

Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG
Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ-UNIFAL-MG

Fábio Faria Paiva

**Sistemas Moleculares Heterometálicos do tipo “*Metalocoroa*” com Ácidos
Derivados Hidroxâmicos: Síntese, Caracterização e Determinação
Estrutural**

ALFENAS/MG

2021

FÁBIO FARIA PAIVA

**Sistemas Moleculares Heterometálicos do tipo “*Metalocoroa*” com Ácidos
Derivados Hidroxâmicos: Síntese, Caracterização e Determinação
Estrutural**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof^ª.Dr^ª. Maria Vanda Marinho

Coorientadora: Dr^ª. Iara Maria Landre Rosa

ALFENAS/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central – Campus Sede

Paiva, Fábio Faria

P149s Sistemas moleculares heterometálicos do tipo “metalocoroa” com ácidos derivados hidroxâmicos: síntese, caracterização e determinação estrutural / Fábio Faria Paiva – Alfenas, MG, 2021.
92 f.: il. –

Orientador: Maria Vanda Marinho.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, 2021.
Bibliografia.

1. Compostos de Coordenação. 2. Metalomacrociclos. 3. Metalocoroas Heterometálicas. 4. Ácidos Hidroxâmicos. 5. Lantanídeos. I. Marinho, Maria Vanda. II. Título.

CDD- 546

FÁBIO FARIA PAIVA

Sistemas Moleculares Heterometálicos do tipo “*Metalocoroa*” com Ácidos Derivados Hidroxâmicos: Síntese, Caracterização e Determinação Estrutural

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 20 de agosto de 2021



Aprovado por: Maria Vanda Marinho, Professor do Magistério Superior da Unifal-MG, Documento assinado eletronicamente em 20/08/2021, às 17:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Aprovado por: Eduardo Tonon de Almeida, Professor do Magistério Superior da Unifal-MG, documento assinado eletronicamente em 20/08/2021, às 17:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Aprovado por: Flávia Cavaliere Machado, Usuário Externo da UFJF-MG, Documento assinado eletronicamente em 20/08/2021, às 17:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0577617 e o código CRC 4FC39C01.

**Dedico a Deus, porque dEle, por Ele e
para Ele são todas as coisas**

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade oferecida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pelo acolhimento.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Vanda Marinho pela dedicação incomparável, ensinamentos e propagação de amor.

À minha co-orientadora Dra. Iara Maria Landre Rosa pelo apoio na fascinante cristalografia, além da amizade élfica e sim, Senhor dos Anéis é melhor que Harry Potter.

Ao Laboratório de Polímeros Inorgânicos (LaPI) pelas inúmeras amizades, compartilhamento de conhecimentos, carinho e conversas, em especial à Nathália R. de Campos por me receber e me guiar no início desta caminhada.

Ao Dr. Leonildo Ferreira pelo início nos estudos das metalocoroas, os quais eu aprendi muito.

Aos professores Dr. Guilherme P. Guedes (UFF), Dr. Flávio Garcia (CBPF), Dr. Odivaldo Cambraia (UFF) e Dr. Fernando Sigoli (Unicamp) pela imensa contribuição no artigo aceito na Polyhedron.

Aos professores Dr. Eduardo Tonon de Almeida e Dr. Antônio Carlos Doriguetto por contribuírem com a leitura, correções e sugestões no Exame de Qualificação deste trabalho.

Ao Augusto Iwashita Costa pelas diversas caronas e apoio nas discussões e viagens abstratas que a química nos proporciona.

À minha amiga Prof^a. Dr^a. Elgte Elmin Borges de Paula, por ter sido responsável por toda minha base química e ter me incentivado a entrar no mestrado na UNIFAL-MG.

À minha esposa Babi, por me suportar 24h por dia nessa pandemia e ainda ser capaz de dizer que me ama incondicionalmente (é recíproco).

À minha família, em especial minha mãe e irmãos por todo o apoio e incentivo para que eu pudesse ser a primeira pessoa com título de Mestre da família.

Aos meus falecidos avós Alcizio e Luiza por formarem meu caráter e desenvolverem minha cidadania, empatia e amor ao próximo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, CEX - APQ-01597-17) pelo aporte financeiro.

Quem assim raciocinar há de provar-se de si próprio e, considerando-se suspenso entre esses dois abismos do infinito e do nada, tremerá à vista de tantas maravilhas; e creio que, transformando sua curiosidade em admiração, preferirá contemplá-las em silêncio e investigá-las com presunção.

(PASCAL, 1670)

RESUMO

Cinco metalocoroas heterometálicas 3d-4f (MCs) de fórmula [CeCu₅(5mpzHA)₅(NO₃)₂(H₂O)₈].NO₃ (MC1), [Eu₂Cu₁₀(5mpzHA)₁₀(NO₃)(NO₃)_{1/2}(H₂O)₆]₂.3NO₃.5H₂O.4CH₃OH (MC2), [GdCu₅(5mpzHA)₅(NO₃)(H₂O)₆].2NO₃ (MC3), [TbCu₅(5mpzHA)₅(H₃CCOO)(NO₃)(H₂O)₅].NO₃ (MC4) and [ErCu₅(5mpzHA)₅(NO₃)₂(H₂O)₅].NO₃ (MC5) foram sintetizadas e caracterizadas por espectroscopia IV e difração de raio X de monocristal e policristais. Também foram utilizadas a análise elementar (CHN) e espectroscopia de fotoluminescência na MC2. As MCs foram sintetizadas através da reação entre o ácido 5-metil-pirazinohidroxâmico (5mpzHA) e os sais Cu(AcO)₂.H₂O e Ln(NO₃)₃.xH₂O (Ln^{III} = Ce, Eu, Gd, Tb, and Er) em um sistema em refluxo com metanol, o qual foram obtidos monocristais após evaporação lenta do solvente. Os dados de IV e ¹H RMN indicam a obtenção do 5mpzHA, onde a forte banda νC=O presente em 1710 cm⁻¹ no éster 5mpza é deslocada para 1664 cm⁻¹ no 5mpzHA, consequência da combinação de maior efeito ressonante do grupo -NHOH no 5mpzHA em comparação com o -OMe no 5mpza e da participação de interações do tipo ligação de hidrogênio intra e intermoleculares. Para o 5mpzHA, as bandas de νN-H and νO-H aparecem entre 3500 cm⁻¹ e 2800 cm⁻¹, além da ausência do sinal com deslocamento de 3,98 ppm no espectro de ¹H RMN indicam a troca do grupo -OMe por -NHOH. Os espectros IV das MCs 1-5 apresentam um deslocamento de ~60 cm⁻¹ para νC=O, indicando a coordenação aos centros metálicos. As análises de difração de raio X por monocristal confirmam a formação do sistema heterometálico no modo 15-MC-5 nas MCs 1-5, em que cinco íons Cu(II) compõem a base da coroa e os íons Ln(III) ocupam os centros das respectivas coroas com moléculas de água, nitratos e/ou acetatos completando as esferas de coordenação. O ligante 5mpzHA totalmente desprotonado (5mpzHA²⁻) são coordenados aos cinco Cu(II) de cada sistema através dos modos κ²N,N':κ²O,O':κO' quelato-ponte, formando a coroa [Cu₅Ln^{III}(5mpzHA)₅]. Os íons Cu(II) exibem pequenas distorções em geometrias quadrada plana, pirâmide de base quadrada e octaédrica, e os íons Ln(III) são nona-coordenados. A pureza dos *bulkies* das MCs 1-3 e 5 foi confirmada através da comparação entre os difratogramas PXRd experimental e teórico, apresentando boas correspondências das posições das reflexões de Bragg. Para MC2, os espectros de emissão e excitação apresentam a ausência das emissões do íon Eu(III) e das

transições f-f, atribuídas ao efeito paramagnético que os íons Cu(II) exercem sobre o sistema, extinguindo sua luminescência.

Palavras-chave: Compostos de Coordenação; Metalomacrociclos; Metalocoroas Heterometálicas; Ácidos Hidroxâmicos; Lantanídeos.

ABSTRACT

Five 3d-4f heterobimetallic metallacrowns (MCs) with formula of [CeCu₅(5mpzHA)₅(NO₃)₂(H₂O)₈].NO₃ (MC1), [Eu₂Cu₁₀(5mpzHA)₁₀(NO₃)(NO₃)_{1/2}(H₂O)₆]₂.3NO₃.5H₂O.4CH₃OH (MC2), [GdCu₅(5mpzHA)₅(NO₃)(H₂O)₆].2NO₃ (MC3), [TbCu₅(5mpzHA)₅(H₃CCOO)(NO₃)(H₂O)₅].NO₃ (MC4) and [ErCu₅(5mpzHA)₅(NO₃)₂(H₂O)₅].NO₃ (MC5) have been prepared and characterized by IR spectroscopy, powder and single-crystal X-ray diffraction (XRD). In addition, **2** was also characterized by elemental analysis, EPR spectroscopy, magnetic measurements, and the photoluminescent properties were investigated. The MCs were synthesized from a mixture of 5-methyl-2-pyrazinehydroxamic acid (5mpzHA) and Cu(AcO)₂.H₂O and Ln(NO₃)₃.xH₂O salts (Ln^{III} = Ce, Eu, Gd, Tb, and Er) in methanol under reflux, yielding single crystals after slow solvent evaporation. IR and ¹H NMR data indicate the obtention of the 5mpzHA, where a strong ν_{C=O} stretching vibrational frequency observed in the infrared spectrum of 5mpza (1710 cm⁻¹) is downshifted in *ca.* 46 cm⁻¹ for the corresponding hydroxamic acid (1664 cm⁻¹), what can be resulted of the combination of a more pronounced resonance effect caused by the neighboring -NHOH hydroxamic acid moiety (*versus* -OMe in 5mpza) and the participation of intra- and intermolecular hydrogen bonds. For 5mpzHA, diagnostic ν_{N-H} and ν_{O-H} stretching vibrational frequencies appear between 3500 cm⁻¹ and 2800 cm⁻¹, and the absence of the signal in the NMR spectrum in 3.98 ppm indicates the exchange of methyl in 5mpza to hydroxylamine radical in 5mpzHA. IR spectra of the MCs (**1-5**) show that the ν_{C=O} stretching bands are shifted ~60 cm⁻¹ indicating the coordination of the 5mpzHA ligand to the metal center. The analysis of single crystal X-ray confirms the formation of the 15-MC-5 heterobimetallic system in MCs **1-5**, with five Cu^{II} atoms being at the rim of the crown and the Eu^{III} ion occupying the dome of the crown, with water molecules oxygen atoms, and one nitrate anion filling the coordination sphere around the Ln^{III} ion. The 5mpzHA ligands are connected to five Cu^{II} ions and one Eu^{III} ion, through μ₃-κ²N,N':κ²O,O':κO' chelating-bridging mode, forming a crown-like [Cu₅Ln^{III}(5mpzHA)₅] core. The Cu^{II} ions exhibit slightly distorted, square planar, square pyramidal, and octahedral geometries, and the trivalent lanthanides ions are nine-coordinated. Furthermore, the phase purity of the bulk samples MCs (**1-3** and **5**) was also confirmed by comparison of the experimental and the simulated PXRD patterns, which demonstrated a good coincidence of the Bragg reflection positions. For MC2, the emission and excitation spectra show the absence of Eu^{III} emission

and f-f transitions, probably due to the paramagnetic nature of the Cu^{II} ions which play a key role in the quenching of the fluorescence.

Keywords: Coordination Compounds; Metallamacrocycles; Heterometallic Metalalcrowns; Hydroxamic acid; Lanthanide.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais bandas e suas atribuições para o éster 5mpza e o ácido derivado hidroxâmico (5mpzHA).....	41
Tabela 2 -	Principais bandas e suas respectivas atribuições para as metalocoroas MCs 1-5	45
Tabela 3 -	Valores teórico, experimental e de erro relativo da análise elementar (CHN) para a metalocoroa MC2	46
Tabela 4 -	Dados de refinamento das estruturas cristalinas das metalocoroas contendo Ce(III) (MC1), Eu(III) (MC2), Gd(III) (MC3), Tb(III) (MC4) e Er(III) (MC5).....	47
Tabela A1 -	Compilado das metalocoroas que contêm o íon Cu(II) e derivados ácidos hidroxâmicos.....	77
Tabela A2 -	Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa MC1	84
Tabela A3 -	Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa MC2	85
Tabela A4 -	Ângulos de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa MC2	86
Tabela A5 -	Parâmetros de ligação de hidrogênio (Å, °) para o arranjo cristalino da MC2	88
Tabela A6 -	Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa MC3	89
Tabela A7 -	Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa MC4	90
Tabela A8 -	Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa MC5	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5mpza	5-metil-2-pirazinocarboxilato de metila
5mpzHA	ácido 5-metil-2-pirazinohidroxâmico
MCs	metalocoroas
Ln-MOFs	redes lantanídeo-orgânicas (<i>Lanthanides-Metal-Organic Frameworks</i>)
MOFs	redes metal-orgânicas (<i>Metal-Organic Frameworks</i>)
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
LMCT	Ligand to metal charge transfer
UV-vis	Ultravioleta-visível
NIR	<i>Near infrared</i>
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>
LED	<i>Light-emitting diode</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared</i>
DRXP	Difração de raio X por policristais
DRXM	Difração de raio X por monocristal
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
1.1.1	Química de Coordenação.....	12
1.1.2	Metalociclos e Metalocoroas.....	16
1.1.3	Ácidos derivados hidroxâmicos.....	21
1.1.4	Fotoluminescência das metalocoroas 3d-4f.....	26
2	OBJETIVOS	34
2.1	OBJETIVOS GERAIS	34
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3	METODOLOGIA	35
3.1	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	35
3.1.1	Síntese do ácidos hidroxâmico e das Metalocoroas.....	35
3.1.2	Síntese dos complexos metalocoroas.....	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO	37
3.2.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	37
3.2.2	Difração de raios X por policristais	38
3.2.3	Difração de raios X por monocristal e refinamento estrutural.....	38
3.2.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	38
3.2.4	Análise Elementar (CHN).....	38
3.2.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	SÍNTESE DO ÁCIDO DERIVADO HIDROXÂMICO.....	40
4.1.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	40
4.1.2	¹ H RMN.....	42
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS METALOCOROAS 3D-4F	44
4.2.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e análise elementar	44
4.2.2	Difração de raios X por monocristais (DRXM).....	47
4.2.3	Difração de raio X por policristais (DRXP).....	59
4.2.4	Espectroscopia de fotoluminescência	64
5	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

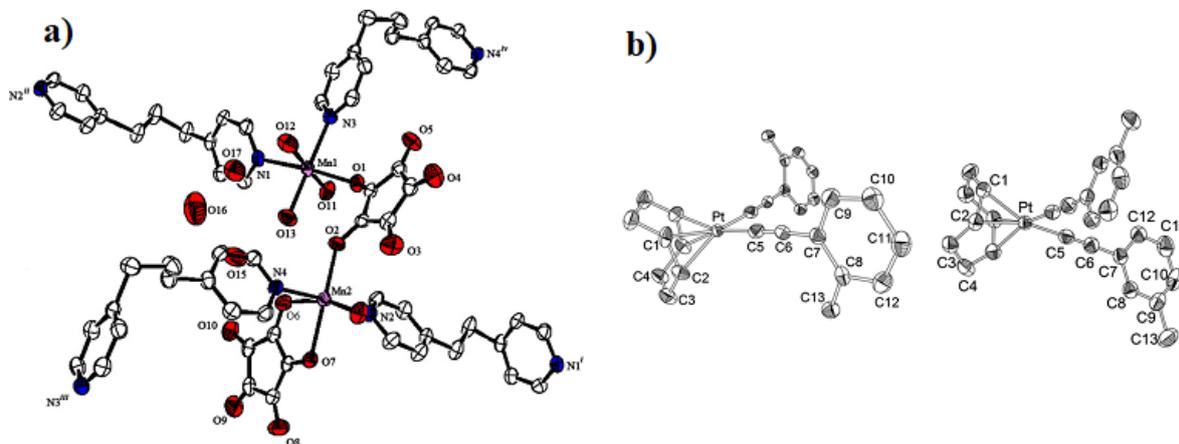
1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 Química de Coordenação

No ano de 1893, Alfred Werner publicou seu principal trabalho sobre a constituição dos compostos de coordenação (WERNER, 1983), que até então eram tratados de acordo com os postulados de Kekulé, considerando a valência como responsável pelas ligações químicas, ou seja, se o íon metálico possui quatro elétrons de valência, será capaz de realizar quatro ligações covalentes, assim como o átomo de carbono. De acordo com os dados experimentais de Werner, ele diz que existem dois tipos de valência, sendo estas a primária e secundária. Na valência secundária é onde há a efetividade das ligações químicas, enquanto a primária é responsável pelas ligações iônicas. Na valência secundária é onde ocorre a reação entre a espécie metálica, que é um ácido de Lewis, por possuir orbitais livres de baixa energia, e a espécie básica, chamada de ligante, o qual possui pares de elétrons livres para realizar a ligação coordenada.

A teoria de ácidos e bases de Lewis é muito importante para a química de coordenação, contudo ela não explica, por si só pontos importantes quanto à reatividade de sítios básicos e ácidos. Para isso, é fundamental a compreensão da teoria de Pearson, que classifica ácidos e bases como duros e moles (PEARSON, 1968). Em tal classificação, íons lantanídeos (III) são duros e os íons divalentes de metais da primeira série de transição, como Cu(II) e Co(II) são ácidos de fronteira, com maior caráter duro, enquanto sítios de nitrogênio e oxigênio são bases duras, devido aos valores de dureza (η) (PEARSON, 1988). Ou seja, ligantes que possuem sítios de coordenação duros, tendem a formar complexos de maior estabilidade com ácidos também duros, exemplificado na Figura 1a. Da mesma forma, ácidos macios, como os íons da terceira série dos metais de transição, formam complexos mais estáveis com sítios básicos macios, como os de platina(II), ilustrado na Figura 1b. No trabalho de Kochnev *et al* (2014) podemos destacar um estudo teórico aplicado na determinação da estabilidade de sistemas duro-duro e mole-mole.

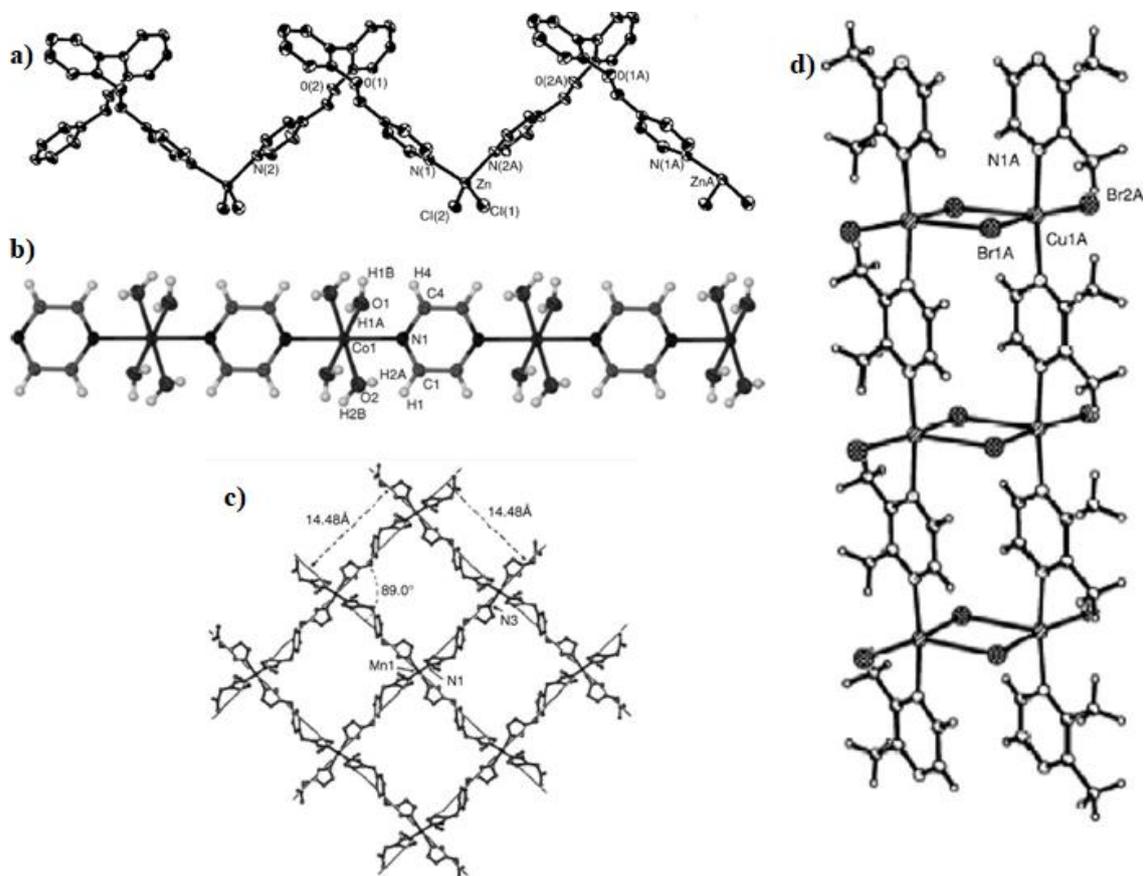
Figura 1 - a) Exemplo de complexo formado pelo ácido Mn(II) e os sítios básicos duros nitrogênio e oxigênio (N e O) dos ligantes 1,3-bis(4-piridil)propano e o diânion croconato $C_5O_5^{2-}$. b) Exemplo de complexos de ácido mole-base mole [(1,5-ciclooctadieno)Pt(C≡C(2metil)fenil)₂] à esquerda e [(1,5-ciclooctadieno)Pt(C≡C(3Metil)fenil)₂] à direita.



Fonte: a) Paula *et al* (2011). b) Luning *et al* (2013).

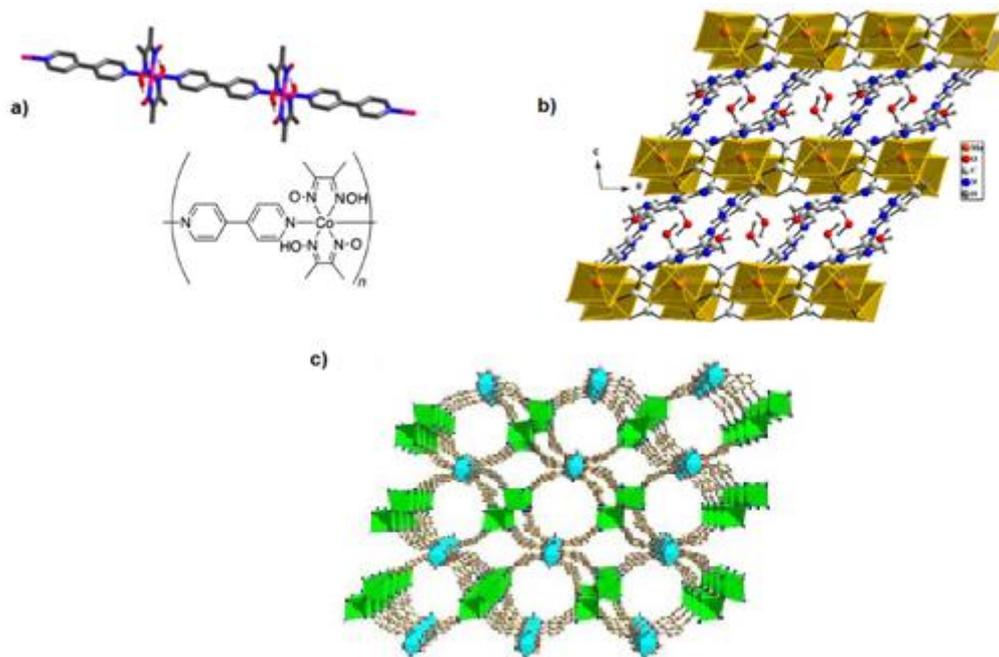
Os compostos de coordenação, considerando-os como espécies metálicas ligados a ligantes orgânicos ou inorgânicos, como mencionado, independente de sua estrutura, possuem propriedades interessantes, como magnéticas (CAMPOS *et al*, 2016; GAO *et al*, 2018; WÖHLERT e NÄTHER, 2012; XIANG *et al*, 2015), luminescentes (MALECKI e MARON 2017; SUCKERT *et al*, 2017), catalíticas (INANAGA *et al*, 2002; SHIBASAKI e YOSHIKAWA, 2002), como reagentes em reações enantioseletivas (ASPINALL, 2002) e como sensores luminescentes de resíduos de pólvoras em cenas de crimes utilizando arma de fogo (SILVA *et al*, 2019). A abrangência de suas aplicações também está diretamente relacionada à diversidade estrutural as quais eles apresentam, tornando a área da química de coordenação com uma gama de possibilidades de formação destes compostos com diferentes centros metálicos e ligantes orgânicos espaçadores. Destacando umas destas classes de compostos de coordenação e sua abrangência estrutural, estão os polímeros de coordenação e redes poliméricas (Figura 2) que podem estruturalmente serem classificados em: uni, bi e tridimensional (Figura 3), no qual este último ainda pode ser classificada como rede metal-orgânica (MOF, sigla referente ao inglês *metal-organic frameworks*) caso possua poros em potencial (BATTEN *et al*, 2013). O fluxograma para melhor compreensão dos termos pode ser visto na Figura A1.

Figura 2 - Ilustração de alguns exemplos de redes cristalinas poliméricas. a) $\{[\text{Zn}(2,2'\text{-bis}(4\text{-oxipiridilmetil})\text{-}1,1'\text{-bifenileno})\text{Br}_2]\}_n$ no modo zigue-zague; b) $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pirazina})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ no modo linear; c) $\{[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(1,4\text{-bis}(\text{imidazol-}1\text{-metil})\text{benzeno})_2]\}_n$ no modo grade quadrada; d) $\{[\text{Cu}(2,3\text{-dimetilpirazino})\text{Br}_2]\}_n$ no modo escada.



Fonte: Robin e Fromm (2006)

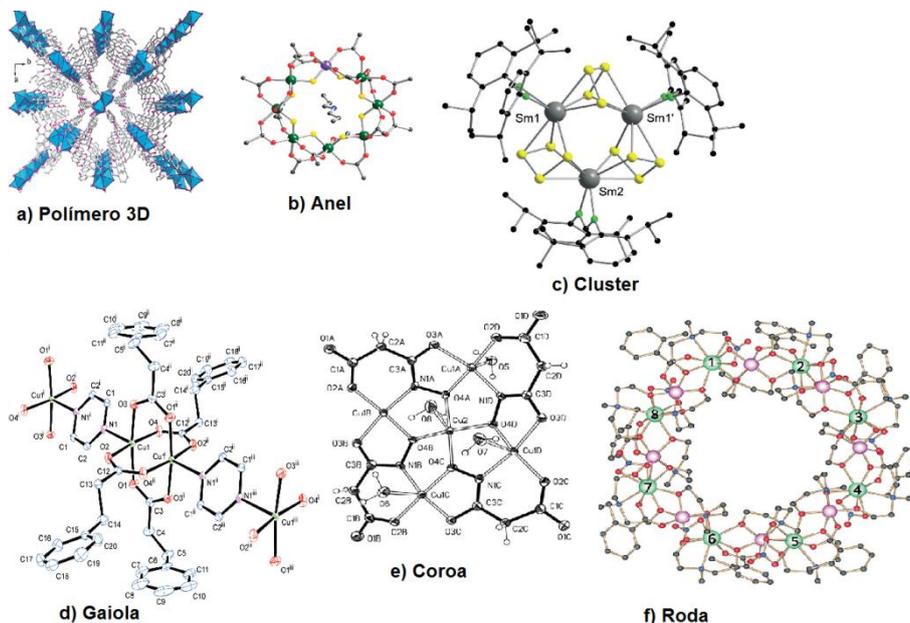
Figura 3 - Exemplos de polímeros de coordenação. a) 1D $[\text{Co}(\text{dimetilgloxima})_2(4,4'\text{-bipiridina})]_{\infty}$ b) 2D $\{(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)_2[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ c) 3D $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{pirazino})]_n$.



Fonte: a) Batten (2013). b) Sehimi e Zid (2018). c) Zeng (2016)

A diversidade estrutural supracitada pode ser justificada pela existência das redes poliméricas (CHUANG *et al*, 2012; ZHANG *et al*, 2014), de estruturas em forma de anéis (CANAJ *et al*, 2018; OJEA *et al*, 2017; TIMCO *et al*, 2013; WESTIN *et al*, 2003; ZANGANA *et al*, 2014), clusters metálicos em que há forte proximidade e interação entre as espécies metálicas (CANAJ *et al*, 2013; MA *et al*, 2017), gaiolas (CAMPOS *et al*, 2016), coroas (KONTECKA *et al*, 2007; LOU *et al*, 2018) e rodas (VIGNESH *et al*, 2015), com representações que podem ser visualizadas pela Figura 4.

Figura 4 - Representação de estruturas do tipo a) Polímero 3D do complexo $[\text{Cd}(\text{Hdeb})]_n$; b) Anel do complexo $[\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{etanoato})_{16}]$; c) Cluster do complexo $[(\text{Dipp-Form})_3\text{Sm}_3\text{S}_{12}]$; d) Gaiola $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_8\text{H}_9)_4]$; e) Coroa $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{-}\{\text{Cu}_5(1\text{-propanoato-3-hidroxiato})(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]_n$; f) Roda $[\text{Mn}_8\text{Dy}_8(\text{metildietanolamina})_{16}(\text{o-tol})_8(\text{NO}_3)_8]$.



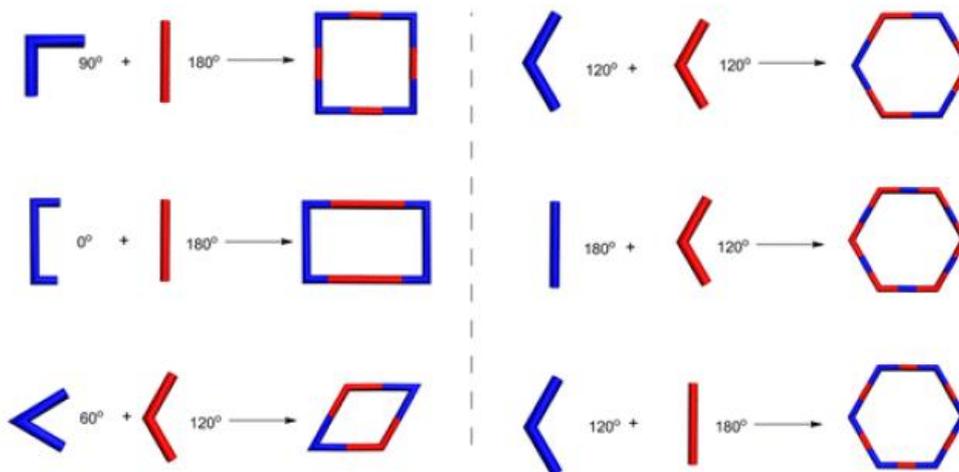
Fonte: a) Zhang *et al* (2014); b) Timco *et al* (2013); c) Ma *et al* (2017); d) Campos *et al* (2016); e) Kontecka *et al* (2007); f) Vignesh *et al* (2015).

As estruturas em anel, coroa e roda da Figura 4 fazem parte de uma classe de compostos chamada de metalociclos, em que a cadeia é fechada e a escolha do ligante é fundamental, como detalhado na seção 1.1.2.

1.1.2 Metalociclos e Metalocoroas

Os metalociclos fazem parte do grupo dos macrociclos, que são definidos pela IUPAC como sendo uma molécula macrocíclica ou uma porção macrocíclica de uma molécula. Os macrociclos englobam tanto os orgânicos: os éter-coroas, os criptanos e as ciclodextrinas; como também os inorgânicos: assumindo formas quadradas, flexíveis ou coroas. A forma com que o ciclo se fecha depende diretamente dos ângulos de torção dos ligantes, de coordenação ao metal e da geometria do centro metálico, em que estão representadas algumas das possibilidades na Figura 5 (ZHENG *et al*, 2018).

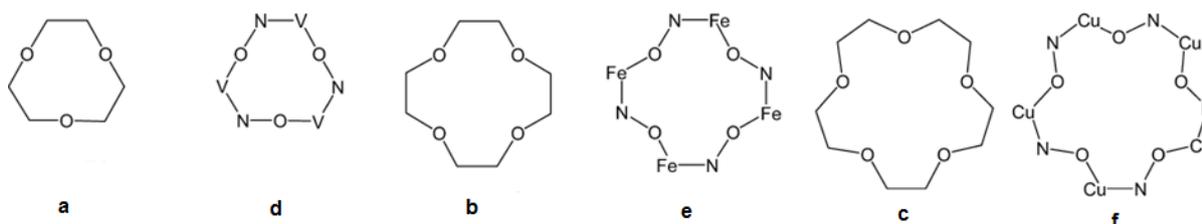
Figura 5 - Esquema de associação entre o Ligante (azul) e a espécie metálica (vermelho) na formação de macrociclos e suas diferenças geométricas.



Fonte: Zheng *et al* (2018)

Através da Figura 5 é possível observar que a formação do ciclo depende das unidades de repetição do ligante-metal, em que as diversas combinações possíveis geram os diferentes tipos de metalociclos já citados. Em especial, os complexos que possuem unidades de repetição $[M-N-O]_n$, ou seja, $[\text{metal-nitrogênio-oxigênio}]_n$ em arranjo cíclico ganharam o nome de metalocoroas, pois apresentam grande similaridade com os éteres de coroas, as quais foram descritas pela primeira vez por Lah e Pecoraro (1989), cujas nomenclaturas são similares às do étercoroas, assumindo a fórmula $X-MC-Y$, o qual o X é um número que representa quantos átomos fazem parte da coroa, e o Y quantos átomos de metais a constituem (Figura 6).

Figura 6 - Comparação estrutural e de nomenclatura de éter de coroa com metalocoróa. a) 9-coroa-3; b) 12-coroa-4; c) 15-coroa-5; d) 9-MC-3; e) 12-MC-4; f) 15-MC-5.

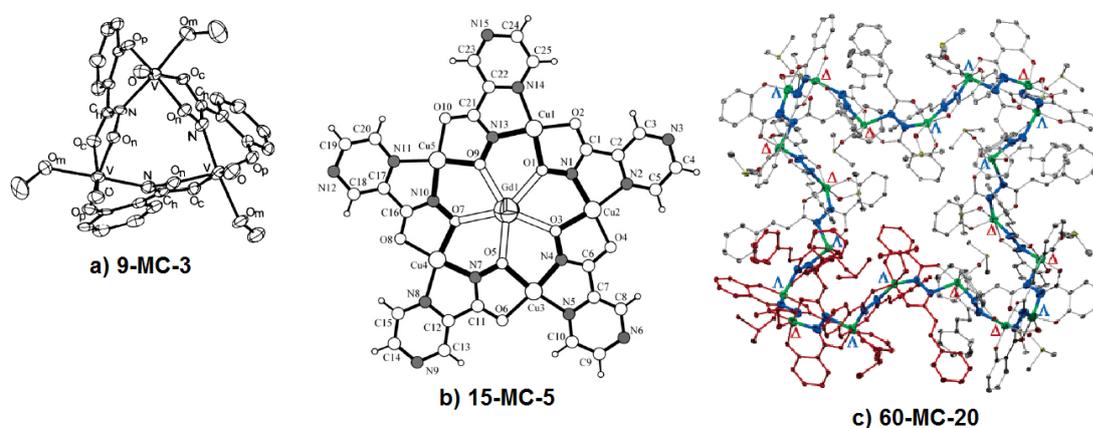


Fonte: Mezei, Zalesky e Pecoraro (2007).

O tamanho da metalocoróa assim como observado para os sistemas do tipo éter de coroa, podem variar de forma considerável, com alguns exemplos: i) 9-MC-3, ou seja, uma

coroa de nove membros, dos quais três são metálicos (PECORARO, 1989); ii) 15-MC-5 sintetizada no trabalho de Govor *et al* (2008), Pacco *et al* (2008) com uma coroa de 15 átomos totais, dos quais cinco átomos são íons de Cu(II) e 15-MC-5, chegando até mesmo a constituição de sessenta membros, iii) 60-MC-20 sendo vinte centro metálicos (MOON *et al*, 2006). Uma representação desta metalocoroas podem ser visualizadas na Figura 7.

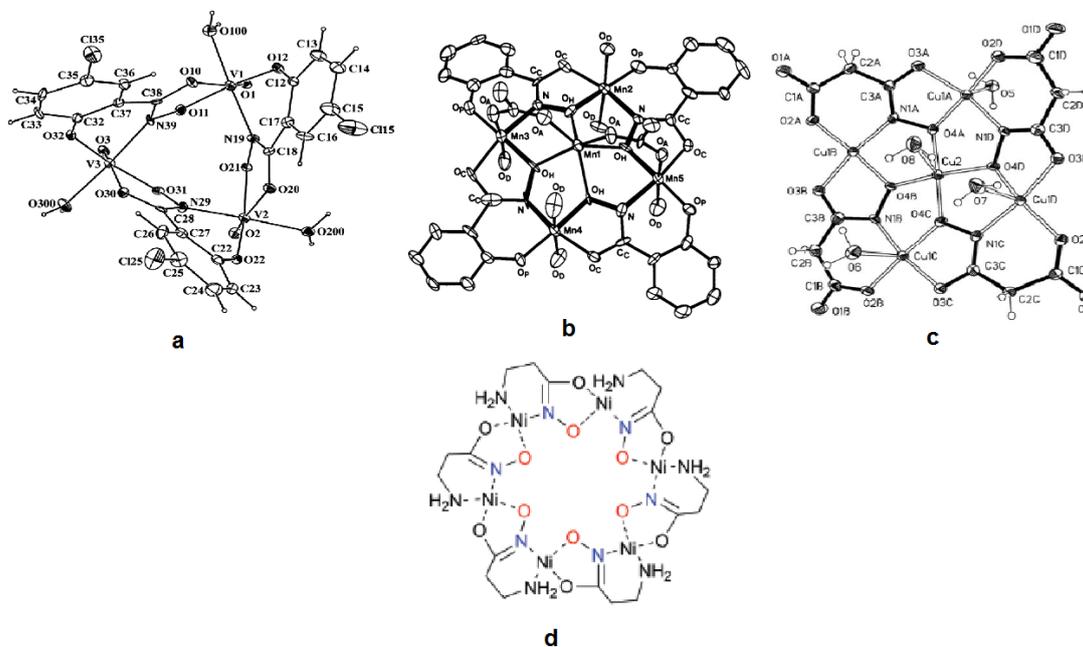
Figura 7 - Evolução estrutural das metalocoroas a) 9-MC3 da metalocoroa $[\text{VO}(\text{salicilhidroxamato})(\text{CH}_3\text{OH})]_3$; b) 15-MC-5 da metalocoroa $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2\{\text{Cu}(\text{pyzha})\}_5(\text{DMF})_4(\text{NO}_3).0,5\text{C}_6\text{H}_6$; c) 60-MC-20 da metalocoroa $[\text{Mn}_{20}(\text{3-fenil-trans-2-propenoilsalicilhidrazida})_{20}(\text{DMSO})_{18}(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Fonte: a) Pecoraro (1989); b) Govor *et al* (2008); c) Moon *et al* (2006).

As metalocoroas não variam somente em tamanho, mas também em composição, especialmente por dois fatores. O primeiro fator se refere aos íons metálicos envolvidos, seja somente com uma espécie, como apresentada por Kontecka *et al* (2007) o qual a coroa é constituída pelo Cu(II), como proposta em solução aquosa por Remelli *et al* (2013) constituída por Ni(II), assim como a coroa 12-MC-4 de Mn(II) no trabalho de Lah e Pecoraro (1989), e a metalocoroa de oxovanádio (V) no trabalho de Si *et al* (2008) representadas na Figura 8.

Figura 8 - Metalocoroas homometálicas de metais de transição a) $[\text{V}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Salicilhidroximato})].1,5\text{H}_2\text{O}$; b) $\{\text{Mn}[\text{Mn}(\text{salicilhidroximato})_4(\text{acetato})_2(\text{DMF})_6]\}$; c) $[\text{Cu}(1,2\text{-diaminoetano})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n[\text{Cu}(1,2\text{-diaminoetano})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\{\text{Cu}_5(\text{malonomohidrixamato})_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]_n$; d) $[\text{Ni}_6(\beta\text{-alaninahidroxamato})_6]$.

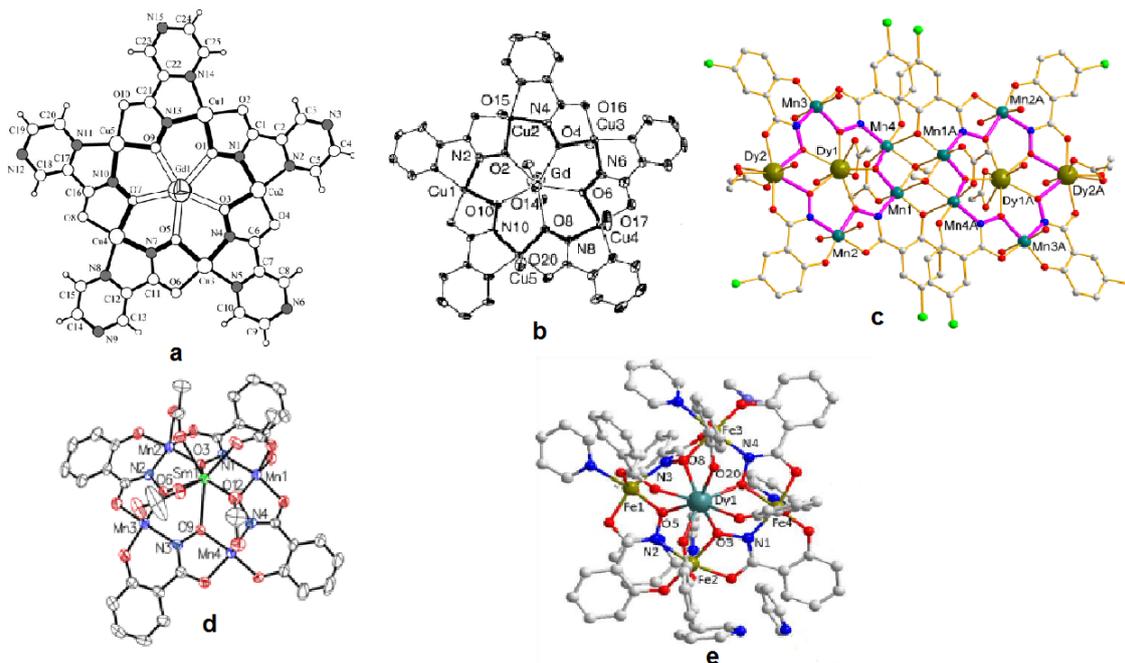


Fonte: a) Si *et al* (2008); b) Lah e Pecoraro (1989); c) Kontecká *et al* (2007); d) Remelli *et al* (2013).

Adicionalmente, metalocoroas com mais de uma espécie metálica são menos comumente descritas na literatura, em especial as que contêm íons de metal de transição 3d e íons lantanídeos 4f, onde nestes exemplos, o íon lantanídeo se encontra coordenado ao centro da coroa formada pelo metal de transição (GOVOR *et al*, 2008; STEMMLER *et al*, 1999; CAO *et al*, 2013; QIN *et al*, 2016; LOU *et al*, 2018) como ilustrados na Figura 9. Apesar de todas as estruturas estarem contidas na classificação de metalocoroas 3d-4f, observam-se diferenças estruturais e de composição importantes. Em (a) e (b) são estruturas do tipo 15-MC-5, sendo a primeira constituída dos íons Mn(II) e Gd(III) e a segunda de Cu(II) e Gd(III). É característico deste tipo de metalocorua os ângulos O-N-M (oxigênio-nitrogênio-metal) serem de 108° , como descrito por Chow *et al* (2015). Em (c) um dímero 14-MC-5 contendo os íons Mn(II) e Dy(III), com interessantes interações magnéticas Dy(III)-Dy(III), Mn(II)-Mn(II) e Dy(III)-Mn(II). Em (d) tem-se o grupo 12-MC-4 contendo íons Mn(II) e Sm(III) e, que possuem os ângulos N-O-M de 90° conforme descrito por Chow *et al* (2015) e (e) sistema 12-MC-4 com os íons Fe(II) e Dy(III) em sua composição.

Figura 9 - Metalocoroas heterometálicas do tipo 3d-4f

- a) $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2\{\text{Cu}(\text{pirazinohidroxiato})\}_5(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)] \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b)
 $\{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3[\text{Cu}(\text{picolinohidroxiato})_5(\text{DMF})_5]\}$; c) $[\text{Mn}_8\text{Dy}_4(\text{Cl-salicilhidroxiato})_8(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; d)
 $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\{\text{Sm}(\text{OAc})_4[12\text{-MCMn}(\text{salicilhidroxiato-4})]\} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; e)
 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{DyFe}_4(\text{salicilhidroxiato})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{Py})_4] \cdot 3,5\text{Py}$.



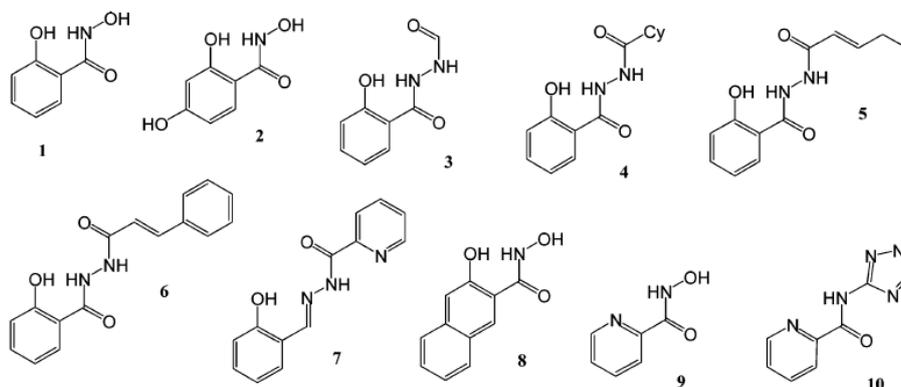
Fonte: a) Govor *et al* (2008); b) Stemmler *et al* (1999); c) Cao *et al* (2013); d) Qin *et al* (2016); e) Lou *et al* (2018).

Assim como se observa uma diversidade das estruturas também é observado uma diversidade nos métodos de síntese. Para as sínteses dos compostos, **(a)** e **(b)** foram obtidos através da agitação dos reagentes em DMF (dimetilformamida) e posteriormente a difusão à vapor da solução com éter, formando os respectivos cristais. **(c)** e **(e)** foram sintetizados por um processo mais simples, em que os reagentes foram somente submetidos à agitação em metanol, a obtenção dos cristais se deu através da evaporação lenta da solução. Já **(d)** foi obtido pela agitação e o aquecimento a 80°C durante cinco dias em solução etanólica.

O segundo fator importante na variação de composição das metalocoroas é quanto à classificação dos ligantes utilizados, mais especificamente a existência de átomos de nitrogênio e oxigênio próximos, em conformação adequada, a fim de formar as unidades [M-N-O] na metalocoroa. Sendo assim, ligantes monodentados geralmente não são escolhidos

para a obtenção destes macrociclos, onde em especial para a química de coordenação das metalocoroas, os ligantes mais comumente utilizados são ligantes derivados hidroxâmicos, como representados na Figura 10.

Figura 10 - Representação de dez dos ligantes mais utilizados para a formação das metalocoroas. 1) Ácido salicilhidroxâmico; 2) ácido 2,4-dihidroxibenzohidroxâmico; 3) *N*-formilsalicilhidrazida; 4) *N*-ciclohexanosalicilhidrazida. 5) *N*-*trans*-2-pentenoilsalicilhidrazida; 6) *N*-3-fenil-*trans*-2-propenoilsalicilhidrazida; 7) salicilaldeído 2-piridinocarboxilhidrazona; 8) ácido 3-hidroxi-2-naftohydroxâmico; 9) ácido picolinohidroxâmico; 10) picolino-tetrazilamida



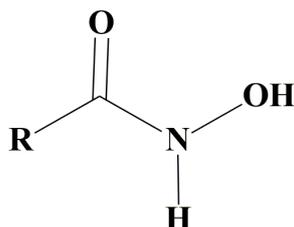
Fonte: Mazei, Zaleski e Pecoraro (2007).

Quatro derivados são ácidos hidroxâmicos, sendo estes 1, 2, 8 e 9, onde como resultado da proximidade dos sítios básicos de oxigênio e nitrogênio, ou seja, a possibilidade de formar as unidades de repetição [M-N-O], podem levar a estruturas do tipo “*metalocoroas*”. As características intrínsecas desta classe de ligantes que estão direcionadas para a formação destes sistemas serão expressas adiante.

1.1.3 Ácidos derivados hidroxâmicos

Vimos que dentre as classes de ligantes mais utilizadas na obtenção de coroas metálicas, os derivados hidroxâmicos possuem grande representatividade. Esta classe de compostos orgânicos foi sintetizada primeiramente por Lossen (1869) (YALE, 1943) e possuem fórmula geral RCONHOH, em que R é um substituinte (metila, etila, fenil, alifáticos, aromáticos, etc) e está representada na Figura 11.

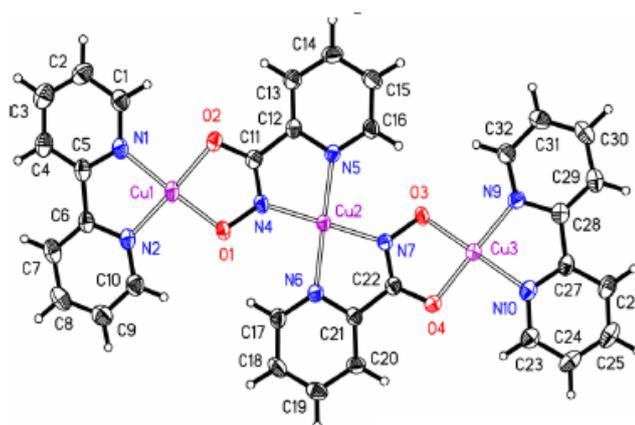
Figura 11 - Representação geral de ácidos derivados hidroxâmicos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A utilização dessa classe de ligantes na química de coordenação iniciou-se em 1989 pelos trabalhos de Pecoraro (PECORARO, 1989; LAH e PECORARO, 1989). A partir da perda dos hidrogênios ligados aos átomos de oxigênio e hidrogênio, o ligante passa a possuir as formas mono e divalente, sendo chamadas de hidroximato e hidroxamato, respectivamente. A perda de átomos de hidrogênios faz com que o ligante formado se torne reativo através do sítio hidroxâmico para a coordenação, como demonstrado nos trabalhos de Kontecka *et al* (2013) (ver Figura 12).

Figura 12 - Complexo de coordenação contendo ácido derivado hidroxâmico. a) $[\text{Cu}_3(\text{piridino-2-hidroxamato})_2(2,2'-dipiridil) $)]_2-(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4/3\text{DMSO} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.$

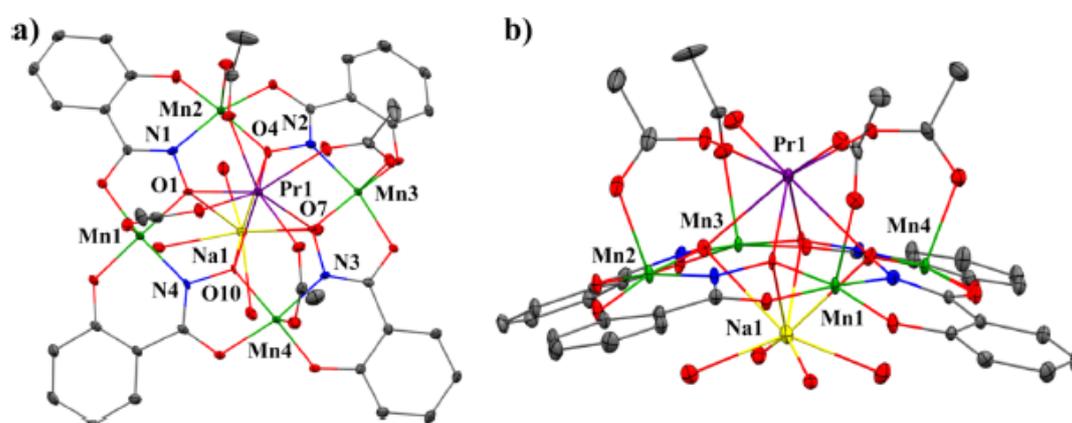


Fonte: Kontecka *et al* (2013)

Em particular, para sistemas do tipo metalocoroa, os ligantes hidroxâmicos foram primeiramente explorados por Pecoraro (1989) para a obtenção da metalocoroa de fórmula $[\text{VO}(\text{salicilhidroxamato})(\text{CH}_3\text{OH})]_3$. Em geral, os ácidos derivados hidroxâmicos vem sendo empregados na obtenção de dois tipos de metalocoroas sendo estas: i) sem a presença de outro

íon coordenado ao centro da coroa, como demonstrado em (a) e (d) da Figura 9; ii) com a presença do íon adsorvido ao centro, podendo ser metais alcalinos (JONES, L. F. *et al*, 2007; Gibney, B. R. *et al*, 1996), alcalinos terrosos (MARCHIÒ, L *et al*, 2015), metais de transição (MARCHIÓ, L. *et al*, 2015; PAVLISHCHUK, A, V. *et al*, 2017; ou íons lantanídeos) como representado na Figura 9. Destaca-se também a formação de metalocoras trimetálicas envolvendo íons lantanídeos, metais alcalinos e metais de transição como relatado por Azar *et al* (2014), conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Estrutura cristalina de $\text{Pr(III)Na(OAc)}_4[12\text{-MC(Mn(III)(N)salicilhidroximato)}_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6\text{DMF}$.



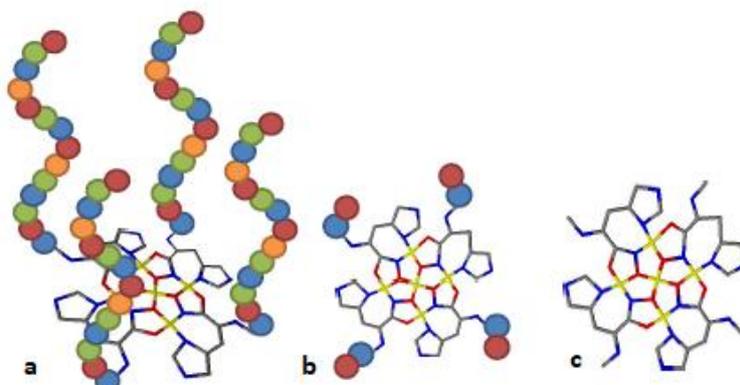
Fonte: Azar *et al* (2014).

Neste exemplo pode ser notada uma metalocoroa trinuclear contendo os centros de Pr(III) o qual exibe uma geometria antiprisma tetragonal distorcida, centros de Mn(III) exibindo uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida, com o eixo apical alongado e centros de Na(I) exibindo uma geometria também antiprisma tetragonal, porém altamente distorcida. Os ligantes salicilhidroximatos e acetatos se coordenam pelo modo quelato aos centros de Mn(II) e Pr(III), enquanto moléculas de água e sítios de oxigênio do hidroximato se coordenam no modo monodentado aos sítios de Na(I). Neste trabalho os autores destacam a baixa variação estrutural em função da variação do íon lantanídeo, ou seja, a repetibilidade da metodologia de síntese a partir dos sais nitratos dos respectivos lantanídeos é presente, apenas com variações pequenas da cavidade central das metalocoroas.

Estudos cinéticos foram realizados por Cal *et al* (2015) os quais as metalocoroas foram obtidas em solução aquosa com derivados ácidos hidroxâmicos de aminoácidos, variando o volume dos mesmos até a forma de polipeptídeos. Neste trabalho os autores

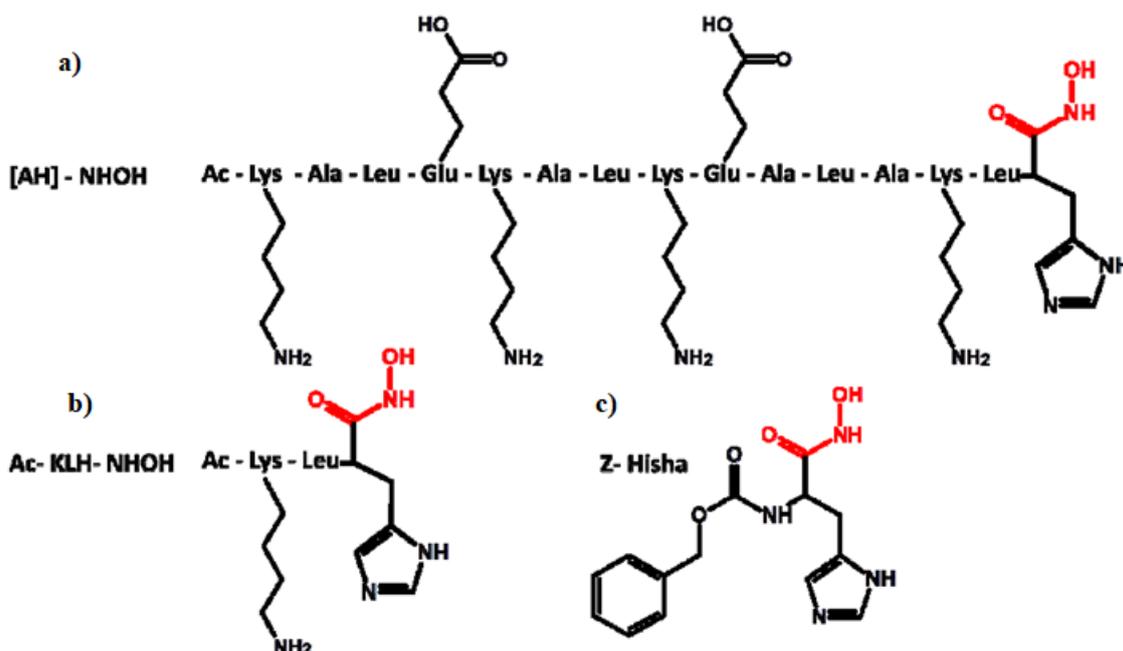
constatarem a diminuição da estabilidade molecular de forma proporcional ao volume dos derivados hidroxâmicos (Figura 14). Na Figura 15 estão representados os ligantes peptídicos e o ácido *N*-benziloxicarbonilhistidina hidroxâmico mais detalhadamente.

Figura 14 - A maior estabilidade se dá da direita para a esquerda nas metalocoroas contendo: a) [AH]-NHOH (resíduos de aminoácidos de peptídeo); b) Ac-KLH-NHOH (resíduos de aminoácidos de peptídeo); c) Z-Nbenziloxicarbonilhistidinahidroxamato.



Fonte: Cal *et al* (2015).

Figura 15 - a) [AH]-NHOH; b) Ac-KLH-NHOH; c) Z-Nbenziloxicarbonilhistidinahidroxamato.

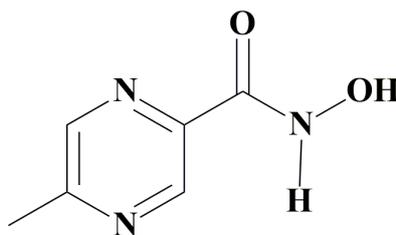


Fonte: Cal *et al* (2015).

O ácido hidroxâmico que foi utilizado como base para o estudo da estabilidade das metalocoroas foi o ácido *N*-benziloxicarbonilhistidina hidroxâmico (Figura 14), em que houveram adições consecutivas de aminoácidos a este ligante para o aumento do volume total da molécula. Na Figura 15 observamos a metalocoroa de maior volume 15a e a de menor volume 15c, no qual os autores destacam que a de menor estabilidade é a representada na 15a, devido ao grande volume, com um aumento de estabilidade em 15b e a de menor volume é a mais estável.

Visto que Química de Coordenação dos ácidos derivados hidroxâmicos é bastante interessante para a formação desses sistemas do tipo metalocoroa, foi escolhido para desenvolver este trabalho, o ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico (5mpzHA), representado na Figura 16. Este ácido além de possuir o sítio hidroxâmico “O-N- doador” na formação de metalocoroas, possui ainda um anel pirazínico que é N-doador, aumentando as possibilidades de coordenação com o íon lantanídeo bem como o íon metal de transição. Tais possibilidades de coordenação, tanto referente ao sítio hidroxâmico quanto o pirazínico, podem ser observados com a utilização do ligante pirazinohidroxâmico no trabalho de Zhang *et al* (2019).

Figura 16 - Fórmula estrutural do ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Uma completa revisão com estruturas do tipo metalocoroas derivadas de ácidos hidroxâmicos com íons Cu(II) pode ser visualizado na Tabela A1.

Para o desenvolvimento deste trabalho vários aspectos estudados foram de fundamental importância para o entendimento do planejamento da síntese bem como para os estudos de suas propriedades funcionais, os quais se destacaram nas seguintes etapas: 1) A reatividade dos ácidos derivados hidroxâmicos; 2) O estudo estrutural para a formação de geometrias incomuns para compostos heterometálicos, como a bipirâmide hexagonal (LI *et al*,

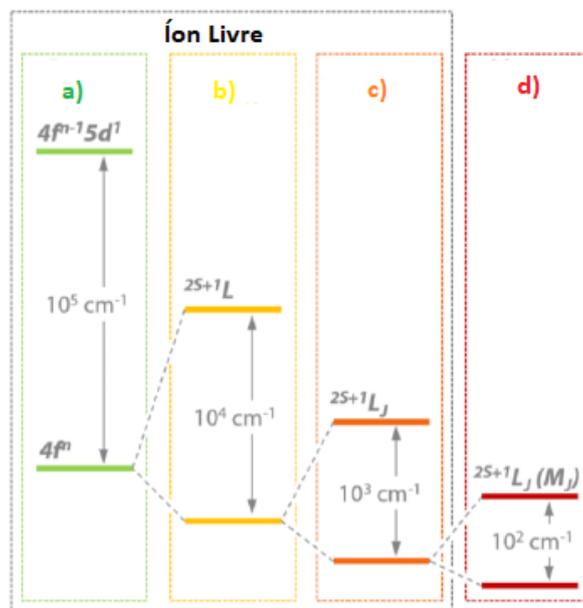
2016) ou prisma trigonal triencapuzado e quadrado antiprisma monoencapuzado (POLYZOU *et al*, 2012), que podem ser exibidas pelos íons lantanídeos; 3) A auto-organização das metalocoroas heterometálicas, bem como a manutenção ou não da estrutura a partir da variação do íon lantanídeo; 4) As características intrínsecas dos compostos heterometálicos; 5) Influência dos íons Cu(II) na variação das propriedades luminescentes dos íons lantanídicos; 6) Comportamento molecular quanto à luminescência das metalocoroas heterometálicas, sendo esta uma das inúmeras aplicações apresentadas por Ostrowska *et al* (2016).

Dessa forma, com base nesta revisão, faz necessário entender as propriedades fotoluminescentes destes sistemas contendo íons lantanídeos (item 1.1.4), visto que, posteriormente, pretende-se incluir estas análises para as cinco metalocoroas sintetizadas neste trabalho.

1.1.4 Fotoluminescência das metalocoroas 3d-4f

Os íons lantanídeos(III) possuem grande variabilidade quanto aos desdobramentos energéticos e suas energias envolvidas (Figura 17). O maior desdobramento está relacionado aos próprios níveis e subníveis eletrônicos, em que é calculado a energia necessária para um elétron localizado nos orbitais 4f serem excitados para os orbitais 5d, estando na ordem de energia de 10^5 cm^{-1} . Devido à configuração desses íons gerarem uma subcamada não totalmente preenchida (4f), enquanto subníveis de maior energia estão preenchidos (5s e 5p) a repulsão Coulombiana entre esses elétrons 4f é alta, resultando em um segundo desdobramento na ordem de 10^4 cm^{-1} . O terceiro desdobramento é consequência de um acoplamento entre os números quânticos de Spin e Orbital, chamado de acoplamento Spin-Órbita, em que no caso de íons lantanídeos é classificado como acoplamento intermediário e tem a magnitude de 10^3 cm^{-1} . O quarto desdobramento é o único que possui interferência do ambiente químico, apesar da magnitude muito menor que os outros (10^2 cm^{-1}) é referente ao campo ligante (MARIN *et al*, 2019; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2013).

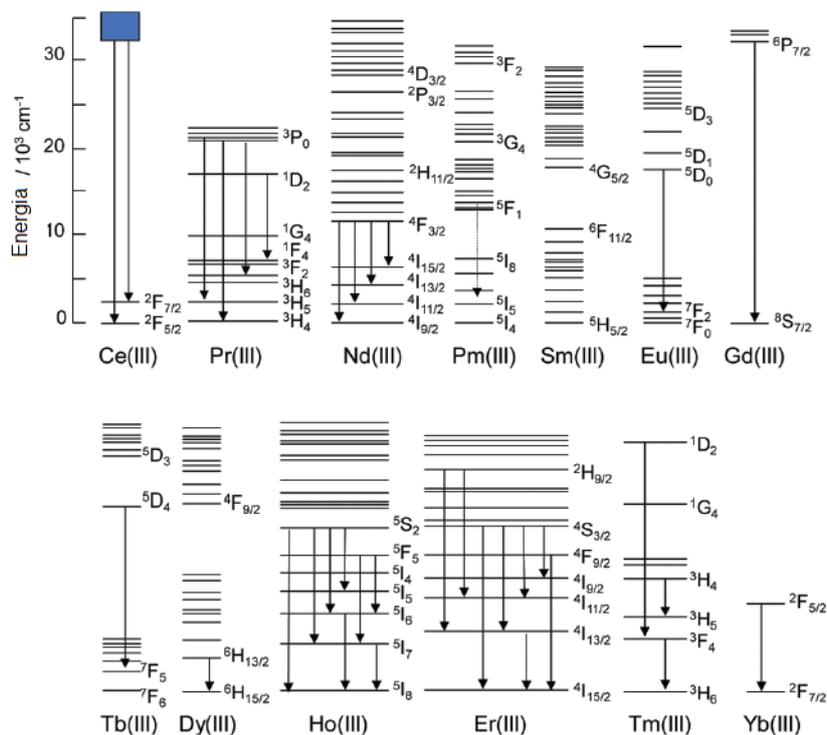
Figura 17 - Desdobramentos energéticos dos íons Ln(III). a) Campo Central do íon livre; b) Forças repulsivas de Coulomb; c) Acoplamento Spin-Órbita intermediário; d) Campo Ligante.



Fonte: Adaptado de MARIN *et al* (2019).

Devido à grande variabilidade supracitada, temos como consequência igual abrangência espectral em que tais transições ocorrem, desde a região ultravioleta até o infravermelho próximo. Isso possui grande importância no sentido de qual aplicação propor através do conhecimento de quais as principais transições e em quais regiões elas caem para os íons lantanídeos. Ao abordarmos especificamente as espécies trivalentes da série lantanídica, Carnall (1978) realizou um estudo sistemático de toda a série para a quantização teórico-experimental dos níveis de energia das espécies, em que conseguiu representar em diagramas de níveis de energia seus resultados. Os diagramas estão representados na Figura 18.

Figura 18 - Diagramas de níveis de energia e principais emissões para a série lantanídica trivalente.

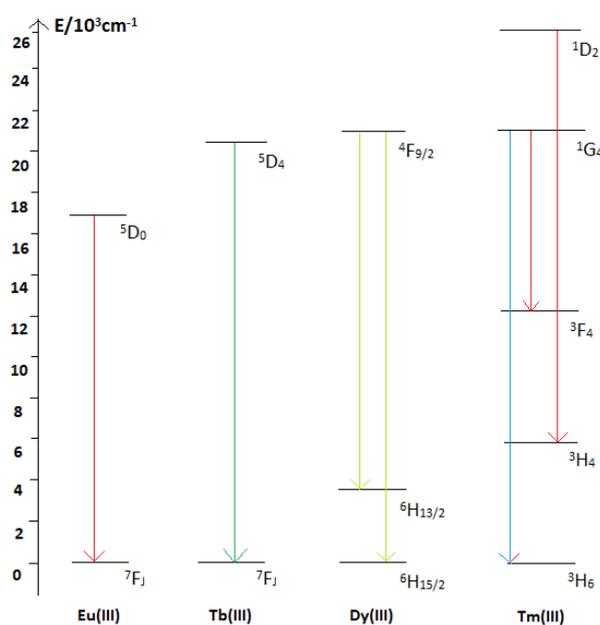


Fonte: Hasegawa e Kitagawa (2019).

Consequente deste estudo, podemos separar os íons lantanídeos trivalentes em dois principais grupos: os que emitem na região do ultravioleta-visível e os que emitem no infravermelho próximo. O principal representante do primeiro grupo quanto à emissão no ultravioleta é o íon Gd(III), com a transição ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Já para as emissões no visível, os principais íons são Eu(III) e Tb(III) em que suas emissões estão localizadas nas regiões do vermelho e verde, respectivamente; para o Eu(III), a cor é resultante das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$), em especial a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ por possuir hipersensibilidade ao ambiente químico. No caso do Tb(III) a cor verde é resultado das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2-6$), especialmente pela ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Destaca-se também o íon Sm(III) que possui as transições características ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 9/2-15/2$) resultando em uma coloração rosa. Já o Dy(III) possui quatro principais transições, sendo elas ${}^4F_9 \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 9/2-15/2$) em que duas transições se destacam pela cor amarela (${}^4F_9 \rightarrow {}^6H_{13/2}$) e azul (${}^4F_9 \rightarrow {}^6H_{15/2}$). Além das espécies já citadas, na Figura 19 estão representadas as principais emissões de Tm(III), também na região do visível (AHMED *et al*, 2012; BINNEMANS, 2015; COBAN *et al*, 2017; DAUMANN *et al*, 2015; LI *et al*, 2010; MARIN *et al*, 2019; MONTEIRO, 2014; SOUZA, 2013).

Como representantes do segundo grupo temos o íon Yb(III), em que possui somente uma transição característica de acoplamento intermediário $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, porém a energia desta transição pode variar devido a dois fatores, o acoplamento vibrônico e as misturas j-j como apresentado no trabalho de Pointillart *et al* (2017); o íon Nd(III) em que suas principais transições são $^4F_3 \rightarrow ^4I_J$ ($J = 15/2-9/2$); e o íon Er(III), que também possui uma transição característica pelo mesmo mecanismo do Yb(III), sendo ela a $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (MARIN *et al*, 2019).

Figura 19 - Principais espécies do grupo de lantanídeos trivalentes com emissão na região ultravioleta-visível.

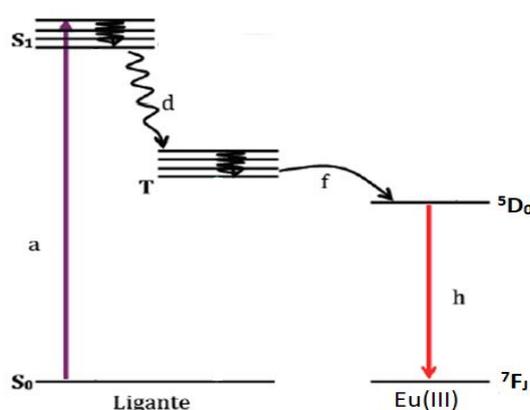


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Como já representado na Figura 18, temos que de modo genérico há a possibilidade das transições luminescentes (emissões) ocorrerem nos Ln(III) e que este fenômeno não depende do ambiente químico, pois são intrínsecas das espécies lantanídicas. Entretanto, apesar da ocorrência natural, o processo não é tão pronunciado como deveria devido à baixa absorvidade molar de radiação eletromagnética que tais espécies possuem. Como a excitação eletrônica para os níveis de emissão depende da taxa de absorção da radiação e essas espécies são deficientes deste processo, a fotoluminescência dos íons trivalentes livres é baixa. Como forma de resolver este problema, a sensibilização dos níveis emissores é amplamente realizada através do efeito antena (*antenna effect*). Este efeito constitui em uma transferência eletrônica de espécies com alta taxa de absorvidade molar para os Ln(III), sendo estas ligantes

orgânicos, inorgânicos ou com dopagem de outros íons metálicos. O desenho esquemático do efeito antenna está representado na Figura 20 em um sistema com ligante genérico e o Eu(III), entretanto o mesmo se aplica toda séria, respeitando cada nível eletrônico e termo espectroscópico que diferem entre elas.

Figura 20 - Esquema do efeito antenna em um sistema Ligante-Eu(III). a) Absorção da radiação pelo ligante; d) Cruzamento inter-sistemas do ligante; f) Transição ligante-metal através do efeito antenna; h) Emissão do Eu(III).



Fonte: Adaptado de Monteiro (2014).

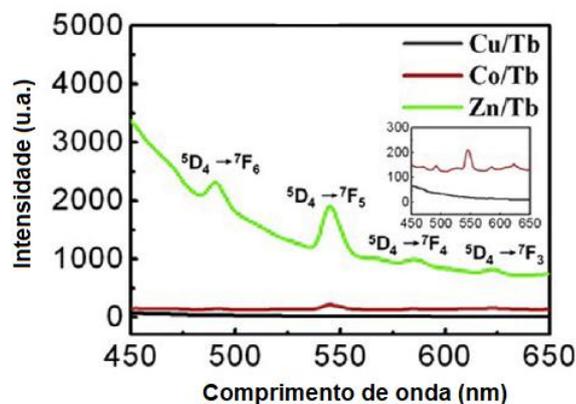
O esquema acima mostra algumas das transições eletrônicas existentes em um sistema Ligante-Eu(III) de modo a representar o efeito antenna. Ligantes orgânicos geralmente possuem alta absorvidade molar, principalmente aqueles com sistemas de duplas ligações conjugadas e/ou anéis benzênicos através das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Em termos espectroscópicos, essa transição caracteriza a excitação de um estado singleto fundamental para um singleto excitado $S_0 \rightarrow S_1$, logo após um metaestado intermediário é alcançado através do cruzamento inter-sistemas, ou seja, a mudança de singleto para tripleto $S_1 \rightarrow T$. Para um alto rendimento do efeito antenna, este estado tripleto excitado deve possuir uma energia aproximadamente $1500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ maior que o nível emissor do lantanídeo trivalente (neste caso o Eu(III)). Pela Figura 18 vemos que o nível emissor 5D_0 do Eu(III) possui energia de 17250 cm^{-1} .

Se faz importante a abordagem em termos espectroscópicos para a abordagem da luminescência pois nos referimos em todo o tempo sobre as transições eletrônicas existentes, que por sua vez não obedecem somente a critérios energéticos, ou seja, o fornecimento de energia suficiente para a ocorrência do fenômeno, mas também a critérios específicos que

regem quais transições são permitidas ou não. Sendo assim, as transições eletrônicas são sustentadas pelas Regras de Seleção, as quais explicam a variação das intensidades de cada emissão, visto que quanto maior o número de violações às regras, menor a intensidade da referida transição. Existem três principais Regras de Seleção e são aplicadas não somente aos sistemas contendo íons lantanídeos, mas todo tipo de sistema em que ocorrem transições eletrônicas. A primeira é a Regra de Laporte, que diz que uma transição eletrônica é permitida quando $\Delta L = \pm 1$. A segunda é a Regra de Seleção de Spin, que permite somente transições eletrônicas que mantêm a mesma multiplicidade de spin após a transição, ou seja $\Delta S = 0$. A terceira é a Regra referente ao acoplamento spin-órbita e permite transições com $\Delta J = 0, \pm 1$ (BINNEMANS, 2015).

Quando abordamos a fotoluminescência em metalocoroas heterometálicas, temos dois efeitos de sensibilização dos níveis emissores dos Ln(III): o primeiro é o efeito antena promovido pelo ligante e o segundo é a influência que os orbitais 3d dos metais de transição exercem sobre o sistema total. No trabalho de Song *et al* (2015) foi estudado o efeito que os íons metálicos Cu(II), Co(II) e Zn(II) exercem sobre a luminescência de alguns Ln(III) e constataram que o Zn(II) intensifica as bandas de emissão devido ao completo preenchimento dos orbitais 3d em que a densidade eletrônica é doada para o ligante, que por sua vez passa a promover um efeito antena mais pronunciado. Por outro lado, o íon Cu(II) promove o efeito contrário, justificado pela sobreposição da absorção d-d com as transições características das espécies lantanídicas, ou seja, o ligante atua tanto para a promoção das transições d-d do Cu(II) quanto das transições f-f dos Ln(III) e sempre que há uma competição, ambos efeitos sofrem um decréscimo de intensidade, como representado na Figura 21. Outro fator que explica a diminuição na intensidade das transições f-f em um sistema heterometálico com metais de transição é o efeito paramagnético, em que metais com elétrons desemparelhados (caso do Cu(II)) promovem uma diminuição significativa no cruzamento intersistema do ligante (Figura 20), tornando raras as transições de carga ligante-metal (LMCT) (HOMAN e EISENBERG, 1985; VARNES *et al*, 1972; VOLCHKOV *et al*, 2010).

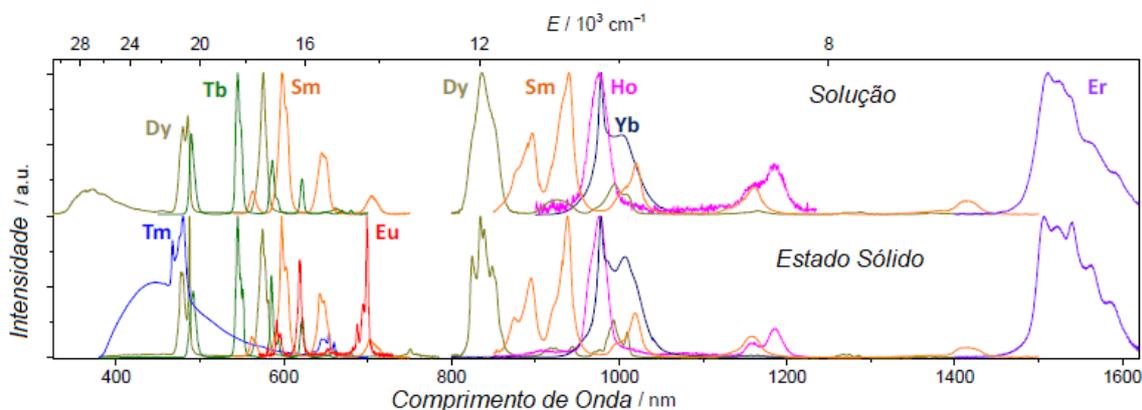
Figura 21 - Efeito sobre a intensidade dos íons Cu(II), Co(II) e Zn(II) exercem na emissão do Tb(III).



Fonte: Adaptado de Song *et al* (2015).

Conhecendo então quais os efeitos que são exercidos em um sistema de metalocoroas heterometálicas quanto ao estudo da fotoluminescência dos mesmos, podemos destacar o trabalho de Chow (2016) e colaboradores com os íons trivalentes Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb e também o Ga(III) que possui mesma distribuição eletrônica que o Zn(II), que como vimos, atua como um intensificador das emissões dos íons lantanídeos. A varredura espectral neste trabalho foi desde o UV-vis até o infravermelho próximo (NIR), devido às características de cada espécie, fato observado na Figura 22.

Figura 22 - Espectros de emissão das metalocoroas heterometálicas Ga(III)/Ln(III) [Ln(III) = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb] em estado sólido e em solução metanólica.



Fonte: Adaptado de Chow *et al* (2016).

Os autores concluíram que o efeito do solvente influencia nas intensidades das bandas de emissão, de forma geral diminuindo a intensidade, devido às interações, seja carbono-hidrogênio ou ligação de hidrogênio, como já constatado por Binnemans (2015). Concluíram também que apesar do íon metálico Cu(II) atuar como um atenuador de intensidade de bandas, nas metalocoroas obtidas esse efeito foi pouco pronunciado, ou seja, a sensibilização do ligante foi fundamental para os resultados obtidos.

Portanto, este trabalho se apresenta como inovador visto a variedade de metalocoroas obtidas com suas especificidades, em que todas elas fazem parte do grupo das 15-MC-5, entretanto as completas esferas de coordenação possuem grande variedade. Os íons Ln(III) são coordenados, além pelo ligante totalmente desprotonado $5mpzHA^{2-}$, por moléculas de água, nitrato e acetato, enquanto os íons Cu(II) por moléculas de água e nitratos. Destaco a presença do íon nitrato em ponte na metalocoroa **MC2**, formando um dímero $[Eu_2Cu_{10}(5mpzHA)_{10}]$. Para a mesma metalocoroa **MC2**, foi possível realizar os estudos de fotoluminescência para elucidar os mecanismos e transições eletrônicas que ocorrem, visto a complexidade e o número de fatores que podem influenciar positiva ou negativamente, isto é, intensificar as emissões do íon Eu(III) através do efeito antena, ou extinguí-los através de um efeito paramagnético exercido pelos íons Cu(III), ou até mesmo uma indução a maior acidez de Lewis do Eu(III) pela auto-montagem do sistema. Adicionalmente, como apresentado na Tabela A1, é possível observar somente três trabalhos contendo Eu(III)-Cu(II) em um sistema 15-MC-5.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Síntese e caracterização de novos complexos de coordenação do tipo metalocoroas heterobimetálicas contendo centros metálicos de Cu(II) e íon lantanídeo trivalente [Ln = Ce(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Er(III)] com o ligante ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico (5mpzHA).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Síntese e Caracterização do ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico a partir do respectivo ácido carboxílico;
- b) Síntese das metalocoroas heterobimetálicas envolvendo os íons lantanídeos supracitado e o centro metálico Cu(II);
- c) Caracterização do ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico e os complexos resultantes através das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e análise elementar (CHN);
- d) Obtenção de monocristais das metalocoroas contendo Ce(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Er(III) para a caracterização por difração de raios X por monocristal;
- e) Análise dos difratogramas de raios X por policristais das metalocoroas **MCs 1-5** para verificar a pureza cristalina do *bulk*;
- f) Compreensão inicial das condições reacionais (estequiometria, solvente, metodologia), ligações químicas, interações intermoleculares e rede cristalina das metalocoras;
- g) Estudo de fotoluminescência da metalocoroa **MC2**.

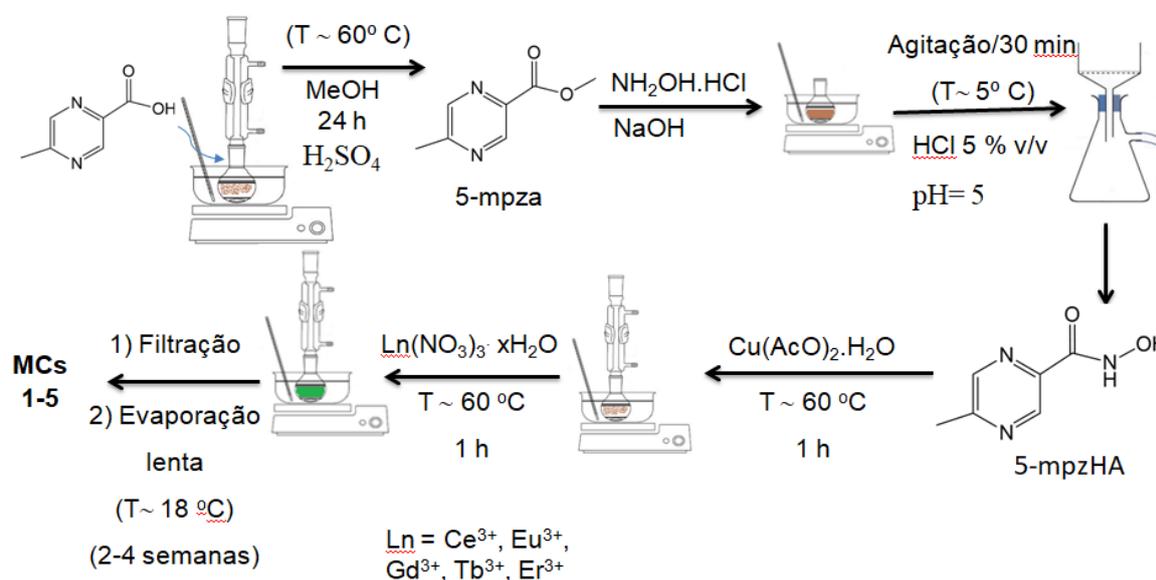
3 METODOLOGIA

3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1.1 Síntese do ácidos hidroxâmico e das Metalocoroas

Primeiramente sintetizou-se o éster 5-metilpirazino-2-carboxilato de metila, a partir do respectivo ácido 5-metilpirazino-2-carboxílico, conforme ilustrado no Esquema 1.

Esquema 1 - Representação geral da síntese do ligante 5mpzHA a partir do ácido carboxílico precursor e das metalocoroas **MCs 1-5**.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Procedimento de síntese para o éster 5-metilpirazino-2-carboxilato: Refluxou-se 8,300 g (60,0 mmol) do ácido 5-metilpirazino-2-carboxílico por 24 horas em 110,0 mL de solução metanólica 0,5 mol/L de H₂SO₄. Transcorrido o tempo de reação, removeu-se o solvente em evaporador rotatório e dissolveu-se o resíduo avermelhado obtido em 100,0 mL de diclorometano e lavado uma vez com 50,0 mL de água destilada, duas vezes com 50,0 mL de solução aquosa de K₂CO₃ 5% m/V e mais uma vez com 50,0 mL de água destilada. Após a secagem da fase orgânica com K₂SO₄ anidro e remoção do solvente em evaporador rotatório, obteve-se um sólido marrom avermelhado com rendimento de 76%. Seguidamente realizou-se a síntese do ácido derivado hidroxâmico a partir do éster 5-metilpirazino-2-carboxilato de metila, conforme pode ser visualizado no Esquema 1, cujo produto foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por ¹H RMN.

Procedimento de síntese para o ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico: Realizou-se a síntese em banho de gelo durante todo o processo em que suspendeu-se 1,015g (6,67 mmol) de éster 5-metilpirazino-2-carboxilato de metila em 3,0 mL de água destilada em um balão de fundo redondo. Logo em seguida, adicionou-se 1,0 mL de solução aquosa de hidroxilamina (0,511 g ou 7,34 mmol). Em seguida, submeteu-se o balão à agitação magnética e adicionou-se 1,0 mL de solução aquosa de NaOH (0,595 g ou 14,9 mmol) gota a gota. A agitação durou 30 minutos e em seguida adicionou-se, gota a gota solução de HCl 5% V/V para obter um pH final de 5,0. Ao atingir o pH desejado, formou-se um sólido de cor marrom que foi filtrado em funil de Buchner e purificado com 5,0 mL de água destilada gelada e 5,0 mL de acetona gelada. O rendimento médio da síntese foi de 60,0%.

3.1.2 Síntese dos complexos metalocoroas

As metalocoroas heterobimetálicas obtidas neste trabalho foram sintetizadas em uma reação de duas etapas. A primeira consistiu na reação entre o acetato de cobre(II) e o ligante em solução metanólica com sistema em refluxo a 60°C por 1h. Posteriormente houve a adição do nitrato de Ln(III) ao mesmo sistema em refluxo por mais 1h, como representada no Esquema 1.

Detalhes dos procedimentos de síntese:

(MC1) Solubilizou-se 0,017 g (0,116 mmol) de 5mpzHA e 0,023 g (0,116 mmol) de Cu(AcO).H₂O em 10,0 mL de metanol e submeteu-se a solução por 1h de agitação e aquecimento a 60°C. Posteriormente adicionou-se 0,010 g (0,0233 mmol) de Ce(NO₃)₃.6H₂O e mais 10,0 mL de metanol sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por mais 1h. Após 15 minutos de agitação a solução adquiriu a cor verde.

(MC2) Solubilizou-se 0,017 g (0,116 mmol) de 5mpzHA e 0,023 g (0,116 mmol) de Cu(AcO)₂.H₂O em 10,0 mL de metanol e submeteu-se a solução por 1h de agitação e aquecimento a 60°C. Posteriormente adicionou-se 0,099 g (0,0233 mmol) de Eu(NO₃)₃.5H₂O e mais 10,0 mL de metanol sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por mais 1h. Após 15 minutos de agitação a solução adquiriu a cor verde.

(MC3) Solubilizou-se 0,017 g (0,116 mmol) de 5mpzHA e 0,023 g (0,116 mmol) de Cu(AcO)₂.H₂O em 10,0 mL de metanol e submeteu-se a solução por 1h de agitação e aquecimento a 60°C. Posteriormente adicionou-se 0,010 g (0,0233 mmol) de Gd(NO₃)₃.5H₂O e mais 10,0 mL de metanol sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por mais 1h. Após 15 minutos de agitação a solução adquiriu a cor verde.

(MC4) Solubilizou-se 0,017 g (0,116 mmol) de 5mpzHA e 0,023 g (0,116 mmol) de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 10,0 mL de metanol e submeteu-se a solução por 1h de agitação e aquecimento a 60°C. Posteriormente adicionou-se 0,010 g (0,0233 mmol) de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e mais 10,0 mL de metanol sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por mais 1h. Após 15 minutos de agitação a solução adquiriu a cor verde.

(MC5) Solubilizou-se 0,017 g (0,116 mmol) de 5mpzHA e 0,023 g (0,116 mmol) de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 10,0 mL de metanol e submeteu-se a solução por 1h de agitação e aquecimento a 60°C. Posteriormente adicionou-se 0,010 g (0,0233 mmol) de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e mais 10,0 mL de metanol sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por mais 1h. Após 15 minutos de agitação a solução adquiriu a cor verde.

Submeteu-se as soluções formadas a dois processos distintos de cristalização: (1) levou-se a solução para para uma estufa de recristalização programada a temperatura constante de ~18°C, gerando cristais verdes de boa qualidade para a difração de raios X por monocristal após cerca de 14 dias, bem como uma fase de sólidos cristalinos; (2) separou-se a solução em frasco de vidro até a formação do sólido cristalino (cerca de 2-4 semanas), fez-se esta separação até não formar mais sólido cristalino como corpo de fundo. Em levou-se a solução para uma sala cristalização (temperatura em torno de 18 °C), com a finalidade de haver melhor separação entre as fases sólidas e facilitar na caracterização do *bulk*.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Caracterizou-se as metalocoroas obtidas **MCs (1-5)** por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), por difração de raios X por pó (DRXP) e difração de raios X por monocristal (DRXM). Já o ligante 5mpzHA e o precursor éster foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio ^1H RMN.

3.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais de 5mpza, 5mpzHA e das metalocoroas **MCs (1-5)** foram obtidos utilizando o espectrômetro da marca Shimadzu, modelo FT-IR-Prestige 21, em pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} com média de 64 varreduras. A coleta de dados foi realizada na Universidade Federal de Alfenas.

3.2.2 Difração de raios X por policristais

Os dados de difração de raios X por policristais das metalocoroas **MCs (1-5)** foram obtidos em um difratômetro Rigaku Ultima IV (Rigaku, Japan) pertencente ao laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas-Unifal-MG. As condições de análise utilizadas foram: voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), intervalo de análise em 2θ de 3 a 50° e passo igual a $0,02^\circ$.

3.2.3 Difração de raios X por monocristal e refinamento estrutural

Os dados cristalográficos das metalocoroas **MC1** e **MC4** foram coletados no LabCri-UFMG em um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra com radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), enquanto os dados da **MC2**, **MC3** e **MC5** foram coletados em um difratômetro Bruker D8-Venture com radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente. A integração e indexação dos dados foi realizada com o auxílio dos softwares Agilent CrystallisPro (AGILENT, 2012) e Bruker SAINT e SADABS (APEX3, 2015). A resolução e refinamento das estruturas cristalinas **MCs (1-5)** foram realizadas com o auxílio dos softwares SHELXT-2014 (SHELDRIC, 2015) e SHELXL-2018 (SHELDRICK, 2015), respectivamente, disponíveis no pacote WinGX (FARRUGIA, 2012).

3.2.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear para o éster 5-metilpirazino-2-carboxilato de metila e do ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE DRX 300 MHz em 300 MHz para o ^1H RMN utilizando CDCl_3 ou $\text{DMSO}-d_6$. Os resultados foram representados em termos de descolamento químico (δ) e reportados em partes por milhão (ppm) tendo como referência o solvente residual. A constante de acoplamento (J) foi reportada em Hertz (Hz) e as seguintes abreviações foram utilizadas para as multiplicidades do ^1H : singleto (s) e tripleto (t).

3.2.4 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada em um CHNS-O Elemental Analyzer (PerkinElmer Model 2400) para os elementos químicos C, H e N da **MC2**.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os dados de luminescência foram obtidos através de um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorog 3 (Horiba FL3-22--iHR320), equipado com grades duplas (1200 grooves/mm, 330 blazed) no monocromador de excitação e grades duplas (1200 grooves/mm, 500 blazed) no monocromador de emissão. Uma lâmpada livre de ozônio de 450 W (Ushio) foi utilizada como fonte de radiação e o detector foi um Hamamatsu R928P tubo fotomultiplicador. Os espectros foram obtidos pela captura de emissão em 550 nm e de excitação em 270 nm a 77 K utilizando um criostato de nitrogênio líquido Janis.

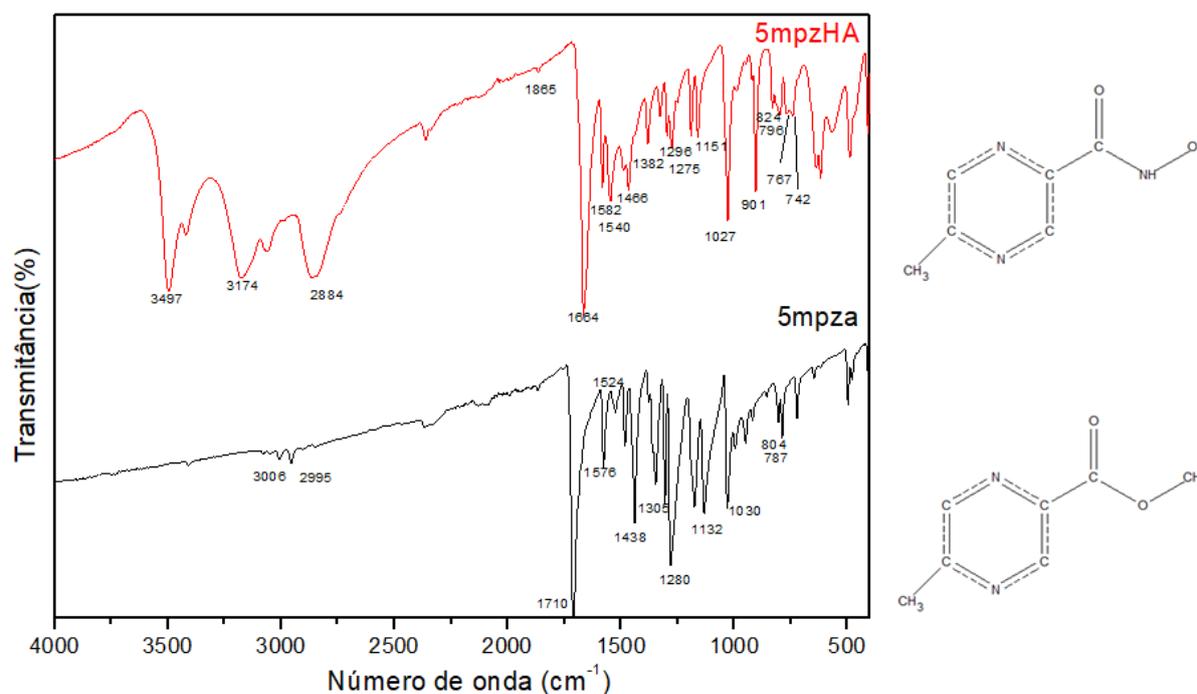
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO ÁCIDO DERIVADO HIDROXÂMICO

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Na Figura 23 estão representados os espectros vibracionais na região do infravermelho do éster 5-metilpirazino-2-carboxilato de metila (5mpza) e do ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico (5mpzHA). As principais bandas e suas atribuições estão contidas na Tabela 1.

Figura 23 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho do éster 5-metilpirazino-2-carboxilato de metila e de seu derivado ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico.



Fonte: Plotado pelo autor (2021).

Na região entre 3500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , observamos bandas alargadas no espectro do 5mpzHA referente aos estiramentos N-H e O-H, sendo estes ausentes no 5mpza. O ligante 5mpzHA, bem como o éster 5mpza possuem uma banda referente ao estiramento da ligação C=O, sendo esta em 1710 cm^{-1} para o éster e 1664 cm^{-1} para o derivado hidroxâmico, este deslocamento é atribuído pelo enfraquecimento da ligação C=O como resultado da adição do

NH-OH vicinal, ou seja, o substituinte NH-OH tem maior influência no enfraquecimento da ligação C=O vicinal que o substituinte OCH₃.

O anel pirazínico possui bandas relacionadas ao estiramento CC/CN em 1576 cm⁻¹ no éster e 1582 cm⁻¹ no 5-mpzHA, como também bandas de estiramento C-C aromático em 1524 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹, respectivamente, esta mesma região é atribuída às deformações angulares O-H no 5-mpzHA. A banda em 1382 cm⁻¹ do 5mpzHA é atribuída a deformações angulares das ligações δC-N-H. Destaca-se também as bandas em 1438 cm⁻¹ e 1466 cm⁻¹, respectivamente relacionadas às deformações assimétricas δC-H da metila. As bandas na região de 1280 cm⁻¹ e 1305 cm⁻¹ do éster são características de estiramentos νC-O, enquanto as bandas em 1295 cm⁻¹ e 1275 cm⁻¹ do 5mpzHA são atribuídas às deformações angulares δC-N-H. Já as bandas de 1130 cm⁻¹ e 1030 cm⁻¹ no éster são referentes às deformações angulares δC-H do anel pirazínico. Para o derivado 5mpzHA, as bandas em 1151 cm⁻¹ e 1027 cm⁻¹ são atribuídas às deformações angulares δC-N-O e aos estiramentos N-O, respectivamente.

Tabela 1 - Principais bandas e suas respectivas atribuições para o éster 5mpza e o ácido derivado hidroxâmico (5mpzHA).

Bandas 5mpza (cm ⁻¹)	Bandas 5mpzHA (cm ⁻¹)
3006 (νC-H)	3497 (νN-H)
2995 (νC-H)	3174 (νO-H)
1710 (νC=O)	2884 (νC-H)
1576 (νCC/CN)	1664 (νC=O)
1524 (νC-Car)	1582 (νCC/CN)
1438 (δC-H)	1540 (νC-Car/δO-H)
1305 (νC-O)	1466 (δC-H)
1280(νC-O)	1382 (δC-N-H)
1132 (δC-H)	1296 (δC-N-H)
1030 (δC-H)	1275 (δC-N-H)
	1551 (δC-N-O)
	1027 (νN-O)

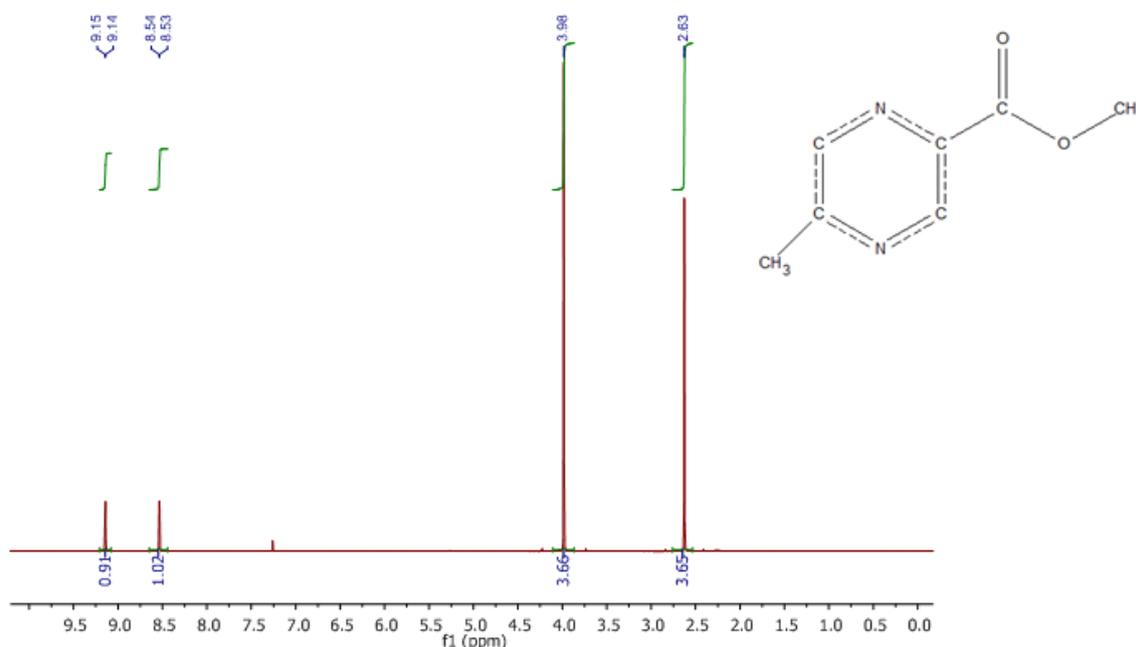
Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

4.1.2 ^1H RMN

Nas Figuras 24 e 25 estão representados os espectros de ^1H RMN para o éster e seu derivado hidroxâmico, respectivamente. Esta técnica contribuiu para a caracterização e diferenciação entre o 5mpza e o 5mpzHA.

No espectro do éster estão presentes quatro sinais. O primeiro é um singlete de deslocamento químico igual a 2,65 ppm e integral 3,65 ppm, referente a três átomos de hidrogênio da metila ligada ao anel pirazínico. Há também um singlete de deslocamento químico 3,98 ppm, atribuído aos átomos de hidrogênio da metila da função éster. Observa-se a influência de desblindagem maior da função éster em relação ao anel pirazínico, o que é esperado devido à quantidade de elétrons em ressonância no anel, resultando em um deslocamento químico maior. O anel pirazínico possui duas ligações C-H não vicinais, porém de baixo acoplamento, gerando dois dupletos de integral igual a um, com deslocamentos químicos de 8,54 e 9,15 ppm.

Figura 24 - Espectro de ^1H RMN do ligante 5-metilpirazino-2-carboxilato de etila em que RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 9,14 (d, $J = 1,1$ Hz, 1H), 8,53 (d, $J = 1,1$ Hz, 1H), 3,98 (s, 3H), 2,63 (s, 3H).



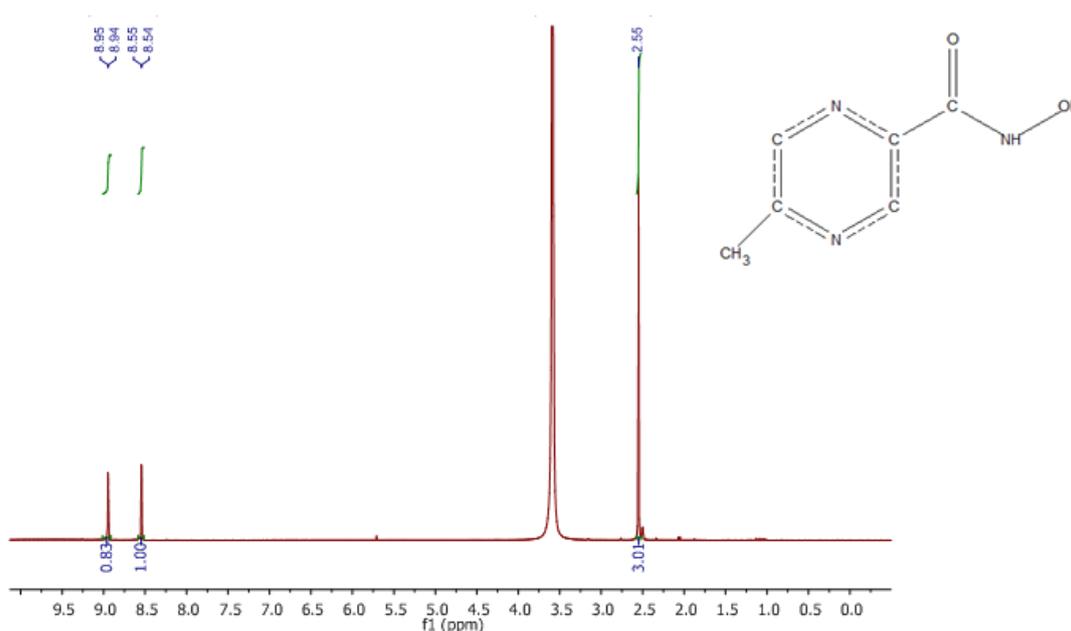
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Podemos atribuir ao átomo de hidrogênio da posição *orto* à metila do anel pirazínico o sinal menos desblindado, justamente pelo efeito de blindagem da metila, enquanto o átomo

de hidrogênio *orto* à posição do substituinte éster sofre uma desblindagem causada pelos átomos de oxigênio da função ácido hidroxâmico.

Uma informação importante que o espectro RMN de ^1H nos fornece sobre a caracterização do ligante derivado hidroxâmico é sobre a perda da metila da função éster, já que naquela posição agora está localizada a função ácido hidroxâmico. No espectro não observamos mais um sinal com deslocamento químico em 3,98 ppm de integral igual a três referente aos hidrogênios da mesma metila, enquanto os outros sinais permanecem no espectro. O sinal com deslocamento químico em aproximadamente 7,6 ppm não possui atribuição referente ao ligante, pois é referente às trocas de ^1H pelo deutério do DMSO deuterado.

Figura 25 - Espectro de ^1H RMN do ligante ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico em que RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8,95 (d, $J = 1,1$ Hz, 1H), 8,54 (d, $J = 1,1$ Hz, 1H), 2,55 (s, 3H).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Após a caracterização do ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico, denominado aqui como 5mpzaHA, foi possível a reatividade deste ligante com a presença de íons lantanídeos e o íon Cu(II) para a formação de sistemas heterometálicos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS METALOCOROAS 3D-4F

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e análise elementar

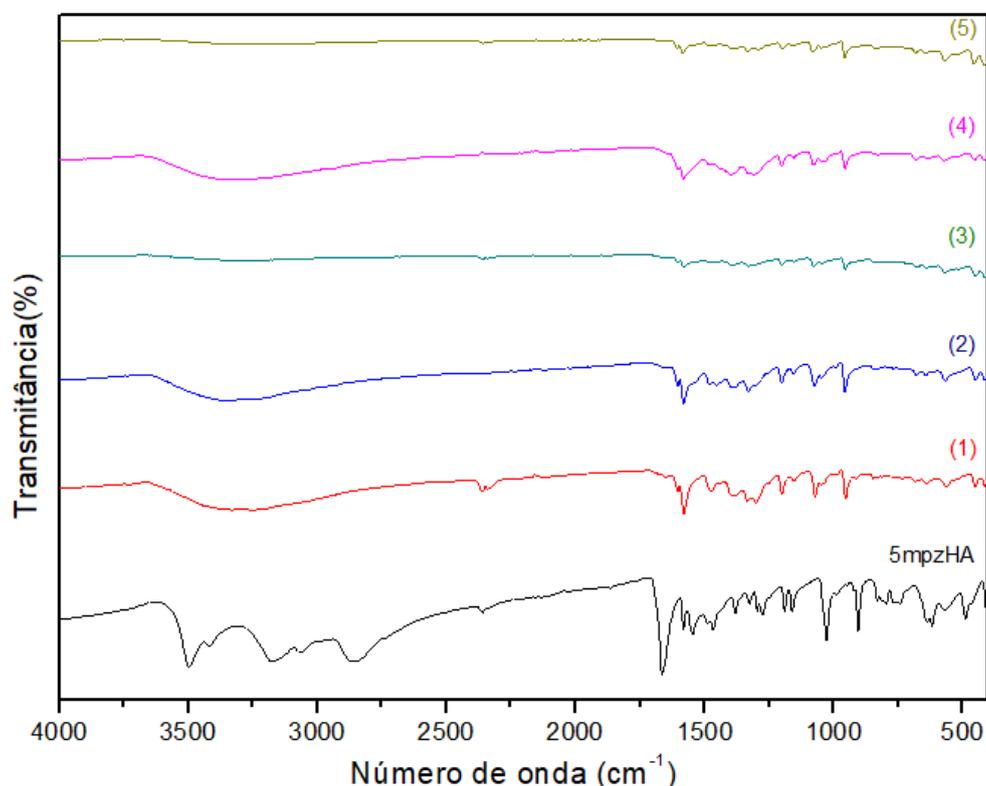
Na Figura 26 estão representados os espectros vibracionais na região do infravermelho para o ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico (5mpzHA), e para as metalocoroas (**1-5**), as principais bandas e suas respectivas atribuições estão contidas na Tabela 2. Pode ser notado uma semelhança em termos de regiões de intensidades das bandas nos complexos, sugerindo fortemente modos de coordenação semelhantes para ligante hidroxâmico (5mpzHA²⁻) aos centros metálicos. Foi observado também bandas largas em 3354 cm⁻¹ para **MC1**, 3355 cm⁻¹ para **MC2**, 3374 cm⁻¹ para **MC3**, 3360 cm⁻¹ para **MC4** e 3367 cm⁻¹ para **MC5**, como também em 3251 cm⁻¹ para **MC1**, 3239 cm⁻¹ para **MC2**, 3263 cm⁻¹ para **MC3**, 3262 cm⁻¹ para **MC4** e 3250 cm⁻¹ para **MC5**. Essas bandas com o perfil alargado são características dos estiramentos O-H quando há interações do tipo ligação de hidrogênio (KACZOR *et al*, 2003).

Destaca-se também deslocamentos significativos na banda referente ao estiramento C=O para menor número de onda em todos os sistemas MCs, indicando que este sítio também está atuando como base de Lewis e se coordenando a uma das espécies metálicas existentes, sendo a banda em 1664 cm⁻¹ do ligante hidroxâmico (5mpzHA) deslocada para 1604 cm⁻¹ para **MC1**, 1604 cm⁻¹ para **MC2**, 1603 cm⁻¹ para **MC3**, 1602 cm⁻¹ para **MC4** e 1607 cm⁻¹ para **MC5**, o que mostra um enfraquecimento da ligação, ou seja, há uma deslocalização de densidade eletrônica da ligação em função da coordenação aos centros dos íons lantanídeos e do íon Cu(II). Observa-se também a presença da banda em 1580 cm⁻¹ nas metalocoroas **MCs 1-4** e 1583 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos CC/CN do anel pirazínico, sendo esta banda também atribuída ao estiramento anti-simétrico $\nu_a\text{COO}^-$ (carboxilato) do ânion acetato na **MC4**. Em adição, para esta metalocora **MC4**, pode-se inferir o modo de coordenação quelato ao ligante acetato através da diferença dos valores referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico COO⁻, a qual apresentou uma banda em 1441 cm⁻¹ que foi atribuída ao estiramento simétrico (ν_s). Dessa forma, $\Delta_{\text{as-s}} = 1580 - 1441 = 139 \text{ cm}^{-1}$, sendo menor que $\Delta_{\text{as-s}} = 164 \text{ cm}^{-1}$ (para o acetato de sódio) (NAKAMOTO, 2009). Quando este valor é menor que o do sal precursor, geralmente é inferido que o modo de coordenação do ligante carboxilato exibe o modo de coordenação quelato (SILVA *et al*, 2019). Para esta mesma banda em 1441 cm⁻¹ em **MC4**, como também as bandas em 1441 cm⁻¹ para **MC1**, 1453 cm⁻¹ para **MC2**, 1457 cm⁻¹

para **MC3** e 1458 cm^{-1} para **MC5** também são atribuídas aos modos vibracionais de deformação angular C-H da metila, como já atribuída para o ligante livre.

A presença de ânions nitratos livres e coordenados são atribuídos às bandas entre 1484 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} devido aos estiramentos N-O, entretanto a banda em 1382 cm^{-1} é característica do estiramento N-O do nitrato livre, este presente em todos os espectros (Li *et al*, 2010). O modo de coordenação quelato possui as bandas dos estiramentos N-O em 1475 cm^{-1} para **MC1**, 1481 cm^{-1} para **MC2**, 1481 cm^{-1} para **MC3**, 1484 cm^{-1} para **MC4** e 1484 cm^{-1} para **MC5**, como também em 1299 cm^{-1} para **MC1**, 1299 cm^{-1} para **MC2**, 1315 cm^{-1} para **MC3**, 1285 cm^{-1} para **MC4** e 1291 cm^{-1} para **MC5** (NAKAMOTO, 2009; WROBEL *et al*, 2017). Em 1160 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} no ligante livre, temos as bandas dos estiramentos C-N e N-O, respectivamente, tais bandas estão presentes em 1154 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} para **MC1**, 1199 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} para **MC2**, bem como em $1199/1152\text{ cm}^{-1}$ e $1076/1042\text{ cm}^{-1}$ para **MC3**, também em 1151 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} para **MC4**, e também em $1197/1154\text{ cm}^{-1}$ e 1078 cm^{-1} **MC5**.

Figura 26 - Espectros vibracionais no IV do ligante ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico (5mpzHA) (em preto) e das metalocoroas **MC1** (vermelho), **MC2** (azul), **MC3** (azul-claro), **MC4** (rosa) e **MC5** (dourado).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 2 - Principais bandas e suas respectivas atribuições para as metalocoroas **MCs(1-5)**.

MC1 (cm ⁻¹)	MC2 (cm ⁻¹)	MC3 (cm ⁻¹)	MC4 (cm ⁻¹)	MC5 (cm ⁻¹)
3354 (vO-H)	3355 (vO-H)	3374 (vO-H)	3360 (vO-H)	3367 (vO-H)
3251 (vO-H)	3239 (vO-H)	3263 (vO-H)	3262 (vO-H)	3250 (vO-H)
1604 (vC=O)	1604 (vC=O)	1603 (vC=O)	1602 (vC=O)	1607 (vC=O)
1580 (vCC/CN)	1580 (vCC/CN)	1580 (vCC/CN)	1580 (vCC/CN/vaCOO ⁻ (carboxilato))	1583 (vCC/CN)
1475 (vN-O (nitrato bidentado))	1481 (vN-O (nitrato bidentado))	1481 (vN-O (nitrato bidentado))	1484 (vN-O (nitrato bidentado))	1484 (vN-O (nitrato bidentado))
1441 (δC-H)	1453 (δC-H)	1457 (δC-H)	1441 (δC-H/vsCOO ⁻ (carboxilato))	1458 (δC-H)
1382 (vN-O (nitrato livre))	1382 (vN-O (nitrato livre))	1385 (vN-O (nitrato livre))	1382 (vN-O (nitrato livre))	1379 (vN-O (nitrato livre))
1299 (vN-O (nitrato bidentado))	1299 (vN-O (nitrato bidentado))	1315 (vN-O (nitrato bidentado))	1285 (vN-O (nitrato bidentado))	1291 (vN-O (nitrato bidentado))
1252 (vN-O (nitrato bidentado))	1250 (vN-O (nitrato bidentado))	1249 (vN-O (nitrato bidentado))	1249 (vN-O (nitrato bidentado))	1250 (vN-O (nitrato bidentado))
1154 (δC-N-O)	1199 (δC-N-O)	1199/1152 (δC-N-O)	1151 (δC-N-O)	1197/1154 (δC-N-O)
1072 (vN-O)	1047 (vN-O)	1076/1042 (vN-O)	1027 (vN-O)	1078 (vN-O)

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Os dados teórico e experimental da análise elementar da metalocoroa **MC2** estão apresentados na Tabela 3, indicando resultados concordantes.

Tabela 3 - Valores calculado, experimental e de erro relativo da análise elementar (CHN) para a metalocoroa **MC2** de fórmula molecular C₆₅H₁₀₀Cu₁₀Eu₂N₃₅O₅₉.

	Calculado (%)	Experimental (%)	Erro (%)
C	23,86	22,83	4,50
H	3,14	2,95	6,60
N	15,42	14,54	6,07

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

4.2.2 Difração de raios X por monocristais (DRXM)

Os dados cristalográficos das **MCs 1-5** estão representados na Tabela 4. Através dos dados apresentados, pode-se verificar que todos os compostos obtidos cristalizam no mesmo grupo espacial P-1. A manutenção do estado sólido é resultado do empacotamento cristalino com interações do tipo ligação de hidrogênio para as **MCs (1-5)**, respectivamente, bem como das interações π - π entre os anéis pirazínicos dos ligantes 5mpzHA.

Tabela 4 - Dados de refinamento das estruturas cristalinas das metalocoroas contendo Ce(III) (MC1), Eu(III) (MC2), Gd(III) (MC3), Tb(III) (MC4) e Er(III) (MC5).

Composto	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5
Fórmula	$C_{30}H_{50}Cu_5CeN_{18}O_{31}$	$C_{65}H_{100}Cu_{10}Eu_2N_{35}O_{59}$	$C_{30}H_{37}Cu_5GdN_{16}O_{19}$	$C_{30}H_{50}Cu_5TbN_{18}O_{31}$	$C_{30}H_{35}Cu_5ErN_{17}O_{21}$
Massa Molecular (g/mol)	1616,70	3269,74	1400,70	1635,5	1454,71
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a (Å)	11,6894(2)	10,1529(5)	10,1365(10)	13,4044(5)	12,1858(7)
b (Å)	15,4536(4)	16,0374(9)	15,9955(14)	13,4384(6)	13,2950(7)
c (Å)	16,1745(5)	18,9897(10)	18,9481(18)	15,8844(6)	16,6494(10)
α (°)	79,469(2)	113,124(2)	113,110(3)	65,376(4)	97,584(2)
β (°)	87,062(2)	96,293(2)	96,236(3)	81,884(3)	98,293(2)
γ (°)	81,301(2)	94,600(2)	94,638(3)	83,000(3)	101,878(2)
V (Å ³)	2838,7(1)	2800,7(3)	2783,2(5)	2568,7(2)	2575,4(3)
Z/Z'	2	2	2	2	2
Comprimento de Onda (Å)	0,7107	0,7107	0,7107	0,7107	0,7107
T(K)	293	296	296	293(2)	296
D _{calc} (mg/m ³)	1,891	1,786	1,671	2,115	1,876
Coefficiente de Absorção (mm ⁻¹)	2,729	3,06	3,126	3,507	3,726

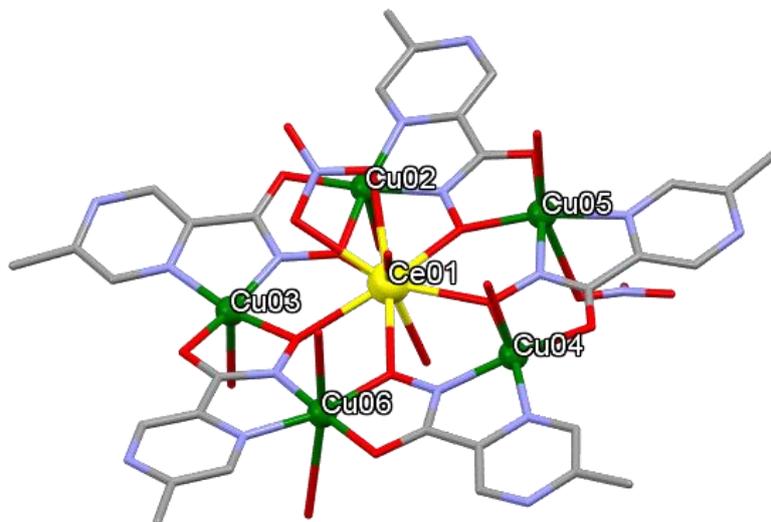
Composto	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5
<i>F</i> (000)	1614	1491	1380	1628	1430
Intervalo 2 θ (°)	2,20 a 29,56	2,20 a 25,03	2,17 a 25,03	2,59 a 29,95	2,31 a 26,38
Reflexões Coletadas	13295	9876	9816	12632	10527
Reflexões Independentes	9434	8224	7169	7643	7921
Dados, restrições, parâmetros	13295/0/739	9876/0/727	9816/0/651	12632/20/777	10527/85/678
<i>F</i> ²	1,030	1,11	1,034	1,05	1,107
R/wR [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0580/0,1608	0,049/0,105	0,0448/0,0915	0,0643/0,1394	0,0593/0,1335
R/wR (todos os dados)	0,0899/0,1898	0,066/0,0123	0,0718/0,1031	0,1225/0,1717	0,0914/0,1645

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Na metalocoroa **MC1** (Figura 27), observamos cinco centros metálicos de Cu(II) em que três destes íons [nomeado como Cu2, Cu3 e Cu4] possuem geometria pirâmide tetragonal (ou comumente conhecida como pirâmide de base quadrada distorcida), com os valores de $\tau = 0,12; 0,04; 0,05$ respectivamente, conforme critério estabelecido pelo cálculo do índice de trigonalidade (τ) de geometria com número de coordenação igual a 5, onde o valor de τ próximo de zero está de acordo com esta geometria (ADDISON e RAO, 1984; CAMPOS *et al*, 2016; SILVA *et al*, 2019). Ambos os centros de Cu(II) para este complexo são coordenados pelo átomo de oxigênio de uma molécula de água na posição apical, enquanto dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio são coordenados na posição equatorial no modo quelato, oriundos de dois ligantes 5mpzHA. Para os dois íons de cobre(II) [nomeados como Cu5 e Cu6] exibem uma geometria octaédrica com o mesmo modo de coordenação na posição equatorial, porém na apical o Cu5 se coordena por um átomo de oxigênio de uma molécula de água e um outro átomo de oxigênio do íon nitrato, este no modo monodentado; enquanto o Cu6 na posição apical é coordenado por dois átomos de oxigênio, ambos de moléculas de água. O centro de Ce(III) possui o número de coordenação igual a nove, o qual está coordenado por dois átomos de oxigênio de um íon nitrato no modo quelato, outros dois átomos de oxigênios de duas moléculas de água e também de cinco átomos de oxigênio de cinco ligantes 5mpzHA (modo monodentado) exibindo uma geometria antiprisma trigonal triencapsada. As distâncias de ligação estão contidas na Tabela 5, enquanto o empacotamento cristalino está representado na Figura 28.

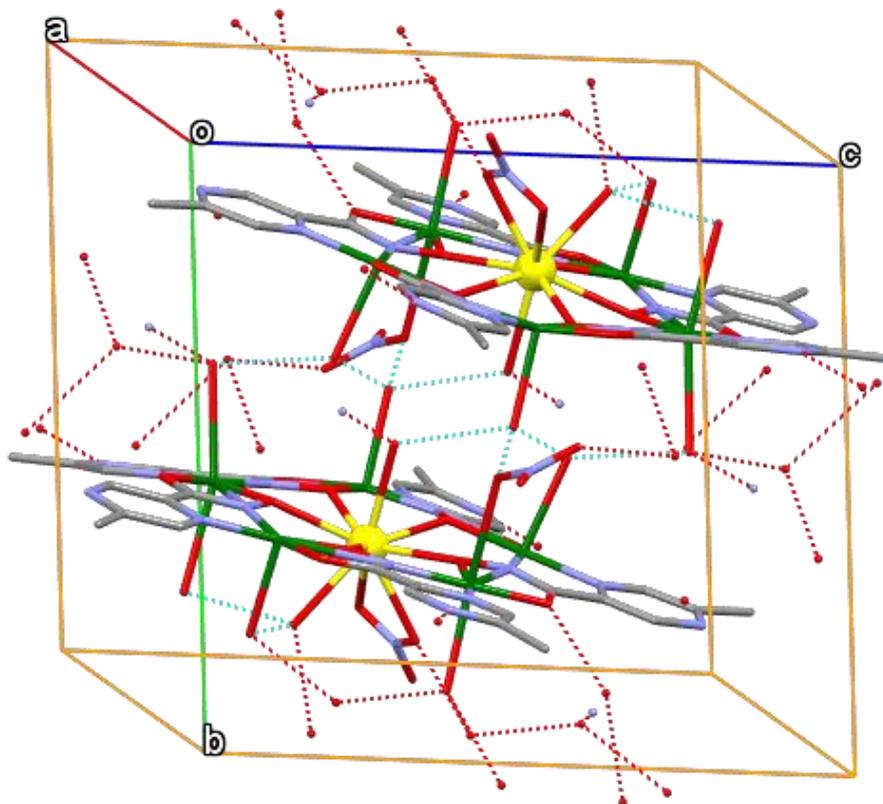
As geometrias em torno dos centros metálicos podem ser verificadas através das distâncias e ângulos de ligação. No *core* da metalocoroa [CeCu₅(5mpzHA)₅] as distâncias Cu-N e Cu-O variam de acordo com dados já relatados na literatura de metalocoroas com ácidos derivados hidroxâmicos (1,903(6)-2,032(7) Å e 1,924(5)-1,956(5) Å, respectivamente). As distâncias entre Ce-O do 5mpzHA²⁻ variam entre 2,488(5) e 2,523(5) Å. As distâncias da coordenação ao nitrato no modo bidentado são de 2,619(6) e 2,657(6) Å, enquanto as distâncias Ce-O das moléculas de água variam de 2,531(6) Å a de 2,603(5) Å. As posições apicais e axiais dos íons Cu(II) são ocupadas por moléculas de água ou íons nitrato, apresentando distâncias de ligação Cu-O mais longas que as presentes no plano basal pela coordenação ao ligante 5mpzHA²⁻, com os valores variando de 2,378(6) Å a 2,787(6) Å, o que é esperado para o número de coordenação igual a 5 ou igual a 6.

Figura 27 - Estrutura cristalina da metalocoroa $[\text{CeCu}_5(5\text{-metilpirazino-2-hidroxiato})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot\text{NO}_3(\text{MC1})$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Figura 28 - Empacotamento cristalino da metalocoroa $[\text{CeCu}_5(5\text{-metilpirazino-2-hidroxiato})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot\text{NO}_3(\text{MC1})$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Na Figura 29a observa-se a metalocoroa **MC2**, constituída também por cinco centros metálicos de Cu(II) e um íon Eu(III). Entretanto para este composto os íon de cobre(II) estão coordenados da mesma forma no plano equatorial, porém cada um com um átomo de oxigênio coordenado no eixo apical de moléculas de água, enquanto o Cu3 está coordenado por um nitrato que atua como ponte entre duas metalocoroas. Para estes centros, o número de coordenação é igual a cinco e todos eles possuem geometria pirâmide tetragonal, com índice de trigonalidade $\tau = 0,02; 0,03; 0,07; 0,02$ e $0,05$, respectivamente. O centro de Eu(III) está coordenado por dois átomos de oxigênio de um íon nitrato coordenados no modo quelato, dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água e cinco átomos de oxigênio de cinco ligantes 5mpzHA (no modo monodentado) completando com cinco anéis de cinco membros, sendo assim o número de coordenação é igual a nove exibindo uma geometria MFF-9. As distâncias e ângulos de ligação para os centros metálicos desta **MC2** estão contidas nas Tabelas 6 e 7, enquanto o empacotamento cristalino está representado na Figura 30.

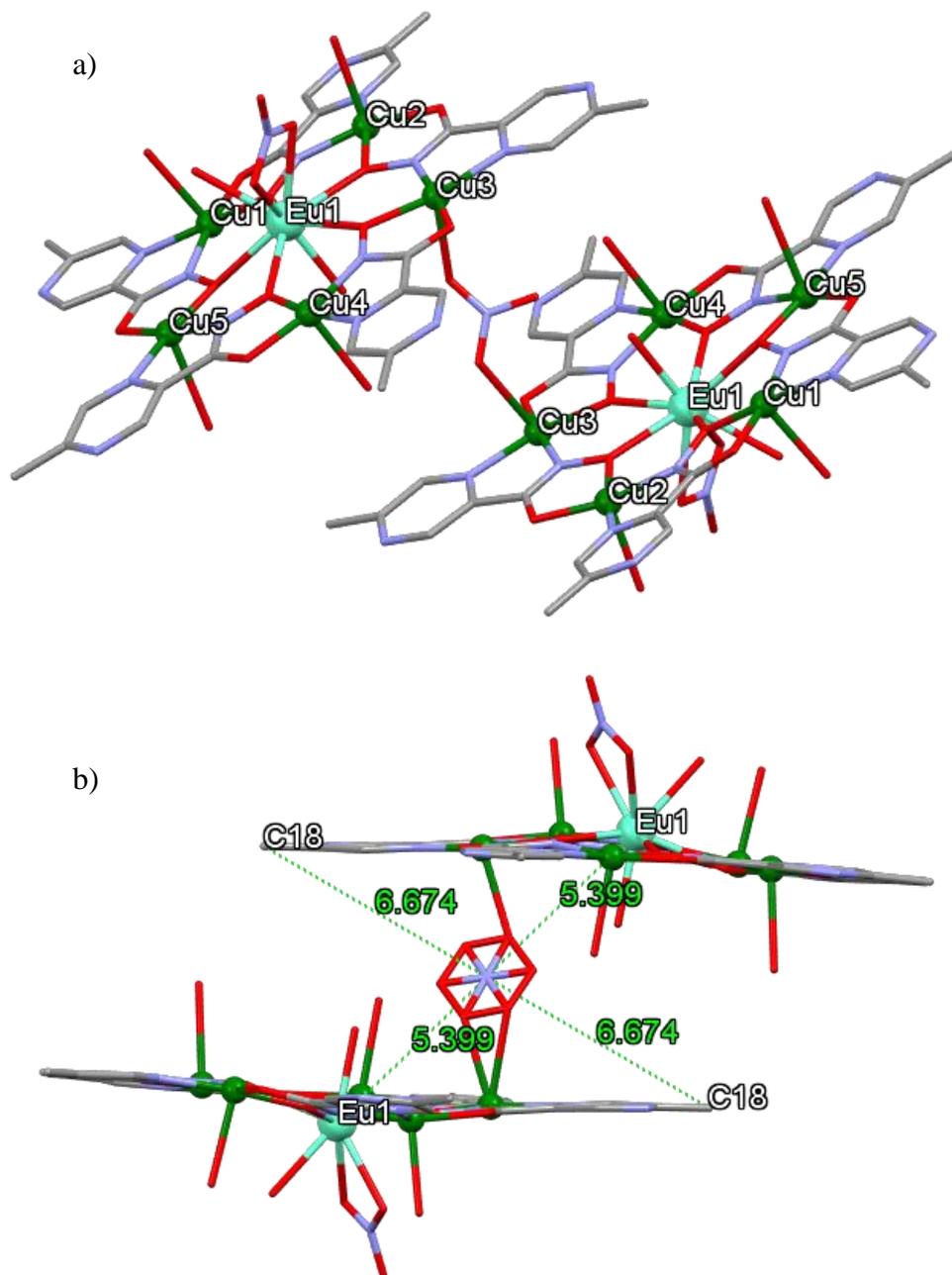
As geometrias em torno dos centros metálicos podem ser verificadas através das distâncias e ângulos de ligação. No *core* da metalocoroa $[\text{EuCu}_5(5\text{mpzHA})_5]$ as distâncias Cu-N e Cu-O variam de acordo com dados já relatados na literatura de metalocoroas com ácidos derivados hidroxâmicos ($1,916(4)$ - $1,938(5)$ Å e $1,904(5)$ - $2,030(6)$ Å, respectivamente). As distâncias entre Eu-O do 5mpzHA^{2-} variam entre $2,425(4)$ e $2,507(4)$ Å. As distâncias da coordenação ao nitrato no modo bidentado são de $2,514(5)$ e $2,535(5)$ Å, enquanto a distância Eu-O da água é de $2,388(5)$ Å.

As posições apicais dos íons Cu(II) são ocupadas por moléculas de água ou íons nitrato, apresentando distâncias de ligação Cu-O mais longas que as presentes no plano basal pela coordenação ao ligante 5mpzHA^{2-} , com o valor principal de $2,473(6)$ Å, o que é esperado para o número de coordenação igual a 5. As posições equatoriais de coordenação dos íons Cu(II) possuem variação quanto aos ângulos, devido ao ângulo quelato formado pelos átomos doadores do 5mpzHA^{2-} , ficando entre $80,2(4)^\circ$ e $103,8(2)^\circ$, ocasionando uma distorção na base quadrada da geometria.

A estrutura final da metalocoroa **MC2** é extremamente interessante devido à presença do íon nitrato que conecta duas unidades de $[\text{EuCu}_5(5\text{mpzHA})_5]$ em ponte, visto que este nitrato ocupa uma posição central da molécula, tornando-a centrossimétrica, ou seja, a distância entre o átomo de nitrogênio deste nitrato ao íon Eu(III) de ambas as unidades de coroa é exatamente a mesma em uma reta, isso vale para qualquer outro átomo, existe a perfeita correspondência entre as unidades passando pelo nitrato em ponte (Figura 29b).

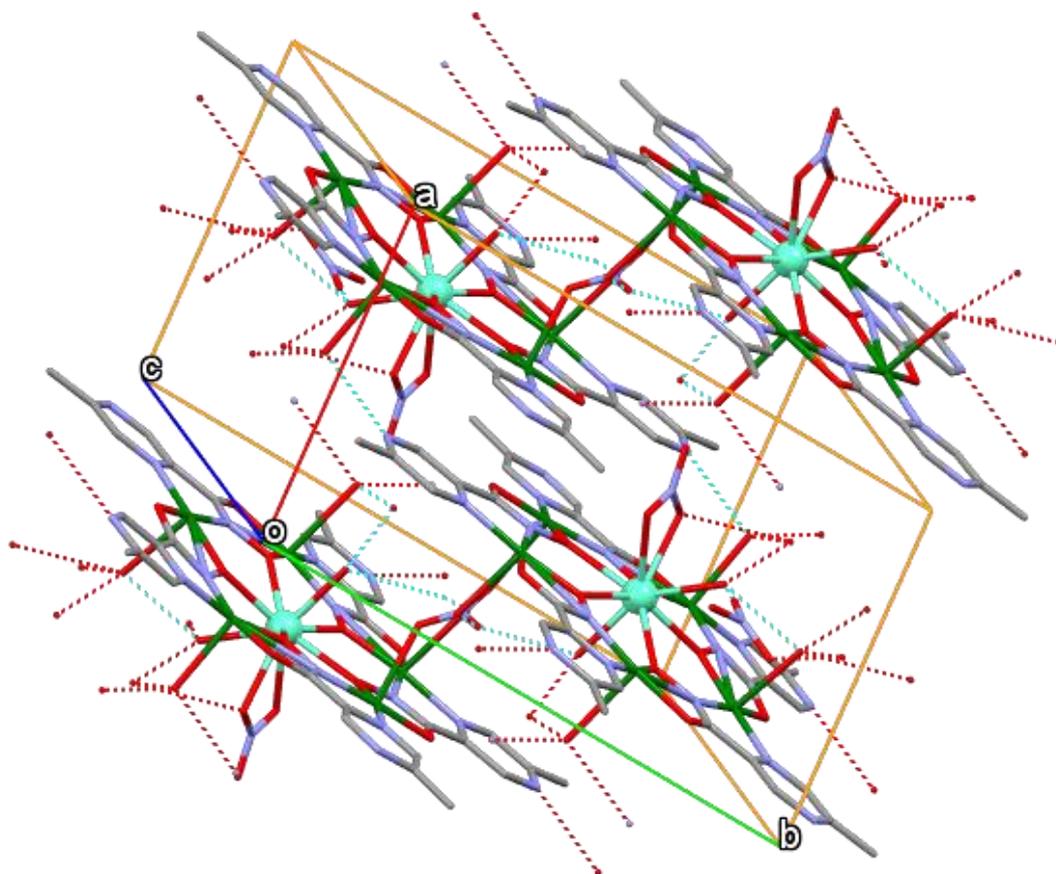
O empacotamento cristalino é mantido através de interações do tipo ligação de hidrogênio de forças média e fraca, em que as distâncias hidrogênio-receptor variam entre 1,89 e 2,54 Å, as distâncias doador-aceptor variam entre 2,74 e 3,39 Å e os ângulos doador-hidrogênio-aceptor variam entre 132 a 172°, como apresentados na Tabela A5

Figura 29 - a) Estrutura cristalina da metalocoroa $[\text{Eu}_2\text{Cu}_{10}(\text{5-metilpirazino-2-hidroxiato})_{10}(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (MC2) b) Demonstração do íon nitrato coordenado em ponte como centro de simetria da molécula (a desordem do íon não foi omitida).



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Figura 30 - Empacotamento cristalino da metalocoroa $[\text{Eu}_2\text{Cu}_{10}(\text{5-metilpirazino-2-hidroxiato})_{10}(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**MC2**).



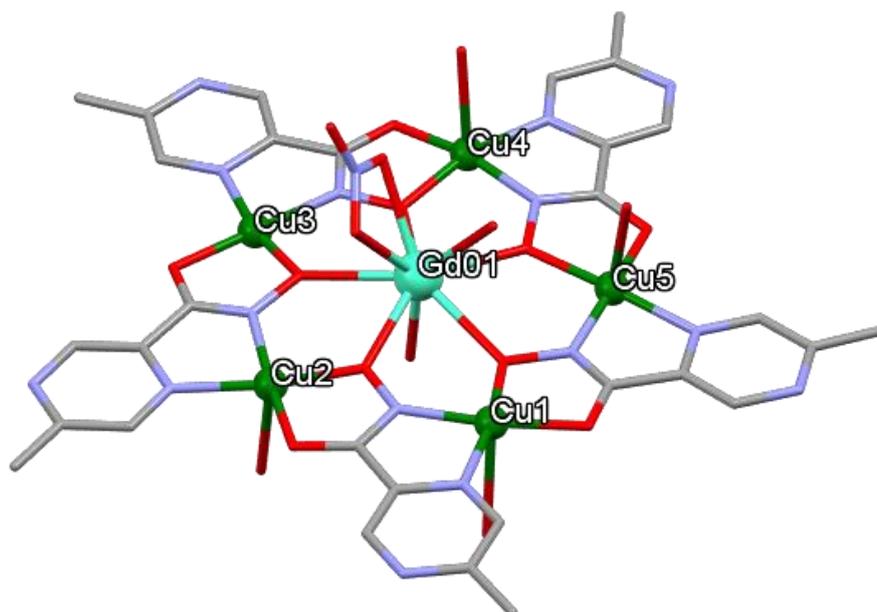
Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A metalocoroa **MC3** (Figura 31) é constituída por cinco centros de Cu(II), dos quais nomeados Cu1, Cu2, Cu4 e Cu5 possuem o número de coordenação igual a cinco e geometria pirâmide tetragonal [índice de trigonalidade $\tau = 0,05; 0,01; 0,04; 0,02$] respectivamente. Todos eles são coordenados por um átomo de oxigênio de uma molécula de água na posição apical, enquanto o plano equatorial possui dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio derivados de cinco ligantes 5mpzHA (modo quelato). O Cu3 possui geometria quadrado planar com o número de coordenação igual a 4 estando coordenado por dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio de dois ligantes 5mpzHA (no modo quelato). O centro de Gd(III) possui o número de coordenação igual a nove exibindo uma geometria antiprisma trigonal triencapsado, em que é coordenado por dois átomos de oxigênio de um íon nitrato no modo quelato, dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água e cinco átomos de oxigênio de cinco ligantes 5mpzHA (modo monodentado) completando cinco anéis

de cinco membros devido à ciclicidade da estrutura. As distâncias de ligação para este complexo estão contidas na Tabela 7, enquanto o empacotamento cristalino está representado na Figura 32.

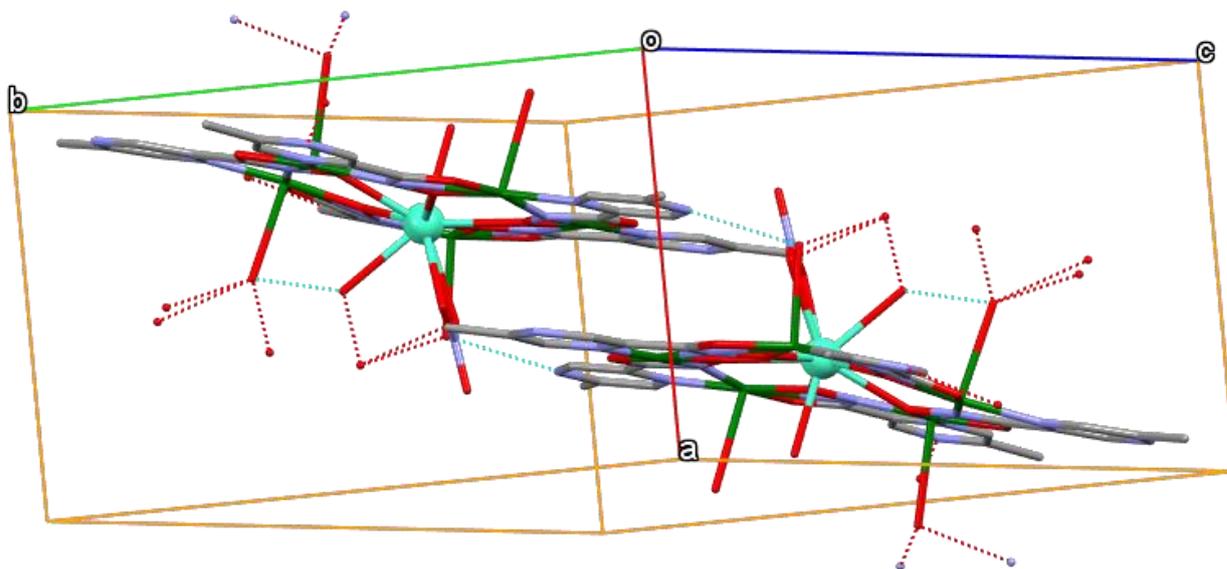
As geometrias em torno dos centros metálicos podem ser verificadas através das distâncias e ângulos de ligação. No *core* da metalocoroa [GdCu₅(5mpzHA)₅] as distâncias Cu-N e Cu-O variam de acordo com dados já relatados na literatura de metalocoroas com ácidos derivados hidroxâmicos (1,897(4)-2,022(6) Å e 1,903(5)-1,930(4) Å, respectivamente). As distâncias entre Ce-O do 5mpzHA²⁻ variam entre 2,424(3) e 2,496(5) Å. As distâncias da coordenação ao nitrato no modo bidentado são de 2,521(4) e 2,524(5) Å, enquanto as distâncias Ce-O das moléculas de água variam de 2,382(4) Å a de 2,495(5) Å. As posições apicais de quatro dos íons Cu(II) são ocupadas por moléculas de água, apresentando distâncias de ligação Cu-O mais longas que as presentes no plano basal pela coordenação ao ligante 5mpzHA²⁻, com o valores variando de 2,407(4) Å a 2,616(5) Å, o que é esperado para o número de coordenação igual a 5.

Figura 31 - Estrutura cristalina da metalocoroa [GdCu₅(5-metilpirazino-2-hidroamato)₅(NO₃)(H₂O)₆].2NO₃(MC3).



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Figura 32 - Empacotamento cristalino da metalocoroa $[\text{GdCu}_5(5\text{-metilpirazino-2-hidroxiato})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{NO}_3(\text{MC3})$.



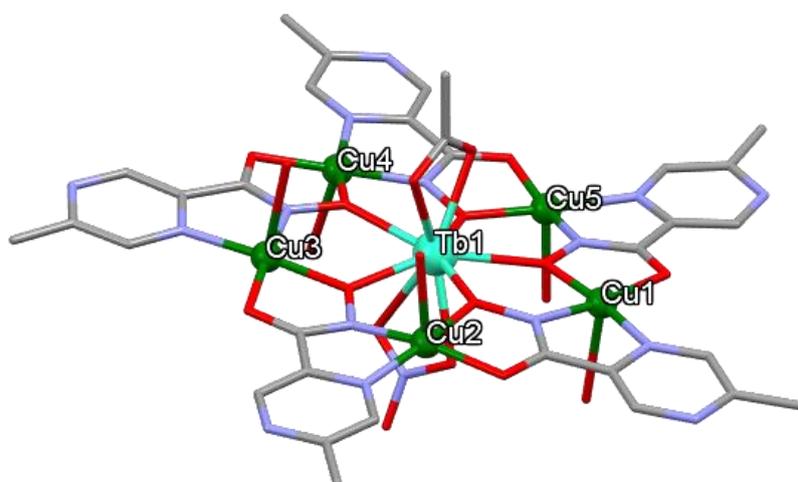
Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Na Figura 33 está representada a metalocoroa **MC4**, e esta possui cinco centros de Cu(II) nos quais todos {Cu1, Cu2, Cu3, Cu4 e Cu5} apresenta o número de coordenação igual a cinco e a geometria pirâmide tetragonal [$\tau = 0,03; 0,09; 0,12; 0,14; 0,05$], respectivamente. Para cada centro, o plano equatorial é coordenado por dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio no modo quelato de dois ligantes 5mpzHA, enquanto a posição apical é coordenada por um átomo de oxigênio de uma molécula de água. O centro de Tb(III) possui o número de coordenação igual a nove e geometria antiprisma trigonal triencapsado, o qual está coordenado por dois átomos de oxigênio de um íon nitrato no modo quelato, dois átomos de oxigênio de um íon acetato no modo quelato (conforme inferido pelo infravermelho) e outros cinco átomos de oxigênio de cinco ligantes 5mpzHA no modo monodentado, fechando cinco anéis de cinco membros, conforme relatado para a série. As distâncias de ligação para este complexo estão contidas na Tabela 8 e o empacotamento cristalino de **MC4** está representado na Figura 34.

As geometrias em torno dos centros metálicos podem ser verificadas através das distâncias e ângulos de ligação. No *core* da metalocoroa $[\text{TbCu}_5(5\text{mpzHA})_5]$ as distâncias Cu-N e Cu-O variam de acordo com dados já relatados na literatura de metalocoroas com ácidos derivados hidroxâmicos (1,908(7)-2,057(8) Å e 1,909(5)-1,952(6) Å, respectivamente). As distâncias entre Tb-O do 5mpzHA^{2-} variam entre 2,393(7) e 2,423(6) Å. As distâncias da coordenação ao nitrato no modo quelato bidentado são de 2,410(1) e 2,507(9) Å, enquanto as

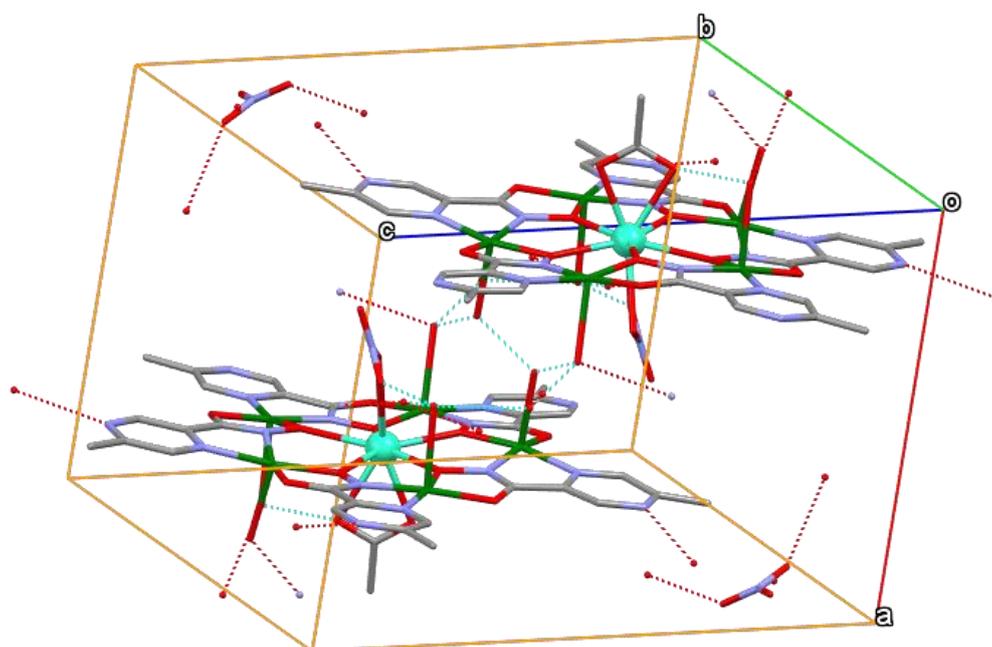
distâncias Tb-O do acetato coordenado no modo quelato bidentado variam de 2,481(8) Å a 2,589(8) Å. As posições apicais dos íons Cu(II) são ocupadas por moléculas de água, apresentando distâncias de ligação Cu-O mais longas que as presentes no plano basal pela coordenação ao ligante 5mpzHA²⁻, com os valores variando de 2,288(8) Å a 2,490(1) Å, o que é esperado para o número de coordenação igual a 5.

Figura 33 - Estrutura cristalina da metalocoroa [TbCu₅(5-metilpirazino-2-hidroxiato)₅(H₃CCOO)(NO₃)(H₂O)₅].NO₃(MC4).



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

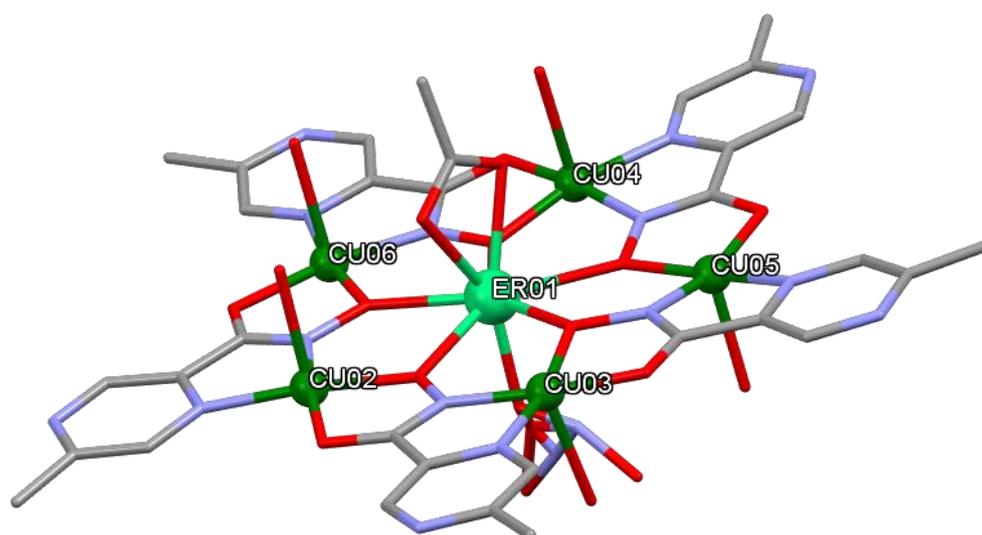
Figura 34 - Empacotamento cristalino da metalocoroa [TbCu₅(5-metilpirazino-2-hidroxiato)₅(H₃CCOO)(NO₃)(H₂O)₅].NO₃(MC4).



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A última metalocoroa **MC5** está representada na Figura 35, a qual possui cinco centros de Cu(II) [Cu1, Cu2, Cu3, Cu4 e Cu5] os quais exibem a geometria pirâmide tetragonal, ou seja, o número de coordenação é igual a cinco e os índices de trigonalidade são $\tau = 0,1; 0,13; 0,01; 0,02; 0,05$, respectivamente, coordenados à moléculas de água nas posições apicais. O plano equatorial possui dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio no modo quelato referentes a dois ligantes $5mpzHA^{2-}$ coordenados para todos os centros de Cu(II).

Figura 35 - Estrutura cristalina da metalocoroa $[ErCu_5(5\text{-metilpirazino-2-hidroxiato})_5(H_3CCOO)(NO_3)(H_2O)_5].NO_3(\text{MC5})$.



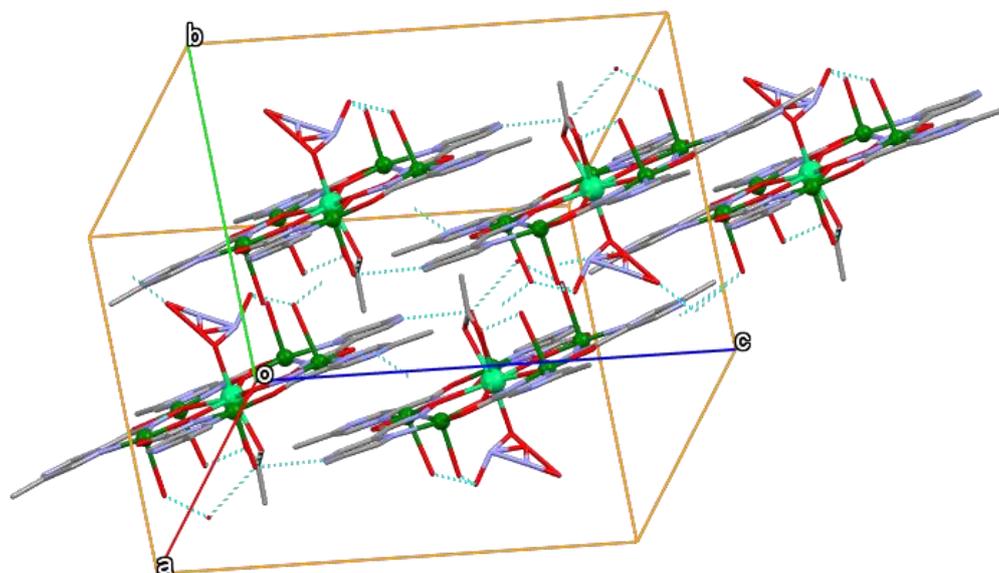
Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

O centro de Er(III) está coordenado pelos três átomos de oxigênio, dois provenientes de um acetato, no modo quelato e um de nitrato no modo monodentado e cinco átomos de oxigênio de cinco ligantes $5mpzHA^{2-}$ no modo monodentado, fechando cinco anéis de cinco membros devido à estrutura cíclica. As distâncias de ligação para este complexo estão contidas na Tabela 8 e o empacotamento cristalino está representado na Figura 36.

As geometrias em torno dos centros metálicos podem ser verificadas através das distâncias e ângulos de ligação. No *core* da metalocoroa $[ErCu_5(5mpzHA)_5]$ as distâncias Cu-N e Cu-O variam de acordo com dados já relatados na literatura de metalocoroas com ácidos derivados hidroxâmicos (1,893(7)-2,026(6) Å e 1,913(7)-1,943(6) Å, respectivamente). As distâncias entre Er-O do $5mpzHA^{2-}$ variam entre 2,364(6) e 2,449(7) Å. A distância da coordenação ao nitrato no modo monodentado é de 2,186(3) Å, enquanto as distâncias Er-O

do acetato coordenado no modo quelato bidentado variam de 2,389(3) Å a 2,462(2) Å. As posições apicais dos íons Cu(II) são ocupadas por moléculas de água, apresentando distâncias de ligação Cu-O mais longas que as presentes no plano basal pela coordenação ao ligante $5mpzHA^{2-}$, com os valores variando de 2,342(9) Å a 2,563(9) Å, o que é esperado para o número de coordenação igual a 5.

Figura 36 - Empacotamento cristalino da metalocoroa $[ErCu_5(5\text{-metilpirazino-2-hidroxiato})_5(H_3CCOO)(NO_3)(H_2O)_5].NO_3(MC5)$.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Através da análise estrutural, foi possível constatar algumas semelhanças e diferenças entre as metalocoroas MCs (1-5) quanto aos modos de coordenação e geometrias nos centros metálicos de Cu(II) e Ln(III) e também das variações das distâncias dos ângulos de ligação, principalmente entre Ln-O do $5mpzHA^{2-}$. A tendência observada foi de diminuição nestas distâncias diretamente proporcional à diminuição do raio iônico, ou seja, Ce(III) \ll Er(III). Isso é resultado de uma força ácida maior dos íons com maior número de prótons comparado aos de menor número de próton no núcleo.

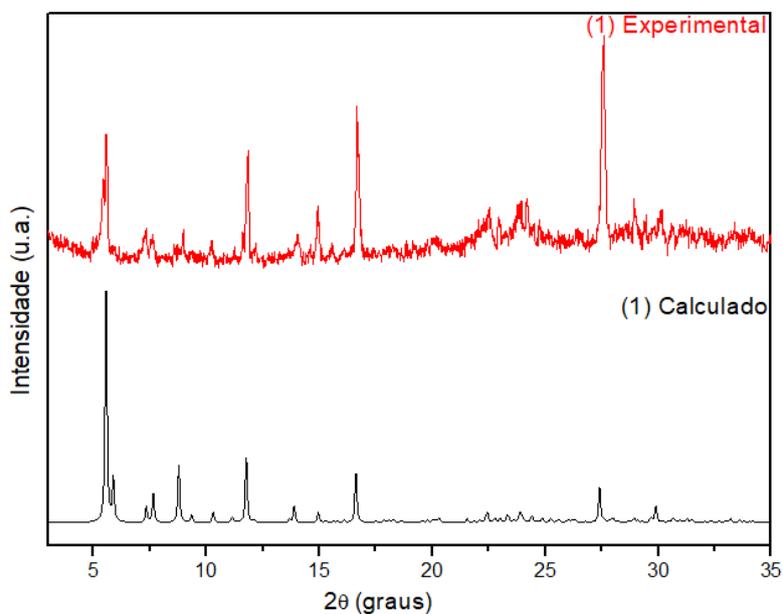
4.2.3 Difração de raio X por policristais (DRXP)

A técnica de difração de raio X por policristais é muito importante para a caracterização dos compostos obtidos bem como para verificar a pureza das amostras nas

sínteses realizadas, onde foi possível verificar se os difratogramas experimentais estão de acordo com os difratogramas calculados obtidos a partir do Programa Mercury (MACRAE *et al.*, 2008) referente a medida de difração de raios X por monocristal.

Na Figura 37 estão apresentados os difratogramas calculado e experimental para a metalocoroa **MC1**. A baixa qualidade do padrão de difração experimental em que se observa uma linha de base demasiadamente ruidosa deve-se à baixa quantidade de amostra disponível, não sendo possível o preenchimento completo do porta amostra. Entretanto os picos de alta intensidade são correspondentes com os teóricos.

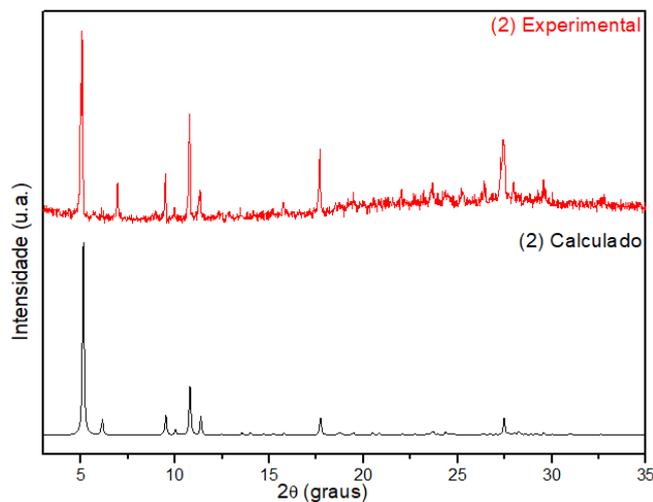
Figura 37 - Difratogramas de policristais calculado (preto) e experimental (vermelho) para $2\theta = 3$ até 35° da **MC1**.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 38 estão os difratogramas calculado e experimental para a **MC2**.

Figura 38 - Difratogramas de policristais calculado (preto) e experimental (vermelho) para $2\theta = 3^\circ$ até 35° da metalocoroa **MC2**.

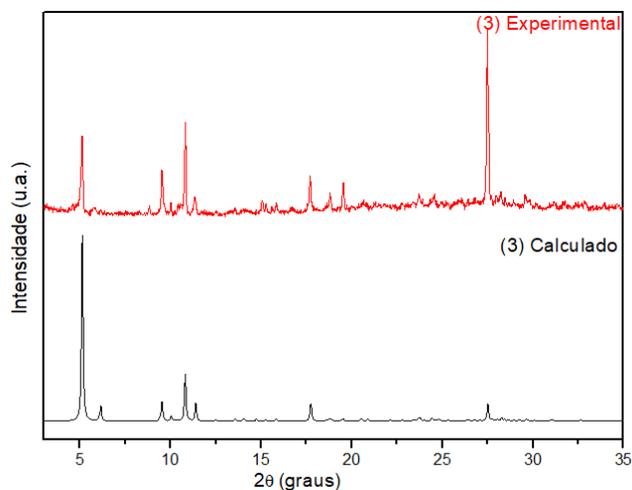


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nesta Figura pode ser observado um pico em $2\theta = 6,90^\circ$ de impureza, todos os outros picos são correspondentes aos calculados, ou seja, o monocristal submetido à difração de raios X de monocristal possui boa representatividade do *bulk*.

Para a **MC3**, observamos correspondência dos picos na Figura 39.

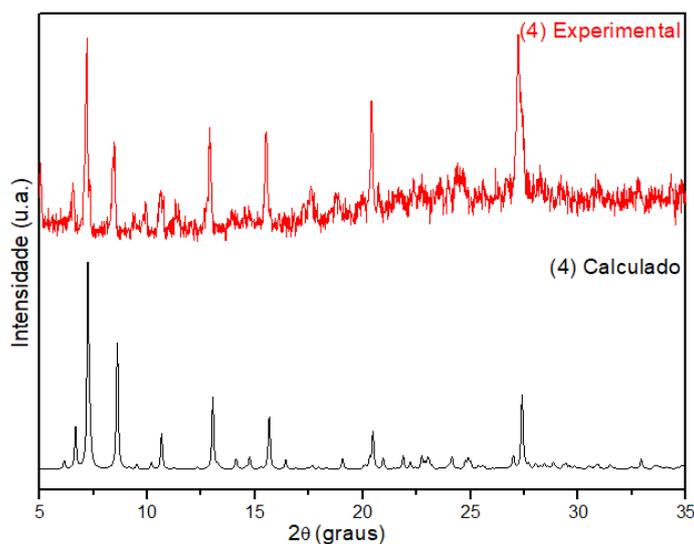
Figura 39 - Difratogramas de policristais calculado (preto) e experimental (vermelho) para $2\theta = 3^\circ$ até 35° da metalocoroa **MC3**.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

O difratograma experimental da **MC4** está de acordo com o calculado, com todos os picos de maior intensidade sendo correspondentes, mostrando a pureza do *bulk*, como observamos na Figura 40.

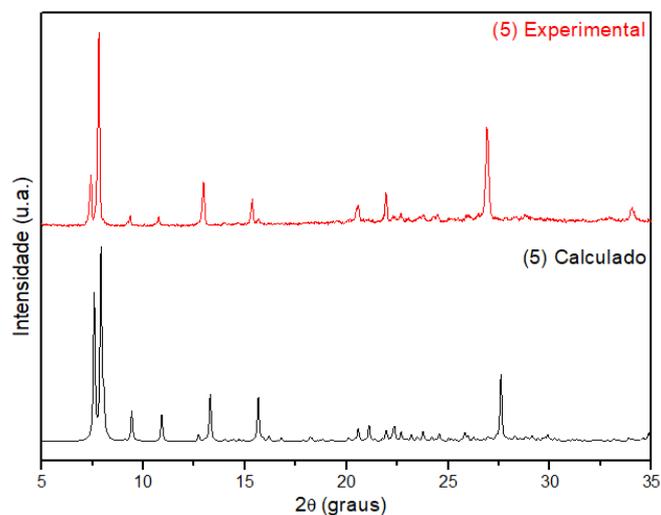
Figura 40 - Difratogramas de policristais calculado (preto) e experimental (vermelho) para $2\theta = 3^\circ$ até 35° da metalocoroa **MC4**.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

No difratograma experimental da **MC5** observamos ótima correspondência com o calculado na Figura 41.

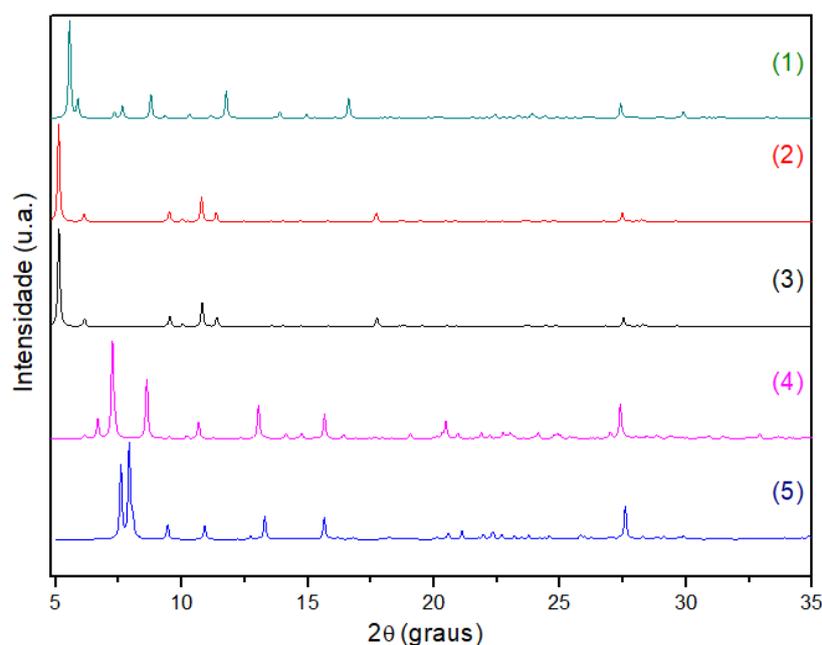
Figura 41 - Difratogramas de policristais calculado (preto) e experimental (vermelho) para $2\theta = 3^\circ$ até 35° da metalocoroa **MC5**.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Conforme abordado no subtópico anterior, os difratogramas de policristais das metalocoroas confirmam as diferenças e semelhanças estruturais presentes nelas e são justificadas, inicialmente pelas particularidades nas esferas de coordenação dos íons Cu(II) e Ln(III). Na Figura 42 estão contidos os difratogramas de policristais calculados de todas as metalocoroas, em que a intensidade (eixo Y) dos picos estão normalizados para melhor condição de comparação.

Figura 42 - Difratogramas calculados de policristais para $2\theta = 3$ até 35° das metalocoroas **MC1** (verde), **MC2** (vermelho), **MC3** (preto), **MC4** (rosa) e **MC5** (azul).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Observamos a completa correspondência dos picos nos difratogramas das metalocoroas **MC2** e **MC3** e podemos inferir sobre a isoestruturalidade delas. Os demais difratogramas apresentam maior número de diferenças que semelhanças, que são consequência direta da diferença dos centros de coordenação de cada uma delas, já exploradas anteriormente.

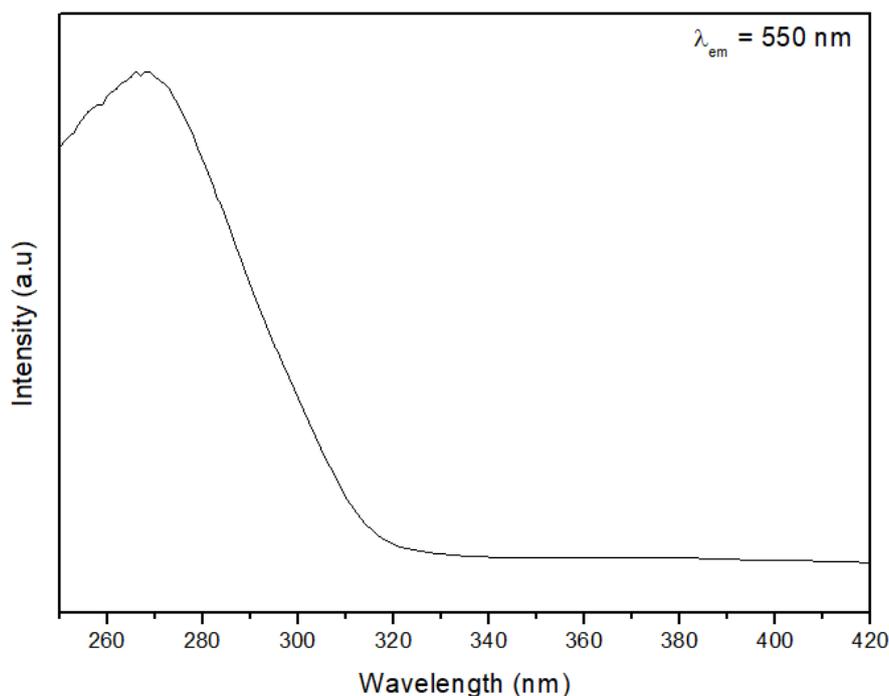
Até o presente momento, este trabalho apresenta resultados promissores quanto à formação das estruturas inéditas a partir do planejamento sintético molecular com a precisa escolha do ligante ácido 5-metilpirazino-2-hidroxâmico bem como dos sais de Cu(II) e

Ln(III). Das seis possíveis metalocoroas a serem caracterizadas, cinco delas possuem a resolução e refinamento estruturais conseguinte da técnica de difração de raio X de monocristal, além de já terem sido caracterizadas pela espectroscopia vibracional no infravermelho. A determinação da pureza dos *bulkies* dos novos métodos sintéticos através da difração de raio X de policristais mostrou resultados concordantes aos teóricos das metalocoroas **MC1**, **MC2**, **MC3**, **MC4** e **MC5**.

4.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão da **MC2** fornecem informações importantes a respeito das transições eletrônicas que podem estar ocorrendo neste sistema heterobimetálico 3d-4f contendo dois diferentes tipos de metais, além de um ligante orgânico formando um macrociclo, como mostrado nas discussões estruturais. O espectro de excitação está contido na Figura 43 e observamos a presença de somente uma banda larga centrada em 270 nm, podendo ser atribuída a uma transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante 5mpzHA, enquanto não são presentes bandas características do íon Eu(III) devido à baixa absortividade molar da espécie em comparação aos compostos orgânicos cromóforos (BINNEMANS, 2015).

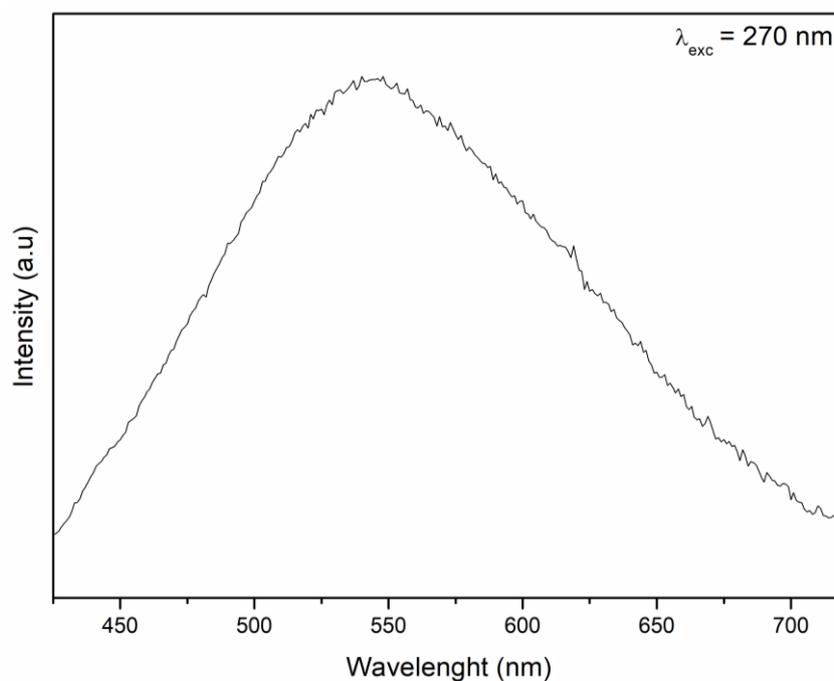
Figura 43 - Espectro de excitação da **MC2** a 77 K.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A partir do espectro de excitação, em que observamos uma banda larga centrada em 270 nm, foi possível a obtenção do espectro de emissão (Figura 44) de **MC2** excitando neste comprimento de onda. É possível inferir sobre a dominância do efeito paramagnético que os íons Cu(II) exercem sobre todo o sistema, pois não é possível observar uma banda referente ao cruzamento intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$, conseqüentemente nem as bandas de emissão do íon Eu(III), somente uma banda larga centrada em 550 nm atribuída à emissão do Cu(II), na região do verde (HE *et al.*, 2009). A partir deste espectro, podemos concluir que não há transferência de carga ligante-metal(Eu(III)), ou seja, o efeito antena não é efetivo para este sistema devido à presença dos íons Cu(II). O mesmo resultado é esperado para as outras metalocoroas, não sendo necessárias suas medidas.

Figura 44: Espectro emissão da **MC2** a 77 K.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

5 CONCLUSÃO

Sintetizamos uma série de cinco estruturas de metalocoroas do tipo 15-MC-5 utilizando o ligante hidroxâmico 5mpzHA com cinco diferentes íons lantanídeos, sendo estas **MC1** com Ce(III), **MC2** com Eu(III), **MC3** com Gd(III), **MC4** com Tb(III) e **MC5** com Er(III), e Er(III). Em todas as metalocoroas, o 5mpzHA²⁻ se coordena com íons de Cu(II) e Ln(III) através dos modos $\mu_3\text{-}\kappa^2N,N':\kappa^2O,O':\kappa O'$, formando metalocoroas [Cu₅Ln(5mpzHA)₅] (Ln = Ce³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Er³⁺). Os íons Cu(II) possuem uma boa variedade em suas esferas de coordenação apresentando as geometrias: quadrática plana, pirâmide tetragonal e octaédrica, em que no plano basal estão as coordenações com o 5mpzHA e nas posições apicais, os ligantes aqua e nitratos. Já os íons Ln(III) possuem uma semelhança quanto às coordenações, em que todos são coordenado por um átomo de oxigênio de cada 5mpzHA da coroa em um plano basal distorcido, entretanto as diferenças são evidenciadas nas posições apicais, em que o Ce(III) na **MC1** se coordena a duas moléculas de água e um nitrato no modo quelato; o Eu³⁺ e Gd³⁺ nas **MC2** e **MC3** se coordenam a duas moléculas de água e um nitrato no modo quelato, assumindo geometrias do tipo Muffin (MFF-9); **MC4**, o Tb(III) se coordena a um acetato e um nitrato, ambos no modo quelato e na **MC5**, o Er(III) se coordena a um acetato no modo quelato e um nitrato no modo monodentado. Em geral, foi observado uma boa correspondência entre os difratogramas experimentais para as MCs obtidas, o que mostra boa representatividade dos *bulkies* em relação aos respectivos monocristais; pela difração dos policristais foi possível constatar também a isoestruturalidade de **MC2** e **MC3**. Os espectros de emissão e excitação da **MC** mostram o forte efeito paramagnético que os íons Cu(II) exercem sobre as transições eletrônicas do sistema, impedindo o efeito antena do 5mpzHA para o íon Eu(II), conseqüentemente suprimindo as bandas de emissão desta espécie. Uma descrição mais detalhada da **MC2** pode ser encontrada em Polyhedron 209 (2021) 115466 (<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115466>).

REFERÊNCIAS

ADDISON, A. W.; RAO, N. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of Copper(II) compounds containing nitrogen-sulfur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6dithiaheptane]copper(II) perchlorate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, Great Britain, n. 7, p. 1349-1356, 1984.

AFRATI, T.; Synthesis and structure of [18-MCCuII(N)pko-6]6+: a new member of anion encapsulating metallamacrocycles. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam. v. 8, n. 12, p. 1173-1176, 2005

AFRATI, T.; Di-pyridyl ketone oxime in copper chemistry: di-, tri-, penta- and hexanuclear complexes. **Journal of chemical Society**, London. v.3, n. 25, p. 2658-2668, 2007

AGILENT, CrysaliS PRO. **Agilent technologies**, Yarnton, Inglaterra, 2012.

AHMED, Z.; DAR, W. A.; IFTIKHAR, K. Synthesis and luminescence study of a highly volatile Sm(III) complex. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam. v. 392, p. 446-453, 2012.

APEX3, SAINT e SADABS. **Bruker AXS Inc**. Madison, Wisconsin, Estados Unidos da América, 2015.

ASPINALL, H. C. Chiral lanthanide complexes: coordination chemistry and applications. **Chemical Reviews**, USA. v. 102, n. 6, p. 1807-1850, 2002.

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.; MARTINEZ, J. G.; KITAGAWA, S. OHRSTROM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, Switzerland. v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; OHRSTROM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **Crystal Engineering Communication**, London. v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam. v. 295, p. 1-45, 2015

CAL, M.; KOTINYA, A.; JAREMKO, L.; JAREMKO, M.; LISOWSKI, M.; CEBO, M.; BRASUN, J.; STEFANOWICZ, P. Metallacrowns as products of the aqueous medium self-assembly of histidinehydroxamic acid-containing polypeptides. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v.-, n.-, p. 1-28, 2015.

CAL, M.; KOTYNYA, A.; JAREMKO, L.; JAREMKO, M.; LISOWSKI, M.; CEBO, M.; BRASUN, J.; STEFANOWICZ, P. Metallacrowns as products of the aqueous medium self-assembly of histidinehydroxamic acid-containing polypeptides. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 44, n. 24, p. 11172-11181, 2015.

CAMPOS, N. R.; RIBEIRO, M. A.; OLIVEIRA, W. X. C.; REIS, D. O. STUMPF, H. O.; DORIGUETTO, A. C.; MACHADO, F. C.; PINHEIRO, C. B.; LLORET, F.; JULVE, M.; CANO, J.; MARINHO, M.V. Magneto-structural versatility of copper (II)-3-

phenylpropionate coordination polymers with N-donor coligands. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v.45, p. 172-189, 2016.

CANAJ, A. B.; NODARAKI, L. E.; PHILIPPIDIS, A.; TZIMOPOULOS, D. I.; FOTOPOULOU, E.; SICZEK, M.; LIS, T.; MILIOS, C. An indeno-quinoxaline based oxime ligand for the synthesis of polynuclear Ni(II) clusters. **RSC Advances**, London. v. 3, n. 32, p. 13214-13224, 2013.

CANAJ, A. B.; TZIMOPOULOS, D. I.; KALOFOLIAS, D. A.; SICZEK, M.; LIS, T.; MURRIE, M.; MILIOS, C. J. Heterometallic lanthanide-centred $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}]$ rings. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 47, n. 37, p. 12863-12867, 2018.

CAO, F.; WANG, S.; LI, D.; ZENG, S.; NIU, M.; SONG, Y.; DOU, J. Family of mixed 3d-4f dimeric 14-Metallacrown-5 compounds: syntheses, structures, and magnetic properties. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 52, n. 19, p. 10747-10755, 2013.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3 . **Argonne National Laboratory Report**, USA. Argonne National Laboratory: Argonne: IL, 1977.

CHANG, W. W.; 3d-4f metallacrown complexes with a new sandwich core: synthesis, structures and single molecule magnet behavior. **New Journal of Chemistry**, London. v. 44, n. 33, p. 14145-14150, 2020

CHOW, C. Y.; TRIVEDI, E. R.; PECORARO, V.; ZALESKI, C. M. Heterometallic mixed 3d-4f metallacrowns: structural, versatility, luminescence, and molecular magnetism. **Comments on Inorganic Chemistry**, London. v. 35, p. 214-253, 2015.

CHUANG, Y.; HO, W.; SHEU, C.; LEE, G.; WANG, Y. Crystal engineering from a 1D chain to 3D coordination polymer accompanied by a dramatic change in magnetic properties. **Chemical Communications**, London. v. 48, p. 10769-10771, 2012.

COBAN, M. B.; KOCAK, C.; KARA, H.; AYGUN, M.; AMJAD, A. Magnetic properties and sensitized visible and NIR luminescence of Dy(III) and Eu(III) coordination polymers by energy transfer antenna ligands. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, London. v. 648, n. 1, p. 202-215, 2017.

CUTLAND, A. D.; KAMPF, J. W.; PECORARO, V. L. Preparation of resolved fourfold symmetric amphiphilic helices using chiral metallacrown building blocks. **Angewandte Chemie**, Germany. v. 114, n. 24, p. 4861-4864, 2002

CUTLAND, A. D.; Lanthanide [15]metallacrown-5 complexes form nitrate-selective chiral cavities. **Angewandte Chemie**, Germany. v. 39, n. 15, p. 2689-2692, 2000.

DAUMANN, L. J.; TATUM, D. S.; SNYDER, B. E. R.; NI, C.; LAW, G. L.; SOLOMON, E. I.; RAYMOND, K. N. New insights into structure and luminescence of Eu and Sm complexes of the 3,4,3-Li(1,2-HOPO) ligand. **Journal of the American Chemical Society**, USA. v. 137, n. 8, p. 2816-2819, 2015.

FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**, England. v. 45, p. 849-854, 2012.

GAO, Y.; NISHIHARA, S.; INOUE, K. Synthesis, Crystal structures and magnetic properties of six coordination compounds constructed with pyridine iminomethyl-TEMPO radicals and $[M(\text{hfac})_2]$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$ and Mn^{II}). **CrystEngComm**, London. v. 20, n. 21, p. 2961-2967, 2018.

GIBNEY, B. R.; WANG, H.; KAMPF, J. W.; PECORARO, V. L. Structural evaluation and solution integrity of alkali metal salt complexes of the manganese 12-metallacrown-4 (12-MC-4) structural type. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 35, n. 21, p. 6184-6193, 1996.

GOLE, B.; Use of 2-pyrimidineamidoxime to generate polynuclear homo-/heterometallic assemblies: synthesis, crystal structures and magnetic study with theoretical investigations of the exchange mechanism. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 39, n. 41, p. 9766-9778, 2010.

GOLENYA, I. A.; KONTECKA, E. G.; BOYKO, A. N.; HAUKKA, M.; FRITSKY, I. O. Collapsed Cu(II)-hydroxamate metallacrowns. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 51, n. 11, p. 6221-6227, 2012.

GOVOR, E. V.; LYSENKO, A. B.; CHERNEGA, A. N.; HOWARD, J. A. K.; MOKHIR, A. A.; SIELER, J.; DOMASEVITCH, K. V. Copper(II)-lanthanide(III) 15-metallacrown-5 complexes based on pyrazinohydroxamic acid as new multiple-binding pentagonal platforms with Lewis amphoteric nature. **Polyhedron**, Amsterdam. v. 27, n. 11, p. 2349-2356, 2008.

GRIFFITH, D.; CHOPRA, A.; MULLHR-BUNZ, H.; MARMION, C. J. The reduction of platinum(IV) and palladium(IV) ions by 2,6-pyridinedihydroxamic acid. **Dalton Transactions**, Amsterdam. n. 48, p. 6933-6939, 2008.

HAPP, P.; PLENK, C.; RENTSCHLER, E. 12-MC-4 metallacrowns as versatile tools for SMM research. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam. v. 289-290, n. 1, p. 238-260, 2015.

HE, Y.; ZHONG, C.; ZHOU, Y.; ZHANG, H. Synthesis and luminescent properties of novel Cu(II), Zn(II) polymeric complexes based on 1,10-phenanthroline and biphenyl groups. **Journal of Chemical Science**, India. v. 121, n. 4, p. 407-412, 2009.

HERMIDA, S.; A hexameric cationic copper(II) metallacrown as a pertechnetate and perrhenate scavenger. **Chemistry A European Journal**, London. v. 22, n. 5, p. 1847-1853, 2016.

HERRING, J.; ZELLER, M.; ZALESKI, C. M. Bis(tetraethylammonium)bis(dimethylformamide)tetrakis(μ -N,2-dioxidobenzene-1-carboximidato)pentacopper(II). **Acta crystallographica Section E**, United Kingdom. v. 67, n. 4, p. m419-m420, 2011.

HOMAN, R.; EISENBERG, M. A fluorescence quenching technique for the measurement of paramagnetic ion concentrations at the membrane/water interface. Intrinsic and X537A-mediated cobalt fluxes across lipid bilayer membranes. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam. v. 812, p. 485-492, 1985.

INANAGA, J.; FURUNO, H.; HAYANO, T. Asymmetric catalysis and amplification with chiral lanthanide complexes. **Chemical Reviews**, USA. v. 102, n. 6, p. 2211-2226, 2002.

JANKOLOVITS, J.; Influencing the size and anion selectivity of dimeric Ln³⁺[15-metallacrown-5] compartments through systematic variation of the host side chains and central metal. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 51, n. 8, p. 4527-4538, 2012.

JANKOLOVITS, J.; Voltammetric characterization of redox-inactive guest binding to Ln^{III}[15-metallacrown-5] host based on competition with a redox probe. **Chemistry A European Journal**, London. v. 16, n. 23, p. 6789-6796, 2010

JONES, L F.; KILNER, C. A.; MIRANDA, M. P.; WOLOWSKA, J.; HALCROW, M A. A hexacopper fluoro metallacrown cavitand and its alkali-metal complexes. **Angewandte Chemie**, Germany. v. 119, n. 22, p. 4151-4154, 2007.

KACZOR, A.; SZEZEPANSKI, J.; VALA, M.; KOZLOWSKI, H.; PRONIEWICZ, L. M. Infrared absorption spectra of 2-(hydroxyimino)propanohydroxamic and oxalohydroxamic acids isolated in argon matrices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London. v. 5, p. 2337-2343, 2003.

KATKOVA, M. A. Water-soluble chiral Y(III)-Cu(II) metallamacrocyclic phenylalaninehydroxamate complex. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, Russia. v. 45, n. 10, p. 721-727, 2019

KATKOVA, M. A.; The first water-soluble polynuclear metallamacrocyclic Sr(II)-Cu(II) complex based on simple glycinehydroxamate ligands. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 48, n. 28, p. 10479-10487, 2019

KATKOVA, M. A.; Water-soluble pentanuclear metallamacrocyclic copper(II) and lanthanide(III) complexes based of amino hydroxamic acids. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, Russia. v. 44, n. 4, p. 284-300, 2018

KOCHNEV, V. K.; IGNATOV, P. A.; SEVAST'YANOV, V. G.; KUZNETSOV, N. T. Theoretical study of the structures of [M(18C6)](HFA)₂ complexes (M = Ba, Sr, Pb, Cd, Mn; 18C6 = 18-Crown-6; HFA = hexafluoroacetylacetonate anion). **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Russia. v. 59, n. 7, p. 713-720, 2014.

KONTECKA, E. G.; GOLENYA, I. A.; DUDARENKO, N. M.; DOBOSZ, A.; HAUKKA, M.; FRITSKY, I. O.; KOZLOWZKA, J. S. A new Cu(II) [12]metallo-crown-4 pentanuclear complex based on a Cu(II)-malonomonohydroxamic acid unit. **New Journal of Chemistry**, London. v. 31, n. 10, p. 1798-1805, 2007.

KONTECKA, E. G.; GOLENYA, I. A.; Szebesczyk, A.; HAUKKA, M.; KRAMER, R.; FRITSKY, I. O. Coordination diversity in mono- and oligonuclear copper(II) complexes of pyridine-2-hydroxamic and pyridine-2,6-dihydroxamic acids. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 53, n. 13, p. 7633-7644, 2013.

KOSLOWSKA, J. S.; KONTECKA, E. G.; DOBOSZ, A.; GOLENYA, I. A.; FRITSKY, I. O. Pyridine-2,6-dihydroxamic acid, a powerful dihydroxamate ligand for Ni²⁺ and Cu²⁺ ions. **Dalton Transactions**, Amsterdam. n. 24, p.4639-4643, 2002.

LAGO, A. B.; A three-dimensional copper(II) 12-metallacrown-4 complex with malonomonohydroxamic acid (H3mmh) as a ligand. **New Journal of Chemistry**, London. v. 35, n. 9, p. 1817-1822, 2011

LEGENDZIEWICZ, J. The new decanuclear copper(II) cluster $[\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4\text{Cl}_2]_2 \cdot 2.2\text{HCl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, its structure, spectroscopy and magnetism. **Polyhedron**, Amsterdam. v. 26, n. 6, p. 1331-1337, 2007

LEWIS, A. J.; Slow magnetic relaxation of a 12-metallacrown-4 complex with a manganese(II)-copper(II) heterometallic ring motif. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 59, n. 17, p. 11894-11900, 2020

LI, C. P. L.; CHEN, J.; YU, Q.; DU, M. Structural modulation and properties of Silver(I) coordination frameworks with benzenedicarboxyl tectons and *trans*-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylene spacer. **Crystal Growth & Design**, USA. v. 10, p. 1623-1632, 2010.

LI, Q.; WAN, R.; CHEN, T.; LIU, J.; WANG, L.; JIA, J.; CHILTON, N. F.; TONG, M. Unprecedented hexagonal bipyramidal single-ion magnets based on metallacrowns. **Chemical Communications**, London. v. 52, n. 91, p. 13365-13368, 2016.

LI, X. L.; ZHANG, K. J.; LI, J. J.; CHENG, X. X.; CHEN, Z. N. Dual luminescent dinuclear gold(I) complexes of terpyridyl-functionalized alkyne ligands and their efficient sensitization of Eu(III) and Yb(III) luminescence. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. v. 2010, n. 22, p. 3449-3457, 2010.

LIM, C. S.; Assessing guest selectivity within metallacrown host compartments. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. n. 10, p. 1347-1350, 2007

LIM, C. S.; Clarifying the mechanism of cation exchange in $\text{Ca}(\text{II})[15\text{-MCCu}(\text{II})\text{ligand-5}]$ complexes. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 51, n. 21, p. 11533-11540, 2012

LIM, C. S.; $\text{Gd}(\text{III})[15\text{-metallacrown-5}]$ recognition of chiral α -amino acid analogues. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 50, n. 11, p. 4832-4841, 2011

LIM, C. S.; KAMPF, J. W.; PECORARO, V. L. Establishing the binding affinity of organic carboxylates to 15-metallacrown-5 complexes. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 48, n. 12, p. 5224-5233, 2009

LOU, T.; YANG, H.; ZENG, S.; LI, D.; DOU, J. A new family of heterometallic $\text{Ln}^{\text{III}}[12\text{-MC}_{\text{Fe}}^{\text{III}}\text{N}(\text{shi})\text{-4}]$ complexes: syntheses, structures and magnetic properties. **Crystals**, Switzerland. v. 229, n. 8, p. 1-11, 2018.

LUNNING, A.; SCHUR, J.; HAMEL, L.; OTT, I.; KLEIN, A. Strong cytotoxicity of organometallic platinum complexes with alkynyl ligands. **Organometallics**, USA. v. 32, n. 13, p. 3662-3772, 2013.

MA, Y.; BESTGEN, S.; GAMER, M. T.; KONCHENKO, S. N.; ROESKY, P. W. Polysulfide coordination clusters of the lanthanides. **Angewandte Chemie**, Germany. v. 56, n. 43, p. 13249-13252, 2017.

MACRAE, C. F.; BRUNO, I. J.; CHISHOLM, J. A.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; MONGE, L.R.; TAYLOR, R.; STREEK, J. V.; WOOD, P. A. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, England. v. 41, p. 466-470, 2008.

MALECKI, J. G.; MARON, A. Luminescence properties of copper (II), zinc (II) and cadmium (II) coordination compounds with picoline ligands. **Journal of Luminescence**, Amsterdam. v. 186, p. 127-137, 2017.

MARCHIÓ, L.; MARCHETTI, N.; ATZERI, C.; BORGHESANI, V.; REMELLI, M.; TEGONNI M. The peculiar behaviour of Picha in the formation of metallacrown complexes with Cu(II), Ni(II) and Zn(II) in aqueous solution. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 44, n. 7, p. 3237-3250, 2015.

MARIN, R.; BRUNET, G.; MURUGESU, M. Shining new light on multifunctional lanthanide single-molecule magnets. **Angewandte Chemie**, Germany. v.-, n.-, p.-, 2019.

McDONALD, C.; Progressive decoration of pentanuclear Cu(II) 12-metallacrown-4 nodes towards targeted 1- and 2D extended networks. **Crystal Engineering Communication**, London. v. 15, n. 34, p. 6672-6681, 2013

MENG, Y.; Synthesis, crystal structure, DNA-binding and magnetism of copper 15-metallacrown-5 complexes based of glycinehydroxamic acid ligand. **RSC Advances**, London. v. 6, n. 53, p. 47196-47202, 2016

MEZEI, G.; Metallacrown-based compartments: selective encapsulation of three isonicotinate anions in non-centrosymmetric solids. **Chemical Communications**, London. n. 11, p. 1148-1150, 2007.

MONTEIRO, J. H. S. K. **Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa: imageamento e atividade citotóxica**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p.222, 2014.

MOON, D.; LEE, K.; JOHN, R. P.; KIM, G. H.; SUH, B. J.; LAH, M. S. Steric control of a bridging ligand for high-nuclearity metallamacrocyclic formation: a highly puckered 60-membered icosanuclear metalladiazamacrocyclic. **Inorganic Chemistry Communication**, Amsterdam. v. 45, n. 20, p. 7991-7993, 2006.

NAKAMOTO, K. Applications in coordination chemistry. *In*: _____. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. New Jersey: Wiley, 2009, p. 1-273.

OJEA, M. J. H.; LORUSSO, G.; CRAIG, G. A.; WILSON, C.; EVANGELISTI, M.; MURRIE, M. A topologically unique alternating {Co^{III}Gd^{III}} magnetocaloric ring. **Chemical Communications**, London. v. 53, n. 35, p. 4799-4802, 2017.

OSTROWSKA, M.; Explaining how α -hydroxamate ligands control the formation of Cu(II)-, Ni(II)-, and Zn(II)-containing metallacrowns. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 58, n. 24, p. 16642-16659, 2019.

OSTROWSKA, M.; FRITSKY, I. O.; KONTECKA, E. G.; PAVLISHCHUK, A. V. Metallacrown-based compounds: applications in catalysis, luminescence, molecular magnetism, and adsorption. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam. v. 327-328, p. 304-332, 2016.

PACCO, A.; ABSILLIS, G.; BINNEMANS, K.; VOGT, T. N. P. Copper(II) 15-Metallacrowns-5 lanthanide(III) complexes derived from L-serine and L-threonine hydroxamic acids. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam. v. 451, n. 1-2, p. 38-41, 2008.

PAULA, E. E. B.; VISENTIN, L. C.; YOSHIDA, M. I.; OLIVEIRA, L. F. C.; MACHADO, F. C. Unprecedented μ -1,2-bis(monodentate) coordination mode of croconate dianion ($C_5O_5^{2-}$): synthesis and crystal structures of manganese- and copper-based coordination polymers. **Polyhedron**, Amsterdam. v. 30, n. 2, p. 213-220, 2011.

PAVLISHCHUK, A. V.; Formation of coordination polymers or discrete adducts via reactions of gadolinium(III)Copper(II) 15-metallacrown-5 complexes with polycarboxylates: synthesis, structure and magnetic properties. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 53, n. 3, p. 1320-1330, 2014

PAVLISHCHUK, A. V.; KOLOTILOV, S. V.; ZELLER, M.; LOFLAND, S. E.; KISKIN, M. A.; EFIMOV, M. M.; UGOLKOVA, E. A.; MININ, V. V.; NOVOTORTSEV, V. M.; ADDISON, A. W. Supramolecular maleate adducts of copper(II) 12-metallacrown-4: Magnetism, EPR, and alcohol sorption properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. v. 2017, n. 41, p. 4866-4878, 2017.

PAVLISHCHUK, A. V.; Magnetic properties of LnIII-CuII 15-metallacrown-5 dimer with terephthalate (LnIII = Pr, Nd, Sm, Eu). **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. v. 2018, n. 30, p. 3504-3511, 2018.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 27, n. 4, p. 734-740, 1988.

PECORARO, V. L. Structural characterization of $[VO(\text{salicylhydroximate})(CH_3OH)_3]$: Applications to the biological chemistry of Vanadium(V). **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam. v. 155, n. 2, p. 171-173, 1989.

POINTILLART, F.; KISHI, Y.; CORNET, L.; RIOBÉ, F.; LEFEUVRE, B.; CADOR, O.; GUENNIC, B. L.; MAURY, O.; FUJIWARA, H.; OUAHAB, L. Luminescence and single-molecule magnet behavior in lanthanide coordination complexes involving benzothiazole-based tetrathiafulvalene ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. v. 2018, n. 3-4, p. 458-468, 2018.

POLYZOU, C. D.; NIKOLAOU, H.; PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C.; PSYCHARIS, V.; TERZIS, A.; RAPTOPOULOU, C. P.; ESCUER, A.; PERLEPES, S. P. Employment of methyl 2-pyridyl ketone oxime in 3d/4f-metal chemistry: dinuclear nickel(II)/lanthanide(III) species and complexes containing the metals in separate ions⁺. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 41, n. 44, p. 13755-13764, 2012.

QIN, Y.; GAO, Q.; CHEN, Y.; LIU, W.; LIN, F.; ZHANG, X.; DONG, Y.; LI, Y. Four mixed 3d-4f 12-Metallacrown-4 complexes: syntheses, structures and magnetic properties. **Journal of Cluster Science**, USA. v. 28, n. 3, p. 891-903, 2016.

REMELLI, M.; BACCO, D.; DALLAVALLE, F.; LAZZARI, E.; MARCHETTI, N.; TEGONI, M. Stoichiometric diversity of Ni(II) metallacrowns with β -alaninehydroxamic acid in aqueous solution. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 42, n. 22, p. 8018-8025, 2013.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: what they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam. v. 250, p. 2127-2157, 2006.

SAFYANOVA, I. S.; Synthesis and molecular structures of CuII 15-metallacrown-5 complexes with encapsulated CaII, PrIII, and NdIII ions. **Zeitschrift fur Anorganische and Allgemeine Chemie**, Germany. v. 641, n. 12-13, p. 2326-2332, 2015

SEHIMI, H.; ZID, M. F. A novel Mn(II) oxalato-bridged 2D coordination polymer: synthesis, crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties. **Journal of Chemical Sciences**, USA. v. 130, n. 3, p. 1-9, 2018.

SHELDRICK, G. M. SHELXL 2018 - "Crystal structure refinement with SHELXL". **Acta Crystallographica C**, United Kingdom. v. 71, p. 3-8, 2015.

SHELDRICK, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica A**, United Kingdom. v. 71, p. 3-8, 2015.

SHIBASAKI, M.; YOSHIKAWA, N. Lanthanide complexes in multifunctional asymmetric catalysis. **Chemical Reviews**, USA. v. 102, n. 6, p. 2187-2210, 2002.

SI, T. K.; CHAKRABORTY, S.; MUKHERJEE, A. K.; DREW, M. G. B.; BHATTACHARYYA, R. Novel supramolecular network in tri- and mono-nuclear oxovanadium(V)-salicyl-hydroximate: synthesis, structure and catalytic oxidation of hydrocarbons using H₂O₂ as terminal oxidant. **Polyhedron**, Amsterdam. v. 27, n. 11, p. 2233-2242, 2008.

SILVA, M. A.; CAMPOS, N. R.; FERREIRA, L. A.; FLORES, L. S.; JÚNIOR, J. C. A.; SANTOS, G. L.; CORRÊA, C. C.; SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M.; COLAÇO, M. V.; SIMÕES, T. R. G.; MARQUES, L. F.; MARINHO, M. V. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: synthesis, structural characterization and application as a potencial marker for gunshot residues. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam. v. 495, p. 1-9, 2019.

SONG, J.; LI, C.; XU, Q.; XU, X.; SUN, L.; XING, Y. Synthesis, crystal structure, photoluminescence property of a series of 3d-4f coordination supramolecular complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam. v. 150, p. 308-315, 2015.

SONG, Y.; Preparation, crystal structure and magnetic properties of 12-metallacrown-4 complexes with the donors of the organic periphery of molecule. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam. v. 305, n. 2, p. 135-142, 2000

SOUZA, E. R. **Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de gadolínio, európio e térbio trivalentes contendo grupos amino e tiol livres**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p.259, 2013.

STEMMLER, A. J.; Facile preparation of face differentiated chiral 15-metallacrown-5 complexes. **Journal of the American Chemical Society**, USA. v. 118, n. 47, p. 11962-11963, 1996.

STEMMLER, A. J.; KAMPF, J. W.; KIRK, M. L.; ATASI, B. H.; PECORARO, V. L. The preparation, characterization, and magnetism of copper 15-Metallacrown-5 lanthanide complexes. **Inorganic Chemistry**, USA. v. 38, n. 12, p. 2807-2817, 1999.

SUCKERT, S.; TERRASCHKE, H.; REINSCH, H.; NATHER, C. Synthesis, crystal structures, thermal, magnetic and luminescence properties of Mn(II) and Cd(II) thiocyanate coordination compounds with 4-(Boc-amino)pyridine as co-ligand. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam. v. 461, p. 290-297, 2017.

TEGONI, M.; Synthesis, solution thermodynamics, and X-ray study of CuII [12]metallacrown-4 with GABA hydroxamic acid: an unprecedented crystal structure of a [12]MC-4 with γ -aminohydroxamate. **Chemistry A European Journal**, Germany. v. 13, n. 4, p. 1300-1308, 2007.

TIMCO, G. A.; MCINNES, E. J. L.; WINPENNY, E. P. Physical studies of heterometallic rings: an ideal system for studying magnetically-coupled systems. **Chemical Society Reviews**, London. v. 42, n. 4, p. 1796-1806, 2013.

VARNES, A. W.; DODSON, R. B.; WEHRY, E. L. Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavins. Fluorescence quenching studies. **Journal of the American Chemical Society**, USA. v. 94, n. 3, p. 946-950, 1972.

VASCONCELLOS, M. L. A. A. A teoria de Pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, Brazil. v. 37, n.1, p. 171-175, 2014.

VIGNESH, K. R.; LANGLEY, S. K.; MOUBARAKI, B.; MURRAY, K. S.; RAJARAMAN, G. Large hexadecametallic {Mn^{III}-Ln^{III}} wheels: synthesis, structural, magnetic, and theoretical characterization. **Chemistry European Journal**, Germany. v. 21, n. 46, p. 16364-16369, 2015.

VOGT, T. N. P.; PACCO, A.; NOCKEMANN, P.; YUAN, Y. F.; WALWAND, C. G.; BINNEMANS, K. Mandelohydroxamic acid as ligand for copper(II) 15-Metallacrown-5 lanthanide(III) and copper(II) 15-Metallacrown-5 uranyl complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. n. 7, p. 1466-1474, 2006.

VOLCHKOV, V. V.; IVANOV, V. L.; UZHINOV, B. M. Induced intersystem crossing at the fluorescence quenching of laser dye 7-amino-1,3-naphthalenedisulfonic acid by paramagnetic metal ions. **Journal of Fluorescence**, Amsterdam. v. 20, p. 299-303, 2010.

WANG, Y.; WU, W. S.; HUANG, M. L. Heterometal-organic frameworks: three novel copper(II)-lanthanide(III) 15-metallacrown-5 complexes based on pyrazinohydroxamic acid as new multiple-binding pentagonal platform. **Chinese Chemical Letters**, China. v. 27, n. 3, p. 423-427, 2016

WESTIN, L. G.; KRITIKOS, M.; CANESCHI, A. Self assembly, structure and properties of a decanuclear lanthanide ring complex, Dy₁₀(OC₂H₄OCH₃)₃₀. **Chemical Communications**, London. v. 0, n. 8, p. 1012-1013, 2003.

WOHLERT, S.; NATHER, C. Structures and magnetic properties of nickel thiocyanato coordination compounds with 2-chloropyrazine as neutral coligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. n. 14, p. 2528-2537, 2013.

WROBEL, L.; RUFFER, T.; KORB, M.; LANG, H.; MEHRING, M. Bismuth(III) anthranilates: synthesis and characterization of a coordination polymer and a polynuclear oxido cluster. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. v. 6, p. 1032-1040, 2017.

XIANG, J.; JIA, L.; WANG, H.; PENG, S.; GAO, S.; LAU, T. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of heterodimetallic Ru^{III}-3d coordination compounds based on a meridional tricyanoruthenium(III) building block. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. n. 6, p. 1065-1073, 2015.

YALE, H. L. The hydroxamic acids. **Shell Development Company**. Emeryville, California. 1943.

YANG, H.; Investigating the effect of lanthanide radius and diamagnetic linkers on the framework of metallacrown complexes. **Dalton Transactions**, Amsterdam. v. 49, n. 6, p. 1955-1962, 2020.

ZABRODINA, G. S.; Investigation of chromophoric behavior of water-soluble La^{III}-Cu^{II} polynuclear metallamacrocyclic 15-MC-5 complex. **Zeitschrift für Anorganische and Allgemeine Chemie**, Germany. v. 644, n. 16, p. 907-911, 2018

ZALESKI, C. M.; Controlling the polymorph of Ln^{III}(NO₃)_{3-x}(OH)_x[15-MCCu^{II}(N)S-pheha-5] complexes through solvent type and Ln^{III} ion choice. **Crystal Growth and Design**, USA. v. 7, n. 6, p. 1098-1105, 2007

ZANGANA, K. H.; PINEDA, E. M.; MCINNES, E. J. L.; SCHNACK, J.; WINPENNY, R. E. P. Centred nine-metal rings of lanthanides. **Chemical Communications**, Amsterdam. v. 50, n. 12, p. 1438-1440, 2014.

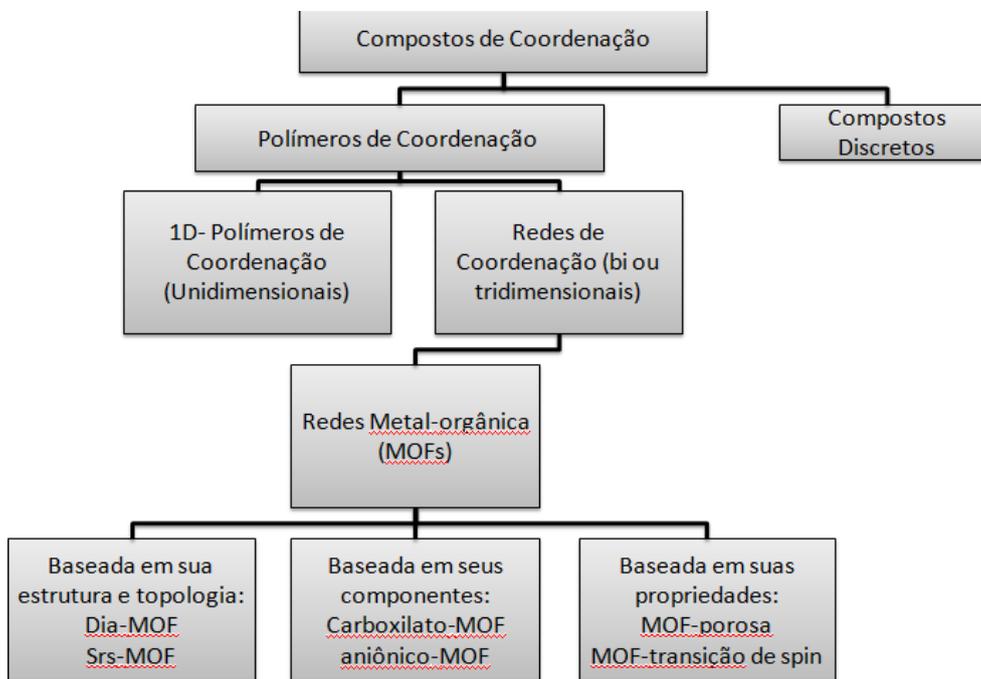
ZHANG, H. G.; A new family of 2D coordination polymers based on 3d-4f 15-metallacrown-5 units: synthesis, structure, and single-molecule magnet behavior. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany. v. 2019, n. 23, p. 2839-2843, 2019

ZHANG, H.; YANG, H.; YANG, J.; LI, D.; DOU, J. Single molecular magnet behavior for copper(II)-terbium(III) 15-metallacrown-5 complex based on pyrazinehydroximamic acid. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam. v. 495, p. 1-4, 2019.

ZHANG, X.; FAN, L.; SONG, W.; FAN, W.; SUN L.; ZHAO, X. Syntheses, structures, and luminescence properties of four metal-organic polymers with undocumented topologies constructed from 3,5-bis((4'-carboxylbenzyl)oxy)benzoate ligand. **RSC Advances**, London. v. 4, n. 57, p. 30274-30281, 2014.

ANEXO A - Fluxograma das classificações dos compostos de coordenação.

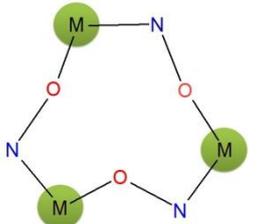
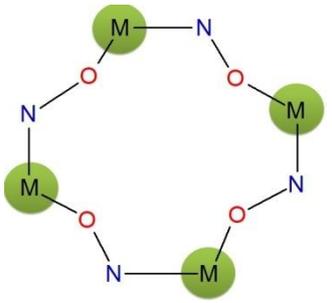
Figura A1 - Fluxograma das classificações dos compostos de coordenação.



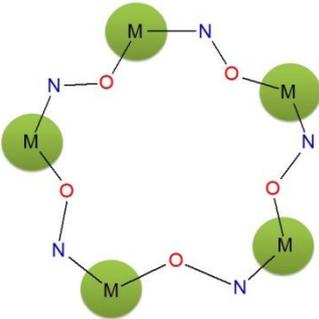
Fonte: Adaptado de Batten *et al* (2012).

APÊNDICE A - Compilado das metalocoroas que contêm o íon Cu(II) e derivados ácidos hidroxâmicos

Tabela A1 - Compilado das metalocoroas que contêm o íon Cu(II) e derivados ácidos hidroxâmicos.

Representação Geral	Metalocoroa (tipo)	Fórmula Geral	Ligante* ¹	M ^{x+}	Metodologia Sintética	Ref.
	9-MC _{Cu^{II}} _{pko} -3	[Cu ₅ (pko) ₇].[ClO ₄] ₃ .2CH ₃ OH.2H ₂ O	pko	Cu ^{II}	Agitação DMF/MeOH	AFRATI <i>et al</i> , 2007
	12-MC _{Cu^{II}} _{alaha} -4	[Cu ₅ (β-alaha) ₄ Cl ₂] ₂ .2HCl.15H ₂ O	β-alaha	Cu ^{II}	Agitação H ₂ O pH = 5,5	LEGENDZIEWI CZ <i>et al</i> , 2007
	12-MC _{Cu^{II}} _{GABAha} -4	[Cu ₅ (GABAha) ₄ Cl ₂ (H ₂ O) ₂]	GABAha	Cu ^{II}	Stirring H ₂ O	TEGONI <i>et al</i> , 2007
	12-MC _{Cu^{II}} _{PicHA} -4	[Cu ₄ (PicHA-H) ₂ (PicHA-2H) ₂] ²⁺	Picha	Cu ^{II}	Stirring MeOH Evaporação lenta	GOLENYA <i>et al</i> , 2012
	12-MC _{Mn^{III}} _{Cu^{II}} _{shi} -4	(TMA) ₂ {Mn(OAc) ₂ [Mn ₂ Cu ₂ (shi) ₄].2,9MeOH	H ₃ shi	Cu ^{II} / Mn ^{III}	Agitação MeOH Evaporação lenta	LEWIS <i>et al</i> , 2020
	12-MC _{Cu^{II}} _{Ligand} -4	[Cu ₅ (L ₂ H ₂) ₄ (ClO ₄) ₂ (MeOH) ₂][Cu ₅ (L ₂ H ₂) ₄ (MeOH) ₄].MeOH.H ₂ O [Cu ₅ (L ₂ H ₂) ₄ (ClO ₄) pyrazine)(MeOH) ₂].ClO ₄ .MeOH [Cu ₅ (5MPZHAH ₂) ₄ (μ ₂ -1,2- bis(piridil)diazida)(MeOH) ₂].2ClO ₄	5MPZHA H ₂ L ₂ H ₂	Cu ^{II}	Agitação MeOH Evaporação lenta	MCDONALD <i>et al</i> , 2013

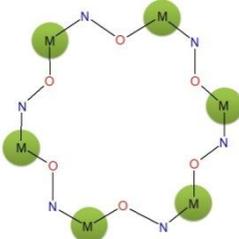
		$[\text{Cu}_5(5\text{MPZHAH}_2)_4(\text{Piridil})_6].2\text{ClO}_4$ $[\text{Cu}_5(5\text{MPZHAH}_2)_4(\text{Piridil})_2].2\text{ClO}_4.\text{Piridina}$ $[\text{Cu}_5(5\text{MPZHAH}_2)_4(\text{MeOH})_4].2\text{ClO}_4$				
	12-MC _{Cu^{II}} ^{mmh} -4	$\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_5(\text{mmh})_4]\}_n$	mmh	Cu ^{II} / K ^I	Difusão EtOH H ₂ O THF	LAGO <i>et al</i> , 2011
	12-MC _{Cu^{II}} ^{shi} -4 Cu ^{II} [12-MC _{Fe^{III}} ^{shi} -4]	Et ₃ N. $[\text{Cu}_5(\text{shi})_4]$ Cu $[\text{Fe}(\text{shi})_4(\text{Cl})_2(\text{DMF})_6].2\text{DMF}$	H ₃ shi	Cu ^{II} / Fe ^{III}	Agitação DMF	HAPP <i>et al</i> , 2015
	12-MC _{Cu^{II}} ^{ahpha} -4	$[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4].2(\text{MaIH})$ $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(\text{MaIH})_2]$	ahpha	Cu ^{II}	Agitação Et ₂ O/DMF H ₂ O/DMF	PAVLISHCHUK <i>et al</i> , 2017
	Cu ^{II} [12-MC _{Cu^{II}} ^{ahpha} -4] Cu ^{II} [12-MC _{Cu^{II}} ^{hbha} -4]	Cu $[\text{Cu}_4(\text{ahpha})_4].(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$ Cu $[\text{Cu}_4(\text{hbha})_4].(\text{NO}_3)_2.8\text{H}_2\text{O}$	ahpha hbha	Cu ^{II}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta	SONG <i>et al</i> , 2000
	[12-MC _{Cu^{II}} ^{Ni^{II}} ^{pmad} -4] [12-MC _{Cu^{II}} ^{pmad} -4]	$[\text{Cu}_2\text{Ni}_2(\text{pmad})_4\text{Cl}_2].\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}_4(\text{pmad})_4(\text{NO}_3)].\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$	pmadH ₂	Cu ^{II} / Ni ^{II}	Hidrotérmica MeOH/H ₂	GOLE <i>et al</i> , 2010
	[12-MC _{Cu^{II}} ^{shi} -4]	[tetraetilamônio] ₂ {Cu $[\text{Cu}_4(\text{tetraetilamônio})_2(\text{shi})_4(\text{DMF})_2]$ }	shi	Cu ^{II}	Agitação DMF Difusão de Et ₂ O	HERRING <i>et al</i> , 2011
	Ln ^{III} [12-MC _{Cu^{II}} ^{butyha} -4]	Er $[\text{Cu}_8(\text{butyha})_8(\text{H}_2\text{O})_6].3\text{Cl}.20\text{H}_2\text{O}.\text{MeOH}$ Yb $[\text{Cu}_8(\text{butyha})_8(\text{H}_2\text{O})_6].3\text{Cl}.20\text{H}_2\text{O}.\text{MeOH}$	butyha	Cu ^{II} / Er ^{III} Yb ^{III}	Agitação MeOH/ acetonitrila Evaporação lenta	CHANG <i>et al</i> , 2020
	Nd ^{III} [12-MC _{Cu^{II}} ^{alaha} -4]	Nd $[\text{Cu}_4(\text{alaha})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{NO}_3.13\text{H}_2\text{O}.\text{MeOH}$	α-alaha	Cu ^{II} / Nd ^{III}	Agitação MeOH Evaporação lenta	EEMMLER <i>et al</i> , 1996

	$\text{Cu}^{\text{II}}[12\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{quinha}}\text{-4}]$ $\text{Cu}^{\text{II}}[12\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{picha}}\text{-4}]$	$\text{Cu}[\text{Cu}_4(\text{quinha})_4(\text{DMSO})_4(\text{NO}_3)].\text{NO}_3$ $\text{Cu}_2[\text{Cu}_8(\text{picha})_8(\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{ClO}_4.4\text{H}_2\text{O}$	Quinha picha	Cu^{II}	Agitação MeOH/ DMSO Difusão de Et ₂ O	OSTROWSKA <i>et al</i> , 2019
	$12\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{L}_4\text{H}}\text{-4}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\{\text{Cu}_5(\text{L}_4\text{H})_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]_n^{2n-}$	L ₄ H	Cu^{II}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta	KONTECKA <i>et al</i> , 2007
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{pyzha}}\text{-5}]$	$\text{Dy}[\text{Cu}_5(\text{pyzha})_5(\text{TfO})(\text{H}_2\text{O})_5].2\text{TfO}.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{pyzha})_5(\text{TfO})(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{TfO}.2\text{MeOH}$ $\text{Tb}[\text{Cu}_5(\text{pyzha})_5(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{TfO}$	H ₂ pyzha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ $\text{Dy}^{\text{III}} \text{Gd}^{\text{III}}$ Tb^{III}	Agitação MeOH Evaporação lenta	ZHANG <i>et al</i> , 2019
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{Glyha}}\text{-5}]$	$\text{Pr}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{CO}_3)]_2(\mu\text{-1,4-bdc})$ $\text{Nd}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{CO}_3)]_2(\mu\text{-1,4-bdc})$ $\text{Sm}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{SO}_4)]_2(\mu\text{-1,4-bdc})$ $\text{Eu}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{SO}_4)]_2(\mu\text{-1,4-bdc})$	Glyha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ Pr^{III} Nd^{III} Sm^{III} Eu^{III}	Agitação DMF/H ₂ O	PAVLISHCHUK <i>et al</i> , 2018
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{Ligand}}\text{-5}]$	$\text{Ln}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{Cl}.10\text{H}_2\text{O}$ $\text{La}[\text{Cu}_5(\text{alaha})_5(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{Cl}.8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{pheha})_5(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{Cl}.11\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{tyrha})_5(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{Cl}.10\text{H}_2\text{O}$	Glyha α-alaha α-pheha α-tyrha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ La^{III} Gd^{III}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta	KATKOVA <i>et al</i> , 2018
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{glyha}}\text{-5}]$	$\text{La}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{NO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{NO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Tb}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5].2\text{NO}_3.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pr}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{NO}_3.8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Nd}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{NO}_3.7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sm}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{NO}_3.6\text{H}_2\text{O}$	glyha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ La^{III} Gd^{III} Tb^{III} Pr^{III} Nd^{III} Sm^{III}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta	MENG <i>et al</i> , 2016
	$\text{Ca}^{\text{II}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{picha}}\text{-5}]$	$\text{Ca}[\text{Cu}_5(\text{picha})_5(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2].\text{ClO}_4$	picha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$	Agitação	SAFYANOVA

	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{picha}}\text{-5}]$	$\text{Pr}[\text{Cu}_5(\text{picha})_5(\text{NO}_3)_2(\text{py})_6].\text{ClO}_4$ $\text{Nd}[\text{Cu}_5(\text{picha})_5(\text{NO}_3)(\text{py})_6].\text{ClO}_4$		Ca^{II} Pr^{III} Nd^{III}	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ Evaporação lenta	<i>et al</i> , 2015
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{pyzha}}\text{-5}]$	$\text{Sm}[\text{Cu}_5(\text{pyzha})_5(\text{HSO}_4)_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_5].\text{HSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Nd}[\text{Cu}_5(\text{pyzha})_5(\text{ClO}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_7].\text{ClO}_4.\text{NO}_3$ $\text{Eu}[\text{Cu}_5(\text{pyzha})_5(\text{ClO}_4)_2(\text{NO}_3)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_7]$	H_2pyzha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ $\text{Sm}^{\text{III}}\text{Nd}^{\text{III}}$ Eu^{III}	Agitação MeOH Evaporação lenta	WANG <i>et al</i> , 2016
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{ligand}}\text{-5}]$	$\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{picha})_5(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4].\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$ $\text{Eu}[\text{Cu}_5(\text{picha})_5(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4].\text{NO}_3.\text{DMF}$ $\text{Eu}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4].4\text{H}_2\text{O}$	picha glyha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ Gd^{III} Eu^{III}	Agitação DMF Difusão de Et_2O	STEMMLER <i>et al</i> , 1999
	$\text{Sr}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{glyha}}\text{-5}]$	$\text{Sr}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_7].\text{Cl}.5\text{H}_2\text{O}$	glyha	$\text{Cu}^{\text{II}}/$ Sr^{II}	Agitação H_2O Evaporação lenta	KATKOVA <i>et al</i> , 2019
	$\text{Gd}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{tyrha}}\text{-5}]$	$\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{tyrha})_5(\text{H}_2\text{O})_4].\text{Cl}.(\text{OH})_2.8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{tyrha})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4].\text{Cl}.\text{OH}.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{tyrha})_5(\text{H}_2\text{O})_4].\text{Cl}.\text{NO}_3.\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$	Tyrha	$\text{Gd}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$	Agitação $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ Evaporação lenta	CUTLAND <i>et al</i> , 2000
	$\text{Sm}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{pheha}}\text{-5}]$	$\text{Sm}[\text{Cu}_5(\text{pheha})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{NO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sm}[\text{Cu}_5(\text{pheha})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{NO}_3.9\text{H}_2\text{O}$	Pheha	$\text{Sm}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$	Agitação $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ Evaporação lenta	CUTLAND <i>et al</i> , 2002
	$\text{Gd}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{glyha}}\text{-5}]$	$\text{Gd}[\text{Cu}_5(\text{glyha})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6].\text{NO}_3.5\text{H}_2\text{O}$	glyha	$\text{Gd}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$	Agitação H_2O Evaporação lenta	VOGT <i>et al</i> , 2006
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{pheha}}\text{-5}]$	$\text{Gd}_2[\text{Cu}_{10}(\text{pheha})_{10}(\text{pyca})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3].6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Dy}_2[\text{Cu}_{10}(\text{pheha})_{10}(\text{pyca})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3].6\text{H}_2\text{O}$	pheha	$\text{Gd}^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}/$ Cu^{II}	Agitação H_2O Evaporação lenta	MEZEI <i>et al</i> , 2007
	$\text{Ln}^{\text{III}}[15\text{-MC}_{\text{Cu}^{\text{II}} \text{pheha}}\text{-5}]$	$\text{Gd}_2[\text{Cu}_{10}(\text{pheha})_{10}(\text{naphDC})_3(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2].\text{MeOH}.13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}_2[\text{Cu}_{10}(\text{pheha})_{10}(\text{muconato})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})].\text{Hmuconato}.\text{H}_2\text{O}$	pheha	$\text{Gd}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$	Agitação $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ Evaporação lenta	LIM <i>et al</i> , 2007

		$Gd_2[Cu_{10}(pheha)_{10}(fumarato)_3(H_2O)_6]. 20H_2O$				
$Ln^{III}[15-MC_{Cu^{II}}^{pheha}-5]$		$\{Dy[Cu_5(pheha)_5(benzoato)_2(H_2O)_2]\}$ $\{Dy[Cu_5(pheha)_5(benzoato)_2(H_2O)_2(MeOH)]\}.benzoato.Cl.$ $MeOH.15H_2O$ $La[Cu_5(pheha)_5(EtOH)(H_2O)_3(ferrocenecarboxilato)_2].NO_3$ $.EtOH.6H_2O$ $La_2[Cu_{10}(pheha)_{10}(ciclopentadienil)_4$ $(H_2O)_4].Fe_2.2NO_3.MeOH.19H_2O$	pheha	$Cu^{II}/$ Dy^{III} La^{III}	Agitação EtOH/ACN ou EtOH/H ₂ O ou MeOH, pH =7,5 Evaporação lenta	JANKOLOVITS <i>et al</i> , 2010
$La^{III}[15-MC_{Cu^{II}}^{phalaha}-5]$		$[La(H_2O)_9]\{La_2[Cu_{10}(phalaha)_{10}(SO_4)_4(H_2O)_{12}(MeOH)]\}.OH.15H_2O$	Phalaha	$Cu^{II}/$ La^{III}	Agitação H ₂ O Filtragem	ZABRODINA <i>et al</i> , 2018
$Y^{III}[15-MC_{Cu^{II}}^{phalaha}-5]$		$Y[Cu_5(phalaha)_5(H_2O)_3].3Cl.H_2O$	Phalaha	$Cu^{II}/$ Y^{III}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta Recristalização	KATKOVA <i>et al</i> , 2019
$Ln^{III}[15-MC_{Cu^{II}}^{glyha}-5]$		$[LaCu_5(glyha)_5]\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_4]. 2NO_3.11H_2O$ $[PrCu_5(glyha)_5]\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_4]. 2NO_3.11H_2O$ $[NdCu_5(glyha)_5]\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_4]. 2NO_3.11H_2O$ $[Na\{SmCu_5(glyha)_5\}\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_3.7H_2O]_n$ $[Na\{GdCu_5(glyha)_5\}\{Fe(CN)_5(NO)\}.6H_2O]_n$ $[Na\{TbCu_5(glyha)_5\}\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_3.7H_2O]_n$ $[Na\{DyCu_5(glyha)_5\}\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_4.6H_2O]_n$ $[Na\{HoCu_5(glyha)_5\}\{Fe(CN)_5(NO)\}(H_2O)_4.6H_2O]_n$	glyha	$Cu^{II}/$ Gd^{III} La^{III} Nd^{III} Sm^{III} Ho^{III} Pr^{III} Tb^{III}	Agitação H ₂ O/MeOH Evaporação lenta	YANG <i>et al</i> , 2020
$Ln^{III}[15-MC_{Cu^{II}}^{pheha}-5]$		$Gd[Cu_5(pheha)_5(OH)(NO_3)].NO_3.9H_2O. MeOH$ $Gd[Cu_5(pheha)_5(OH)(NO_3)].NO_3.6H_2O$ $Tb[Cu_5(pheha)_5NO_3](H_2O)].2NO_3.2H_2O$ $Dy[Cu_5(pheha)_5(OH)(NO_3)].NO_3.5H_2O$ $Ho[Cu_5(pheha)_5(OH)(NO_3)].NO_3.H_2O$ $Y[Cu_5(pheha)_5(NO_3)(H_2O)].NO_3.3H_2O$ $Tb[Cu_5(pheha)_5(OH)(NO_3)].NO_3.H_2O$	pheha	$Cu^{II}/$ Gd^{III} Tb^{III} Dy^{III} Ho^{III} Er^{III} Y^{III}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta	ZALESKI <i>et al</i> , 2007

		Dy[Cu ₅ (pheha) ₅ (NO ₃)(H ₂ O)].2NO ₃ .2H ₂ O Ho[Cu ₅ (pheha) ₅ (NO ₃)(H ₂ O)].2NO ₃ .3H ₂ O La[Cu ₅ (pheha) ₅ (NO ₃) ₂].NO ₃ .2H ₂ O Gd[Cu ₅ (pheha) ₅ (OH)(NO ₃)].NO ₃ .6H ₂ O		La ^{III}		
	Ln ^{III} [15-MC _{Cu^{II}} _{pheha} -5]	Gd[Cu ₅ (pheha) ₅ (phAcO) ₂ (H ₂ O) ₃].phAcO. 5H ₂ O {La[Cu ₅ (pheha) ₅ (hidrocinamato)(NO ₃)(H ₂ O) ₂]} {La[Cu ₅ (pheha) ₅ (hidrocinamato) ₂ (H ₂ O)]}.NO ₃ .hidrocinamato.13H ₂ O La ₂ [Cu ₁₀ (pheha) ₁₀ (benzoato) ₂ (OH) ₃ (H ₂ O) ₄].benzoato.ácido benzóico.15H ₂ O	pheha	Cu ^{II} / La ^{III} Gd ^{III}	Agitação H ₂ O/MeOH Evaporação lenta	LIM <i>et al</i> , 2009
	Gd ^{III} [15-MC _{Cu^{II}} _{pheha} -5]	Gd[Cu ₅ (pheha) ₅ (2-amônio-3-fenilpropanoato)(NO ₃)(H ₂ O) ₂].2NO ₃ . 7H ₂ O	pheha	Cu ^{II} / Gd ^{III}	Agitação H ₂ O Evaporação lenta	LIM <i>et al</i> , 2011
	Ln ^{III} [15-MC _{Cu^{II}} _{pheha} -5] Ln ^{III} [15-MC _{Cu^{II}} _{pgha} -5]	Gd[Cu ₅ (pgha) ₅ (tereftalato)(H ₂ O) ₂]. 4-carboxibenzoato.17H ₂ O {La ₂ [Cu ₁₀ (pgha) ₁₀ (2,2'-biS-5,5'-diCOO) ₃ (H ₂ O) ₃]} {La ₂ [Cu ₁₀ (pgha) ₁₀ (2,2'-biS-5,5'-diCOO) ₃ (DMF)(H ₂ O) ₂]} .DMF.MeOH.H ₂ O Gd ₂ [Cu ₁₀ (pheha) ₁₀ (2,2'-biS-5,5'-diCOO) ₂ (DMF) ₂ (H ₂ O) ₆].DMF.H ₂ O La[Cu ₅ (pheha) ₅ (isonicotinato) ₂ (H ₂ O) ₂].NO ₃ .MeOH.H ₂ O La ₂ [Cu ₁₀ (pheha) ₁₀ (isonicotinato) ₄ (H ₂ O)].2NO ₃ .MeOH.13H ₂ O La ₂ [Cu ₁₀ (pgha) ₁₀ (isonicotinato) ₅ (H ₂ O) ₇].H ₂ O La ₂ [Cu ₁₀ (pheha) ₁₀ (tereftalato) ₂ (H ₂ O)].2NO ₃ .H ₂ O La ₂ [Cu ₁₀ (pheha) ₁₀ (tereftalato) ₂ (H ₂ O) ₂].tereftalato.MeOH.H ₂ O La ₂ [Cu ₁₀ (pheha) ₁₀ (tereftalato) ₃ (H ₂ O)].EtOH.H ₂ O	Pheha pgha	Cu ^{II} / Gd ^{III} La ^{III}	Agitação MeOH Filtração à vácuo	JANKOLOVITS <i>et al</i> , 2012
	Ca ^{II} [15-MC _{Cu^{II}} _{trpha} -5]	{Ca[Cu ₅ (trpha) ₅ (NO ₃)(MeO) ₃ (H ₂ O) ₃]} {Ca[Cu ₅ (trpha) ₅ (NO ₃)(H ₂ O) ₃]} .2NO ₃ .MeOH.3H ₂ O	trpha	Cu ^{II} / Ca ^{II}	Agitação MeOH Evaporação	LIM <i>et al</i> , 2012

					lenta	
	$Gd^{III}[15-MC_{Cu^{II}}^{glyha}-5]$	$Gd_2[Cu_{10}(glyha)_{10}(isofalato)_3(H_2O)_5].H_2O$ $Gd_2[Cu_{10}(glyha)_{10}(terefalato)_3(H_2O)_8].8H_2O$ $Gd[Cu_5(glyha)_5(terefalato)(H_2O)_4].hemikis(terefalato).H_2O$ $Gd[Cu_5(glyha)_5(CuFgg)(COO)(H_2O)_5].7H_2O$ $Gd[Cu_5(glyha)_5(Citr)_3(H_2O)_4].H_2O$	glyha	Cu^{II}/Gd^{III}	Agitação DMF/H ₂ O Evaporação lenta	PAVLISHCHUK <i>et al</i> , 2014
	$[18-MC_{Cu^{II}}^{pko}-6]$	$[Cu_6(pko)_6(ClO_4)(CH_3CN)_6].$ $[Cu_6(pko)_6(ClO_4)_3(CH_3CN)_4].8ClO_4.$ $14 CH_3CN.H_2O$	pko	Cu^{II}	Agitação CH ₃ CN Evaporação lenta	AFRATI <i>et al</i> , 2005
	$[18-MC_{Cu^{II}}^{2ph-6}]$	$[Cu_6(2ph)_6(SO_4)(H_2O)_6].2SO_4.9H_2O$ $[Cu_6(2ph)_6(DMF)_2(H_2O)_4].2SiF_6.2BF_4.DMF.2H_2O$ $[Cu_6(2ph)_6(ClO_4)_4(H_2O)_6].2HCOO.DMF.$ $2H_2O$	2phH	Cu^{II}	Agitação H ₂ O/DMF Filtragem à vácuo	HERMIDA <i>et al</i> , 2016

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

*Abreviação dos ligantes: β -alaha = ácido β -alaninohidroxâmico. GABAha = ácido γ -aminobutanohidroxâmico. picha = ácido picolinohidroxâmico. H₃shi = ácido salicilhidroxâmico. H₂pyzha = ácido pirazinohidroxâmico. glyha = ácido glicinohidroxâmico. alaha/ α -alaha = ácido α -alaninohidroxâmico. pheha/phalaha = ácido α -fenilalaninohidroxâmico. tyrha = ácido α -tirosinohidroxâmico. 5MPZHAH₂ = ácido 2-(dimetilamino)fenilhidroxâmico. L₂H₂ = ácido 2-(amino)fenilhidroxâmico. mmh/L₄H = ácido malonomonohidroxâmico. ahpha = ácido 3-amino-3-hidroximinopropanohidroxâmico. pko = di-2-piridil cetona oxima. hbha = ácido 3-hidroximinobutanoicodroximico. pmadH₂ = 2-pirimidinoamidoxima. butyha = ácido 3-aminobutiricodroxâmico. quinha = ácido quinolinohidroxâmico. pgha = ácido S-fenilglicineahidroxâmico. trpha = ácido triptofanohidroxâmico.

2phH = 2-piconilhidrazida.

APÊNDICE B - Distâncias, ângulos e parâmetros de ligação de hidrogênio e ligação covalente dos átomos contidos nos centros de coordenação das metalocoroas MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5.

Tabela A2 - Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa **MC1**.

Ligação	Distância (Å)	Ligante
Ce-O16	2,657 (6)	Nitrato
Ce-O15	2,619 (6)	Nitrato
Ce-O12	2,531 (6)	Água
Ce-O13	2,603 (5)	Água
Ce-O2	2,523 (5)	
Ce-O4	2,488 (5)	
Ce-O6	2,492 (5)	5mpzHA
Ce-O8	2,503 (5)	
Ce-O10	2,504 (5)	
Cu2-O23	2,442 (6)	Água
Cu2-O7	1,945 (5)	
Cu2-O8	1,936 (5)	
Cu2-N7	1,998 (7)	5mpzHA
Cu2-N9	1,930 (6)	
Cu3-O14	2,381 (4)	Água
Cu3-O9	1,946 (5)	
Cu3-O10	1,930 (5)	
Cu3-N10	1,995 (5)	5mpzHA
Cu3-N12	1,920 (7)	
Cu4-O11	2,378 (6)	Água
Cu4-O3	1,925 (5)	
Cu4-O4	1,930 (5)	
Cu4-N1	2,016 (6)	5mpzHA
Cu4-N3	1,918 (7)	
Cu5-O20	2,735 (9)	Nitrato
Cu5-O22	2,536 (6)	Água
Cu5-O5	1,956 (5)	
Cu5-O6	1,928 (5)	
Cu5-N4	2,032 (7)	5mpzHA
Cu5-N6	1,928 (6)	
Cu6-O24	2,787 (6)	Água
Cu6-O28	2,677 (9)	Água
Cu6-O1	1,942 (5)	
Cu6-O2	1,924 (5)	
Cu6-N13	2,002 (7)	5mpzHA
Cu6-N15	1,903 (6)	

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela A3 - Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa **MC2**.

Ligação	Distância (Å)	Ligante
Eu-O12	2,534(5)	Nitrato
Eu-O11	2,534(5)	
Eu-O15	2,514(5)	Água
Eu-O14	2,392(5)	Água
Eu-O3	2,471(4)	
Eu-O1	2,438(4)	
Eu-O9	2,507(4)	5mpzHA
Eu-O7	2,425(4)	
Eu-O5	2,450(4)	
Cu1-O16	2,463(5)	Água
Cu1-O1	1,931(5)	
Cu1-O2	1,932(5)	
Cu1-N1	1,908(6)	5mpzHA
Cu1-N2	2,006(6)	
Cu2-O17	2,410(6)	Água
Cu2-O4	1,930(5)	
Cu2-O3	1,924(5)	
Cu2-N4	1,912(6)	5mpzHA
Cu2-N5	2,020(5)	
Cu3-O5	1,920(5)	
Cu3-O6	1,938(4)	5mpzHA
Cu3-O20	2,384(5)	Nitrato
Cu3-N8	2,030(5)	
Cu3-N7	1,925(5)	5mpzHA
Cu4-O18	2,497(7)	Água
Cu4-O7	1,916(4)	
Cu4-O8	1,935(5)	
Cu4-N10	1,912(5)	5mpzHA
Cu4-N11	2,008(5)	
Cu5-O19	2,602(6)	Água
Cu5-O9	1,926(5)	
Cu5-O10	1,934(5)	
Cu5-N13	1,904(5)	5mpzHA
Cu5-N14	2,012(6)	

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela A4 - Ângulos de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa **MC2**.

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
O3—Eu1—O9	134.92 (15)	O13—N16—Eu1	179.0 (6)
O3—Eu1—O15	114.85 (17)	O7—Eu1—O3	138.98 (15)
O3—Eu1—O12	112.99 (17)	O7—Eu1—O5	72.00 (14)
O3—Eu1—O11	67.74 (17)	O7—Eu1—O1	139.20 (15)
O3—Eu1—N16	90.66 (18)	O7—Eu1—O9	69.11 (14)
O5—Eu1—O3	70.55 (15)	O7—Eu1—O15	103.88 (17)
O5—Eu1—O9	136.62 (15)	O7—Eu1—O12	70.20 (17)
O5—Eu1—O15	137.32 (17)	O7—Eu1—O11	118.31 (16)
O5—Eu1—O12	72.82 (17)	O7—Eu1—N16	94.40 (18)
O5—Eu1—O11	76.48 (16)	C4—N2—Cu1	128.4 (5)
O5—Eu1—N16	73.58 (17)	O14—Eu1—O5	76.31 (18)
O1—Eu1—O3	69.50 (14)	O14—Eu1—O1	83.74 (18)
O1—Eu1—O5	138.48 (15)	O14—Eu1—O9	78.25 (17)
O1—Eu1—O9	71.27 (14)	O14—Eu1—O7	79.19 (18)
O1—Eu1—O15	71.95 (17)	O14—Eu1—O15	146.00 (17)
O1—Eu1—O12	134.52 (17)	O14—Eu1—O12	141.73 (18)
O1—Eu1—O11	98.30 (16)	O14—Eu1—O11	140.35 (17)
O1—Eu1—N16	117.48 (17)	O14—Eu1—N16	149.72 (18)
O9—Eu1—O15	71.72 (16)	O15—Eu1—O12	66.26 (17)
O9—Eu1—O12	110.10 (16)	O15—Eu1—O11	68.45 (17)
O9—Eu1—O11	140.08 (16)	O15—Eu1—N16	64.27 (17)
O9—Eu1—N16	127.34 (18)	O12—Eu1—N16	25.04 (17)
O7—N13—Cu5	125.7 (4)	O14—Eu1—O3	76.28 (17)
C25—N13—Cu5	118.5 (4)	O11—Eu1—O12	50.17 (17)
C20—N11—Cu4	111.2 (4)	O11—Eu1—N16	25.14 (17)
C22—N11—Cu4	129.0 (5)	O5—Cu3—O6	86.09 (18)
C2—N2—Cu1	111.8 (4)	O5—Cu3—N7	89.5 (2)
O12—N16—Eu1	58.2 (3)	O5—Cu3—N8	169.1 (2)
O11—N16—Eu1	58.2 (3)	O5—Cu3—O20	80.2 (4)
O6—Cu3—N8	102.9 (2)	O7—Cu4—N11	171.7 (2)
O6—Cu3—O20	93.5 (4)	O7—Cu4—O18	97.9 (2)
N7—Cu3—O6	173.9 (2)	N13—Cu5—N14	81.3 (2)
N7—Cu3—N8	81.1 (2)	N13—Cu5—O19	93.5 (2)
N7—Cu3—O20	89.8 (4)	O1—Cu1—O2	85.71 (19)
N8—Cu3—O20	105.0 (4)	O1—Cu1—N2	171.6 (2)
O3—Cu2—O4	85.61 (19)	O1—Cu1—O16	90.6 (2)
O3—Cu2—O17	100.6 (2)	O2—Cu1—N2	101.9 (2)
O3—Cu2—N5	166.1 (2)	O2—Cu1—O16	94.5 (2)
O4—Cu2—O17	90.6 (2)	N1—Cu1—O1	91.5 (2)
O4—Cu2—N5	102.1 (2)	N1—Cu1—O2	172.8 (3)

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
N5—Cu2—O17	91.0 (2)	N1—Cu1—N2	81.3 (2)
N4—Cu2—O3	88.9 (2)	N1—Cu1—O16	92.2 (2)
N4—Cu2—O4	168.0 (2)	N2—Cu1—O16	85.3 (2)
N4—Cu2—O17	100.9 (2)	Cu2—O3—Eu1	127.3 (2)
N4—Cu2—N5	81.3 (2)	N7—O3—Eu1	124.4 (3)
O7—Cu4—O8	86.31 (18)	N7—O3—Cu2	107.7 (3)
O8—Cu4—N11	101.0 (2)	Cu3—O5—Eu1	129.0 (2)
O8—Cu4—O18	96.9 (2)	N14—Cu5—O19	81.5 (2)
N10—Cu4—O7	90.9 (2)	N13—Cu5—O9	89.2 (2)
N10—Cu4—O8	170.8 (2)	N13—Cu5—O10	173.4 (2)
N10—Cu4—N11	81.2 (2)	Cu1—O1—Eu1	126.7 (2)
N10—Cu4—O18	92.2 (2)	N4—O1—Eu1	125.4 (4)
N11—Cu4—O18	85.1 (2)	N4—O1—Cu1	107.8 (3)
O9—Cu5—O10	85.81 (19)	Cu5—O9—Eu1	124.6 (2)
O9—Cu5—N14	170.4 (2)	N1—O9—Eu1	122.4 (3)
O9—Cu5—O19	99.02 (19)	N1—O9—Cu5	107.4 (3)
O10—Cu5—N14	103.8 (2)	Cu4—O7—Eu1	126.7 (2)
O10—Cu5—O19	91.5 (2)	N13—O7—Eu1	124.2 (3)
N13—O7—Cu4	107.8 (3)	C26—N14—Cu5	112.2 (4)
C1—O10—Cu5	106.2 (4)	C28—N14—Cu5	129.4 (5)
C7—O2—Cu1	106.0 (4)	N16—O11—Eu1	96.7 (4)
C25—O8—Cu4	106.0 (4)	C14—N8—Cu3	111.0 (4)
C19—O6—Cu3	105.1 (4)	C16—N8—Cu3	131.1 (5)
C13—O4—Cu2	106.3 (4)	O1—N4—Cu2	125.8 (4)
O3—N7—Cu3	126.1 (4)	C7—N4—Cu2	118.5 (5)
C13—N7—Cu3	118.7 (4)	O5—N10—Cu4	125.7 (4)
O9—N1—Cu1	125.5 (4)	C19—N10—Cu4	118.5 (4)
C1—N1—Cu1	118.7 (4)		
N10—O5—Eu1	122.9 (3)		
N10—O5—Cu3	107.9 (3)		
N17—O20—Cu3	131.8 (9)		
O21 ⁱ —O20—Cu3	141.5 (14)		
O22 ⁱ —O20—Cu3	84.4 (11)		
C8—N5—Cu2	111.3 (4)		
C10—N5—Cu2	130.7 (5)		
N16—O12—Eu1	96.8 (4)		

Symmetry code: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Table A5 - Parâmetros de ligação de hidrogênio (Å, °) para o arranjo cristalino da **MC2**.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O15—H15A...O16	0.88	1.89	2.749 (7)	163
O15—H15B...O24A	0.88	1.98	2.82 (2)	159
O15—H15B...O23B	0.88	2.37	3.11 (3)	142
O15—H15B...O24B	0.88	2.08	2.94 (3)	162
O17—H17A...N12 ⁱⁱ	0.85	2.00	2.843 (8)	172
O17—H17B...O23A ⁱⁱⁱ	0.85	1.99	2.83 (3)	172
C21—H21...O11 ⁱⁱ	0.93	2.43	3.305 (8)	157
C18—H18B...O12 ⁱⁱ	0.96	2.54	3.390 (10)	148
C18—H18B...O23B ⁱⁱ	0.96	2.36	3.09 (3)	132
O18—H18D...O21 ⁱ	0.85	2.07	2.880 (16)	159
O18—H18D...O22	0.85	2.43	3.268 (17)	168
O16—H16A...O15 ⁱⁱⁱ	0.86	2.25	3.002 (8)	145
O16—H16A...O11 ⁱⁱⁱ	0.86	2.36	3.023 (7)	134
O16—H16B...O17 ⁱⁱⁱ	0.87	1.95	2.752 (8)	155
O19—H19A...N6 ^{iv}	0.85	1.98	2.797 (9)	161
O19—H19B...N15 ^v	0.85	2.01	2.851 (8)	168
O23—H23A...O19	0.85	1.93	2.757	164

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, -y, -z+1$; (iv) $-x+2, -y, -z+1$; (v) $-x+2, -y+1, -z+2$.

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela A6 - Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa **MC3**.

Ligação	Distância (Å)	Ligante
Gd-O12	2,521(4)	Nitrato
Gd-O11	2,524(5)	
Gd-O15	2,495(5)	Água
Gd-O14	2,382(4)	Água
Gd-O7	2,432(4)	5mpzHA
Gd-O5	2,464(4)	
Gd-O3	2,435(5)	
Gd-O1	2,424(3)	
Gd-O9	2,496(5)	
Cu1-O16	2,616(5)	Água
Cu1-10	1,931(5)	5mpzHA
Cu1-O9	1,924(3)	
Cu1-N16	1,900(6)	
Cu1-N2	2,006(5)	Água
Cu2-O17	2,504(5)	
Cu2-O1	1,903(5)	5mpzHA
Cu2-O2	1,930(4)	
Cu2-N5	2,001(5)	
Cu2-N4	1,913(6)	
Cu3-O3	1,917(5)	5mpzHA
Cu3-O4	1,927(4)	
Cu3-N7	1,914(4)	
Cu3-N8	2,022(6)	Água
Cu4-O18	2,407(4)	
Cu4-O5	1,918(4)	5mpzHA
Cu4-O6	1,923(5)	
Cu4-N10	1,910(6)	
Cu4-N11	2,015(5)	Água
Cu5-O19	2,466(5)	
Cu5-O7	1,925(5)	5mpzHA
Cu5-O8	1,925(5)	
Cu5-N13	1,897(4)	
Cu5-N14	2,009(6)	

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela A7 - Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa **MC4**.

Ligação	Distância (Å)	Ligante
Tb-O11	2,41(1)	Nitrato
Tb-O12	2,507(9)	
Tb-O14	2,481(8)	Acetato
Tb-O13	2,589(8)	
Tb-07	2,393(7)	5mpzHA
Tb-O9	2,396(6)	
Tb-O1	2,427(8)	
Tb-O3	2,403(7)	
Tb-O5	2,423(6)	
Cu1-O21	2,476(9)	Água
Cu1-9	1,918(7)	5mpzHA
Cu1-O10	1,932(7)	
Cu1-N3	1,908(7)	
Cu1-N1	2,002(8)	Água
Cu2-O17	2,340(8)	
Cu2-O1	1,921(8)	5mpzHA
Cu2-O2	1,945(6)	
Cu2-N6	1,930(7)	
Cu2-N4	1,999(8)	Água
Cu3-O16	2,49(1)	
Cu3-O3	1,909(5)	
Cu3-O4	1,937(8)	5mpzHA
Cu3-N9	1,921(9)	
Cu3-N7	2,004(6)	Água
Cu4-O18	2,385(6)	
Cu4-O5	1,932(8)	
Cu4-O6	1,952(6)	5mpzHA
Cu4-N12	1,926(6)	
Cu4-N10	2,057(8)	Água
Cu5-O19	2,288(8)	
Cu5-O7	1,938(5)	
Cu5-O8	1,923(7)	5mpzHA
Cu5-N15	1,925(8)	
Cu5-N13	2,037(6)	

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela A8 - Distâncias de ligação dos átomos contidos nos centros de coordenação da metalocoroa **MC5**.

Ligação	Distância (Å)	Ligante
Er-O009	2,389(3)	Acetato
Er-O19	2,462(2)	
Er-O1A	2,186(3)	Nitrato
Er-O1	2,449 (7)	5mpzHA
Er-O9	2,369(6)	
Er-O7	2,400(6)	
Er-O5	2,378(6)	
Er-O3	2,364(6)	
Cu1-O18	2,420(8)	Água
Cu1-9	1,943(6)	5mpzHA
Cu1-O10	1,919(6)	
Cu1-N1	1,907(7)	
Cu1-N2	1,990(7)	Água
Cu2-O19	2,48(1)	
Cu2-O1	1,918(6)	5mpzHA
Cu2-O2	1,916(7)	
Cu2-N5	2,002(6)	
Cu2-N4	1,898(9)	Nitrato
Cu3-O15	2,47(2)	
Cu3-O3	1,930(7)	
Cu3-O4	1,921(6)	5mpzHA
Cu3-N8	2,015(8)	
Cu3-N7	1,904(6)	Água
Cu4-O20	2,342(9)	
Cu4-O5	1,928(6)	5mpzHA
Cu4-O6	1,913(7)	
Cu4-N10	1,918(9)	
Cu4-N11	2,026(6)	Água
Cu5-O21	2,563(9)	
Cu5-O7	1,926(7)	5mpzHA
Cu5-O8	1,932(7)	
Cu5-N13	1,893(7)	
Cu5-N14	1,999(7)	

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).