016.
- LANGYAN, R. *et al.* Investigation of the Photophysical Properties of Green Light-Emitting Tb(III) Complexes with 6-Fluoro-3-Formylchromone and N, N'-Donor Heterocyclic Secondary Ligands for Their Potential Applications in Optoelectronic Devices. **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 10, p. 6760–6768, 1 out. 2023.
- LI, Y. *et al.* Impact of Ligands on the Properties of Lanthanide Metal-Organic Frameworks. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 649, n. 8, p. e202200379, 14 abr. 2023.
- LI, Z. *et al.* Structure and Luminescence Modulation of Coordination Polymers of Eu(III) and Tb(III) with Dichloroterephthalate. **Crystal Growth & Design**, v. 24, n. 11, p. 4282–4287, 5 jun. 2024.
- MARTINON, T. L. M.; PIERRE, V. C. Luminescent Lanthanide Probes for Inorganic and Organic Phosphates. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 17, n. 16, p. e202200495, 15 ago. 2022.
- MIROSHNICHENKO, A. S. *et al.* Structural Features of Eu^{3+} and Tb^{3+} -Bipyridinedicarboxamide Complexes.

Polymers, v. 14, n. 24, p. 5540, 1 dez. 2022.

MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 4, p. 542–552, 21 abr. 2009.

MORAES FERNANDES, N. M. *et al.* Eu³⁺ and Tb³⁺ Coordination Compounds with π -conjugated Ligands: Luminescence and Structural Properties. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 47, p. e202302321, 18 dez. 2023.

NGUYEN THI, D. *et al.* Pyridinedicarboxylate-Tb(III) Complex-Based Luminescent Probes for ATP Monitoring. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2021, p. 7030158, 2021.

RODRIGUES, M. O. *et al.* Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂] \cdot 4H₂O. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 14, p. 4204–4212, 10 abr. 2008.

RUGGIERI, S. *et al.* Circularly Polarized Luminescence from New Heteroleptic Eu(III) and Tb(III) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 23, p. 8812, 12 jun. 2023.

SEDYKH, A. E. *et al.* Air-Stable Solid-State Photoluminescence Standards for Quantitative Measurements Based on 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine Complexes with Trivalent Lanthanides. **ChemPhotoChem**, v. 7, n. 2, p. e202200244, 1 fev. 2023.

TU, X. *et al.* Dipicolinic Acid-Tb³⁺/Eu³⁺ Lanthanide Fluorescence Sensor Array for Rapid and Visual Discrimination of Botanical Origin of Honey. **Foods**, v. 11, n. 21, p. 3388, 1 nov. 2022.

TUGSUZ, T. *et al.* A Study on the Luminescent Terbium(III) and Pyridine 2,6 Dicarboxylate Complexes by Experimental and TD-DFT Approaches. **Journal of Fluorescence**, v. 33, n. 3, p. 1057–1065, 1 maio 2023.

WU, L. *et al.* Excited-State Dynamics of Crossing-Controlled Energy Transfer in Europium Complexes. **JACS Au**, v. 2, n. 4, p. 853–864, 25 abr. 2022.

YU, X. *et al.* Variable Dimensionality of Europium(III) and Terbium(III) Coordination Compounds with a Flexible Hexacarboxylate Ligand. **Molecules**, v. 27, n. 22, p. 7849, 1 nov. 2022.

ZHOU, X. *et al.* Eu(III) and Tb(III) complexes with the nonsteroidal anti-inflammatory drug carprofen: Synthesis, crystal structure, and photophysical properties. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 23, p. 12275–12282, 1 dez. 2014.