



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON LIGANDOS
POLIFUNCIONALES CONTENIENDO DERIVADOS DEL TIOFENO.**

Tesista: Lic. María Rosa Rodríguez

Directoras:

Ana C. González Baró

Beatriz S. Parajón Costa

Año: 2020

Agradecimientos

A las instituciones que hicieron posible el desarrollo de este trabajo de tesis:

- *A la **Universidad Nacional de La Plata** y a la **Facultad de Ciencias Exactas** por mi formación de posgrado.*
- *Al **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)** por la beca y el financiamiento aportados para las tareas de investigación.*
- *Al **Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR)** por brindarme las instalaciones y el equipamiento empleado durante la tesis.*
- *Al **Centro de Investigación y Transferencia de Catamarca (CITCa, CONICET-UNCa)** por recibirme durante mis pasantías y brindarme el espacio para el desarrollo de las mismas.*

A las personas que brindaron su tiempo acompañándome y ayudándome en mi crecimiento profesional, compartiendo sus conocimientos conmigo:

- *A mis directoras, las Dras. Ana González-Baró y Beatriz Parajón-Costa, por darme la oportunidad de trabajar con ellas y por su dedicación y apoyo en mi formación profesional.*
- *A la Dra. Nieves Comelli por permitirme trabajar con ella, recibirme en su lugar de trabajo y brindarme todo su tiempo y dedicación durante mi estadía en el CITCa.*
- *A los Dres. Reynaldo Pis Diez y Julián Del Plá por su colaboración en el desarrollo de los cálculos computacionales.*
- *A los Dres. Javier García Tojal y Gustavo Espino del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Burgos por su colaboración en las medidas de espectroscopías RMN y EPR, y el asesoramiento en la interpretación de los resultados.*
- *Al Dr. David Ibañez y su equipo de colaboradores del Departamento de Análisis Instrumental de la Universidad de Burgos por su colaboración en las medidas de espectroscopía Raman.*
- *A los Dres. Oscar Piro y Gustavo Echeverría del Instituto de Física de la UNLP, por su colaboración con las medidas de difracción de rayos X y el asesoramiento correspondiente.*
- *Al Dr. Ignacio León y a la Biotecnóloga Lucía Balsa del CEQUINOR por los ensayos de citotoxicidad realizados sobre los compuestos presentados en esta tesis.*
- *A los Dres. Luciana Naso, Cristian Villa, Juan Cadavid, Martín Laveccia, Verónica Ferraresi Curotto, Jorge Jios y Qca. Yacelis Burgos López por compartir sus conocimientos ayudándome en el desarrollo experimental de la tesis.*

A las personas que me acompañaron en el ámbito personal durante todo este período:

- *A mi hija, quién consciente o no por su corta edad, me ayudó a no enloquecer en los momentos más difíciles, mostrándome cuales eran las cosas más importantes por las cuales valía la pena el esfuerzo.*
- *A mi mamá, quién me dio todo lo valioso que tengo en la vida, empezando por darme la vida y después los valores más nobles para afrontarla.*

- *A Juan, mi compañero incondicional en los últimos años, quién hizo que 1200 km desaparezcán con su presencia constante, eligiendo compartir su vida conmigo.*
- *A mi hermana y amiga Maru quien con su amor infinito me escucha, aconseja y apoya en cada decisión. Por estar pendiente de todo lo que me pasa y siempre desenredar mis problemas y hacerme las cosas más fáciles.*
- *A la amiga incondicional que me llevo como “regalo del doctorado”, Yacelis. Por escucharme, abrazarme y entregarme su vida, su casa y su paciencia! Por hacerme sentir acompañada y por enseñarme a nunca bajar los brazos. También le agradezco a Santiago, quien llegó para el último tirón, pero nos hizo las cosas más llevaderas a las dos.*
- *A todos los amigos que hice desde que llegué al CEQUINOR y voy a llevar en mi corazón donde quiera que esté: Cristian V., Juan C., Edeimis E., Elizabeth C., Carolina R., Diana N., Zuly D., Ruth M. y Cristian A.*
- *A las “señoras” Anita, Bea, Betty y Sonia, que me abrieron las puertas de sus casas e hicieron que me sintiera parte de sus familias. Por todo lo que se preocuparon y ocuparon ayudándome a mí y a mi hija a sentirnos queridas y acompañadas.*
- *A los compañeros del CEQUINOR que formaron parte de la convivencia diaria e hicieron las cosas más divertidas: Lucía B., Lore S., Helen G., Nancy M., Sole I., Valeria M., Micaela M., Luciana N., Verónica F., Martín L., Carlitos F., Evelina F., Patricia W., Jorge W., Enzo B., Ana Laura D.V., Eli Chacón, Gustavo P., Matías C., Pablo D. Y Federico D.*
- *A toda mi familia y amigos que, desde Catamarca, me ayudaron y alentaron a seguir adelante.*

Índice

Introducción	1
Hipótesis. Objetivo general y objetivos específicos	7
Metodología experimental y cálculos computacionales	13
Síntesis.....	13
Caracterización estructural.....	13
Ensayos de bioactividad.....	17
Capítulo 1: Compuestos con ligando o-HVATPNH2	19
1.1 Ligando o-HVATPNH2 (HL1)	19
1.1.1 Síntesis.....	20
1.1.2 Determinación de la estructura cristalina.....	20
1.1.3 Estudio teórico.....	23
1.1.4 Caracterización espectroscópica.....	25
1.1.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	25
1.1.4.2 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	28
1.1.4.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	31
1.1.5 Caracterización termogravimétrica.....	35
1.1.6 Compuesto secundario.....	36
1.1.6.1 Determinación de la estructura cristalina.....	37
1.1.6.2 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	38
1.1.6.3 Caracterización termogravimétrica.....	40
Compuestos de coordinación con o-HVATPNH2	41
1.2 Complejo de cobre con o-HVATPNH2 [Cu(L1)₂]	41
1.2.1 Síntesis.....	41
1.2.2 Determinación de la estructura cristalina.....	42
1.2.3 Estudio teórico.....	44
1.2.4 Caracterización espectroscópica.....	46
1.2.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	46
1.2.4.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	48
1.2.4.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	48
1.2.5 Caracterización termogravimétrica para Cu(L1) ₂	53
1.3 Complejo de zinc con o-HVATPNH2 [Zn(L1)₂]	54
1.3.1 Síntesis.....	54
1.3.2 Determinación de la estructura cristalina.....	54
1.3.3 Estudio teórico.....	56
1.3.4 Caracterización espectroscópica.....	57
1.3.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	57
1.3.4.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	59
1.3.4.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	61
1.3.5 Caracterización termogravimétrica.....	64
1.4 Complejo de vanadio con o-HVATPNH2 [VO(L1)₂]	65
1.4.1 Síntesis.....	65
1.4.2 Estudio teórico.....	65
1.4.3 Caracterización espectroscópica.....	67
1.4.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	67
1.4.3.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	70
1.4.3.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	72

1.4.4 Caracterización termogravimétrica.....	76
1.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L1.....	77
1.5.1 Citotoxicidad.....	77
1.5.2 Actividad antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS ⁺	78
1.6 Conclusiones parciales.....	80
1.7 Referencias.....	82
Capítulo 2: Compuestos con ligando o-HVATPNNH.....	85
2.1 Ligando o-HVATPNNH (H₂L₂).....	85
2.1.1 Síntesis.....	85
2.1.2 Estudio teórico.....	86
2.1.3 Caracterización espectroscópica.....	88
2.1.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	88
2.1.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	90
2.1.3.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	93
Compuestos de coordinación con o-HVATPNNH.....	97
2.2 Complejo de cobre con o-HVATPNNH [Cu(HL₂)]⁺(NO₃)⁻.....	97
2.2.1 Síntesis.....	97
2.2.2 Determinación de la estructura cristalina.....	98
2.2.3 Estudio teórico.....	100
2.2.4 Caracterización espectroscópica.....	101
2.2.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	101
2.2.4.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	103
2.2.4.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	104
2.3 Complejo de zinc con o-HVATPNNH (ZnL₂).....	108
2.3.1 Síntesis.....	108
2.3.2 Estudio teórico.....	108
2.3.3 Caracterización espectroscópica.....	110
2.3.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	110
2.3.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	112
2.3.3.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	113
2.4 Complejo de vanadio con o-HVATPNNH (VOL₂·H₂O).....	116
2.4.1 Síntesis.....	116
2.4.2 Estudio teórico.....	116
2.4.3 Caracterización espectroscópica.....	118
2.4.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	118
2.4.3.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	121
2.4.3.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	122
2.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L2.....	125
2.5.1 Citotoxicidad.....	125
2.5.2 Actividad antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS ⁺	126
2.6 Conclusiones parciales.....	127
2.7 Referencias.....	129
Capítulo 3: Compuestos con ligando TPCOHMeBH.....	132
3.1 Ligando TPCOHMeBH (HL₃).....	132
3.1.1 Síntesis.....	133
3.1.2 Estudio teórico.....	133
3.1.3 Caracterización espectroscópica.....	134

3.1.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	134
3.1.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	136
3.1.3.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	139
Compuestos de coordinación con TPCOHMeBH.....	143
3.2 Complejo de cobre con TPCOHMeBH [Cu(L3)₂]	143
3.2.1 Síntesis.....	143
3.2.2 Determinación de la estructura cristalina.....	143
3.2.3 Estudio teórico.....	147
3.2.4 Caracterización espectroscópica.....	148
3.2.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	148
3.2.4.2 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	150
3.2.4.3 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	153
3.3 Complejo de zinc con TPCOHMeBH [Zn(L3)₂·H₂O]	154
3.3.1 Síntesis.....	154
3.3.2 Determinación de la estructura cristalina.....	154
3.3.3 Estudio teórico.....	156
3.3.4 Caracterización espectroscópica.....	158
3.3.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	158
3.3.4.2 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	160
3.3.4.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	163
3.4 Complejo de vanadio con TPCOHMeBH [(VO)₂(L3)₂(OCH₃)₂(μ-HOCH₃)₂]	165
3.4.1 Síntesis.....	165
3.4.2 Caracterización espectroscópica.....	166
3.4.2.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	166
3.4.2.2 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	168
3.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L3	170
3.5.1 Citotoxicidad.....	170
3.5.2 Actividad antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS ⁺	170
3.6 Conclusiones parciales	171
3.7 Referencias	172
Capítulo 4: Compuestos con ligando TPCOHTPNNH.....	174
4.1 Ligando TPCOHTPNNH (HL4)	174
4.1.1 Síntesis.....	174
4.1.2 Estudio teórico.....	175
4.1.3 Caracterización espectroscópica.....	176
4.1.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	176
4.1.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	179
4.1.3.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	182
Compuestos de coordinación con TPCOHTPNNH.....	185
4.2 Complejo de cobre con TPCOHTPNNH [Cu(L4)₂]	185
4.2.1 Síntesis.....	185
4.2.2 Determinación de la estructura cristalina.....	185
4.2.3 Estudio teórico.....	188
4.2.4 Caracterización espectroscópica.....	189
4.2.4.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	189
4.2.4.2 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	191
4.2.4.3 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	192
4.3 Complejo de zinc con TPCOHTPNNH [Zn(L4)₂]	195
4.3.1 Síntesis.....	195
4.3.2 Estudio teórico.....	195

4.3.3 Caracterización espectroscópica.....	197
4.3.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	197
4.3.3.2 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	199
4.4 Complejo de vanadio con TPCOHTPNH [VO(L4)(OCH₃)(μ-OCH₃)₂]	201
4.4.1 Síntesis.....	201
4.4.2 Determinación de la estructura cristalina.....	201
4.4.3 Caracterización espectroscópica.....	206
4.4.3.1 Espectroscopía vibracional IR y Raman.....	206
4.4.3.2 Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	208
4.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L4	210
4.5.1 Citotoxicidad.....	210
4.5.2 Actividad antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS ⁺	210
4.6 Conclusiones parciales	211
4.7 Referencias	212
Conclusiones	214
Apéndice	216

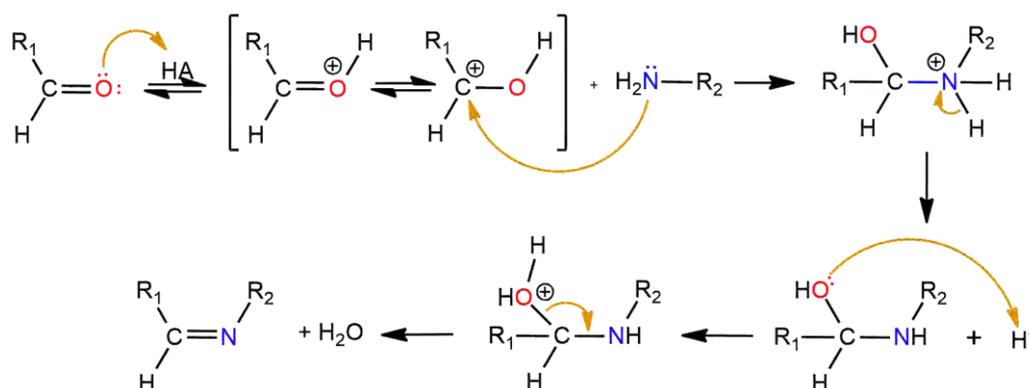
Introducción

En el presente documento se expone el trabajo realizado para la obtención de un grupo de ligandos químicamente relacionados y sus respectivos complejos de cobre, zinc y vanadio. Los ligandos sintetizados corresponden a la familia de bases de Schiff derivados del tiofeno y fueron utilizados para la síntesis de nuevos complejos de interés biológico y farmacológico. Todos los compuestos obtenidos se caracterizaron espectroscópicamente a fin de determinar el efecto de la complejación sobre las propiedades (estructurales, químicas y biológicas) de los ligandos libres.

Bases de Schiff: aspectos químicos e importancia biológica.

El diseño de ligandos se realizó en base al conocimiento de las propiedades biológicas demostradas por las bases de Schiff (BS). Las mismas forman una importante familia de compuestos de interés en gran variedad de campos de aplicación, entre ellos, química analítica, biológica e inorgánica. En las últimas décadas han adquirido importancia en la medicina y la industria farmacéutica debido a la significativa actividad biológica que presentan como antiinflamatorios, analgésicos, antimicrobianos, anticonvulsivos, antituberculosos, antitumorales, antioxidantes, entre otras propiedades. Éstos compuestos también son empleados como catalizadores, intermediarios en síntesis orgánicas, colorantes y polímeros estabilizantes o inhibidores de corrosión. [1–8]

Las BS son compuestos orgánicos con grupo azometino o imina ($>C=N-$), que se obtienen a partir de una reacción de condensación entre una amina primaria y un compuesto carbonílico (cetona o aldehído), de acuerdo con el siguiente esquema general de reacción:

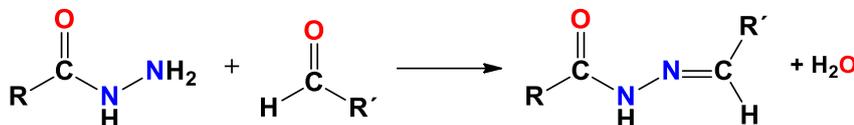


Esquema 1. Reacción de condensación para la obtención de bases de Schiff.

Dónde R₁ y R₂ pueden ser radicales alquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, etc. Esta reacción generalmente es catalizada por ácidos.

El grupo azometino generado presenta al átomo de nitrógeno con un par de electrones libres y un doble enlace al carbono, que le confieren gran densidad de carga negativa. Estas características hacen que dicho átomo se comporte como una base de Lewis capaz de formar enlace coordinado con iones metálicos.

Entre las bases de Schiff más estudiadas se encuentra el grupo de las N-acilhidrazonas [O=C(R)-NH-N=C<], las que se forman por la reacción entre un aldehído y una hidracida como se muestra en el Esquema 2. Sus características estructurales aportan gran estabilidad a la molécula generando compuestos de importante bioactividad [9–11].



Esquema 2 Reacción de obtención de hidrazonas

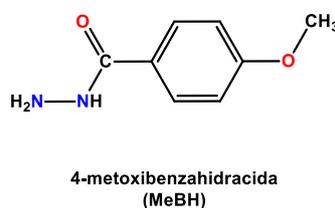
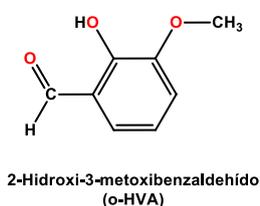
Compuestos utilizados para la obtención de bases de Schiff.

Analizando la bibliografía disponible, se observó que las características funcionales de los sustituyentes en el grupo imina les confieren diferentes propiedades a las bases de Schiff. Particularmente los anillos aromáticos aportan gran estabilidad estructural, además, los grupos sustituyentes con átomos dadores de electrones les confieren la posibilidad de coordinar iones metálicos. Estudios realizados por distintos grupos de investigación establecen que cuando BS bioactivas se coordinan a metales de transición se generan complejos metálicos con actividad potenciada respecto al ligando libre [12–20].

Debido a esto, y conociendo los resultados alentadores reportados, se decidió trabajar con BS conteniendo moléculas derivadas del benceno y del tiofeno.

Derivados del benceno.

Entre la gran variedad de BS conocidas, las obtenidas a partir de derivados de salicilaldehído (2-hidroxibenzaldehído) representan un grupo importante, dada su estabilidad, características estructurales y capacidad quelante. En particular, el o-vanillín (3-metoxisalicilaldehído o 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) demostró poseer actividad antioxidante, baja toxicidad y gran tendencia a combinarse con derivados de amina generando ligandos estables [11,21,22] capaces de formar complejos de importante actividad citotóxica [23,24], antimicrobiana [22] y catalítica [25].



La molécula benzahidrazida, al igual que sus derivados, presenta la capacidad de reaccionar fácilmente frente a aldehídos formando bases de Schiff estables [26]. Las hidrazonas obtenidas a partir del derivado 4-metoxibenzahidracida (MeBH) tienden a formar complejos con distintos metales de transición mostrando potencial bioactividad como agentes citotóxicos y con propiedades catalíticas [27,28].

Las bases de Schiff formadas a partir de los derivados del benceno mencionados (o-HVA y MeBH), como también sus respectivos complejos metálicos, mostraron numerosos e importantes resultados en los estudios de bioactividad. Los compuestos derivados de la

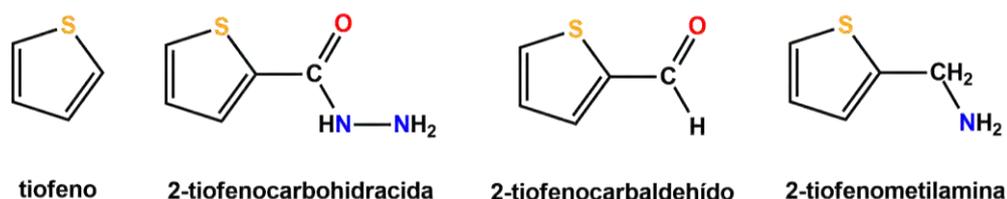
benzahidrácida y algunos de sus complejos metálicos fueron evaluados como antiinflamatorios [29], antimicrobianos y antitumorales [27,30].

Derivados del tiofeno.

Los compuestos heterocíclicos están extensamente distribuidos en la naturaleza y son esenciales para la vida [31], juegan un rol importante en diversos procesos bioquímicos debido a que forman parte de la vida celular, ADN y ARN [32]. Existe un vasto número de compuestos heterocíclicos farmacológicamente activos, muchos de los cuales son de uso regular en clínica [33].

Particularmente, el tiofeno (heterociclo de cinco miembros con azufre como heteroátomo y sus derivados han sido muy estudiados por sus aplicaciones terapéuticas [20,31], mostrando buenos resultados como agentes antitumoral [34], analgésico y antiinflamatorio [35], antihipertensivo [36], antidiabético [37], inhibidor de la actividad del colesterol [38], antialérgico [39] y antioxidante [40] constituyendo un grupo de compuestos de interés tanto farmacológico como también agroquímico por su actividad bactericida, fungicida y herbicida [41–43]. Otros derivados, han adquirido importancia en el desarrollo de diversos compuestos de interés en catálisis y ciencia de los materiales [44].

De entre los derivados del tiofeno se seleccionaron los compuestos 2-tiofenocarbohidrácida, 2-tiofenocarbaldehído y 2-tiofenometilamina para su uso como precursores de BS en este trabajo de tesis, los mismos se presentan a continuación, en el **Esquema 3**.



Esquema 3 Precursores derivados del tiofeno.

Metales: aspectos químicos e importancia biológica.

La formación de los compuestos de coordinación se completa con la reacción entre las BS mencionadas y un ion metálico. Considerando la importancia biológica y la reactividad química de los metales de la primera serie de transición se decidió trabajar con cobre, vanadio y zinc para esta tesis.

Cobre

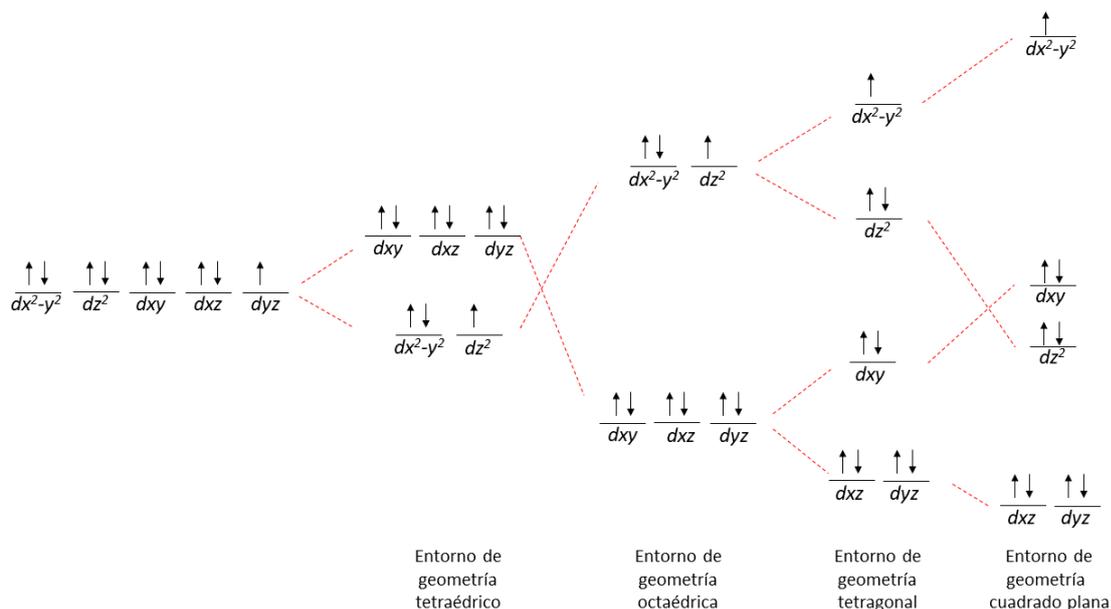
El cobre es el tercer metal de transición más abundante en el cuerpo humano, luego del hierro y del zinc y se ha identificado un número relativamente grande de metaloproteínas que lo contienen. El cobre está también asociado a sistemas y procesos que involucran la utilización del oxígeno por parte de sistemas biológicos y, por otra parte, está presente también en sistemas transportadores de electrones [45]. Dicho metal interviene en el proceso de respiración celular, formación de pigmentos, biosíntesis de neurotransmisores y formación de tejido conectivo, entre otros [46]. Su bajo potencial redox le permite intervenir

en reacciones enzimáticas oxidativas, siendo uno de los iones metálicos esenciales en procesos metabólicos del organismo humano [47].

Dentro de los múltiples procesos enzimáticos en los que participa, el Cu constituye el centro activo de la enzima superóxido-dismutasa (SOD). La actividad SOD-mimética demostrada por numerosos compuestos de Cu(II) se ha relacionado con sus variadas propiedades terapéuticas, como antioxidantes con potencialidad como antiinflamatorios, antimutagénicos y anticarcinogénicos [48–50]. Asimismo, muchos compuestos de este metal, poseen probada acción antifúngica y bacteriostática [51,52].

La química de coordinación del cobre ha sido extensamente estudiada, relacionando la estructura de los compuestos con su bioactividad. El cobre puede tomar estados de oxidación 1+, 2+, 3+ y 4+ [53]. Dependiendo de su estado de oxidación forma compuestos con diferentes geometrías y número de coordinación [54]. La especie más conocida Cu(II), de configuración electrónica [Ar]3d⁹, puede formar complejos tetra, penta y hexacoordinados adoptando las geometrías tetraédrica distorsionada o plana cuadrada, bipirámide trigonal o pirámide cuadrada y octaédrica distorsionada.

Los orbitales *d* del ion libre experimentan diferentes desdoblamientos energéticos como consecuencia de la formación de complejos. Según la coordinación que presenten se pueden obtener las geometrías derivadas del octaedro que se muestran en el **Esquema 4**.



Esquema 4 Desdoblamiento de energía de los orbitales *d* del ion Cu(II) [55].

Así, dependiendo de la geometría del entorno de coordinación, ocurrirán transiciones electrónicas diferentes, en número y energía, que pueden observarse generalmente en la región del espectro electrónico entre 600 y 900 nm. Como los complejos de Cu(II) son paramagnéticos, pueden caracterizarse también por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Vanadio

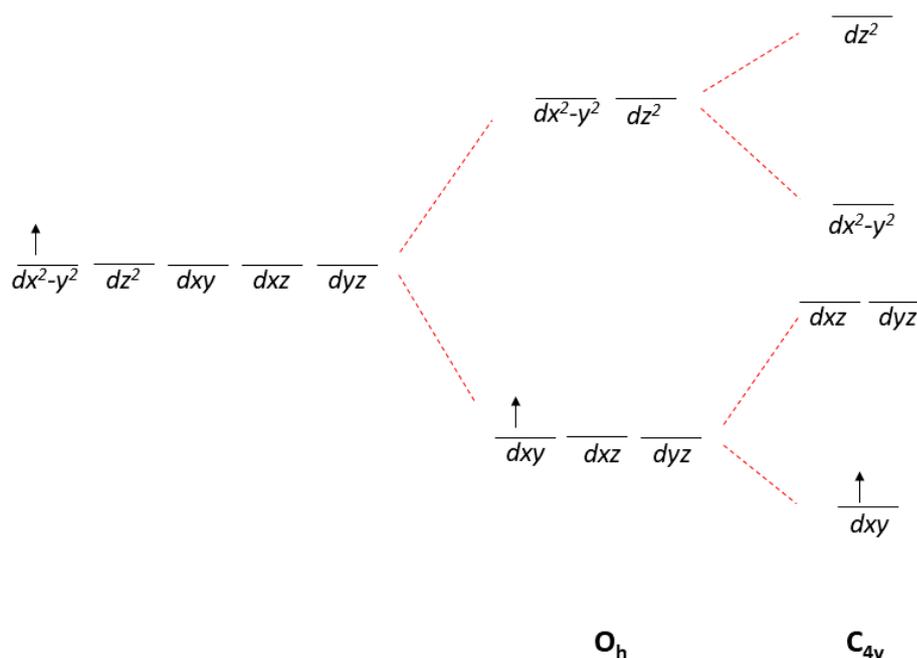
El vanadio es el único elemento del grupo 5 del bloque *d* con un rol biológico establecido, y es un elemento esencial para ciertas especies, incluyendo la humana [56].

Compuestos sintetizados con éste metal han mostrado buenos resultados como antimicrobianos, antitumorales, insulino-miméticos, antifúngicos, antituberculosos, anticonvulsivos, analgésicos, citotóxicos [14,18,19,57–59]. Además, es un metal de importancia industrial, usado principalmente en la manufactura de aleaciones resistentes a la corrosión [60].

El vanadio en su estado puro es un metal gris-plateado brillante, suave y dúctil y es uno de los 22 elementos más abundantes en la corteza terrestre, océanos, suelo y combustibles fósiles [60]. Si bien puede presentar estados de oxidación II, III, IV y V, Se encuentra en los seres vivos principalmente en estados de oxidación superiores [61].

Los compuestos de V(IV), de configuración $[\text{Ar}]3d^1$, pueden presentar número de coordinación 4, 5, 6, 7 y 8, adoptando geometrías tetraédricas, bipirámide trigonal, pirámide de base cuadrada, octaédrica, bipirámide pentagonal y dodecaédrica, respectivamente. Los compuestos de V(V), de configuración $[\text{Ar}]3d^0$ pueden presentar número de coordinación 3, 4, 5, 6 y 7 con geometrías planar, tetraédrica, bipirámide trigonal, octaédrica y bipirámide pentagonal.

La especie catiónica de oxovanadio(IV) $[(\text{VO})^{2+}]$, conocido como ion vanadilo, fue estudiada por Ballhausen y Gray [62], quienes propusieron que éste se encuentra en solución acuosa como ion complejo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, con geometría octaédrica distorsionada y simetría C_{4v} . Considerando este modelo, se propone el desdoblamiento de energía de los orbitales *d* del vanadio que se presenta en el **Esquema 5**.



Esquema 5 Desdoblamiento de energía de los orbitales *d* del ión VO^{2+} [62].

De acuerdo al diagrama, el electrón puede experimentar tres transiciones hacia los orbitales de mayor energía, dos de ellos de menor energía observables generalmente en la región visible del espectro, alrededor de los 600 nm, y el tercero, de mayor energía se espera como una banda a menores longitudes de onda que, frecuentemente, puede encontrarse solapada por otras, características de los compuestos de coordinación con ligandos orgánicos [54]. Además, por tratarse de especies paramagnéticas, se esperan señales en espectroscopía RPE, siendo ésta una herramienta muy útil en la caracterización estructural de estos compuestos.

Los complejos de V(V), cuya configuración electrónica es d^0 , no presentan señales en RPE. Tampoco es posible encontrar señales atribuibles a los tránsitos d-d por espectroscopía UV-visible.

Zinc

Dentro de los metales del bloque d, el zinc ocupa el segundo lugar en abundancia en los sistemas biológicos, después del hierro. Está presente en más de 200 enzimas diferentes [63] participando en procesos de catálisis ácido-base y en la formación de estructuras de factores de transcripción, proteínas que identifican secuencias particulares de ADN y sus procesos de codificación genética [56]. También juega un rol importante en neuroquímica; las sales de zinc son reconocidas por su baja toxicidad y el óxido es usado como bloqueador solar y en tratamientos de infecciones dérmicas [56].

Existen numerosas investigaciones que demuestran que el zinc forma metalocompuestos con una amplia variedad de propiedades biológicas, entre las que se destacan la insulino-mimética, anticarcinogénica, antibacteriana, anticonvulsivante, antiinflamatoria y antioxidante. Asimismo, se han empleado con éxito fármacos conteniendo este metal, en el tratamiento del mal de Alzheimer [17,64,65].

El estado de oxidación adoptado por el zinc es el +2, adquiriendo una configuración electrónica $[Ar]3d^{10}$. Los complejos de Zn(II) pueden presentar números de coordinación 4, 5 y 6 con geometrías tetraédrica, cuadrado plana, bipirámide trigonal y octaédrica. Debido a su configuración electrónica, no es posible caracterizar sus compuestos mediante espectroscopía RPE ni se esperan señales atribuibles a transiciones d-d en los espectros electrónicos. Una herramienta útil para la caracterización de compuestos de este metal es la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C y 1H .

Aplicaciones

De entre las aplicaciones mencionadas para todos los compuestos presentados, se observa que la actividad citotóxica y la actividad antioxidante son dos de las propiedades más relevantes tanto de los complejos como de las bases de Schiff.

A pesar de que históricamente la química medicinal basaba sus estudios en compuestos orgánicos y productos medicinales, en las últimas décadas tomó gran relevancia el estudio de compuestos inorgánicos para el tratamiento de diversas enfermedades [66]. No caben dudas de que el descubrimiento del cisplatino [*cis*-diamino-dicloroplatino(II)] representa uno de los eventos más significantes en la quimioterapia del cáncer [66]. El cisplatino es altamente

efectivo en el tratamiento de diferentes tipos de cáncer [66], sin embargo, resulta un fármaco altamente citotóxico a nivel renal y neurológico [67]. Por otro lado, se ha observado importante resistencia a su bioactividad generando limitaciones en su aplicación como droga antitumoral [68]. Por todo esto es que se han desarrollado investigaciones en la búsqueda de nuevos potenciales fármacos que presenten menos efectos adversos durante el tratamiento y, a su vez, sean suficientemente efectivos sin dañar las células normales.

Las células cancerígenas, comparadas con las células normales, se encuentran bajo un estado de estrés oxidativo asociado con el incremento de generación de ROS (reactive oxygen species) [69]. Los radicales libres dentro del cuerpo humano actúan como importantes patógenos produciendo enfermedades degenerativas como procesos inflamatorios, enfermedades autoinmunes, cardiovasculares, neurodegenerativa y cáncer [27]. Los agentes antioxidantes son compuestos capaces de captar y neutralizar los radicales libres evitando la generación de las mencionadas enfermedades. El estudio de la actividad antioxidante de nuevos compuestos resulta una estrategia racional para el desarrollo de nuevas drogas incluyendo anticancerígenos.

Hipótesis. Objetivo general y objetivos específicos

Hipótesis

Las bases de Schiff formadas a partir de derivados del tiofeno y de benceno actúan como ligandos en la complejación de metales de la primera serie de transición de interés biológico, como Cu, V y Zn. La formación de los complejos potencia la actividad citotóxica y antioxidante de los ligandos libres.

Objetivo General

Considerando que la formación de complejos podría incrementar sinérgicamente las actividades individuales de los ligandos y de los metales, se propone desarrollar compuestos de la familia de las Bases de Schiff potencialmente bioactivos, que contengan el anillo de tiofeno y que, por sus características estructurales, puedan emplearse como ligandos en la formación de complejos estables, con actividad potenciada.

Objetivos específicos

- > Obtener ligandos polidentados de la familia de las Bases de Schiff, mediante reacciones de condensación de compuestos conteniendo el grupo amino con compuestos carbonílicos aromáticos, a partir de especies derivadas del salicilaldehído y del tiofeno.
- > Obtener los respectivos complejos con metales de importancia biológica o farmacológica, principalmente de la primera serie de transición y en especial de Cu(II), V(IV), V(V) y Zn(II).
- > Caracterizar estructuralmente mediante diferentes técnicas fisicoquímicas a los compuestos (ligandos y complejos) en estado sólido y en solución.
- > Analizar la estabilidad de los compuestos en solución a través de espectroscopía electrónica.

- › Profundizar los conocimientos obtenidos experimentalmente, tanto estructurales como espectroscópicos, utilizando herramientas de cálculo basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).
- › Realizar estudios complementarios de tipo biológico-bioquímico en colaboración con otros grupos de investigación, en los sistemas cuyas características posibiliten este tipo de estudios. Se buscará determinar si la coordinación al metal modifica, y de qué manera, la actividad del ligando y se procurará establecer la relación entre características estructurales y bioactividad.

Referencias

- [1] C.M. Da Silva, D.L. Da Silva, L. V. Modolo, R.B. Alves, M.A. De Resende, C.V.B. Martins, Â. De Fátima, Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities, *J. Adv. Res.* (2011). doi:10.1016/j.jare.2010.05.004.
- [2] A. Kajal, S. Bala, S. Kamboj, N. Sharma, V. Saini, Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore, *J. Catal.* 2013 (2013) 1–14. doi:10.1155/2013/893512.
- [3] S.B. Desai, P.B. Desai, K.R. Desai, SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASES, THIAZOLIDINONES AND AZETIDINONES DERIVED FROM 2,6-DIAMINOBENZO[1,2-d:4,5-d'] BISTHIAZOLE AND THEIR ANTICANCER ACTIVITIES, *Heterocycl. Commun.* 7 (2001). doi:10.1515/HC.2001.7.1.83.
- [4] A. Jarrahpour, M. Motamedifar, K. Pakshir, N. Hadi, M. Zarei, Synthesis of Novel Azo Schiff Bases and Their Antibacterial and Antifungal Activities, *Molecules.* 9 (2004) 815–824. doi:10.3390/91000815.
- [5] M.J. Hearn, M.H. Cynamon, M.F. Chen, R. Coppins, J. Davis, H. Joo-On Kang, A. Noble, B. Tu-Sekine, M.S. Terrot, D. Trombino, M. Thai, E.R. Webster, R. Wilson, Preparation and antitubercular activities in vitro and in vivo of novel Schiff bases of isoniazid, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009) 4169–4178. doi:10.1016/j.ejmech.2009.05.009.
- [6] H.J. Zhang, X. Qin, K. Liu, D. Di Zhu, X.M. Wang, H.L. Zhu, Synthesis, antibacterial activities and molecular docking studies of Schiff bases derived from N-(2/4-benzaldehyde-amino) phenyl-N'-phenyl-thiourea, *Bioorganic Med. Chem.* 19 (2011) 5708–5715. doi:10.1016/j.bmc.2011.06.077.
- [7] A. Hameed, M. al-Rashida, M. Uroos, S. Abid Ali, K.M. Khan, Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015), *Expert Opin. Ther. Pat.* 27 (2017) 63–79. doi:10.1080/13543776.2017.1252752.
- [8] P. Przybylski, A. Huczynski, K. Pyta, B. Brzezinski, F. Bartl, Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols, *Curr. Org. Chem.* 13 (2009) 124–148. doi:10.2174/138527209787193774.
- [9] L. Nogueira, D.F. Cardoso, T. Cristina, M. Nogueira, C.R. Kaiser, J.L. Wardell, S. Maria, S. Veloso, M. Vinicius, N. De Souza, Synthesis and anti-tubercular activity of Thienyl and Furanyl derivatives, *Mediterr. J. Chem.* 5 (2016) 356–366.
- [10] R.M. Mohareb, D.H. Fleita, O.K. Sakka, Novel synthesis of hydrazide-hydrazone derivatives and their utilization in the synthesis of coumarin, pyridine, thiazole and thiophene derivatives with antitumor activity, *Molecules.* 16 (2011) 16–27. doi:10.3390/molecules16010016.
- [11] A.C. González-Baró, R. Pis-Diez, B.S. Parajón-Costa, N.A. Rey, Spectroscopic and theoretical study of the o-vanillin hydrazone of the mycobactericidal drug isoniazid, *J. Mol. Struct.* 1007 (2012) 95–101. doi:10.1016/j.molstruc.2011.10.026.
- [12] T. Rosu, M. Negoiu, S. Pasculescu, E. Pahontu, D. Poirier, A. Gulea, Metal-based biologically active agents: Synthesis, characterization, antibacterial and antileukemia activity evaluation of Cu(II), V(IV) and Ni(II) complexes with antipyrine-derived compounds, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 774–781. doi:10.1016/j.ejmech.2009.10.034.
- [13] Y.C. Liu, Z.Y. Yang, Antioxidation and DNA-binding properties of binuclear Er(III) complexes with Schiff-base ligands derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and four aroylhydrazines, *J. Biochem.* 147 (2010) 381–391. doi:10.1093/jb/mvp186.
- [14] P. Noblía, M. Vieites, B.S. Parajón-Costa, E.J. Baran, H. Cerecetto, P. Draper, M. González, O.E.

- Piro, E.E. Castellano, A. Azqueta, A. López De Ceráin, A. Monge-Vega, D. Gambino, Vanadium(V) complexes with salicylaldehyde semicarbazone derivatives bearing in vitro anti-tumor activity toward kidney tumor cells (TK-10): Crystal structure of [VVO2(5-bromosalicylaldehyde semicarbazone)], *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 443–451. doi:10.1016/j.jinorgbio.2004.10.019.
- [15] A. Syamal, M.R. Maurya, E. Dooms, J.A. McLean, Synthesis and Characterization of Nickel (II), Cobalt (II), Copper(II), Manganese (II), Zinc (II), Zirconium (IV), Oxomolybdenum (V), and Dioxouranium (VI) Complexes of the Schiff Base Derived from Salicylaldehyde and Thiophene-2-Carboxylic Acid Hydrazide, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 16 (1986) 39–60. doi:10.1080/00945718608055909.
- [16] W. Al Zoubi, Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works, *Int. J. Org. Chem.* 03 (2013) 73–95. doi:10.4236/ijoc.2013.33A008.
- [17] N. Charef, F. Sebti, L. Arrar, M. Djarmouni, N. Boussoualim, A. Baghiani, S. Khennouf, A. Ourari, M.A. Aldamen, M.S. Mubarak, D.G. Peters, Synthesis, characterization, X-ray structures, and biological activity of some metal complexes of the Schiff base 2, 2'-(((azanediyldis (propane-3, 1-diyl)) bis (azanylylidene)) bis (methanylylidene)) diphenol, *Polyhedron.* 85 (2015) 450–456. doi:10.1016/j.poly.2014.09.006.
- [18] Z.H. Chohan, S.H. Sumrra, M.H. Youssoufi, T.B. Hadda, Metal based biologically active compounds: Design, synthesis, and antibacterial/antifungal/cytotoxic properties of triazole-derived Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 2739–2747. doi:10.1016/j.ejmech.2010.02.053.
- [19] D.C. Crans, Chemistry and insulin-like properties of vanadium(IV) and vanadium(V) compounds, *J. Inorg. Biochem.* 80 (2000) 123–131. doi:10.1016/S0162-0134(00)00048-9.
- [20] M.A. Malik, O.A. Dar, P. Gull, M.Y. Wani, A.A. Hashmi, Heterocyclic Schiff base transition metal complexes in antimicrobial and anticancer chemotherapy, *Medchemcomm.* 9 (2018) 409–436. doi:10.1039/c7md00526a.
- [21] G.G. Mohamed, C.M. Sharaby, Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and o-vanillin. Synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 66 (2007) 949–958. doi:10.1016/j.saa.2006.04.033.
- [22] Y.-Y. Yu, H.-D. Xian, J.-F. Liu, G.-L. Zhao, Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antibacterial Activities of Transition Metal(II) Complexes of the Schiff Base 2-[(4-Methylphenylimino)methyl]-6-methoxyphenol, *Molecules.* 14 (2009) 1747–1754. doi:10.3390/molecules14051747.
- [23] H. Bahron, S.S. Khaidir, A.M. Tajuddin, K. Ramasamy, B.M. Yamin, Synthesis, characterization and anticancer activity of mono- and dinuclear Ni(II) and Co(II) complexes of a Schiff base derived from o-vanillin, *Polyhedron.* 161 (2019) 84–92. doi:10.1016/j.poly.2018.12.055.
- [24] A.C. González-Baró, V. Ferraresi-Curotto, R. Pis-Diez, B.S. Parajón Costa, J.A.L.C. Resende, F.C.S. de Paula, E.C. Pereira-Maia, N.A. Rey, A novel oxidovanadium(V) compound with an isonicotinohydrazide ligand. A combined experimental and theoretical study and cytotoxicity against K562 cells, *Polyhedron.* 135 (2017) 303–310. doi:10.1016/j.poly.2017.07.013.
- [25] V.A. Neacșu, C. Maxim, A.M. Mădălan, M. Hillebrand, C. González-Arellano, S. Soriano, E. Rentschler, M. Andruh, New complexes of Ni(II) and Co(III) with a Schiff-base ligand derived from o-vanillin. Crystal structure, magnetic and catalytic properties of a dissymmetric binuclear nickel(II) complex, *Polyhedron.* 150 (2018) 77–82. doi:10.1016/j.poly.2018.05.007.
- [26] V. Ferraresi-Curotto, G.A. Echeverría, O.E. Piro, R. Pis-Diez, A.C. González-Baró, Structural, spectroscopic and DFT study of 4-methoxybenzohydrazide Schiff bases. A new series of polyfunctional ligands, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 692–700. doi:10.1016/j.saa.2014.08.095.
- [27] R.R. Kumar, R. Ramesh, RSC Advances in influence of ligand substitution on DNA / protein interaction, antioxidant activity and cytotoxicity †, *RSC Adv.* 5 (2015) 101932–101948. doi:10.1039/C5RA19530F.
- [28] S. Muthumari, R. Ramesh, Highly efficient palladium(II) hydrazone based catalysts for the Suzuki coupling reaction in aqueous medium, *RSC Adv.* 6 (2016) 52101–52112. doi:10.1039/C6RA06734D.

- [29] C. Fraga, E. Barreiro, Medicinal Chemistry of N-Acylhydrazones: New Lead-Compounds of Analgesic, Antiinflammatory and Antithrombotic Drugs, *Curr. Med. Chem.* 13 (2006) 167–198. doi:10.2174/092986706775197881.
- [30] M.I. Aroyo, International Tables for Crystallography: The 230 space groups, in: *Int. Tables Crystallogr.*, Wiley, 2016: pp. 193–687. doi:10.1107/97809553602060000928.
- [31] R. Mishra, K.K. Jha, S. Kumar, I. Tomer, Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review, *Pharma Chem.* 3 (2011) 38–54.
- [32] M. García-Valverde, T. Torroba, Special Issue: Sulfur-Nitrogen Heterocycles, *Molecules.* 10 (2005) 318–320.
- [33] A.G.M. Avnish A. Patel, Synthesis of novel heterocyclic compounds and their biological evaluation., *Der Pharma Chem.* 2 (2010) 215–223.
- [34] R.A. Forsch, J.E. Wright, A. Rosowsky, Synthesis and In Vitro Antitumor Activity of Thiophene Analogues of 5-Chloro-5, 8-dideazafolic Acid and, 10 (2002) 2067–2076.
- [35] K.I. Molvi, K.K. Vasu, S.G. Yerande, V. Sudarsanam, N. Haque, Syntheses of new tetrasubstituted thiophenes as novel anti-inflammatory agents, *Eur. J. Med. Chem.* 42 (2007) 1049–1058. doi:10.1016/j.ejmech.2007.01.007.
- [36] K. Jha, S. Kumar, I. Tomer, R. Mishra, Thiophene: The molecule of diverse medicinal importance, *J. Pharm. Res.* 5 (2012) 560–566.
- [37] J.L. Duffy, B.A. Kirk, Z. Konteatis, E.L. Campbell, R. Liang, E.J. Brady, M.R. Candelore, V.D.H. Ding, G. Jiang, F. Liu, S.A. Qureshi, R. Saperstein, D. Szalkowski, S. Tong, L.M. Tota, D. Xie, X. Yang, P. Zafian, S. Zheng, K.T. Chapman, B.B. Zhang, J.R. Tata, Discovery and investigation of a novel class of thiophene-derived antagonists of the human glucagon receptor, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 1401–1405. doi:10.1016/j.bmcl.2005.01.003.
- [38] W.W. Wardakhan, O.M.E. Abdel-Salam, G.A. Elmegeed, Screening for antidepressant, sedative and analgesic activities of novel fused thiophene derivatives, *Acta Pharm.* 58 (2008) 1–14. doi:10.2478/v10007-007-0041-5.
- [39] O.I.A. El-Salam, A.M. Shalaby, A.A. El-Sawy, S. Elshihaby, M. Abdulla, Synthesis of Some N-[(4-Substituted-1-Piperazinyl)-Oxo(Alkyl and Ethylcarbamoyl)]-3-(2-Thiophenyl)Acrylamides as Non-Steroidal Anti-Allergic and Anti-Inflammatory Agents, *Open J. Synth. Theory Appl.* 02 (2013) 63–72. doi:10.4236/ojsta.2013.22008.
- [40] A.A. Fadda, M.A. Berghot, F.A. Amer, D.S. Badawy, N.M. Bayoumy, Synthesis and antioxidant and antitumor activity of novel pyridine, chromene, thiophene and thiazole derivatives, *Arch. Pharm. (Weinheim).* 345 (2012) 378–385. doi:10.1002/ardp.201100335.
- [41] P. Caboni, G. Sarais, N. Aissani, G. Tocco, N. Sasanelli, B. Liori, A. Carta, A. Angioni, Nematicidal activity of 2-thiophenecarboxaldehyde and methylisothiocyanate from caper (*Capparis spinosa*) against *Meloidogyne incognita*, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 7345–7351. doi:10.1021/jf302075w.
- [42] V.P. Daniel, B. Murukan, B.S. Kumari, K. Mohanan, Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical behaviour, reactivity and antibacterial activity of some transition metal complexes with 2-(N-salicylideneamino)-3-carboxyethyl-4,5-dimethylthiophene, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 70 (2008) 403–410. doi:10.1016/j.saa.2007.11.003.
- [43] L.L. Gladkov, S. V. Gaponenko, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A.N. Shimko, E.S. Al-Abdullah, A.A. El-Emam, Vibrational spectroscopy of N'-(Adamantan-2-ylidene)thiophene-2-carbohydrazide, a potential antibacterial agent, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 128 (2014) 874–879. doi:10.1016/j.saa.2014.02.071.
- [44] J. Wiedermann, K. Mereiter, K. Kirchner, Palladium imine and amine complexes derived from 2-thiophenecarboxaldehyde as catalysts for the Suzuki cross-coupling of aryl bromides, *J. Mol. Catal. A Chem.* 257 (2006) 67–72. doi:10.1016/j.molcata.2006.04.009.
- [45] E.J. Baran, *Química bioinorgánica*, Primera Ed, 1994.
- [46] M.M.O. Peña, J. Lee, D.J. Thiele, A Delicate Balance: Homeostatic Control of Copper Uptake and Distribution, *J. Nutr.* 129 (1999) 1251–1260. doi:10.1093/jn/129.7.1251.
- [47] G. Crisponi, V.M. Nurchi, D. Fanni, C. Gerosa, S. Nemolato, G. Faa, Copper-related diseases: From chemistry to molecular pathology, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 876–889. doi:10.1016/j.ccr.2009.12.018.
- [48] A.C. González-Baró, R. Pis-Diez, C.A. Franca, M.H. Torre, B.S. Parajón-Costa, Physicochemical

- characterization of Cu(II) complexes with SOD-like activity, theoretical studies and biological assays, *Polyhedron*. 29 (2010) 959–968. doi:10.1016/j.poly.2009.11.015.
- [49] M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. Borrás, L.D.C. Agudo, S. García-Granda, J.M. Montejó-Bernardo, Comparison of protective effects against reactive oxygen species of mononuclear and dinuclear Cu(II) Complexes with N-substituted benzothiazolesulfonamides, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9424–9433. doi:10.1021/ic050110c.
- [50] J.E. Weder, C.T. Dillon, T.W. Hambley, B.J. Kennedy, P.A. Lay, J.R. Biffin, H.L. Regtop, N.M. Davies, Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: An opportunity yet to be realized, 2002. doi:10.1016/S0010-8545(02)00086-3.
- [51] M. Shakir, A. Abbasi, M. Azam, A.U. Khan, Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of the Schiff base ligand L derived from condensation of 2-thiophenecarboxaldehyde and 3,3'-diaminobenzidine and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Hg(II): Comparative DNA binding s, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1866–1875. doi:10.1016/j.saa.2011.05.077.
- [52] M.C. Rodríguez-Argüelles, S. Mosquera-Vázquez, P. Tourón-Touceda, J. Sanmartín-Matalobos, A.M. García-Deibe, M. Belicchi-Ferrari, G. Pelosi, C. Pelizzi, F. Zani, Complexes of 2-thiophenecarbonyl and isonicotinoyl hydrazones of 3-(N-methyl)isatin. A study of their antimicrobial activity, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 138–147. doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.09.004.
- [53] M. Melník, M. Kabešová, COPPER(III) COORDINATION COMPOUNDS: CLASSIFICATION AND ANALYSIS OF CRYSTALLOGRAPHIC AND STRUCTURAL DATA, *J. Coord. Chem.* 50 (2000) 323–338. doi:10.1080/00958970008054938.
- [54] M.S. Islas, Estudio estructural, espectroscópico y determinación de actividades biológicas de complejos metálicos con compuestos bioactivos., 2014.
- [55] F. Basolo, R.C. Johnson, Química de los compuestos de coordinación: la química de los complejos metálicos., (1978) 174.
- [56] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Sixth, Freeman and Company, New York, 2014.
- [57] D.C. Crans, M. Mahroof-Tahir, M.D. Johnson, P.C. Wilkins, L. Yang, K. Robbins, A. Johnson, J.A. Alfano, M.E. Godzala, L.T. Austin, G.R. Willsky, Vanadium(IV) and vanadium(V) complexes of dipicolinic acid and derivatives. Synthesis, X-ray structure, solution state properties: And effects in rats with STZ-induced diabetes, *Inorganica Chim. Acta.* 356 (2003) 365–378. doi:10.1016/S0020-1693(03)00430-4.
- [58] I.E. León, S.B. Etcheverry, B.S. Parajón-Costa, E.J. Baran, Spectroscopic characterization of an oxovanadium(IV) complex of oxodiacetic acid and 2,2'-bipyridine. Bioactivity on osteoblast-like cells in culture, *J. Mex. Chem. Soc.* 57 (2013) 175–179. doi:10.1007/s12011-012-9322-z.
- [59] I.E. Leon, A.L. Di Virgilio, V. Porro, C.I. Muglia, L.G. Naso, P.A.M. Williams, M. Bollati-Fogolin, S.B. Etcheverry, Antitumor properties of a vanadyl(IV) complex with the flavonoid chrysin [VO(chrysin)2EtOH]2 in a human osteosarcoma model: the role of oxidative stress and apoptosis, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 11868. doi:10.1039/c3dt50524c.
- [60] H. Fickl, A.J. Theron, H. Grimmer, J. Oommen, G.J. Ramafi, H.C. Steel, S.S. Visser, R. Anderson, Vanadium promotes hydroxyl radical formation by activated human neutrophils, *Free Radic. Biol. Med.* 40 (2006) 146–155. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2005.09.019.
- [61] H. Sigel, A. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems, Vanadium and Its Role in Life.*, New York., 1995.
- [62] C.J. Ballhausen, H.B. Gray, The Electronic Structure of the Vanadyl Ion, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 111–122. doi:10.1021/ic50001a022.
- [63] H. Sakurai, Y. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Kawabe, Antidiabetic vanadium (IV) and zinc (II) complexes, 226 (2002) 187–198.
- [64] L. Tu, J. Pi, H. Jin, J. Cai, S. Deng, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters Synthesis*, characterization and anticancer activity of kaempferol-zinc (II) complex, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 26 (2016) 2730–2734. doi:10.1016/j.bmcl.2016.03.091.
- [65] A. Tarushi, X. Totta, A. Papadopoulos, J. Kljun, I. Turel, D.P. Kessissoglou, G. Psomas, *European Journal of Medicinal Chemistry* Antioxidant activity and interaction with DNA and albumins of zinc e tolfenamato complexes . Crystal structure of [Zn (tolfenamato) 2 (2 , 2 0 -

- dipyridylketoneoxime) 2], *Eur. J. Med. Chem.* 74 (2014) 187–198. doi:10.1016/j.ejmech.2013.12.019.
- [66] C. Marzano, M. Pellei, F. Tisato, C. Santini, Copper Complexes as Anticancer Agents, (2009) 185–211.
- [67] C.X. Zhang, S.J. Lippard, New metal complexes as potential therapeutics, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 7 (2003) 481–489. doi:10.1016/S1367-5931(03)00081-4.
- [68] L.R. Kelland, Preclinical Perspectives on Platinum Resistance, (2000) 1–8.
- [69] J. Noh, B. Kwon, E. Han, M. Park, W. Yang, W. Cho, W. Yoo, G. Khang, D. Lee, Amplification of oxidative stress by a dual stimuli-responsive hybrid drug enhances cancer cell death, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6907. doi:10.1038/ncomms7907.

Metodología experimental y cálculos computacionales

Para alcanzar los objetivos propuestos para el presente trabajo de tesis, el desarrollo experimental se realizó en tres etapas, según el siguiente esquema de trabajo:



Se comenzó sintetizando los ligandos orgánicos y sus complejos metálicos. Una vez obtenidos éstos, se procedió a su caracterización, empleando diversos métodos espectroscópicos, los que se complementaron mediante cálculos computacionales. Finalmente, se procedió a realizar ensayos sobre la capacidad antioxidante y antitumoral de aquellos que, de acuerdo a las propiedades previamente analizadas, mostraron potencialidad para su uso como especies bioactivas.

Síntesis

Para la obtención de los compuestos se trabajó, en forma general, utilizando soluciones de los reactivos en solventes orgánicos, sometiendo la mezcla de reacción a agitación con calentamiento y posterior evaporación lenta hasta la formación de precipitados, en forma de polvos o cristales. Los productos se aislaron por filtración, se secaron en desecador y se determinó el punto de fusión. Para cada compuesto obtenido se ajustaron las condiciones de tiempo, temperatura, y solubilidad por lo que los detalles de las síntesis se desarrollarán en los correspondientes capítulos.

Caracterización estructural

Los compuestos sintetizados fueron estudiados estructuralmente mediante el empleo de diferentes técnicas experimentales. Se trabajó con métodos espectroscópicos que involucran absorción o emisión de radiación electromagnética a diferentes frecuencias. Dichos estudios se complementaron con determinaciones analíticas como el análisis de composición elemental y la determinación del punto de fusión y mediante cálculos computacionales (DFT). A continuación, se presentan las técnicas empleadas con el respectivo equipamiento utilizado.

Análisis elemental: El análisis de composición elemental permitió la determinación del porcentaje de los elementos C, N, H presentes en cada muestra. Se llevó a cabo mediante combustión de una muestra pulverizada en tubo reactor formando gases CO₂, N₂ y H₂O. Luego se separaron los gases por cromatografía gaseosa y posteriormente se detectaron por conductividad térmica. Se utilizó un **analizador elemental modelo CE 440 marca Exeter**.

Espectroscopia infrarroja (IR): El espectro IR se origina por la absorción de energía en dicho rango espectral, necesaria para generar una transición entre dos niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico basal, acompañada por una variación en la magnitud de su momento dipolar.

Las medidas IR se realizaron con un **espectrofotómetro Bruker Equinox 55**. Las muestras sólidas se analizaron en forma de pastillas de KBr, y las líquidas se colocaron entre ventanas de la misma sal. Los espectros se registraron en porcentaje de transmitancia en función del número de ondas, en el rango de 4000 – 400 cm⁻¹.

Espectroscopia Raman: De manera complementaria al empleo de la técnica IR, se registraron los espectros Raman, con la finalidad de completar el estudio vibracional de los compuestos. En este caso, el espectro se origina por efecto de dispersión inelástica de la radiación incidente. La molécula es excitada por radiación monocromática del rango visible, a un estado virtual, desde el cual se relaja emitiendo un fotón. Se emplearon muestras sólidas cristalinas o pulverizadas según las características de cada compuesto, y los resultados se expresaron en absorbancia en función del número de ondas en cm⁻¹. Las medidas se realizaron empleando los equipos **espectrofotómetro WITEC alpha 300 RA, Spelec de Mettrophm Dropsens y Horiba Jobin Yvon T64000**. Se emplearon diferentes líneas de radiación, las cuales se especifican en los apartados correspondientes dentro de cada capítulo.

Espectroscopia electrónica (UV-visible): El espectro electrónico surge de la absorción de la radiación para dar lugar a transiciones entre diferentes estados electrónicos. La diferencia de energía entre los estados involucrados se encuentra mayormente dentro del rango de 200-800 nm, aproximadamente. La energía y la intensidad de las señales obtenidas proveen información sobre la estructura electrónica y el entorno químico.

Para estas medidas se utilizó un **espectrofotómetro Shimadzu UV-2600**. Se registraron espectros de absorción de soluciones preparadas según la solubilidad de cada compuesto. Los resultados se expresan en absorptividad molar (obtenida mediante la ecuación de Lambert-Beer [1]) en función de la longitud de onda (nm) de la radiación incidente.

Reflectancia Difusa: Cuando la radiación electromagnética incide sobre la superficie de una muestra sólida, se generan dos fenómenos de reflexión: especular y difusa. La reflexión difusa es aquella en la que la radiación es absorbida temporalmente antes de ser reemitida y, por lo tanto, es la que brinda información sobre la estructura de la muestra. Los espectros de reflectancia difusa registrados en el rango UV-visible del espectro electromagnético

pueden asociarse al fenómeno de absorbancia a partir de una función diferencial conocida como *función de Kubelka-Munk*. Los espectros que se obtienen a partir de este tratamiento matemático pueden compararse con los obtenidos por espectroscopía UV-visible en solución, salvando las diferencias entre ambas técnicas. La función mencionada se presenta en la **Ecuación 1**, dónde el término $(1-R_{\infty})$ es la absorbancia de la muestra [2].

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados en el rango del UV-visible usando BaSO₄ (material inerte) para el armado de las pastillas. Se utilizó un **espectrofotómetro Shimadzu UV-2600** con accesorio de esfera de integración.

Punto de fusión: La determinación de los puntos de fusión se llevó a cabo por calentamiento controlado de la muestra hasta observar la aparición de la fase líquida de la misma a través de la lupa acoplada al sistema. Se empleó un equipo **Bock Monoscop "M"**.

Difracción de Rayos X: La interacción entre una muestra cristalina y los rayos X permite determinar la estructura de una molécula dentro de una red cristalina. Esto es posible debido a que los rayos X tienen longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico y, al interactuar con la muestra, son difractados por los electrones de los átomos presentes. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados.

Los datos fueron colectados en un difractor **Oxford Xcalibur Gemini** que dispone de fuentes de radiación CuK α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) y MoK α , ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. Las intensidades de difracción de Rayos X fueron registradas, integradas y escaladas con el programa CrysAlisPro [3]. Los parámetros de celda unitaria se obtuvieron por refinamiento de mínimos cuadrados usando CrysAlisPro. La información fue corregida empíricamente por absorción, empleando el método de multi-scan implementado en CrysAlisPro. La estructura fue resuelta por ajuste de fase con SHELXT y refinada por matriz completa de cuadrados mínimos con SHELXL del paquete de programas SHELX [4].

Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Se realizaron medidas de RMN sobre núcleos de ¹H y ¹³C. Cuando estos núcleos se exponen a un campo magnético absorben radiación en la región de radiofrecuencias y, debido a que la frecuencia exacta de absorción varía según el entorno de los núcleos, es posible identificar los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula. Los espectros ¹H-NMR y ¹³C-NMR dan información sobre la cantidad y características del entorno de cada núcleo.

Se empleó un equipo **Varian Unity Inova-400** y se trabajó con soluciones de los compuestos en dimetilsulfóxido y metanol deuterados. Los datos registrados se referenciaron internamente a TMS a través de la señal residual del ¹H de CHD₂SOCD₃ ubicado en $\delta=2.5$ ppm, y a la señal de ¹³C del (CD₃)₂SO ubicada en $\delta=39.52$ ppm, según valores reportados [5].

Se preparó la muestra bajo atmósfera de nitrógeno, disolviendo la misma en el solvente correspondiente. Los espectros se registraron a 298 K. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz.

Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE): Los espectros RPE son útiles en la elucidación de estructuras que presentan centros paramagnéticos, ya que brindan información del entorno de dicho centro y de interacciones magnéticas entre electrón-núcleo y electrón-electrón. De manera análoga a la espectroscopía RMN, en RPE los compuestos se someten a un campo magnético externo que induce la alineación de los espines con dicho campo, generando una separación entre los momentos magnéticos de espín, cuya magnitud varía con la del campo aplicado. Dicha separación permite la absorción de radiación del orden de las microondas. Los espectros se registran con la primera derivada de la absorción en función del campo aplicado.

Se registraron espectros en banda X sobre muestras sólidas o soluciones de las mismas, según las características del compuesto, a temperatura ambiente usando un espectrómetro **Bruker EMX** equipado con **medidor NMR-Tesla Bruker ER 036TM** y un **frecuencímetro de microonda Agilent 53150A**.

Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA): El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en el calentamiento controlado de una muestra de masa inicial conocida y el registro de masa durante todo el proceso de calentamiento. Esto permite conocer el porcentaje de pérdida de masa durante la descomposición y el residuo de la combustión. Cuando el TGA se complementa con un análisis térmico diferencial (DTA), es posible obtener información acerca de la naturaleza sistema pudiendo conocer si endo o exotérmica de los procesos involucrados y la temperatura a la que éstos ocurren.

Estas medidas se realizaron mediante calentamiento de la muestra a velocidad y flujo de gas controlados, hasta 800°C, con un equipo **Shimadzu TG-50 y DT-50**. Los termogramas se presentan con la curva TG en unidades de masa (mg) y la curva DT con unidades de diferencia de potencial (μV) ambas en función de la temperatura en °C.

Cálculos computacionales DFT: Los cálculos computacionales consistieron en la optimización de geometrías en fase gaseosa utilizando el funcional híbrido con tres parámetros de Becke [6] con gradiente de correlación funcional corregido por Lee, Yang y Parr [7] (B3LYP), implementado en el programa ORCA [8] y se empleó para todos los átomos, el conjunto de bases Def2-TZVP de calidad triple zeta [9]. Para verificar que las geometrías optimizadas fueran un mínimo local sobre la superficie de energía potencial, se calcularon los autovalores de la matriz Hessiana de la energía total con respecto a las coordenadas nucleares. Los autovalores mencionados fueron luego transformados en frecuencias vibracionales armónicas, las cuales fueron empleadas en la asignación de los espectros vibracionales de cada molécula estudiada.

También se realizaron cálculos del espectro electrónico, utilizando en este caso el funcional híbrido PBE0 [10] con conjunto de bases Def2-TZVP. Se incluyó el efecto de solvatación a

través del modelo COSMO (conductor-like screening model) [11], el cual considera las interacciones electrostáticas de la molécula con el solvente. Los datos obtenidos, resultantes de la aplicación de este método, se emplearon para la interpretación y asignación de los espectros electrónicos.

Ensayos de bioactividad

Ensayos de citotoxicidad: La evaluación de actividad citotóxica se llevó a cabo mediante el ensayo del MTT de acuerdo a lo descrito por Mosmann [12]. El ensayo se realizó sobre diferentes líneas celulares, las cuales se describen en los capítulos correspondientes. La viabilidad celular se evaluó por conversión de la sal de tetrazolio (bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio, MTT) por las enzimas mitocondriales al producto coloreado insoluble formazán.

Las células se cultivaron en placa de 96 pocillos y fueron tratadas con diferentes concentraciones de los compuestos a evaluar (1-50 mM) a 37°C durante 48 horas. Luego del tratamiento, las células se incubaron con la sal de tetrazolio (0,5 mg/mL) por 3 h. Posteriormente, este medio se descartó, se lavó con PBS (Buffer salino de fosfato) y el formazán formado se extrajo con DMSO. Se agitó por 10 minutos y se realizó la lectura de la absorbancia en **lector de placas modelo 7530, Cambridge Technology** a 570 nm.

Todas las líneas celulares fueron previamente cultivadas en medio de Eagle modificado por Dulbecco (DMEM) suplementado con 10 % de suero fetal bovino (SFB), penicilina (100 UI / mL) y estreptomycin (100 µg / mL) en atmósfera humidificada con 5 % CO₂.

Los resultados se presentan en valores de IC₅₀ que se obtienen a partir del software GraphPad Prism 6.

Actividad antioxidante: La capacidad antioxidante se determinó a través del método de decoloración del ABTS [sal 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) de diamonio] [13]. Este método consiste en dos etapas, inicialmente, se genera el monocatión radical ABTS^{•+} a partir de la oxidación del ABTS y, posteriormente, la reducción del mismo en presencia de agentes antioxidantes. Este radical, muestra máximos de absorción a 645 nm, 734 nm y 815 nm, por lo que es posible hacer un seguimiento mediante medidas de absorción UV-visible. La adición de agentes antioxidantes reduce al catión radicalario, registrando una disminución en la absorbancia a estas longitudes de onda.

La capacidad antioxidante de un compuesto se evalúa comparándola con la reactividad del estándar de referencia Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico), ambos medidos bajo las mismas condiciones experimentales. El ensayo se realizó en soluciones de DMSO, a 30° C de temperatura y en ausencia de luz. Las medidas de absorción se registraron con un **espectrofotómetro Shimadzu UV-2600**.

Con los datos obtenidos para cada muestra y el estándar de referencia (Trolox) se realizaron las curvas de porcentaje de inhibición vs concentración de muestra. El porcentaje de inhibición se calcula como muestra la **Ecuación 2**.

$$\% \text{ inhibición} = \left(\frac{\text{Abs control DMSO} - \text{Abs muestra}}{\text{Abs control DMSO}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Con la pendiente de la curva del porcentaje de inhibición se calcula el TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity). El TEAC indica la concentración de Trolox equivalente a la unidad de concentración del compuesto analizado, y se obtiene a partir de la **Ecuación 3**.

$$\text{TEAC} = \frac{\text{pendiente muestra}}{\text{pendiente Trolox}} \quad \text{Ecuación 3}$$

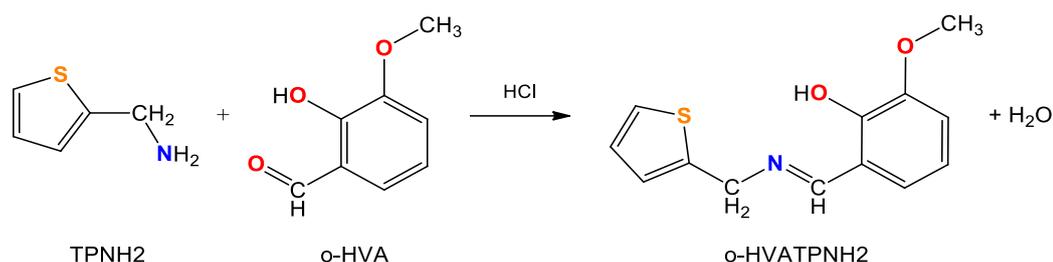
Referencias

- [1] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic Chemistry, Second, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
- [2] J. Workman, A.W. Springsteen, Applied spectroscopy : a compact reference for practitioners, Academic Press, 1998.
- [3] CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd, version 1.171.33.48 (release 15-09-2009 CrysAlis171.NET), (n.d.).
- [4] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 64 (2008) 112–122. doi:10.1107/S0108767307043930.
- [5] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist, Organometallics. 29 (2010) 2176–2179. doi:10.1021/om100106e.
- [6] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51–57. doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [7] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B. 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [8] F. Neese, The ORCA program system, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 73–78. doi:10.1002/wcms.81.
- [9] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297–3305. doi:10.1039/b508541a.
- [10] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [11] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 0 (1993) 799–805. doi:10.1039/P29930000799.
- [12] T. Mosmann, Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays, J. Immunol. Methods. 65 (1983) 55–63. doi:10.1016/0022-1759(83)90303-4.
- [13] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice-Evans, Antioxidant Activity Applying An Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay, Free Radic. Biol. Med. 26 (1999) 1231–1237.

CAPÍTULO 1. Compuestos con ligando o-HVATPNH2

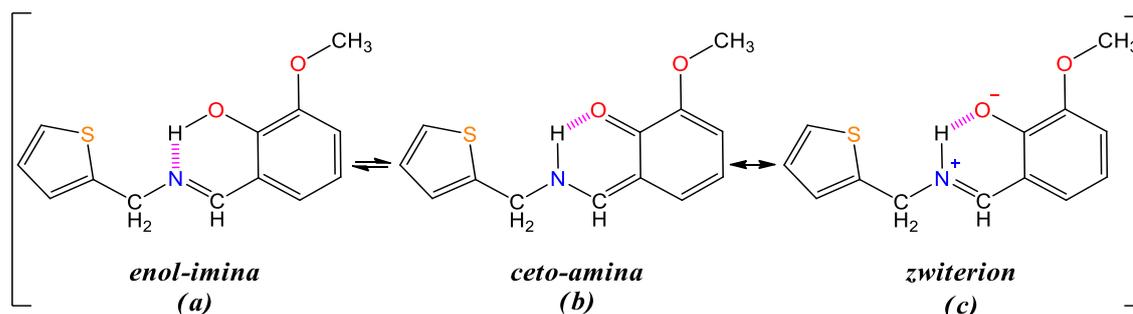
1.1 Ligando o-HVATPNH2 (HL1)

El compuesto 2-metoxi-6-[[t(i)ofen-2-metil]imino]metil}fenol, en adelante llamado o-VATPNH2 (HL1), pertenece a la familia de las metil-iminas, dentro de la familia de las bases de Schiff. Se obtiene por reacción de condensación entre los compuestos 2-tiofenometilamina (TPNH2) y 3-metoxisalicilaldehído (*o*-vainillín, *o*-HVA), como se muestra en el **Esquema 1.1- 1**.



Esquema 1.1- 1 Reacción de obtención del ligando HL1.

El compuesto HL1 es una base de Schiff derivada de un *orto*-hidroxialdehído aromático que muestra tendencia a establecer equilibrio tautomérico, tanto en solución como en estado sólido, en forma similar a lo reportado para otros compuestos relacionados [1–5]. Como consecuencia de una transferencia intramolecular reversible del protón fenólico entre los átomos de O y N, se produce una deslocalización electrónica del sistema π -aromático permitiendo la formación de la especie quinoide la cual, a su vez, se asocia a su forma canónica *zwitterionica* [1], como se muestra en el **Esquema 1.1- 2**.



Esquema 1.1- 2 Equilibrio tautomérico propuesto para HL1, incluyendo la formación del zwitterion.

El compuesto o-HVATPNH2, se presenta como ligando con la posibilidad de coordinar metales de transición a través de sus átomos donores S, N y O. Se conoce que moléculas de esta familia, y sus complejos de coordinación, muestran importantes propiedades biológicas, destacándose la capacidad de actuar como agentes antitumorales [6–8].

En esta sección se presenta la síntesis de HL1 y su caracterización mediante el análisis espectroscópico, estructural y del comportamiento térmico de la molécula, complementado con cálculos computacionales basados en DFT.

1.1.1 Síntesis

El compuesto se obtuvo a partir de la adición por goteo de 10 mL de una solución metanólica de o-HVA 0.15 M (0.2281 g), sobre 15 mL de una solución 0.1 M (155 μ L) de TPNH2 en el mismo solvente. La reacción, que se describe en el **Esquema 1.1- 1**, se llevó a cabo con agitación y calentamiento suave y se ajustó el pH a un valor aproximado de 4, mediante el agregado de gotas de HCl 10% v/v.

El sistema se dejó reaccionando en el vaso de precipitado tapado con vidrio de reloj, durante 30 minutos en las mismas condiciones. Luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y, al cabo de 15 días, se observó la formación de cristales amarillos en forma de agujas.

El rendimiento de esta síntesis fue del 52% (0.20 g), aproximadamente. El análisis de composición elemental obtenido para HL1, C₁₃H₁₃NO₂S (PM: 247.30 g/mol) fue C: 62.66%; H: 5.54%; N: 5.97%, siendo los porcentajes calculados C: 63.13%; H: 5.30%; N: 5.66%. El punto de fusión del compuesto medido con fusiómetro fue de 71-72°C.

De esta síntesis se obtiene un coproducto, que precipita en forma cristalina y que se logra separar de HL1 a partir de su recrystalización con etanol absoluto. Dicho compuesto, denominado (o-HVA)₂TPNH2 será descrito en la sección **1.1.6**.

1.1.2 Determinación de la estructura cristalina

Los cristales obtenidos en la síntesis resultaron de calidad óptima para determinar la estructura del compuesto HL1 por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ del sistema monoclinico con ocho moléculas por celda unidad, con la presencia de dos moléculas por unidad asimétrica (en adelante llamadas **I** y **II**).

A partir de medidas de difracción de rayos X no fue posible determinar la ubicación exacta del átomo de hidrógeno, originalmente fenólico en el aldehído precursor, por lo que se proponen dos estructuras posibles (A y B) que se muestran en la **Figura 1.1- 1**, ajustando ambas a los datos cristalográficos obtenidos. En la numeración de los átomos se antepone el número 1 o el número 2, según corresponda a la molécula 1 o 2 de cada estructura A y B.

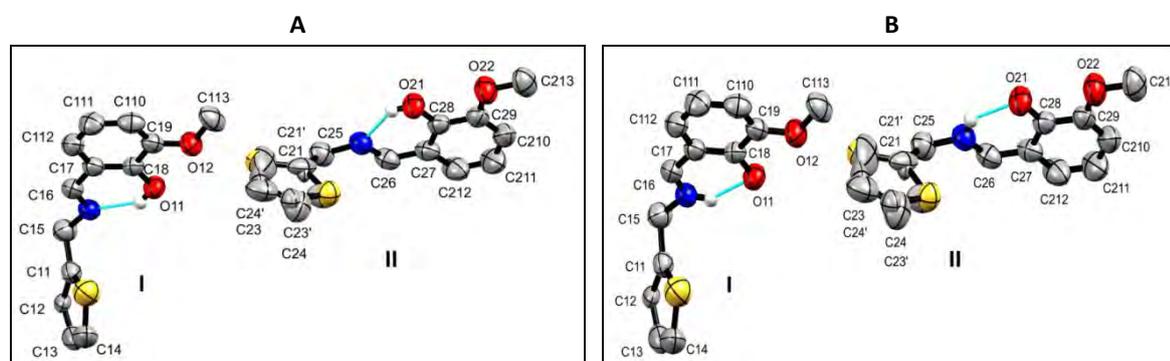


Figura 1.1- 1 Moléculas por unidad asimétrica de las dos estructuras propuestas por cristalografía para HL1.

A) Tautómero O-H...N. **B)** Tautómero O...H-N.

Ante la imposibilidad de localizar con certeza el átomo de H en la estructura refinada y la posibilidad, para este tipo de moléculas, de establecer un equilibrio tautomérico, se analizaron los parámetros geométricos de los grupos atómicos asociados a dicho equilibrio (ver **Esquema 1.1- 2**).

Como se describió anteriormente, las posibles formas tautoméricas de la molécula son tres: *enol-imina (a)*, *ceto-amina (b)* y *zwitterion (c)*. Las principales diferencias estructurales entre las primeras dos formas se asocian a las longitudes de los enlaces C8-O1/C6=N y C8=O1/C6-N, respectivamente. Para la forma *zwitterionica* se esperan valores de distancias muy próximos a los de la forma *enol-imina*, pero como en este caso el protón se encuentra unido al átomo de N, la conformación involucra una deslocalización de carga sobre los átomos O1 (-) y N (+).

Con el propósito de establecer cuál es la forma tautomérica estable en el cristal de la molécula HL1, se confeccionó la **Tabla 1.1- 1** comparando los valores correspondientes a los parámetros geométricos cristalográficos más relevantes obtenidos en los respectivos ajustes a las dos estructuras posibles (A y B).

Tabla 1.1- 1 Comparación de parámetros geométricos entre conformeros propuestos por cristalografía para HL1.

Distancia/Torsión	Isómero O-H...N (A)		Isómero O...H-N (B)	
	I (A)	II (A)	I (B)	II (B)
C8-O1	1.351 Å	1.347 Å	1.357 Å	1.351 Å
C8-C7	1.392 Å	1.409 Å	1.391 Å	1.410 Å
C7-C6	1.449 Å	1.448 Å	1.446 Å	1.446 Å
C6-N	1.283 Å	1.265 Å	1.280 Å	1.257 Å
O1-N	2.615 Å	2.614 Å	2.612 Å	2.611 Å
C8-O1-H-N	25.63°	17.60°	0.07°	3.79°

Las dos moléculas observadas por unidad asimétrica (I y II) muestran distancias de enlaces similares entre ellas, por lo que se descarta la presencia de equilibrio tautomérico entre dos especies en el cristal. Cabe mencionar en este punto que la especie O...H-N de la **Figura 1.1- 1 (B)** resultaría compatible tanto con la forma tautomérica *ceto-amina (b)* como con su forma *canónica (c)* (**Esquema 1.1- 2**), teniendo en cuenta que el átomo de H estaría enlazado al átomo de N en ambos casos.

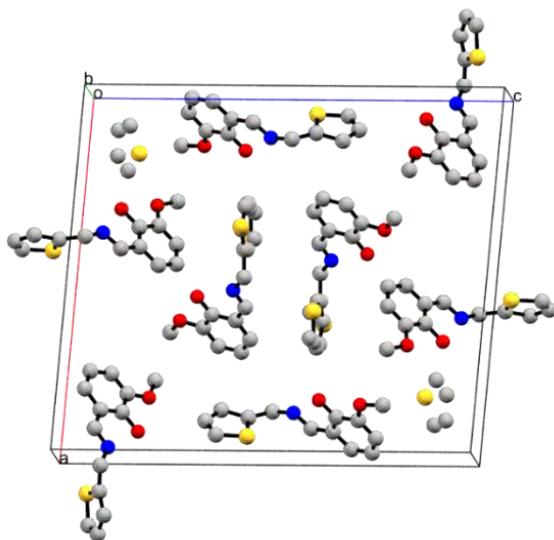
Al comparar los datos obtenidos con los reportados para compuestos similares, se descarta la posibilidad de que la conformación estable en estado sólido sea la *ceto-amina (b)*, ya que los valores de distancias de enlaces son más próximos a los de conformaciones *enol-imina* o *zwitterion* [1–3]. Para discernir de qué especie se trata, resultó de gran importancia el análisis espectroscópico de HL1, el cual se discutirá en los sucesivos apartados.

En la **Tabla 1.1- 2** se presenta la información cristalográfica más relevante de la molécula HL1. La información estructural completa, junto al detalle de los parámetros experimentales, se listan en el apéndice, **Tabla S1.1-1**.

Tabla 1.1- 2 Información cristalográfica de HL1.

Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S
Peso molecular	247.30 g/mol
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Sistema cristalino	Monoclínico
Dimensiones de celda unidad	
	a 19.768(3) Å
	b 5.6818(4) Å
	c 22.364(2) Å
	β 94.21(1)°
Volumen	2505.1(5) Å ³
Z	8
Densidad (calc.)	1.311 mg/m ³
Temperatura	297(2) K
Longitud de onda	1.54184 Å

La **Figura 1.1- 2** ilustra las ocho moléculas que conforman la celda unidad para HL1 compatible con ambas especies propuestas en la **Figura 1.1- 1** (sin la localización del átomo de H), en la que no se observan interacciones intermoleculares significativas.

**Figura 1.1- 2** Celda unidad observada por DRX de monocristal de HL1.

Tanto en el par **A** como en el **B**, la molécula **I**, muestra al átomo de azufre del anillo tiofeno, en posición *cis* respecto al átomo de nitrógeno del grupo *imina* (ver **Figura 1.1- 1**). La molécula **II** exhibe desorden rotacional sobre el fragmento del tiofeno, esto implica una rotación en 180° de dicho anillo alrededor del enlace simple C1-C5, ubicando al átomo de azufre en posición *cis* y *trans* (producto de la rotación), respecto al nitrógeno. Un desorden de este tipo fue reportado por P. Battaglia [9] para el compuesto relacionado C₁₀H₈N₂OS₂.

Se calculó la desviación *rms* para las moléculas **I** y **II**, parámetro que indica la similitud estructural entre moléculas, obteniendo un valor de 0.166 Å. Este valor se determinó mediante el procedimiento descrito por Kabsch [10], el cual tiene en cuenta la rotación de

los enlaces de cada geometría involucrada en el cálculo. El resultado obtenido indicó una estrecha relación estructural entre las dos moléculas, por lo que pueden considerarse estructuralmente equivalentes, más allá del desorden rotacional en una de ellas.

La molécula se dispone sobre dos planos casi perpendiculares, rotados entre sí en un ángulo de 80° aproximadamente, como se observa en la **Figura 1.1- 2**, debido a la deslocalización de enlaces π sobre los fragmentos arilmetilidenmetanamina, por un lado, y en el anillo tiofeno, por el otro. A su vez, la planaridad del esqueleto arilmetilidenmetanamina se debe a su estabilización por un puente intramolecular $O\cdots H\cdots N$ mostrado en la **Figura 1.1- 3**.

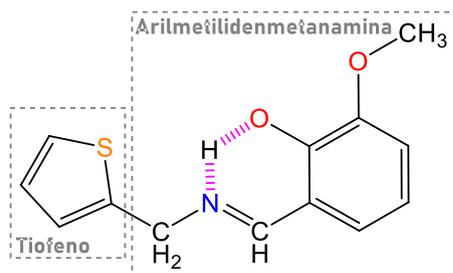


Figura 1.1- 3 Fragmentos de la molécula HL1.

En el anillo bencénico, las distancias de los enlaces C-C están en el rango de 1.348(8) a 1.420(5) Å para ambos casos, lo cual coincide con lo que se espera para estructuras con enlaces en resonancia, acorde con la forma *enol-imina* o con la *zwitteriónica* del compuesto. En la forma *ceto-amina*, en cambio se pierde la aromaticidad en el anillo bencénico y, en consecuencia, las distancias de los enlaces de este anillo cambian alternando entre los correspondientes a enlaces simples y dobles. [2,11].

1.1.3 Estudio teórico

Para complementar la caracterización estructural y ayudar en el análisis de los resultados experimentales, se realizaron cálculos de tipo TD-DFT a partir de las geometrías experimentales (obtenidas por difracción de rayos X). Se consideraron los isómeros $O-H\cdots N$ (**A**) y $O\cdots H-N$ (**B**) y, en todos los casos, se calcularon las energías para las dos moléculas encontradas por unidad asimétrica, **I** y **II**, considerando a la unidad **II** (que presenta desorden rotacional en el sólido) con la posición *trans* en el grupo S-C-C=N para diferenciarla de la molécula **I** (*cis*).

Los cálculos consistieron en la optimización de las correspondientes geometrías en fase gaseosa utilizando el funcional B3LYP [12,13] implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA [14]. Se trabajó con el conjunto de bases Def2-TZVP de calidad triple zeta [15]. Los parámetros geométricos determinados experimentalmente para las moléculas consideradas fueron comparados con los valores calculados, como puede verse en la **Tabla 1.1- 3**.

Para verificar que las geometrías optimizadas fueran mínimos locales o puntos de silla en la superficie de energía potencial de las moléculas, se calcularon los autovalores de la matriz Hessiana de la energía total con respecto a las coordenadas nucleares. Los autovalores se transformaron en frecuencias vibracionales armónicas y se utilizaron para ayudar en la asignación de las frecuencias experimentales. La optimización de la geometría mostró que

las especies *cis* (moléculas **I**) resultaron ser las más estables tanto para la forma O-H...N como para la forma O...H-N, con diferencias del orden de 0.5 kcal/mol entre ellas, por lo que el análisis estructural se realizó a partir de dichas especies.

Tabla 1.1- 3 Parámetros geométricos experimentales y calculados más relevantes para las moléculas **I** y **II** de HL1. Distancia de enlace en Å y ángulos de enlace y diedros en (°).

	Tautómero O-H...N (A)				Tautómero O...H-N (B)			
	Exp. I	Calc. I	Exp. II	Calc. II	Exp. I	Calc. I	Exp. II	Calc. II
C8-O1	1.351	1.336	1.347	1.337	1.357	1.253	1.351	1.254
C6-N	1.283	1.278	1.265	1.278	1.280	1.321	1.257	1.321
N-C5	1.456	1.456	1.443	1.449	1.452	1.454	1.441	1.446
C7-C6	1.449	1.452	1.449	1.452	1.446	1.394	1.446	1.394
C5-C1	1.482	1.501	1.503	1.506	1.481	1.500	1.503	1.507
C9-O2	1.357	1.358	1.372	1.358	1.355	1.355	1.371	1.355
O2-C13	1.420	1.416	1.408	1.416	1.420	1.414	1.407	1.414
C7-C6-N	122.8	123.2	122.6	123.2	123.0	124.1	123.2	123.9
C6-N-C5	117.2	119.1	119.5	119.0	117.9	124.9	120.1	124.6
N-C5-C1	111.4	112.8	112.5	111.8	111.8	113.6	112.6	112.7
O1...H...N	143.9	147.6	145.5	147.7	132.3	137.4	134.3	137.1
C8-C9-O2-C13	174.6	-179.6	177.3	179.9	174.4	-179.6	177.5	180.0
C8-C7-C6-N	1.5	0.2	0.2	-0.2	1.8	0.5	0.0	0.4
C6-N-C5-C1	-120.4	-124.4	118.4	119.0	179.4	-122.7	125.9	111.7
N-C5-C1-S	27.6	66.9	139.5	163.7	27.0	68.3	145.4	168.6

Analizando la **Tabla 1.1- 3**, se observa que las diferencias más importantes se encuentran entre las distancias de los enlaces C8-O1, C6-N y C7-C6 de las geometrías experimental y optimizada de la molécula **IB** (especie O...H-N). Esto es esperable, debido a que en los cálculos se considera que, al estar unido el átomo de H al átomo de N, la unión entre C8 y O1 se estabilizaría como doble enlace luego de una redistribución electrónica, en concordancia con la forma *ceto-amina*. Como consecuencia, la distancia calculada entre ellos resulta menor que la observada experimentalmente y el valor calculado para C6-N resulta mayor que el experimental, con la resultante disminución en el valor del enlace C7-C6 calculado. En el siguiente apartado (**1.1.4.1**) se profundizará sobre este tema, buscando determinar la forma estructural de HL1 en estado sólido.

En cuanto a los ángulos de enlace, los valores encontrados para las dos geometrías calculadas muestran un muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Los ángulos diedros, en general, también muestran una buena correlación entre valores experimentales y calculados para las dos moléculas que conforman la unidad asimétrica, la excepción es el ángulo diedro N-C5-C1-C2, cuyo valor calculado difiere del experimental. Esta diferencia puede explicarse por un efecto reticular sobre la molécula en estado sólido, que permite que el anillo de tiofeno adopte una determinada orientación con respecto al fragmento C6-N-C5 mientras que, en fase gaseosa se favorece otra orientación para dicho anillo.

Entre las moléculas optimizadas, se seleccionaron las conformaciones de menor energía para cada uno de los tautómeros, para luego reoptimizarlas incluyendo el efecto de la interacción electrostática de la molécula con el solvente, a través del simulador COSMO [16]. Posteriormente, se calcularon las transiciones electrónicas usando el funcional híbrido PBE0 [17], también implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA, para el análisis de los espectros UV-visible. El conjunto de bases usadas fue el mismo que para el cálculo de optimización de geometría.

1.1.4 Caracterización espectroscópica

El estudio espectroscópico realizado abarcó diferentes técnicas a fin de lograr una caracterización completa del compuesto, tanto en estado sólido como en solución.

1.1.4.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Para el estudio espectroscópico vibracional de la molécula HL1 se registraron sus espectros IR y Raman, y se asignaron las bandas observadas a los modos vibracionales correspondientes con la ayuda de los cálculos computacionales, previamente descritos, y en base a datos bibliográficos sobre especies relacionadas [3,18,19].

El espectro IR se obtuvo a partir de una muestra sólida (pastilla de KBr) del compuesto en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. El espectro Raman fue medido usando la radiación de excitación de 532 nm. En la **Figura 1.1- 4** se muestran los espectros vibracionales (IR y Raman) registrados para el compuesto o-HVATPNH₂. Los espectros IR registrados para los precursores empleados en la síntesis del ligando se presentan en las **Figuras S1.1-1** y **S1.1-2** del apéndice y se analizaron comparativamente para la asignación del espectro de HL1.

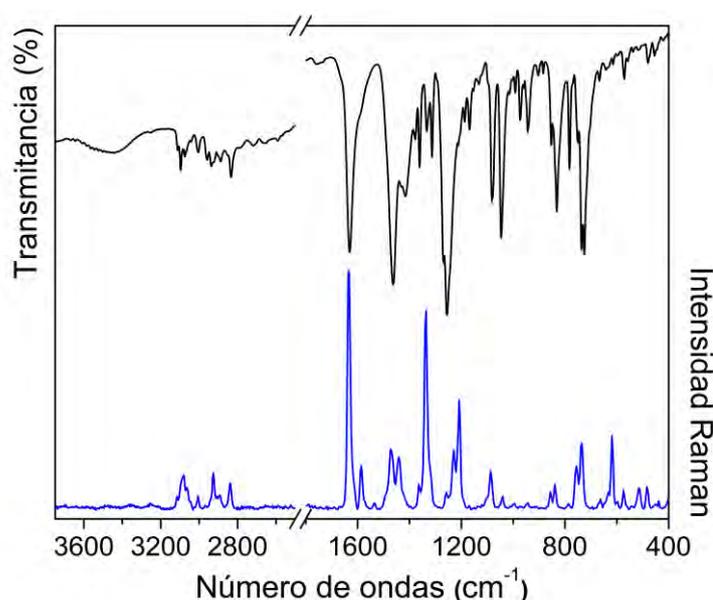


Figura 1.1- 4 Espectro IR (—) y Raman (—) de HL1.

Los cálculos considerados para la asignación de las bandas experimentales fueron los resultantes de la optimización de la molécula o-HVATPNH₂ en la forma **O-H···N cis (IA)** en

fase gaseosa, ya que la optimización de la forma **O...H-N (IB)** mostró distancias de enlaces C8-O1 y C6-N alejadas de los valores experimentales, como ya se ha mencionado.

En la **Tabla 1.1- 4** se asignan las bandas más relevantes para el compuesto HL1 y sus precursores (o-HVA y TPNH2), incluyendo las frecuencias experimentales y calculadas. La información espectroscópica completa se presenta en el apéndice, **Tabla S1.1-2**.

Tabla 1.1- 4 Asignación de frecuencias experimentales y calculadas (en cm^{-1}) para bandas seleccionadas en los espectros IR y Raman de HL1. Se incluye información de los precursores para su comparación.

o-HVA			TPNH2			o-HVATPNH2			
IR	Calc.	Asignaciones	IR	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
			3369 ^{mf}	3551	$\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$				
			3293 ^f	3476	$\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$				
3014 ^{md}	3318	νOH				3003 ^{md}	3005 ^d	3153	$\nu \text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$
						2937 ^{md}			$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$
2939 ^d		$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$	2919 ^f	3071	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	2923 ^h	2928 ^m	3045	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2884 ^d	3016	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$				2888 ^{md}	2892 ^d	2998	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3 + \nu \text{CH}^{\text{aldh}}$
			2852 ^{mf}	3036	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$			2965	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
2839 ^d	2943	$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$				2834 ^d	2838 ^d	3000	$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$
1645 ^{mf}	1704	$\nu \text{C}=\text{O}$				1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	$\nu \text{C}=\text{N}$
			1598 ^{mf}	1665	δNH_2				
1591 ^m	1649	$\nu^{\text{R}} + \delta \text{OH}$				1583 ^h	1587 ^m	1660	$[\nu^{\text{R}} + \delta \text{N}-\text{H}\cdots\text{O}]^{\text{o-HVA}}$
	1622							1618	
1471 ^m	1510	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$				1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1455 ^f	1489	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$						1493	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1433 ^h	1480	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 + \delta \text{OH}$				1433 ^h	1440 ^m	1497	$[\delta(\text{CH}_3 + \text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) + \nu^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$
	1472	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 + \nu^{\text{R}}$						1460	$[\delta(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O} + \text{CH}^{\text{R}} + \text{CH}_3)]^{\text{o-HVA}}$
			1439 ^f	1483	δCH_2	1415 ^{m,a}		1480	δCH_2
			1381 ^f	1377	$\delta \text{CH}^{\text{R}} + \rho_{\text{r}} \text{NH}_2$	1378 ^d		1394	$[\delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNH2}}$
1388 ^f	1422	δOH				1361 ^m	1365 ^d	1370	$[\delta \text{N}-\text{H}\cdots\text{O} + \nu^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$
			1330 ^d	1362	$\rho_{\text{w}} \text{CH}_2$	1333 ^{m-d}	1337 ^f	1355	$\rho_{\text{w}} \text{CH}_2$
1327 ^f	1306	$[\nu \text{C}-\text{O}]^{\text{ArOH}} + \delta \text{CH}$				1313 ^m		1315	$[\nu \text{C}-\text{O}]^{\text{ArOH}} + [\delta \text{CH}]^{\text{o-HVA}}$
1270 ^h	1284	$\nu \text{C}-\text{OCH}_3 + \delta \text{CH}^{\text{R}}$				1269 ^f		1282	$[\nu \text{C}-\text{OCH}_3 + \delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$
1257 ^f						1255 ^{mf}	1258 ^{md}		
			1079 ^d	1075	$\nu \text{C}-\text{N}$	1097 ^h		1050	$\nu \text{C}-\text{N} + [\gamma \text{CH}]^{\text{aldh}}$
			900 ^h	888	$\rho_{\text{t}} [\text{NH}_2 + \text{CH}_2]$	902 ^{md}		958	$\rho_{\text{t}} \text{CH}_2$
895 ^d	958	$\gamma \text{CH}^{\text{R}}$				884 ^{md}		920	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$
								882	
			849 ^d	840	$\gamma \text{CH}^{\text{R}}$	853 ^{md}	856 ^{md}	842	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNH2}}$
			826 ^m	850	$\rho_{\text{w}} \text{NH}_2$				
838 ^m	822	γOH				832 ^{mf,a}	838 ^d	851	$\gamma \text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$
			747 ^h	749	$\nu \text{S}-\text{CH} + \delta \text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)$	750 ^{md}	757 ^d	762	$\nu \text{S}-\text{CH} + \delta \text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)$
737 ^m	752	$\gamma \text{CH}^{\text{R}}$				736 ^f	735 ^m	740	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$
717 ^f	709	δ^{R}				725 ^f		742	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$
			698 ^{f,a}	707	$\gamma \text{CH}^{\text{R}}$	704 ^h		710	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNH2}}$
			616 ^d	628	δ^{R}	615 ^{md}	620 ^m	627	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNH2}}$

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_{w} : wagging; ρ_{r} : rocking; ρ_{t} : twisting; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Al comparar las frecuencias vibracionales correspondientes a los precursores con las del ligando HL1, se evidencia la desaparición del doblete registrado en IR para TPNH2, asignado a los estiramientos asimétrico (3369 cm^{-1}) y simétrico (3293 cm^{-1}) del grupo NH_2 . Esto es

esperable considerando que, producto de la condensación entre el aldehído y la amina, se pierde el grupo amina para dar lugar al nuevo enlace imina (C=N).

La región espectral comprendida entre 3111 y 3041 cm^{-1} muestra en IR y en Raman las bandas características de los estiramientos en fase y fuera de fase de los C-H correspondientes a los anillos.

La banda asociada al estiramiento del grupo O-H del o-HVA se ubica en 3014 cm^{-1} (IR). En el ligando HL1, este enlace se ve afectado por una fuerte interacción entre el átomo de H y el átomo de N del grupo imina. La interacción da origen a la formación de un pseudo-anillo de 6 miembros, con todos los átomos localizados sobre un mismo plano, como se observa en la **Figura 1.1- 3**. En el pseudo anillo se establece el fenómeno de “resonancia asistida mediante enlace de hidrógeno”, comúnmente llamado RABH (*Resonance Assisted Bond Hydrogen*), que estabiliza a la molécula.

Consecuentemente, si en estado sólido el ligando se encontrara en la forma *enol-imina* (a), se espera desplazamientos en las bandas IR asociadas al grupo OH [20,21] por lo que podría vincularse la banda observada en 3003 cm^{-1} al estiramiento de este grupo. Por el contrario, si la especie presente en el sólido fuese la forma *zwitterionica* (c) ($\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}^+$) podría asignarse dicha banda al estiramiento N-H involucrado en la interacción N-H \cdots O.

Cabe recordar que los valores de longitudes y ángulos de enlace determinados por DRX concuerdan con los esperados, tanto para la forma *enol-imina* (a) como para la *zwitterionica* (c), encontrándose alejados de los valores reportados para la forma *ceto-amina* (b) de especies similares, la que se descarta entonces de este análisis.

Por otro lado, se observa que la banda asignada al enlace Ar-O(H) (1327 cm^{-1} en IR) en el espectro del precursor o-HVA se desplaza a menores frecuencias en el ligando (1313 cm^{-1}) indicando un debilitamiento del enlace como consecuencia de la interacción RABH mencionada.

Las bandas observadas en el espectro IR del ligando entre los valores 2937 y 2834 cm^{-1} se asocian a los estiramientos de los grupos CH (del grupo aldehído del precursor o-HVA), CH_2 y CH_3 , sin mostrar variaciones significativas respecto a los precursores.

La formación de la base de Schiff concuerda con la desaparición de la banda atribuida al estiramiento (H)C=O del aldehído y la consecuente aparición de una banda intensa asignada al estiramiento (H)C=N en 1631 cm^{-1} (IR) y 1635 cm^{-1} (Raman). Esta banda sería consistente tanto con la presencia del tautómero *enol-imina* como del *zwitterion* en el estado sólido, de acuerdo con las distancias de enlaces observadas por DRX.

Las bandas asociadas a estiramientos y deformaciones de los anillos no se ven significativamente alteradas respecto a lo observado para los precursores, como resulta esperable.

Lo analizado hasta aquí para la muestra sólida (DRX, DFT, espectroscopías IR y Raman) muestra evidencias de que tanto la forma *enol-imina* como la forma *zwitterionica* (estabilizada por RABH) pueden ser las formas presentes de HL1 en el sólido.

1.1.4.2. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

La caracterización por espectroscopía electrónica del ligando HL1 se llevó a cabo a partir de medidas en solución de dimetilsulfóxido (DMSO) y metanol (MeOH), registrados entre 200 y 800 nm. Los respectivos espectros, se presentan en la **Figura 1.1- 5** en la región espectral de interés. Los mismos fueron analizados en comparación con los espectros registrados para los precursores, los cuales se muestran en las **Figuras S1.1-3** y **S1.1-4** del apéndice. Debido al corte de absorción del solvente, el espectro en solución de DMSO se analizó a partir de 260 nm.

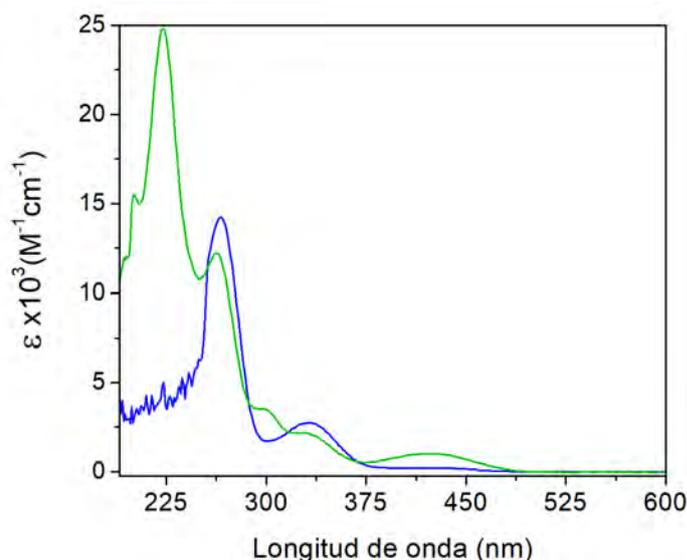


Figura 1.1- 5 Espectro electrónico del compuesto HL1 en solución de DMSO (—) y MeOH (—).

Comparando los espectros, se identifican bandas adicionales en el espectro en metanol respecto al espectro en DMSO, esto permite inferir la existencia de un equilibrio inducido por el solvente que se discutirá a continuación. En este punto, los cálculos DFT resultaron de gran ayuda para identificar las especies presentes en cada solución. Se consideraron las formas *enol-imina* (a), *ceto-amina* (b) y se procedió al cálculo de optimización de geometría de los tautómeros, simulando el efecto de ambos solventes. Luego se calcularon las transiciones monoeléctricas para cada especie, obteniendo los espectros teóricos que se muestran junto con el experimental en la **Figura 1.1- 6**, y cuyos máximos de absorción se listan en la **Tabla 1.1- 5**.

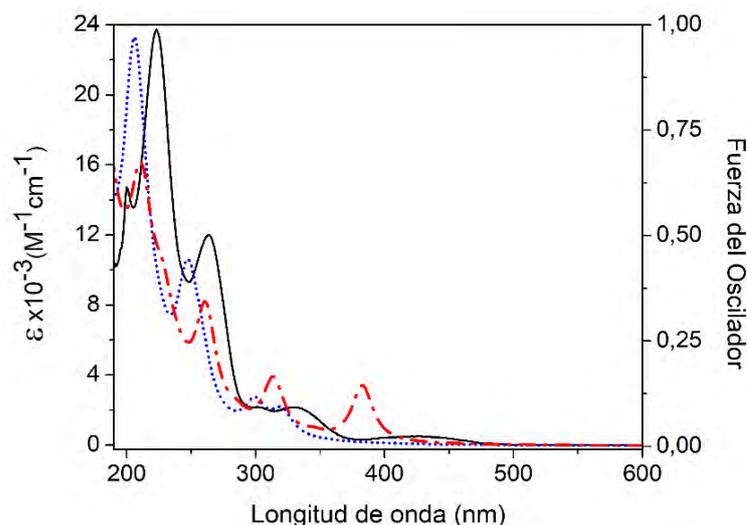


Figura 1.1- 6. Espectro UV-visible experimental registrado para HL1 en MeOH (—) y espectro calculado para tautómeros **a** (.....) y **b** (-----).

Tabla 1.1- 5. Asignaciones de los espectros experimentales en base a transiciones electrónicas calculadas para los tautómeros **a**, **b** y **c**. Máximos de absorción para HL1 en MeOH.

Exp. (nm) / ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Calc. a (nm)	Calc. b (nm)	Asignaciones
223 (2.4×10^4)	213	227	H-2 \rightarrow L+1 H \rightarrow L+2
263 (1.2×10^4)	247	261	H-2 \rightarrow L
303 (hombro)	299	314	H-1 \rightarrow L
331 (2.2×10^3)	320		H \rightarrow L
424 (0.5×10^3)		383	H \rightarrow L

Considerando los trabajos de Dominguez [1] y Minkin [22] sobre compuestos similares, resulta posible inferir que la banda observada a 331 nm está relacionada con la presencia del grupo OH en la molécula, mientras que la banda a 424 nm se debe a la presencia del grupo NH. Se conoce además que este equilibrio tautomérico se ve muy afectado por la naturaleza del solvente, entre otros factores.

Los resultados experimentales y los cálculos realizados permiten establecer que la forma tautomérica estable de o-HVATPNH₂ en solución de un solvente aprótico como DMSO, es la especie *enol-imina*. Tal como se observa en la **Figura 1.1- 6**, la ausencia de la banda a $\lambda > 400$ nm en solución de DMSO, excluiría la posibilidad de existencia de un equilibrio tautomérico entre las dos especies en esta solución.

En contraposición, la disolución de HL1 en un solvente prótico como metanol, posibilita la existencia de un equilibrio tautomérico entre las formas *enol-imina* y la *ceto-amina* o su *zwitterion*, lo que se deduce por la presencia de ambas bandas de absorción (331 y 424 nm) en esta solución.

La **Figura 1.1- 7** muestra la representación de los orbitales moleculares calculados para cada tautómero de HL1, involucrados en las transiciones electrónicas observadas. A partir de ésta,

se observa que las bandas de absorción de mayor energía se asocian principalmente a tránsitos $\pi \rightarrow \pi^*$ entre fragmentos aromáticos, mientras las bandas de menor energía se asignan a la transición HOMO \rightarrow LUMO en cada tautómero. Para el tautómero **a**, el orbital HOMO se encuentra deslocalizado exclusivamente sobre el fragmento o-HVA, a diferencia del orbital HOMO del tautómero **b**, el cual muestra, además, contribución de orbital n del átomo de N.

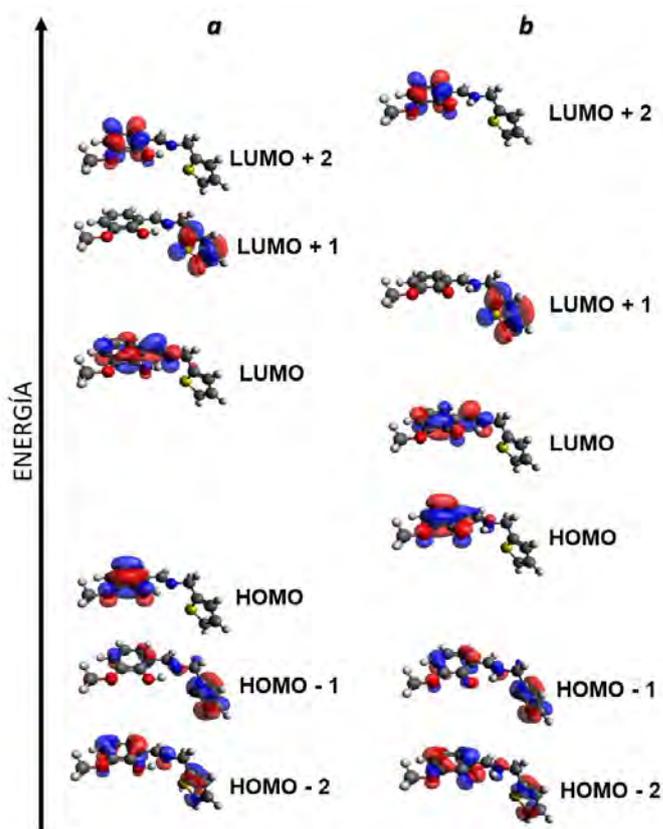


Figura 1.1- 7 Representación de orbitales moleculares para los tautómeros a y b de HL1.

Por otro lado, con la intención de completar la caracterización de la molécula o-HVATPNH2 en estado sólido, se registró el espectro de reflectancia difusa (RD) en la región de 200 a 700 nm. En la **Figura 1.1- 8** se muestra el espectro de absorción obtenido a partir de la conversión del espectro de RD a través de la función de Kubelka-Munk (definida en la sección “Metodología experimental y cálculos computacionales”).

Se observa que la muestra en estado sólido sigue el patrón de absorbancia registrado para la solución en metanol, con bandas a 326 y 403 nm, determinadas por deconvolución. Se debe tener en cuenta que las pequeñas diferencias observadas respecto al espectro UV-visible en solución estarían asociadas a las diferencias implícitas en el uso de dos técnicas con distinto fundamento [23].

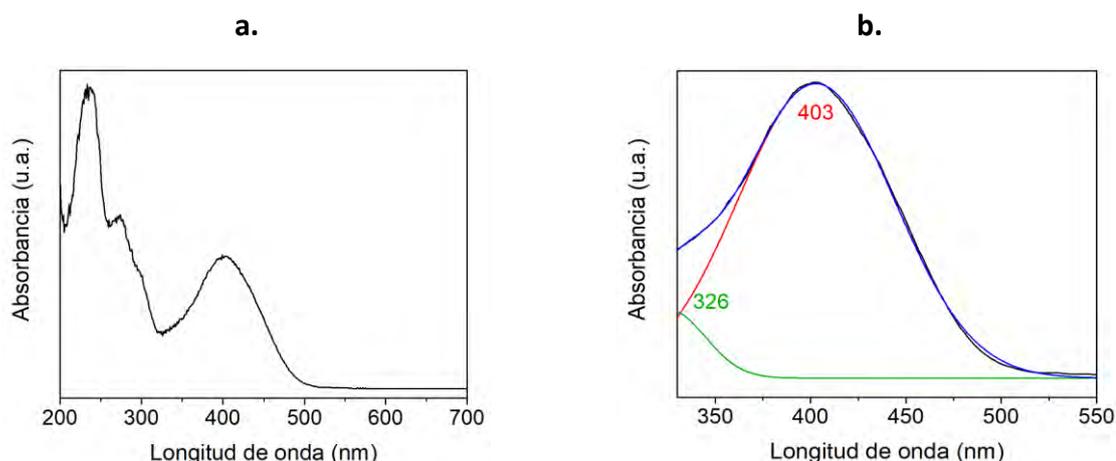
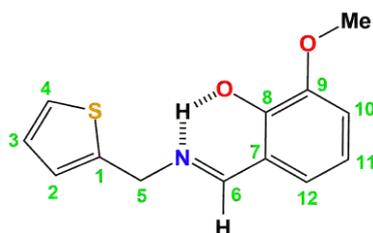


Figura 1.1- 8 Espectro de absorción de HL1 en estado sólido registrado por RD en las regiones **a)** 200-700 nm, y **b)** 330-550 nm con deconvolución de la banda a 403 nm.

Si bien se han reportado estudios que demuestran que en estado sólido pueden coexistir diferentes formas tautoméricas [3] (y referencias allí incluidas), este comportamiento no resulta ser lo más frecuente. En este caso en particular, se determinó por DRX que las dos unidades asimétricas observadas por celda unitaria muestran valores de distancias de enlaces muy similares entre ellas, por lo que se descartó la posibilidad de coexistencia de dos formas tautoméricas en el mismo cristal. Algunos autores [1,2,20,21,24,25] señalan que para compuestos relacionados con HL1 existen interacciones electrostáticas intramoleculares asistidas por RABH que permiten la estabilización de la forma *zwitterionica* (c) en estado sólido. Esto explicaría la presencia de las bandas de absorción debidas al grupo OH (326 nm) y al grupo NH (403 nm) simultáneamente en el cristal, lo cual está de acuerdo con lo observado anteriormente en IR y Raman.

1.1.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Para una mejor caracterización y con el fin de complementar la información obtenida mediante la medida de los espectros UV-visible del compuesto en solución, se registraron espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (dimetilsulfóxido deuterado) y CD_3OD (metanol deuterado) a 25 °C. Además, se realizaron experimentos ^1H - ^1H COSY y ^1H - ^1H NOESY en ambos solventes (**Figuras S1.1-5, S1.1-6, S1.1-7 y S1.1-8** del apéndice). En el **Esquema 1.1- 3** se representa la molécula con la numeración de sus átomos.



Esquema 1.1- 3 Estructura de HL1 con la identificación de sus átomos.

En las **Figura 1.1- 9** y **Figura 1.1- 10** se muestran los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ registrados en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, respectivamente.

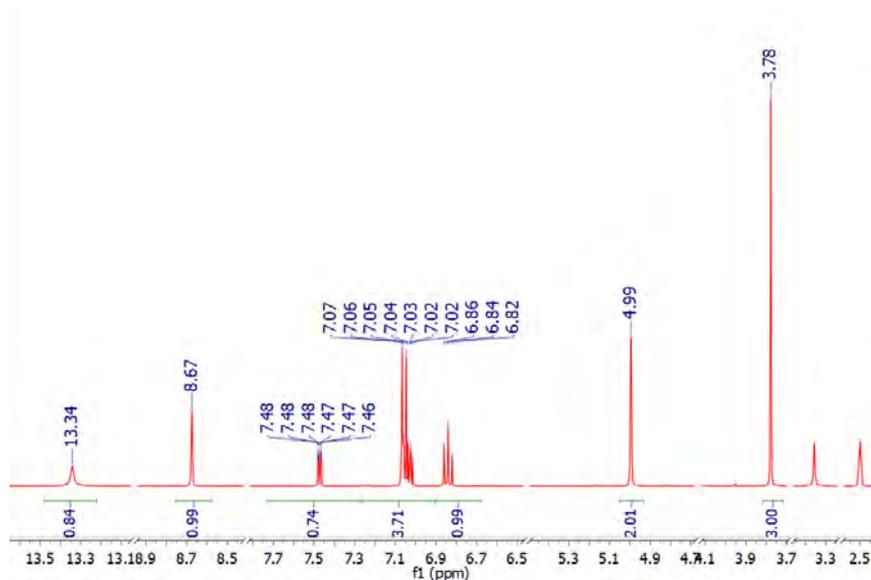


Figura 1.1- 9 Espectro $^1\text{H-NMR}$ de HL1 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

De acuerdo con lo esperado, el espectro protónico integra para 13 H en total, mostrando los picos en las regiones características. La ausencia de señales desdobladas o satélites está de acuerdo con la presencia de una única especie tautomérica en solución. El protón fenólico, cuya señal se encuentra habitualmente en el rango de 8-12 ppm, aparece a mayor desplazamiento (δ), en 13.34 ppm, debido a la fuerte interacción intermolecular O-H \cdots N. El singlete en 8.67 ppm corresponde al H del grupo imina CH=N. Las señales observadas en el rango de 6.8-7.5 ppm se asignan a los protones aromáticos y a los singletes observados a 4.99 ppm y 3.78 ppm corresponden a los protones de los grupos CH₂ y CH₃, respectivamente. El singlete a 3.36 ppm se debe a la presencia de H₂O como impureza del solvente y la señal alrededor de 2.50 ppm es la señal residual característica del $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ [26,27].

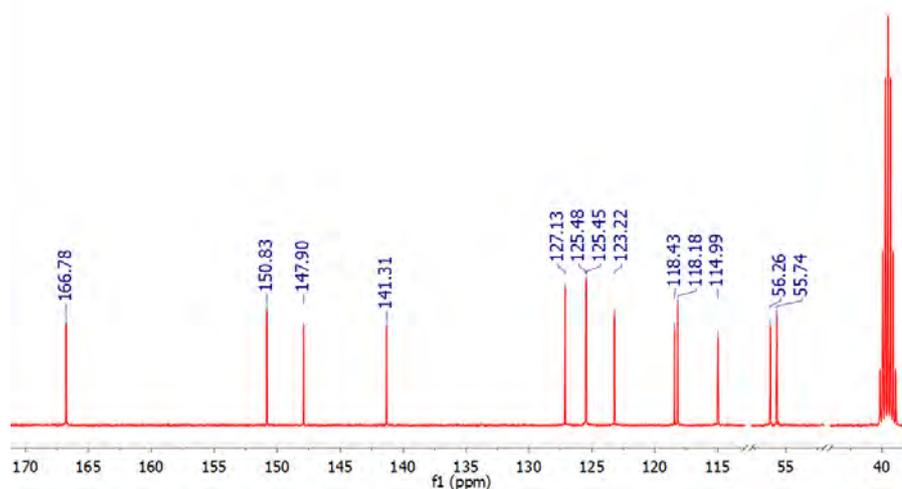


Figura 1.1- 10 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR de HL1 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

El espectro de ^{13}C presenta los 13 picos esperados para la molécula. La señal observada a mayor valor de δ , 166.78 ppm, corresponde al átomo C6, el más desapantallado en la molécula, al encontrarse unido a un sistema π aromático y a un átomo de nitrógeno. Las siguientes señales a 150.83 y 147.90 ppm corresponden a los núcleos de carbono del anillo

bencénico que a su vez están enlazados a átomos de O de los grupos -OH y -OCH₃ respectivamente. Hacia menores desplazamientos aparecen las señales correspondientes a los carbonos del heterociclo a 141.31, 127.13, 125.48 y 125.45 ppm y las asignadas a los C restantes del anillo aromático en 123.22, 118.43, 118.18, 114.99 ppm. Finalmente, los núcleos de ¹³C de los grupos CH₂ y CH₃ presentan los menores valores de δ , situados a 56.26 y 55.74 ppm, respectivamente. También puede observarse en este espectro la señal debida al solvente (CD₃)₂SO en forma de multiplete característico a 39.5 ppm.

Con el fin de complementar la información acerca del efecto del solvente sobre el equilibrio tautomérico de HL1, se registraron los espectros en CD₃OD, los cuales se presentan a continuación en las **Figura 1.1- 11** y **Figura 1.1- 12** y se analizaron juntamente con los resultados obtenidos de los espectros electrónicos.

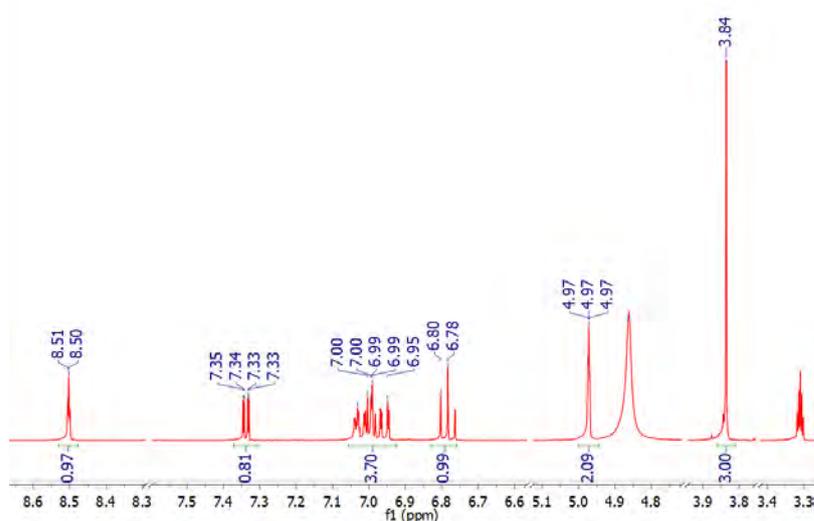


Figura 1.1- 11 Espectro ¹H-NMR de HL1 en CD₃OD a 25°C.

Al analizar los espectros se observa nuevamente la ausencia de señales “satélite” en el espectro de ¹³C, lo cual indica la inexistencia de equilibrio tautomérico en CD₃OD. Si bien el análisis del espectro protónico sería compatible con la presencia del tautómero *ceto-amina*, no se observan las diferencias esperadas para las señales de los átomos C8 y C6 respecto al espectro en (CD₃)₂SO, que deberían observarse si ese fuera el caso. Asimismo, la banda a 424 nm en espectro UV-visible en MeOH, indicativa de la presencia del enlace N-H, permite proponer la presencia del *zwitterion* en esta solución. Dicha forma resonante conserva las características de enlace en el esqueleto de la forma *enol-imina*, conduciendo a señales equivalentes en el espectro de ¹³C en ambos solventes.

Considerando que en CD₃OD la especie estable es el *zwitterion*, la ausencia de la señal asignable al grupo NH en este caso, se explica por un rápido intercambio del átomo de hidrógeno con uno de deuterio presente en el solvente.

Se observan también, grupos de señales acopladas en el rango de 7.35 - 6.78 ppm que, en su conjunto, integran para 6 núcleos y están asociadas a los protones de los anillos aromáticos (tiofeno y benceno). Comparando estas señales con las registradas en el espectro en (CD₃)₂SO, se evidencian cambios poco significativos en los valores de desplazamiento

químico. Sin embargo, se observan diferencias respecto a la multiplicidad de las señales, debidas al cambio en el entorno químico de cada núcleo de H.

En 4.97 ppm se registra un triplete que integra para dos H y corresponde a los hidrógenos del grupo CH₂. Nuevamente, se observa diferencia respecto a la multiplicidad de la señal en los distintos solventes, indicando acoplamiento de los H del metileno con un protón vecino que, en este caso, podría tratarse del H unido al nitrógeno (grupo N-H), lo cual sería compatible con la forma *zwitterionica* propuesta en metanol. Por otro lado, la señal registrada a 8.51-8.50 ppm es un doblete que se asigna al protón del grupo imina (C6). Aquí se observa otra diferencia con el espectro en (CD₃)₂SO, en el cual la señal de ese protón aparece como un singlete. Este desdoblamiento también da indicios de acoplamiento, en concordancia con la presencia del grupo N-H (*zwitterion*).

Finalmente, se observa en 3.84 ppm la señal correspondiente al grupo metilo como un singlete que integra para 3 hidrógenos. Los picos observados como singlete en 4.84 ppm y quintuplete en 3.31 ppm son las señales características del solvente empleado [26].

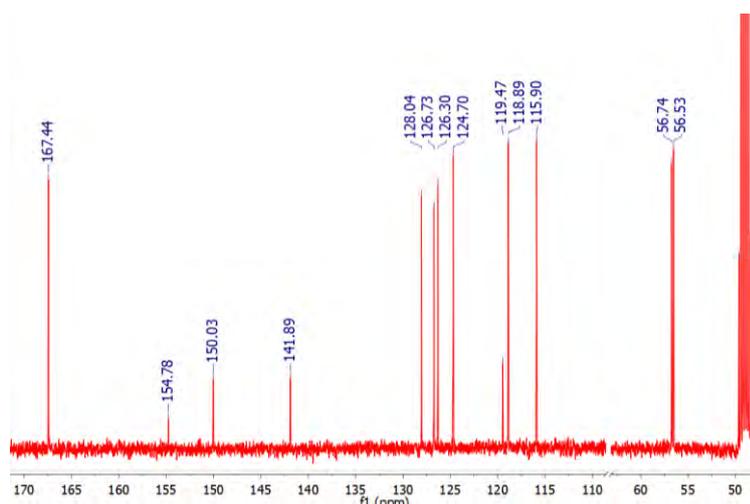
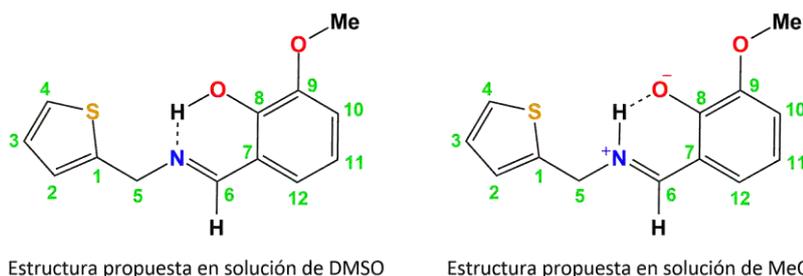


Figura 1.1- 12 Espectro ¹³C{¹H}-NMR de HL1 en CD₃OD a 25°C.

El espectro de ¹³C muestra las señales esperadas para 13 núcleos de carbono, sin diferencias significativas respecto al espectro en (CD₃)₂SO. La asignación completa de las señales se presenta en la **Tabla 1.1- 6**.

En la **Figura 1.1- 13** se presentan las estructuras propuestas para cada solvente.



Estructura propuesta en solución de DMSO

Estructura propuesta en solución de MeOH

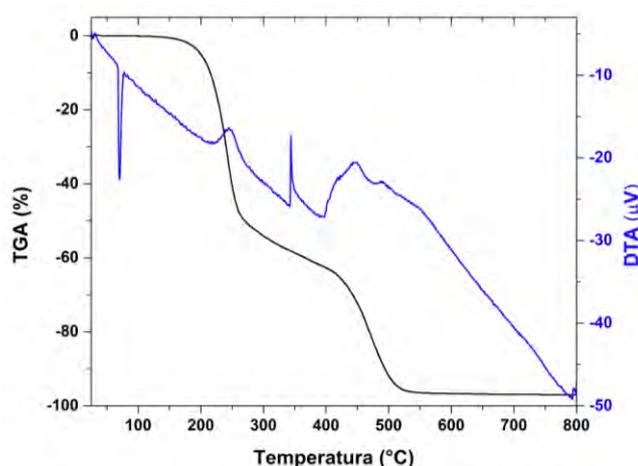
Figura 1.1- 13 Estructuras propuestas, en los diferentes solventes, incluyendo la numeración de los átomos.

Tabla 1.1- 6 Comparación de valores de δ en ppm para ^1H y ^{13}C de HL1 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ y CD_3OD .

C/H	δ (ppm) ^1H -NMR		δ (ppm) ^{13}C -NMR	
	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	CD_3OD	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	CD_3OD
C1	-	-	141.31	141.90
C2-H	7.07-7.02 (m)	7.06-6.92 (m)	125.45	126.30
C3-H	7.07-7.02 (m)	7.06-6.92 (m)	127.13	128.04
C4-H	7.47 (dt, $J=5.0, 0.9$ Hz)	7.34 (dd, $J=5.1, 1.3$ Hz)	125.48	126.73
C5-H	4.99 (s)	4.97 (t, $J=1.1$ Hz)	56.26	56.75
C6-H	8.67 (s)	8.50 (t, $J=1.2$ Hz)	166.78	167.44
C7	-	-	118.43	119.47
C8-OH	13.34 (s)	-	150.83	154.78
C9	-	-	147.90	150.03
C10-H	7.07-7.02 (m)	7.06-6.92 (m)	114.99	115.90
C11-H	6.90 (m)	6.79 (d, $J=7.9$ Hz)	118.18	118.89
C12-H	7.07-7.02 (m)	7.06-6.92 (m)	123.22	124.70
Me	3.78 (s)	3.84 (s)	55.74	56.53

1.1.5 Caracterización termogravimétrica

El análisis térmico del ligando se llevó a cabo mediante medidas de TGA y DTA, en un rango de temperatura de 25 a 800 °C con flujo de oxígeno de 80 mL·min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 5 °C/min. En la **Figura 1.1- 14** se muestra el comportamiento térmico del compuesto HL1 y en la **Tabla 1.1- 7** se detallan los procesos observados.

**Figura 1.1- 14** Termograma registrado para HL1, TGA (—) y DTA (—)**Tabla 1.1- 7** Detalle de los procesos térmicos registrados para HL1

Proceso	Temperatura (°C)	Pérdida (%)
Endotérmico	70	*
Exotérmico	247	55.1
Exotérmico	343	7.0
Exotérmico	400 - 466	34.7

*No presenta pérdida, se debe al proceso de fusión.

Se observa que la muestra funde aproximadamente a 70 °C, lo cual se manifiesta en el DTA como un proceso endotérmico sin pérdida de masa, y concuerda con el punto de fusión de 72 °C determinado de forma independiente. Posteriormente, la muestra experimenta

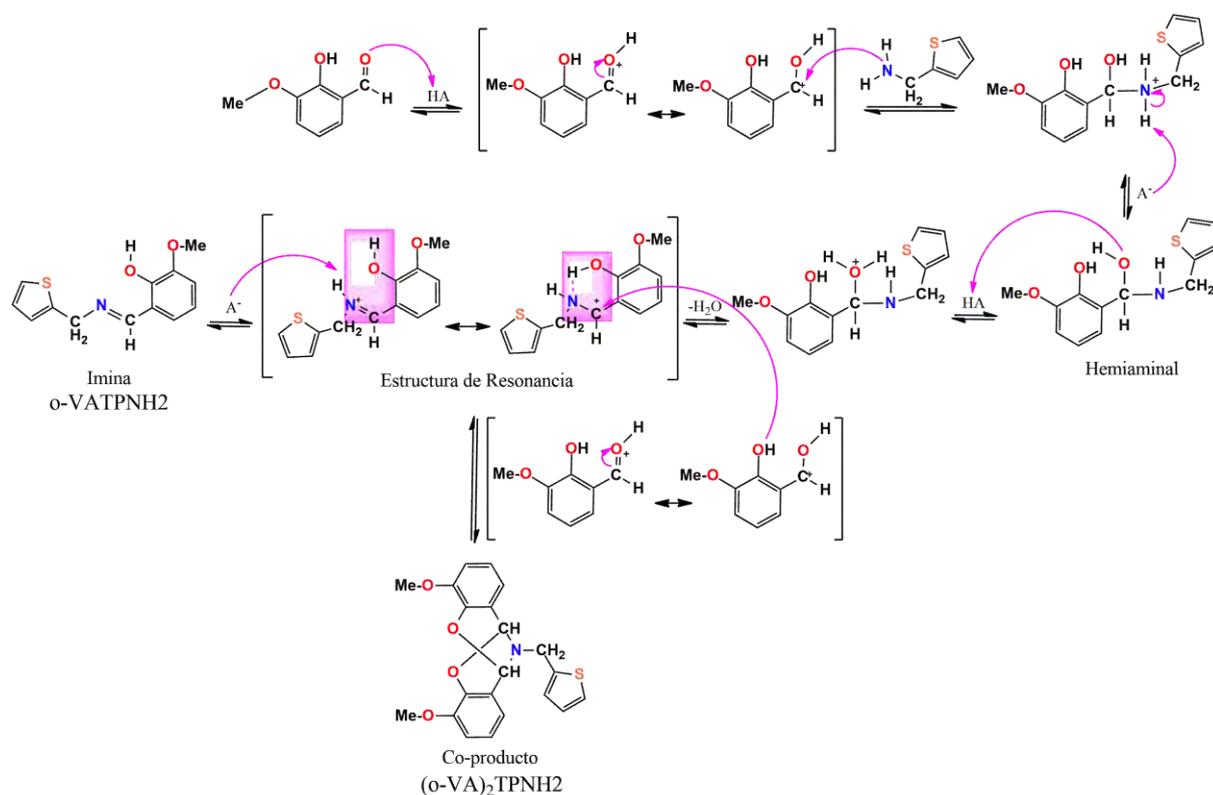
pérdidas de masa que acompañan tres procesos exotérmicos. El primero de ellos, a 247 °C, muestra una disminución del 55.1% de masa, concordante con la pérdida de los grupos tiofeno, $-\text{CH}_2$, $-\text{N}=\text{CH}$ y $-\text{CH}_3$ (valor calculado 56.2%). En el segundo proceso se observa una pequeña disminución de masa (7%) que puede asignarse al grupo $-\text{OH}$ (calculado 6.9%). La última etapa indica una disminución del 34,7% de masa, acorde con la pérdida del resto de la molécula (benceno y un átomo de O, 36.8%). El residuo obtenido representa un 3% de la masa inicial.

1.1.6 Compuesto secundario

Como se mencionó anteriormente, a partir de la síntesis del ligando HL1 se obtiene un coproducto en forma de precipitado microcristalino que pudo aislarse por diferencias de solubilidad con el ligando *o*-HVATPNH2 en etanol.

Dicho compuesto secundario, $(\text{o-HVA})_2\text{TPNH}_2$, fue caracterizado a través de diferentes técnicas espectroscópicas a fin de obtener información estructural y de su comportamiento térmico y en solución.

Considerando la estructura resuelta por cristalografía (de la cual se darán detalles en el apartado siguiente), se propone que el mecanismo de reacción presentado en el **Esquema 1.1- 4**.



Esquema 1.1- 4 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de $(\text{o-VA})_2\text{TPNH}_2$ a partir de HL1.

El mecanismo propuesto indica que la formación de la base de Schiff (imina) HL1 y su coproducto requiere de un medio ácido y comienza con la protonación del aldehído

precursor, seguido de un ataque nucleofílico por parte de una amina primaria, en nuestro caso TPNH₂, y la posterior eliminación de un protón formando una especie “hemiaminal”. Dicha estructura se protona a través del átomo de O del grupo oxhidrilo con posterior liberación de una molécula de agua, completando así una reacción de condensación y generando dos estructuras resonantes con deslocalización de carga positiva sobre los átomos de carbono o nitrógeno. A partir de dichas estructuras se pueden establecer dos caminos, dependiendo de las estabilidades relativas de las mismas. Si la estructura del carbocatión es predominante, entonces, esta especie se convierte en un fuerte electrófilo y puede atacar a un nucleófilo vecino. En este caso, dicha estructura (carbocatión) se estabilizaría por enlace de H intramolecular, conduciendo a la formación de la especie (o-VA)₂TPNH₂. Dicha estabilización se pierde si consideramos predominante a su estructura resonante, a partir de la cual el mecanismo llevaría a la formación de la base de Schiff o-VATPNH₂.

La estabilización de la estructura “carbocatión” también puede verse favorecida por la naturaleza del solvente de síntesis, metanol, el cual tiende a formar puentes de H intermoleculares.

1.1.6.1. Determinación de la estructura cristalina

Los cristales obtenidos para (o-HVA)₂TPNH₂ resultaron de calidad óptima para la determinación de su estructura por difracción de rayos X. De esta manera se consiguió establecer que la molécula está compuesta por dos fragmentos del precursor o-HVA y uno del TPNH₂, como se muestra en la **Figura 1.1- 15**.

La molécula cristaliza en el sistema triclinico con 2 moléculas por celda unidad, lo cual puede apreciarse en la **Figura 1.1- 16**. La información cristalográfica más relevante se presenta en la **Tabla 1.1- 8**.

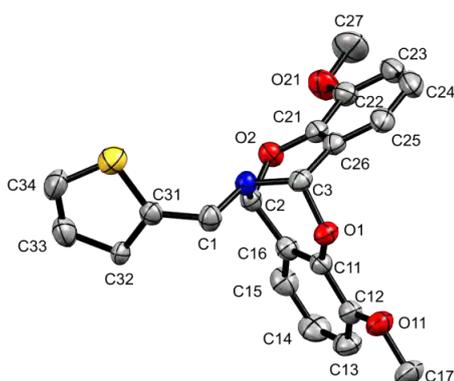


Figura 1.1- 15 Estructura de (o-HVA)₂TPNH₂ determinada por DRX.

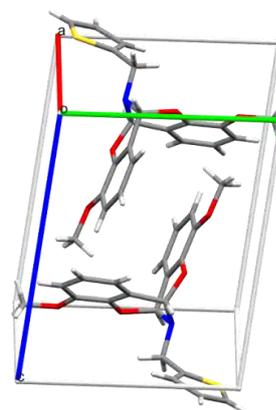


Figura 1.1- 16 Celda unidad de (o-HVA)₂TPNH₂

Las dos unidades de o-HVA se enlazan al átomo de nitrógeno de la molécula TPNH₂, a través de sus átomos de carbono carbonílico, los cuales, a su vez, se unen a los átomos de oxígeno fenólicos del otro fragmento de o-HVA. Este reordenamiento electrónico ocurre mediante la condensación de los anillos con pérdida de dos moléculas de agua. En la **Figura 1.1- 17** se

muestra un fragmento de la molécula, donde se aprecia la disposición de cuatro anillos condensados, de 6 miembros cada uno.

Tabla 1.1- 8 Información cristalográfica de $(o\text{-HVA})_2\text{TPNH}_2$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$
Peso molecular	382.05 g/mol
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Sistema cristalino	Triclínico
Dimensiones de celda unidad	
	a 9.2740(6) Å
	b 9.9087(7) Å
	c 11.3130(6) Å
	α 99.480(5)°
	β 102.576(5)°
	γ 112.887(7)°
Volumen	898.096 Å ³
Z	2
Densidad (calc.)	1.410 mg/m ³
Temperatura	297(2) K
Longitud de onda	1.54184 Å

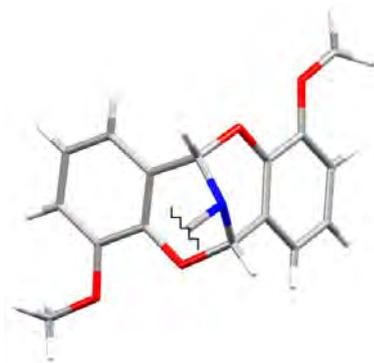


Figura 1.1- 17 Fragmento de la molécula $(o\text{-HVA})_2\text{TPNH}_2$.

Se observa que la reacción ocurrida durante la síntesis conduce a la formación de un compuesto donde los átomos de N (amina en TPNH2) y C (carbonílico en o-HVA) presentan hibridación sp^3 , mientras que las bases de Schiff se caracterizan por la hibridación sp^2 en dichos átomos.

1.1.6.2. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros vibracionales FTIR y Raman a fin de caracterizar los grupos presentes en la molécula. En la **Figura 1.1- 18** se presenta el espectro FTIR donde se observan absorciones presentes en el espectro de HL1 y conservadas, además de otras correspondientes al coproducto. El espectro Raman no se muestra aquí ya que no fue posible lograr buenas señales, sin embargo, en la tabla de asignaciones se señalan las bandas observadas.

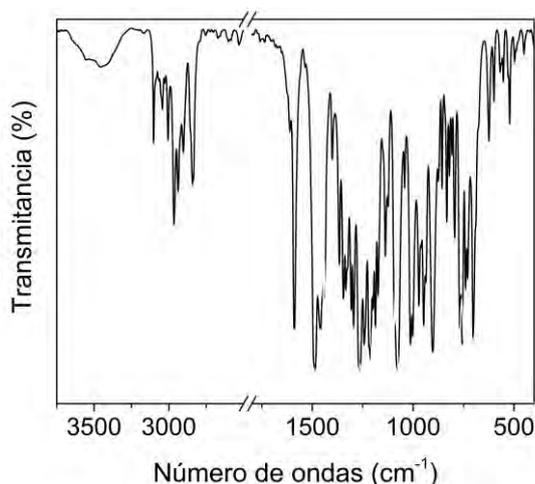


Figura 1.1- 18 Espectros vibracionales FTIR de $(o\text{-HVA})_2\text{TPNH}_2$.

Entre las diferencias más importantes respecto a lo observado en el espectro de HL1, se destaca la ausencia de la banda debida al estiramiento C=N (característica de la base de Schiff), como también la ausencia de las bandas asociadas a vibraciones del enlace N-H...O del fragmento o-HVA. En la **Tabla 1.1- 9** se detalla la asignación realizada para las bandas más relevantes de los espectros vibracionales de la molécula, en comparación con sus precursores y en base a la bibliografía consultada [3,18,19].

Tabla 1.1- 9 Asignación de frecuencias experimentales (en cm^{-1}) para bandas seleccionadas en los espectros IR y Raman de $(o\text{-HVA})_2\text{TPNH}_2$. Se incluye información de los precursores para su comparación.

o-HVA		TPNH2		(o-HVA) ₂ TPNH2		
IR	Asignaciones	IR	Asignaciones	IR	Raman	Asignaciones
		3369 ^{mf}	$\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$			
		3293 ^f	$\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$			
3014 ^{md}	νOH					
2939 ^d	$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$			2967 ^d		$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$
		2919 ^f	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	2939 ^d		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2884 ^d	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$			2906 ^{md}		$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
		2852 ^{mf}	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2859 ^h		$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
2839 ^d	$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$			2841 ^d		$\nu \text{CH}^{\text{aldh}}$
1645 ^{mf}	$\nu \text{C=O}$					
		1598 ^{mf}	δNH_2			
1591 ^m	$\nu^{\text{R}} + \delta \text{OH}$			1589 ^f	1590 ^m	$[\nu^{\text{R}}]_{o\text{-HVA}}$
1471 ^m	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$			1487 ^{mf, a}	1486 ^{md}	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1455 ^f	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$			1461 ^f	1459 ^m	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
		1439 ^f	δCH_2	1437 ^m	1439 ^f	δCH_2
		1381 ^f	$\delta \text{CH}^{\text{R}} + \rho_{\text{r}} \text{NH}_2$	1400 ^d	1402 ^d	$[\delta \text{CH}^{\text{R}}]_{\text{TPNH}_2}$
1388 ^f	δOH					
1270 ^h	$\nu \text{C-OCH}_3 + \delta \text{CH}^{\text{R}}$			1265 ^{f, a}	1265 ^{md}	$[\nu \text{C-OCH}_3 + \delta \text{CH}^{\text{R}}]_{o\text{-VA}}$
1257 ^f						
		1079 ^d	$\nu \text{C-N}$	1077 ^{mf, a}	1081 ^{mf}	$\nu \text{C-N}$
		826 ^m	$\rho_{\text{w}} \text{NH}_2$			
838 ^m	γOH					

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

En la tabla, se observa la ausencia de las bandas asociadas a los grupos NH_2 , C=O y OH presentes en los precursores. También se observa un desplazamiento esperable de la banda

asignada al estiramiento del enlace C-H del grupo carbonilo del aldehído precursor, ya que dicho átomo de C se encuentra unido, mediante enlaces simples, a un N y un O, con hibridación sp^3 y pérdida de la planaridad del entorno.

La banda intensa a 1589 cm^{-1} se asigna a estiramientos de los anillos originalmente del o-HVA. Otras bandas muy intensas se observan a 1487 y 1461 cm^{-1} en FTIR y se asignan a la deformación en el plano del grupo metilo. El estiramiento del enlace C-OCH₃ se localiza en la banda a 1265 cm^{-1} , también de gran intensidad.

1.1.6.3. Caracterización termogravimétrica

El análisis térmico del ligando se llevó a cabo mediante medidas de TGA y DTA, en un rango de temperatura de 30 a 800 °C con flujo de oxígeno de $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y velocidad de calentamiento de $5\text{ °C}/\text{min}$. En la **Figura 1.1- 19** se muestra el comportamiento térmico del $(\text{o-HVA})_2\text{TPNH}_2$.

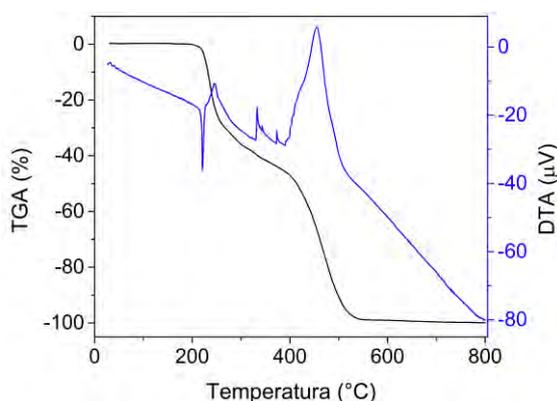


Figura 1.1- 19 Termograma registrado para $(\text{o-HVA})_2\text{TPNH}_2$, TGA (—) y DTA (—)

En la **Tabla 1.1- 10** se presenta un detalle de los procesos térmicos ocurridos.

Tabla 1.1- 10 Detalle de los procesos térmicos registrados para $(\text{o-HVA})_2\text{TPNH}_2$

Proceso	Temperatura (°C)	Pérdida (%)
Endotérmico	214	*
Exotérmico	228-391	47.26%
Exotérmico	455	52.64%

*No presenta pérdida, se debe al proceso de fusión.

Se observa una pérdida de aproximadamente el 100 % de la muestra, ocurrida en dos etapas, las cuales involucran diversos procesos térmicos. Inicialmente, se observa la fusión de la muestra a 214 °C , seguida por su descomposición con una pérdida del 47.26%, que implica varios procesos exotérmicos. Posteriormente se evidencia otro proceso exotérmico con pico máximo a 455 °C , el cual genera la pérdida del 52.64% de la molécula.

Dada la complejidad de la molécula, resulta difícil hacer una interpretación detallada de los procesos. Sin embargo, debido a que las pérdidas de masa en ambas etapas son similares, podría inferirse que se descompone con pérdida sucesiva de los residuos del aldehído (o-HVA).

Compuestos de coordinación con o-HVATPNH2

A partir del ligando HL1 se sintetizaron complejos de Cu(II), Zn(II) y V(IV). La síntesis y caracterización de los mismos se describirá a continuación.

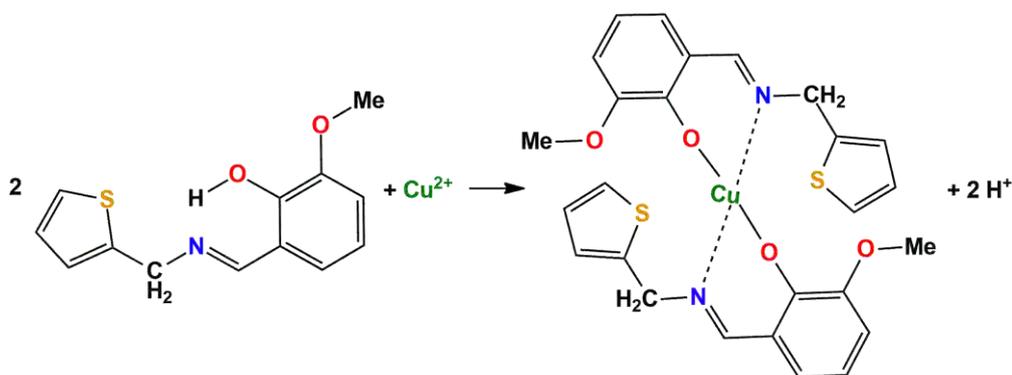
1.2 Complejo de cobre con o-HVATPNH2 [Cu(L1)₂]

Utilizando HL1 como ligando, se obtuvo un complejo de cobre (II) de estequiometría 2:1 (en adelante llamado Cu(L1)₂) cuya estructura pudo resolverse por difracción de rayos X de monocristal. El complejo se estudió por espectroscopías en solución y en estado sólido, complementadas con cálculos DFT, a fin de caracterizar la molécula estructuralmente y evaluar su estabilidad[28].

1.2.1 Síntesis

El compuesto se obtuvo de acuerdo a la reacción ilustrada en el **Esquema 1.2- 1**, a partir de diferentes sales de Cu(II), tales como cloruro, nitrato y acetato, utilizando diferentes solventes (etanol, metanol y acetonitrilo). Sin embargo, sólo se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X con la síntesis llevada a cabo a partir de acetato cúprico y utilizando acetonitrilo como solvente, según el procedimiento que se describe a continuación.

Sobre una solución de Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0.10 mmol, 0.0199 g) en 8 mL de acetonitrilo se agregaron, gota a gota y con agitación, 25 mL de una solución del ligando en el mismo solvente (0.20 mmol, 0.0492 g). La coloración de la solución cambió inmediatamente de amarillo a ocre, con formación de un precipitado microcristalino de color verde amarillento. Se mantuvo el sistema bajo las mismas condiciones de calor y agitación durante 30 minutos y luego se filtró el precipitado que resultó ser el complejo esperado. Se dejó en reposo el filtrado del cual se obtuvieron monocristales de color verde-amarillento. (Rendimiento: 65%, 0.0361 g; punto de fusión: 237-239°C; Análisis elemental experimental: C, 55.98%; H, 4.43%; N, 5.12%; S, 11.48%. Calc. para C₂₆H₂₄N₂O₄S₂Cu: C, 56.15%; H, 4.35%; N, 5.04%; S, 11.53 %).



Esquema 1.2- 1 Reacción de obtención del complejo Cu(L1)₂.

1.2.2 Determinación de la estructura cristalina

Los cristales de $\text{Cu}(\text{L1})_2$ obtenidos resultaron de calidad óptima para su análisis por difracción de rayos X, pudiendo determinar su estructura, la que se muestra en la **Figura 1.2- 1**.

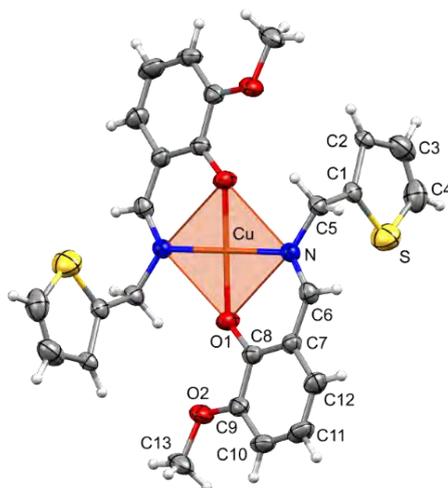


Figura 1.2- 1 Estructura cristalina de $\text{Cu}(\text{L1})_2$.

La molécula resultante es neutra y en ella el ion $\text{Cu}(\text{II})$ se encuentra coordinado por dos unidades de la BS deprotonada (*o*-VATPNH₂, L¹⁻), a través de los átomos donores, O del grupo fenóxido y N del grupo imina, conformando un entorno cuadrado plano CuO_2N_2 . Como consecuencia de la coordinación se forman dos anillos de 6 átomos cada uno, que le otorgan estabilidad a la conformación adoptada. Cada “*anillo de coordinación*” está formado por los átomos Cu-O1-C8-C7-C6-N.

Una de las unidades de L¹⁻ muestra desorden rotacional sobre el anillo de tiofeno, tal como sucede para el ligando libre HL1, por lo que pueden distinguirse dos conformémeros del complejo, siendo el conformémero presentado en la **Figura 1.2- 1** dominante, con un 74% de abundancia.

Como se puede apreciar en la **Figura 1.2- 2** los fragmentos arilmetilidenmetanamina, de cada ligando, se disponen en planos paralelos entre sí, a una distancia de 0.873 Å, en forma escalonada por cuestiones estéricas.



Figura 1.2- 2 Disposición “escalonada” de la molécula $\text{Cu}(\text{L1})_2$ en la estructura cristalina.

Los datos cristalográficos más importantes se muestran en la **Tabla 1.2- 1**, mientras la información completa de geometría se detalla en la **Tabla S1.2-1** del apéndice.

Tabla 1.2- 1 Información cristalográfica del complejo $\text{Cu}(\text{L1})_2$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_4\text{S}_2$
Peso molecular	556.13 g/mol
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Sistema cristalino	Triclínico
Dimensiones de celda unidad:	
a	5.2558(3) Å
b	10.5965(5) Å
c	11.1192(5) Å
α	99.818(4)°
β	91.255(4)°
γ	102.935(4)°
Volumen	593.54(5) Å ³
Z	2
Densidad (calc.)	1.556 mg/m ³
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å

La molécula cristaliza en el sistema triclínico y grupo espacial $P\bar{1}$ con dos moléculas por celda unidad. Los iones $\text{Cu}(\text{II})$ se encuentran a una distancia de 5.256 Å por lo que no presentan interacción entre ellos. En la **Figura 1.2- 3** se puede observar la disposición de las moléculas en la celda unidad descrita.

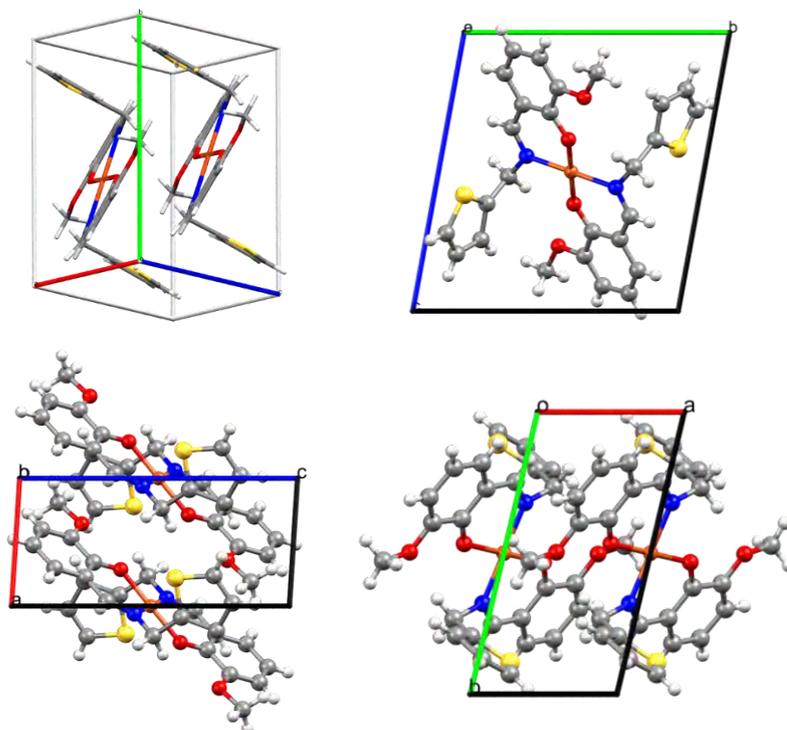


Figura 1.2- 3 Celda unitaria de $\text{Cu}(\text{L1})_2$ en la red cristalina.

La conformación adoptada en la red es habitual para compuestos de cobre(II) coordinado por ligandos de la familia de las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído, con una configuración *trans-planar* [29].

Las imágenes de la **Figura 1.2- 4** muestran la disposición de las moléculas en la red cristalina. Se observa que los anillos bencénicos de una misma molécula se encuentran sobre dos planos perfectamente paralelos **(a)**, al igual que los anillos tiofeno **(b)**, mientras los planos formados por los fragmentos tiofeno y benceno resultan casi perpendiculares entre sí, formando un ángulo de 89.6° **(c)**.

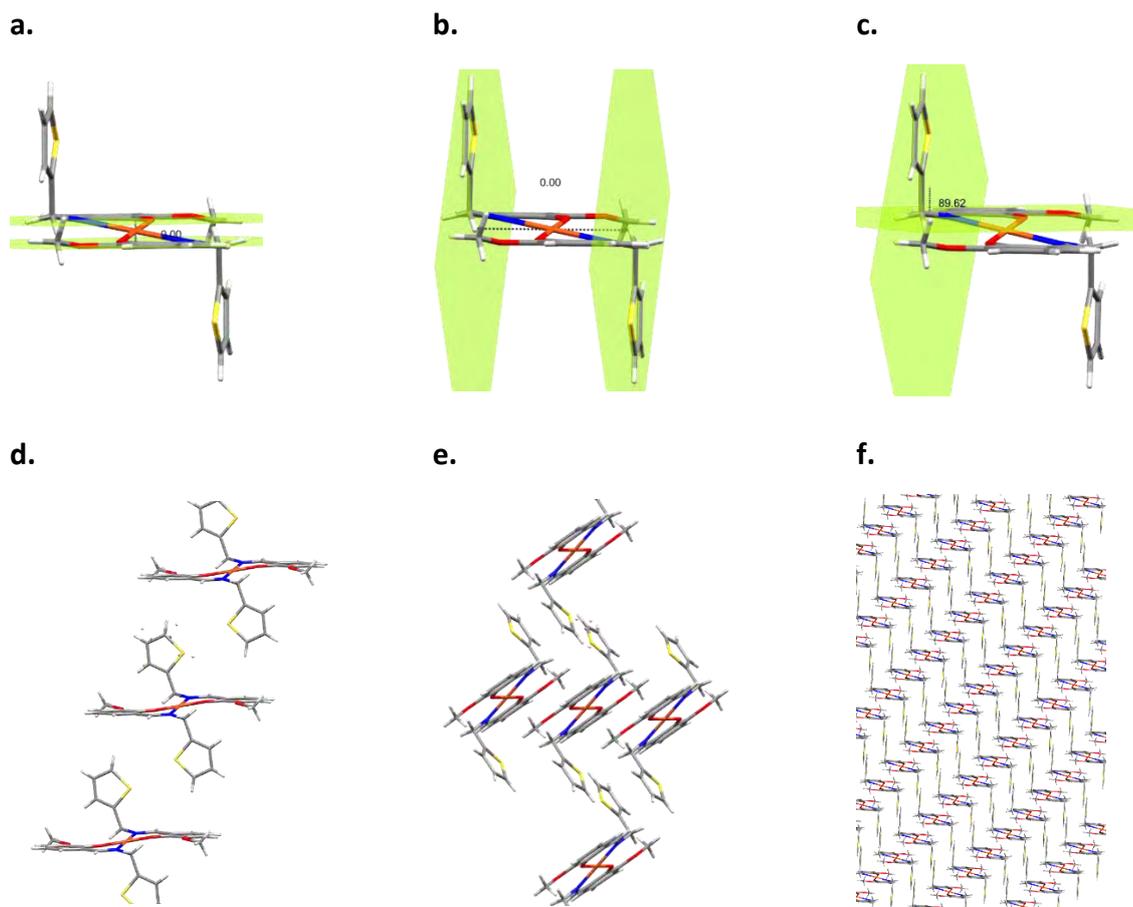


Figura 1.2- 4 Representaciones de la red cristalina de la molécula $\text{Cu}(\text{L1})_2$.

Los átomos de azufre de moléculas adyacentes se encuentran enfrentados entre sí, a una distancia de 3.69 \AA **(d)**, lo que predice una interacción $\text{S}\cdots\text{S}$ débil. Respecto a las interacciones intermoleculares, no se evidencian puentes de hidrógeno ni interacciones de tipo π - π *stacking*, ya que los anillos están desplazados uno con respecto a otro, tanto para el benceno como para el tiofeno **(e y f)**.

1.2.3 Estudio teórico

La estructura determinada por DRX se utilizó como punto de partida para los cálculos DFT de optimización de geometría. Luego, con la molécula optimizada, se calcularon las frecuencias vibracionales en fase gaseosa mediante el empleo del funcional B3LYP y, posteriormente, el

espectro electrónico simulando el efecto de la interacción electrostática de la molécula con el solvente, a través del programa COSMO [16] (funcional PBE0).

En las **Figura 1.2- 5** y **Figura 1.2- 6** se presentan, a modo comparativo, las geometrías experimental y optimizada del compuesto. La **Tabla 1.2- 2** detalla los valores de los parámetros geométricos más significativos involucrados en el entorno de coordinación.

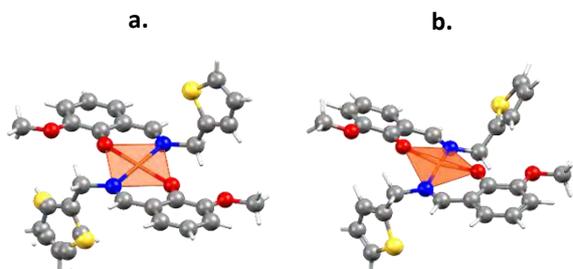


Figura 1.2- 5 Entorno de coordinación del Cu(II) para **a)** estructura cristalina (con desorden rotacional en tiofeno) y **b)** estructura optimizada de Cu(L1)₂.

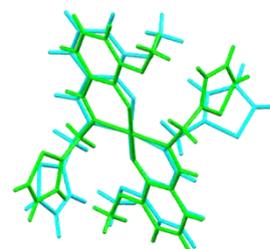


Figura 1.2- 6 Comparación de geometrías experimental (—) y optimizada (—) de Cu(L1)₂.

Tabla 1.2- 2 Comparación de parámetros geométricos, calculados y experimentales para Cu(L1)₂.

Distancias de enlaces (Å)			Ángulos diedros (°)		
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
C5-N	1.476(5)	1.478	C5-N-Cu-O1	-166.2	-171.9
N-Cu	1.992(3)	2.016	C5'-N'-Cu-O1'	166.2	167.8
O1-C8	1.301(5)	1.297	C5-N-Cu-O1'	13.8	29.0
Cu-O1	1.885(3)	1.932	C5'-N'-Cu-O1	-13.8	8.5
N-C6	1.293(6)	1.290	C5-N-C6-C7	174.3	176.8
			C5'-N'-C6'-C7'	-174.3	-174.8
			C1-C5-N-C6	-97.5	-108.8
Ángulos de enlaces (°)			C1'-C5'-N'-C6'	97.5	83.6
	Exp.	Calc.	C1-C5-N-Cu	84.6	72.8
C5-N-Cu	120.7(3)	120.2	C1'-C5'-N'-Cu	-84.6	-100.9
C6-N-Cu	123.5(3)	123.2	C8-O1-Cu-N	-19.5	-11.3
O1-Cu-N	91.5(14)	91.4	C8'-O1'-Cu-N'	19.5	19.3
O1-Cu-N'	88.6(15)	92.2	C8-O1-Cu-N'	160.5	-172.4
N-Cu-N'	180.0	160.4	C8'-O1'-Cu-N	-160.5	-141.2
O1-Cu-O1'	180.0	158.9	C6-N-Cu-O1	15.9	9.9
C8-O1-Cu	128.8(3)	128.7	C6'-N'-Cu-O1'	-15.9	-17.0
C1-C5-N	111.0(3)	112.7	C6-N-Cu-O1'	-164.1	-149.2
C5-N-C6	115.8(4)	116.6	C6'-N'-Cu-O1	164.1	-176.3
N-C6-C7	127.1(4)	128.1	S-C1-C5-N	40.7	63.5
			S'-C1'-C5'-N'	-40.7	-87.1
			C13-O2-C9-C8	171.2	179.8
			C13'-O2'-C9'-C8'	-171.2	-179.1

Como resultado de la optimización en fase gaseosa se observan algunas diferencias respecto a la geometría experimental en ciertos parámetros, principalmente en los ángulos involucrados en el entorno de coordinación, prediciendo una distorsión de la geometría

cuadrada plana observada en la estructura cristalina. Esta leve discrepancia puede justificarse considerando que en fase gaseosa los átomos no experimentan interacciones reticulares como sucede en el sólido, dónde interacciones de este tipo son las responsables de la estabilidad de la conformación molecular.

Respecto a las distancias de enlace, se destaca que las diferencias entre valores experimentales y calculados no son significativas, mostrando valores esperables para compuestos de este tipo [29].

Los resultados de cálculos de frecuencias y transiciones electrónicas se presentan en los apartados **1.2.4.1** y **1.2.4.3**, respectivamente.

1.2.4 Caracterización espectroscópica

1.2.4.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

La caracterización espectroscópica vibracional del complejo consistió en el análisis de medidas IR y Raman sobre la muestra en estado sólido. El espectro FTIR del compuesto $\text{Cu}(\text{L1})_2$ se registró en la región de 4000 a 400 cm^{-1} y se comparó con el obtenido para el ligando HL1. El espectro Raman se obtuvo usando línea de excitación de 532 nm . En la **Figura 1.2- 7** se muestran los espectros mencionados.

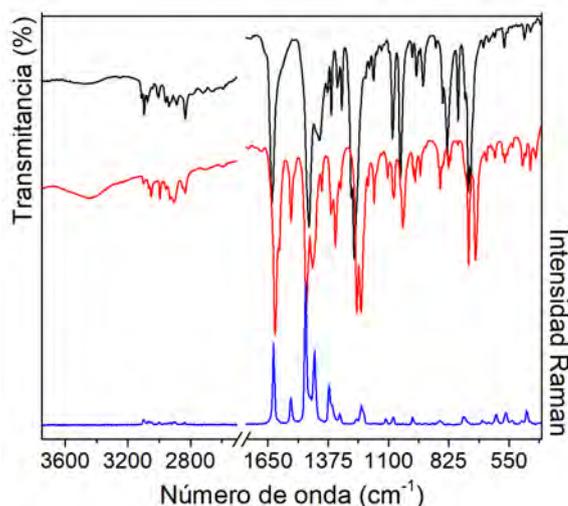


Figura 1.2- 7 Espectros FTIR del complejo $\text{Cu}(\text{L1})_2$ (—) y del ligando HL1 (—) y espectro Raman del complejo (—).

En la **Tabla 1.2- 3** se listan, en forma comparativa, los números de onda correspondientes a las bandas asignadas a los modos más relevantes del ligando y del complejo, considerando los valores experimentales (IR y Raman) y los calculados por métodos DFT. La asignación completa de los espectros se encuentra en el apéndice, **Tabla S1.2-2**.

Los estudios espectroscópicos muestran buena correspondencia con la información cristalográfica presentada, ratificando la coordinación bidentada del ligando mediante sus átomos donores O y N. Como se observa, los modos asignados a las vibraciones características de los grupos $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ y $\text{C}=\text{N}$ del ligando se ven alterados luego de la

coordinación. Así, los modos correspondientes al grupo N-H...O del ligando están ausentes en el espectro del complejo, debido a la pérdida del protón para coordinar al metal.

Tabla 1.2- 3 Asignación de los principales modos vibracionales para Cu(L1)₂.

HL1				Cu(L1) ₂			
IR	Raman	Calc	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
				3448 ^{m, a}			v H ₂ O
				3229 ^h			
3065 ^h	3064 ^d	3186	[v C-H] ^{o-HVA}	3065 ^d		3187/3186	[v C-H] ^{o-VA}
3041 ^{md}		3193	[v C-H] ^{TPNH2}	3050 ^d	3056 ^{md}	3198/3197	[v C-H] ^{TPNH2}
3009 ^h		3129	[v _{as} C-H] ^{CH3}	3018 ^{md}		3129/3125	[v _{as} C-H] ^{CH3}
				2995 ^d	2999 ^{md}		
3003 ^{md}	3005 ^d	3153	vN-H...O				
2834 ^d	2838 ^d	3000	[v C-H] ^{aldh}	2833 ^d	2838 ^{md}		[v C-H] ^{aldh}
1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	vC=N	1618 ^{mf}	1624 ^f	1665/1659	v C=N
1583 ^h	1587 ^m	1660	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1599 ^m	1602 ^h		[v ^R] ^{o-VA}
		1618		1545 ^m	1546 ^m	1640/1639	
1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1476 ^f	1478 ^{mf}	1506/1505	δ _{as} CH ₃
				1466 ^h	1458 ^{md}		
1415 ^{m,a}		1480	δCH ₂	1405 ^d	1404 ^h	1489/1484	δ CH ₂
		1460	δN-H...O + CH ₃ +CH] ^{o-HVA}			1472	[v ^R] ^{oord} + δ[CH ₂ +CH ₃]
1361 ^m	1365 ^d	1370	δN-H...O + [v ^R] ^{o-HVA}	1363 ^m	1373 ^m	1462/1464	[v ^R] ^{o-VA} + δCH ₃
					1370 ^h		[v ^R] ^{o-VA} + Tph
1313 ^m		1315	[v C-O] ^{ArOH} + [δ C-H] ^{o-HVA}	1319 ^d	1323 ^d	1377/1366	[v C-O] ^{Ar-O} + [δ C-H] ^{o-VA} + ρ _w CH ₂
					1317 ^h		
1255 ^{mf}	1258 ^{md}	1282	v Ar-OCH ₃ + [δ C-H] ^{o-HVA}	1245 ^f	1245 ^h	1269/1267	v Ar-OCH ₃ + [δ C-H] ^{o-VA}
1081 ^{m-f}	1088 ^m	1129	v O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1082 ^d	1079 ^d	1139/1136	vO-CH ₃ + [δ CH + δ ^R] ^{o-VA}
				1075 ^d			
992 ^d		1012	[γ C-H] ^{aldh}	987 ^d	989 ^d	1008	[γ C-H] ^{aldh}
973 ^d		911	[γ C-H] ^{Tph}	978 ^d		928/921	[γ C-H] ^{Tph}
884 ^{md}		920	[γ C-H] ^{oHVA}	872 ^h		916/913	[γ C-H] ^{oVA}
		882					
832 ^{mf,a}	838 ^d	851	γN-H...O				
615 ^{md}	620 ^m	627	[δ ^R] ^{o-HVA} + Tph	614 ^{md}	607 ^d	627/621	[δ ^R] ^{o-HVA} + Tph
						605	[δ ^R] ^{oord.}
538 ^{md}	515 ^d	550	[γ ^R] ^{o-HVA}	535 ^{md}	536 ^{md}	544/541	[γ ^R] ^{o-VA}
480 ^d	483 ^d	501	[γ ^R] ^{Tph}	485 ^h	493 ^{md}	516/508	[γ ^R] ^{Tph}
				489 ^{md}		565	v _{as} O-Cu-O
				475 ^{md}	471 ^d	559	v _s O-Cu-O
				453 ^{md}	454 ^h	420	v _{as} N-Cu-N
				429 ^{md}		401	v _s N-Cu-N
					408 ^{md}	370	[γ ^R] ^{oord}

Referencias: R: anillo; coord.: anillo de coordinación; Tph: tiofeno; v: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

También, como consecuencia de la coordinación a través del átomo de N, se observa el desplazamiento de la banda asignada al estiramiento del grupo C=N desde 1631 cm⁻¹ (IR) y 1635 cm⁻¹ (Raman) en el ligando, a 1618 cm⁻¹ (IR) y 1624 cm⁻¹ (Raman) en el complejo.

La banda de intensidad media asignada al estiramiento Ar-O...H a 1313 cm⁻¹ en el espectro del ligando, presenta mayor variación en intensidad que en frecuencia, ubicándose en 1319 cm⁻¹ (IR) como una banda débil en el espectro del complejo, debida al enlace Ar-O...Cu.

Se destaca la aparición de bandas en la zona de bajas frecuencias del espectro del complejo, características de los estiramientos ligando-metal simétrico y asimétrico O-Cu-O (489; 475 cm⁻¹ en IR) y N-Cu-N (453; 429 cm⁻¹ en IR).

Por otro lado, cabe señalar que las bandas correspondientes a las vibraciones de los anillos de ambos precursores como también las asignadas a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{OCH}_3$, se ven poco afectadas, e incluso algunas inalteradas, por la coordinación. A su vez, se observa una banda de baja intensidad asociada a la deformación fuera del plano del anillo de coordinación (Cu-O1-C8-C7-C6-N), en 408 cm^{-1} (IR).

1.2.4.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Como parte de la caracterización en estado sólido, se registraron los espectros de resonancia paramagnética electrónica del complejo en banda X a distintas temperaturas, los que se muestran en la **Figura S1.2-1** del apéndice. Allí puede verse que en el rango estudiado no se registran variaciones importantes con la temperatura. En la **Figura 1.2- 8** se muestra el espectro registrado a 298 K.

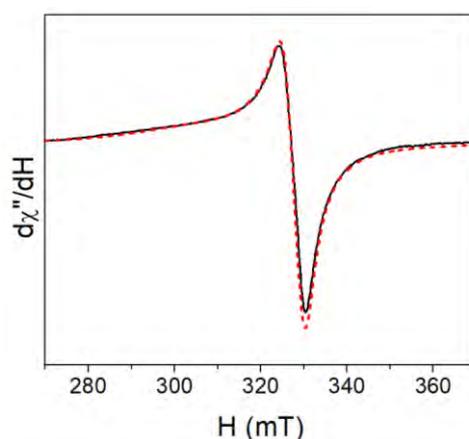


Figura 1.2- 8 Espectro EPR de $\text{Cu}(\text{L1})_2$ en el intervalo 270 – 370 mT medido (—) y simulado (- - -). Amplitud de modulación de 0.1 mT, constante de tiempo 40.96 ms, tiempo de conversión 327.68 ms, ganancia 1×10^3 (rangos cortos) o 1×10^4 (rango completo 0 – 700 mT) y potencia 20 mW. Frecuencia de microondas: 9.4260 GHz.

A pesar de que la señal obtenida en el espectro sería indicativa de una simetría axial, el mejor ajuste obtenido manifiesta una distorsión rómbica en el entorno del metal, con valores de tensores $g_1 = 2.240$ (valor aproximado, dado el ancho y la poca intensidad de la absorción en la componente paralela), $g_2 = 2.065$ y $g_3 = 2.043$. Estos valores son característicos de un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ [30], mostrando correspondencia con la geometría de entorno cuadrado plano observado en la estructura cristalina.

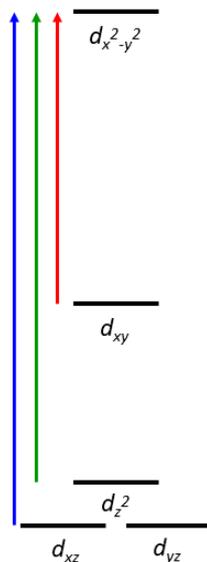
El valor calculado para G es 4.44 (ver **Ecuación 1.2-1**), lo que sugiere que las interacciones de intercambio magnético son despreciables[31]. Esto es consistente con el carácter monomérico del centro paramagnético determinado por cristalografía y la distancia a la que se encuentran los centros de Cu(II) de moléculas vecinas.

$$G = \frac{g_{\parallel}^{-2}}{g_{\perp}^{-2}} \quad \text{Ecuación 1.2- 1}$$

1.2.4.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron y analizaron los espectros de absorción UV-visible del compuesto en solución mediante medidas de reflectancia difusa en muestras sólidas.

Considerando la geometría cuadrada plana del entorno del ion metálico se espera que, en la región visible del espectro, aparezcan las bandas de absorción asignables a los tránsitos electrónicos d-d. Según el desdoblamiento de energía de los orbitales presentado en el **Esquema 1.2- 2**, se predicen tres bandas de este tipo.



Esquema 1.2- 2 Desdoblamiento de energía de los orbitales del Cu(II) para la geometría de entorno cuadrado plano[32].

Se registraron espectros durante 48 horas, período durante el cual el compuesto mostró estabilidad en todo el rango de concentraciones analizado. Se realizaron medidas con distintas concentraciones en el orden de 10^{-5} M y 10^{-3} M, utilizando DMSO como solvente. La solución más diluida permitió analizar las bandas de absorción debidas a tránsitos intra e interligando (de mayor intensidad), mientras la solución más concentrada permitió estudiar la región visible del espectro, dónde aparecen las bandas menos intensas correspondientes a los tránsitos d→d.

Como se mencionó anteriormente, se calcularon las transiciones electrónicas de la molécula obteniendo el espectro que se muestra en la **Figura 1.2- 9** de manera comparativa con los espectros experimentales (5×10^{-5} M y 6.6×10^{-3} M). Con los resultados computacionales se pudo confeccionar la **Tabla 1.2- 4**, dónde se presentan los máximos de absorbancia registrados experimentalmente y los obtenidos por cálculos. Las asignaciones correspondientes se realizaron en base a los orbitales moleculares (OMs) que se muestran en la **Figura 1.2- 12**.

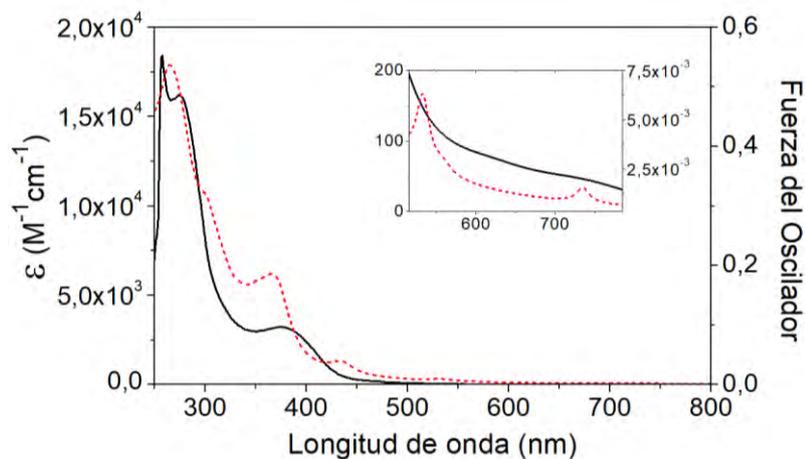


Figura 1.2- 9 Espectros UV-vis: (—) experimental y (- - -) calculado del complejo Cu(L1)_2 en DMSO.

La **Figura 1.2- 10** muestra los espectros registrados para el complejo y el ligando en forma comparativa y en la **Figura 1.2- 11** se presenta el espectro experimental de la solución concentrada del complejo, con los máximos de absorción determinados por deconvolución.

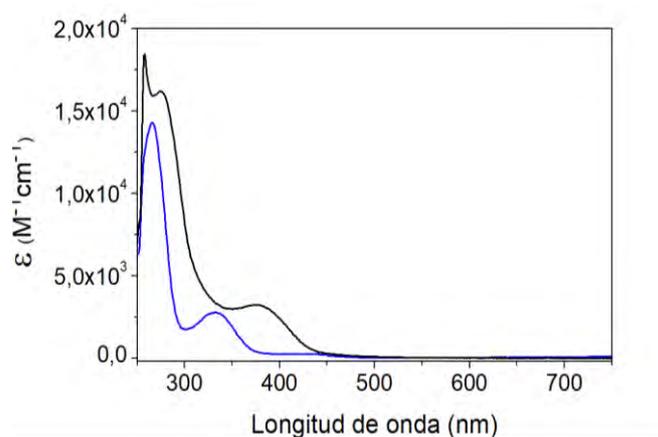


Figura 1.2- 10 Espectros electrónicos de HL1 (—) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y Cu(L1)_2 (—) $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en DMSO.

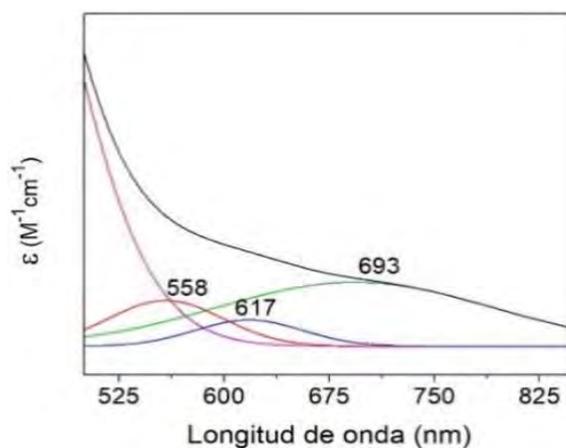


Figura 1.2- 11 Espectro electrónico (500-800 nm) deconvolucionado de Cu(L1)_2 en DMSO ($6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$).

El desplazamiento de las bandas en el espectro de la solución de menor concentración evidencia el efecto de la coordinación al centro metálico sobre la distribución electrónica de HL1.

El análisis de los resultados, y de acuerdo a la descripción de los OMs involucrados en las transiciones que se muestran en la **Figura 1.2-12**, permite asignar la intensa banda experimental con máximo en 381 nm a transiciones intra e interligando, es decir entre fragmentos de un mismo ligando y entre fragmentos de diferentes ligandos, respectivamente. Dentro de esta banda quedaría incluida la correspondiente a la transición de transferencia de carga (TC) Ligando → Metal, predicha a 435 nm. El hombro observado a 289 nm se asigna a tránsitos intraligando y también presenta una componente de TC Ligando → Metal. El máximo a 276 nm y la banda a 258 nm (cuyo máximo no logra identificarse debido a la absorción del solvente) se asignan a tránsitos intra e interligando.

El espectro de la solución más concentrada permitió inferir sobre el tipo de coordinación del metal en la solución, ya que se pueden distinguir las tres bandas asociadas a los tránsitos $d \rightarrow d$ en la región del visible, esperadas para el entorno cuadrado plano del Cu(II), según lo descrito previamente. Al considerar los cálculos para las asignaciones, se observa que las bandas con máximos en 693 y 558 nm quedan asignadas a transiciones de tipo $HOMO_{\beta} \rightarrow LUMO_{\beta}$, a pesar de tener valores diferentes de energía. Esto es explicable teniendo en cuenta que las transiciones calculadas corresponden a un conjunto de tránsitos monoeléctricos y, al momento de la asignación se considera la transición monoeléctrica de mayor contribución. En este caso el valor calculado a 435 nm (correspondiente a la banda experimental en 558 nm) muestra además contribuciones de tránsitos de mayor energía $HOMO_{\beta-13} \rightarrow LUMO_{\beta}$ y $HOMO_{\beta-24} \rightarrow LUMO_{\beta}$, lo que genera la ubicación a menores longitudes de onda en el espectro.

Tabla 1.2- 4 Asignación de bandas del espectro UV-Vis de $Cu(L1)_2$

Experimental (ϵ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Calculado (F.O.)	Transiciones	Asignaciones
693 (51)*	735 (0.0007)	$H_{\beta} \rightarrow L_{\beta}$	$d \rightarrow d$
617 (18)*	532 (0.0034)	$H_{\beta-10} \rightarrow L_{\beta}$	$d \rightarrow d$
558 (35)*	435 (0.0193)	$H_{\beta} \rightarrow L_{\beta}$	$d \rightarrow d$
381 (3.2×10^3)	370 (0.0588)	$H_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha+1}$ $H_{\beta} \rightarrow L_{\beta+2}$	TC Ligando → metal Intra e interligando
289 (hombro)	303 (0.0634)	$H_{\beta-3} \rightarrow L_{\beta+2}$	Intraligando
	302 (0.0623)	$H_{\beta-8} \rightarrow L_{\beta}$	TC Ligando → metal
276 (1.6×10^4)	262 (0.1605)	$H_{\alpha-6} \rightarrow L_{\alpha}$ $H_{\alpha-5} \rightarrow L_{\alpha}$	Intra- e interligando
258**	228 (0.1933)	$H_{\beta-4} \rightarrow L_{\beta+2}$ $H_{\alpha-4} \rightarrow L_{\alpha+2}$	Intra- e interligando

*Valores obtenidos por deconvolución

**Corte por absorción del solvente DMSO.

Cómo se observa en la **Figura 1.2- 12**, sólo el orbital molecular $LUMO_{\beta}$ se encuentra casi exclusivamente localizado sobre el ion metálico y participa siempre en las transiciones $d-d$, mientras los demás orbitales se encuentran deslocalizados sobre distintos fragmentos de ligando.

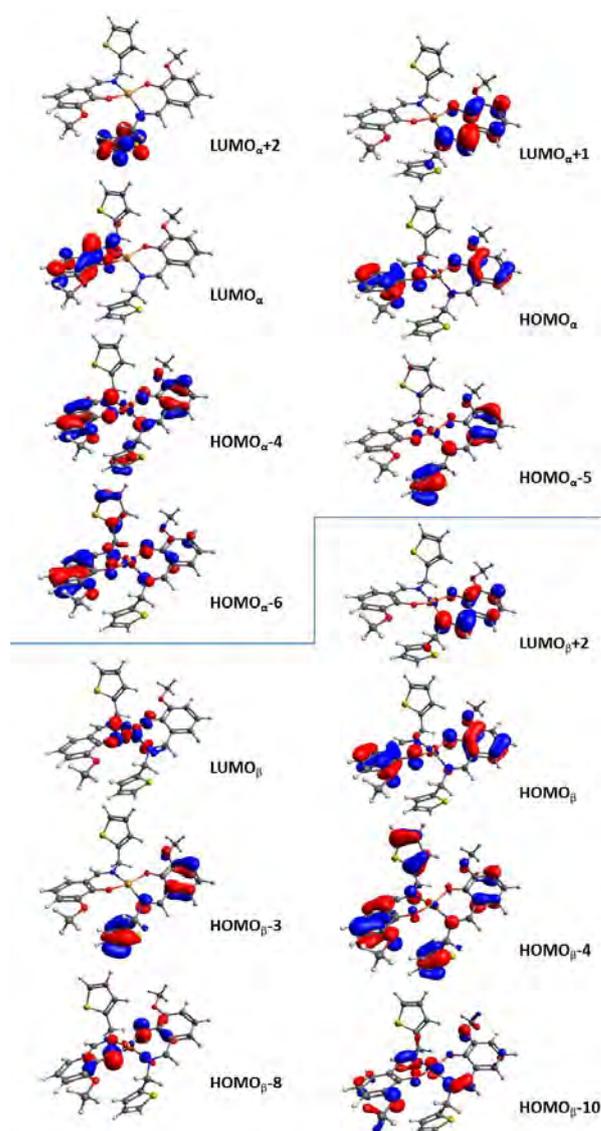


Figura 1.2- 12 Representación de OM's involucrados en las transiciones electrónicas del complejo $\text{Cu}(\text{L1})_2$.

Los espectros de reflectancia difusa de la muestra sólida se registraron en la región espectral UV-visible y luego se convirtieron a absorbancia con la función de Kubelka-Munk (definida en el apartado de “Metodología experimental y cálculos computacionales”). En la **Figura 1.2- 14** se muestra el espectro completo en la región de 200 a 800 nm **(a)**, y la región del visible del espectro experimental incluyendo la deconvolución de las bandas **(b)**.

Como se observa en la **Figura 1.2- 13**, la deconvolución de la región espectral del visible permite identificar las tres bandas correspondientes a las transiciones $d \rightarrow d$. Al comparar este resultado con el espectro obtenido en solución, se puede observar que existen diferencias poco significativas, más allá de las esperadas por la utilización de técnicas diferentes. Se asume, por lo tanto, que las posibles interacciones con el solvente no alteran significativamente el entorno de coordinación presente en el sólido.

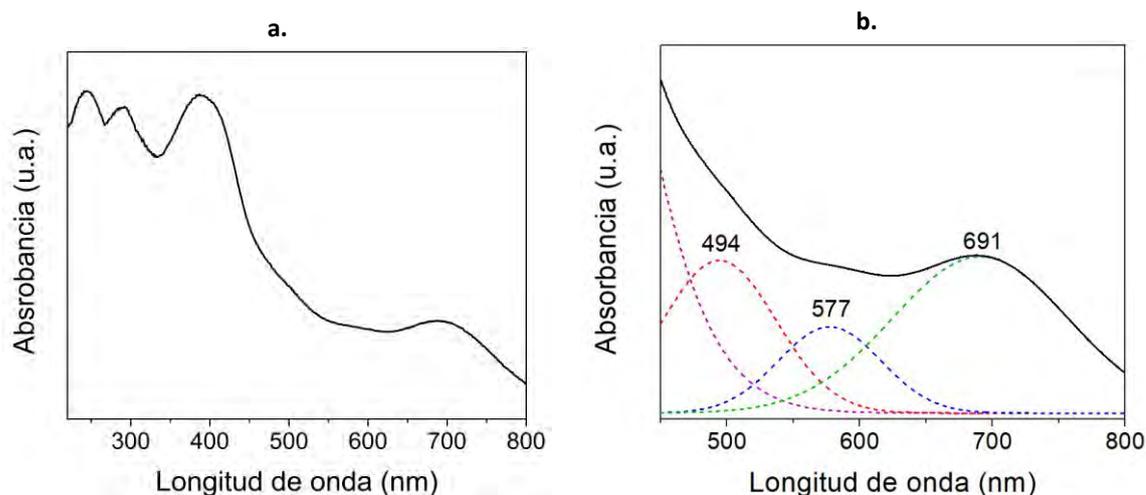


Figura 1.2- 14 Espectros de absorción determinados por reflectancia difusa para el complejo $\text{Cu}(\text{L1})_2$.

1.2.5 Caracterización termogravimétrica

El análisis térmico del complejo se realizó en un rango de temperatura de 25 a 800 °C, con flujo de oxígeno de 80 mL·min⁻¹. En la **Figura 1.2- 15** se muestra el termograma TG-DT registrado.

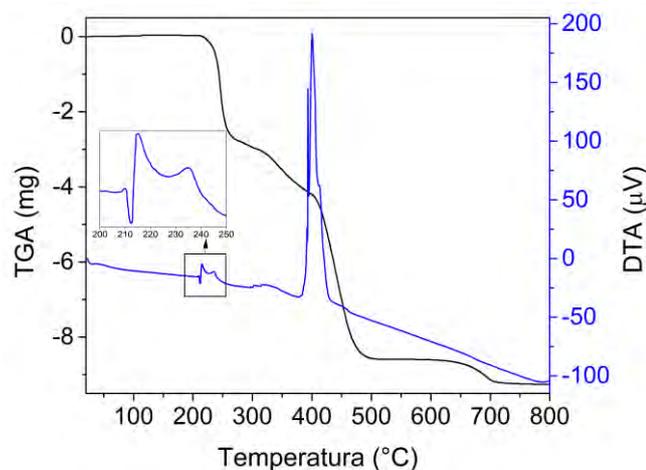


Figura 1.2- 15 Termograma obtenido para $\text{Cu}(\text{L1})_2$ bajo atmósfera de oxígeno.

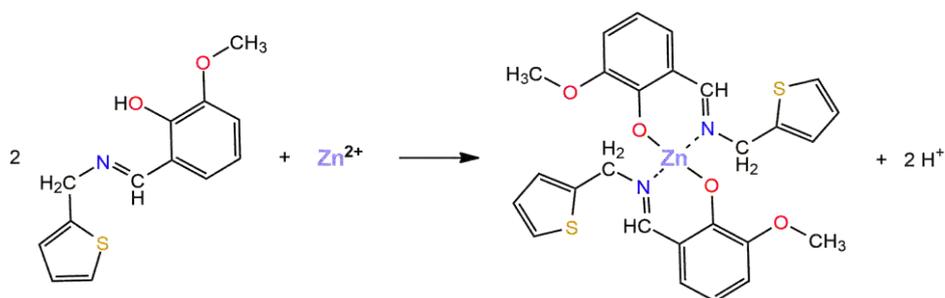
Se puede observar que a 213°C se produce la fusión del complejo (proceso endotérmico sin pérdida de masa) seguida por una descomposición registrada en varias etapas. La primera corresponde a una pérdida de masa del 27.0% a 227°C, la cual es consistente con la pérdida de los fragmentos o-VA + C=N (pérdida de masa calculada: 26.8%). La segunda etapa muestra una disminución del 58.0%, y ocurre en varios procesos exotérmicos desde 277°C a 717°C, esto se corresponde con la remoción de los fragmentos restantes del ligando, obteniendo como residuo final el óxido cúprico, CuO (corroborado por espectroscopía FTIR).

1.3 Complejo de zinc con o-HVATPNH2 [Zn(L1)₂]

La molécula HL1 se utilizó como ligando precursor de un complejo Zn(II) de estequiometría 2:1 (en adelante llamado Zn(L1)₂) cuya estructura pudo resolverse por difracción de rayos X de monocristal. El complejo se estudió mediante técnicas espectroscópicas en solución y en estado sólido, complementadas con cálculos DFT, a fin de caracterizar la molécula estructuralmente y evaluar su estabilidad [28].

1.3.1 Síntesis

La síntesis del complejo se llevó a cabo por la reacción presentada en el **Esquema 1.3- 1**.



Esquema 1.3- 1 Reacción de síntesis del complejo Zn(L1)₂.

Para la obtención del complejo Zn(L1)₂ se preparó una solución del ligando 0.1255 g (0.50 mmol) en 25 mL de etanol, que se llevó a reflujo. Una vez alcanzado el punto de ebullición, se añadieron gota a gota 5 mL de una solución etanólica de acetato de zinc dihidratado (0.0547 g, 0.25 mmol). El sistema se mantuvo en reflujo durante 4 horas, hasta la aparición de un precipitado amarillo muy pálido que resultó ser el complejo buscado. Luego se separó el sólido por filtración y la solución límpida se refrigeró a 4°C. Al cabo de aproximadamente un mes, se observó la formación de cristales de color amarillo, los cuales se filtraron y secaron en desecador. El rendimiento de la reacción fue del 32% (0.0455 g). El compuesto funde a 203-204 °C.

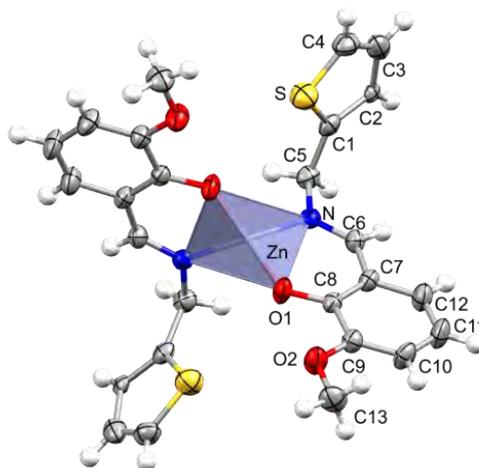
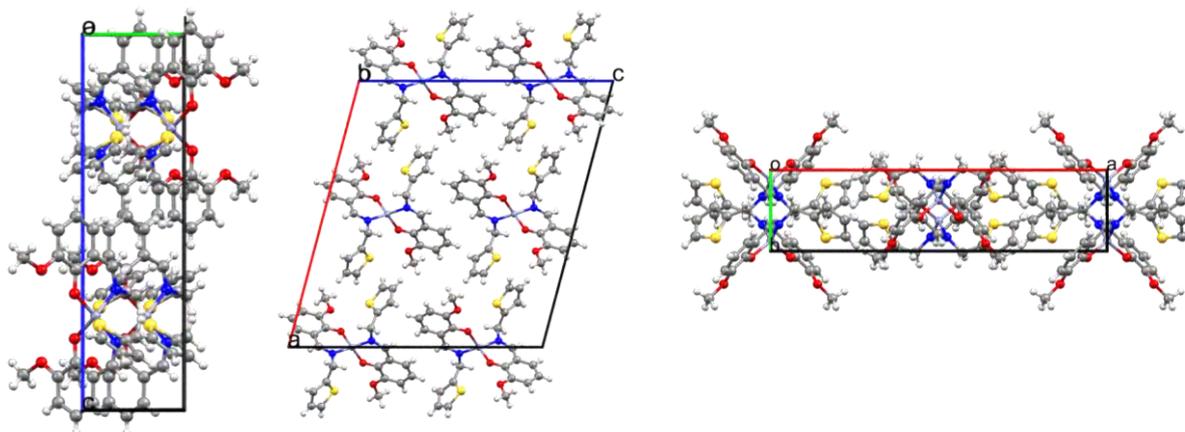
1.3.2 Determinación de la estructura cristalina

A partir de los cristales obtenidos se pudo determinar la estructura del complejo Zn(L1)₂ mediante medidas de difracción de rayos X. Los datos cristalográficos más relevantes se muestran en la **Tabla 1.3- 1**. La información completa de los parámetros geométricos de la estructura refinada se presenta en el apéndice, **Tabla S1.3-1**.

Como se ilustra en la **Figura 1.3- 1** el ion Zn(II) se encuentra coordinado por dos unidades de la BS deprotonada (L1⁻) que actúa como ligando bidentado a través de los átomos de O del grupo fenóxido y N del grupo imina, formando un entorno tetraédrico alrededor del metal. En la **Figura 1.3- 2** se presenta la celda unitaria del compuesto en la red cristalina.

Tabla 1.3- 1 Información cristalográfica del complejo $Zn(L1)_2$

Fórmula empírica	$C_{26}H_{24}N_2O_4S_2Zn$
Peso molecular	557.96 g/mol
Grupo espacial	C2/c
Sistema cristalino	Monoclínico
Dimensiones de la celda unidad	
a	22.636(1) Å
b	5.3423(3) Å
c	20.8134(8) Å
α	90.00°
β	104.814(4) °
γ	90.00°
Volumen	2433.3(2) Å ³
Z	4
Densidad (calc.)	1.523 mg/m ³
Temperatura	294(2)K
Longitud de onda	0.71073Å

**Figura 1.3- 1** ORTEP de $Zn(L1)_2$ **Figura 1.3- 2** Caras de la celda unidad de la molécula $Zn(L1)_2$ en la red cristalina.

Los parámetros geométricos, (longitudes, ángulos de enlace y ángulos diedros), son equivalentes para los dos ligandos coordinados, por lo que la numeración de los átomos en la **Figura 1.3- 1** se muestran sólo para uno de ellos.

Debido a la deslocalización de los enlaces π , los fragmentos arilmetilidenmetanamina y anillo tiofeno son planos (ver identificación de fragmentos en la **Figura 1.1- 3**), mostrando una desviación *rms* entre ellos menor a 0.017 Å para el mejor ajuste de mínimos cuadrados. Se destaca que la planaridad del fragmento arilmetilidenmetanamina se ve favorecida por la coordinación al metal a través de los átomos de O y N formando un anillo de coordinación estable de 6 miembros (Zn-N-C6-C7-C8-O1).

Las interacciones intermoleculares en la red cristalina se generan entre los átomos de O(coord.) \cdots H(CH₂), y S \cdots H(tiofeno). En la **Figura 1.3- 3** se muestra la disposición de las moléculas en la red indicando las interacciones intermoleculares descritas; se debe considerar que se muestran sólo los átomos de contacto para un grupo de moléculas, a fin de facilitar la visualización.

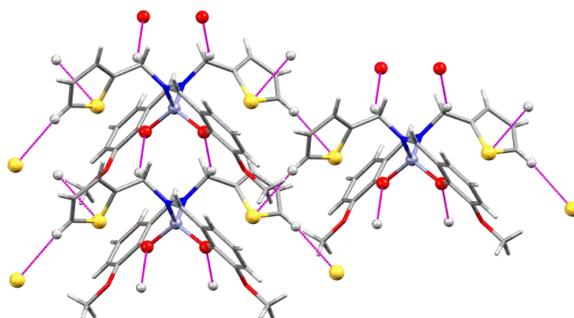


Figura 1.3- 3 Interacciones intermoleculares O \cdots H y S \cdots H en la red cristalina de Zn(L1)₂.

1.3.3 Estudio teórico

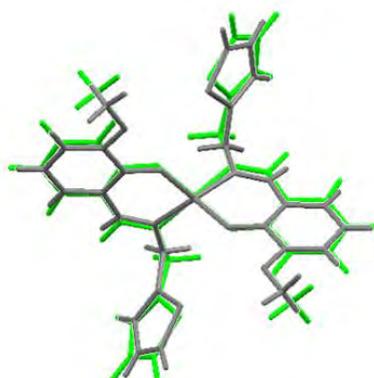
El estudio teórico del complejo de Zn(II) consistió, al igual que para el complejo de cobre, en la obtención de la geometría optimizada, el cálculo de las frecuencias vibracionales y las transiciones electrónicas. Todos los cálculos se realizaron con el mismo nivel de teoría empleado para el complejo Cu(L1)₂.

Para la optimización de geometría se partió de la estructura determinada por difracción de rayos X, obteniéndose, en fase gaseosa, una geometría de menor energía con ciertas diferencias respecto a la de partida. La **Tabla 1.3- 2** muestra una comparación entre valores experimentales y calculados de los parámetros geométricos más relevantes para la molécula Zn(L1)₂. En ella se observa que, si bien las distancias y los ángulos de enlace presentan buen acuerdo en general, algunos ángulos diedros específicos presentan diferencias que sugieren que las interacciones en el sólido no son despreciables, motivo por el cual no logran reproducirse en el cálculo de la geometría en fase gaseosa. Las diferencias más significativas están asociadas a la cadena S-C1-C5-N-Zn.

En la **Figura 1.3- 4** se presenta una superposición de las moléculas, considerando las geometrías experimental y calculada, evidenciando las diferencias y similitudes entre ambas.

Tabla 1.3- 2 Comparación de parámetros geométricos calculados y experimentales para Zn(L1)₂

Distancias de enlaces (Å)	Ángulos de enlaces (°)		Ángulos diedros (°)					
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.				
C5-N	1.470(5)	1.471	C5-N-Zn	122.4(2)	121.9	C5-N-Zn-O1	-178.28	-177.1
N-Zn	2.001(3)	2.031	C6-N-Zn	120.9(3)	120.5	C5-N-Zn-O'	-60.53	-61.0
O1-C8	1.304(3)	1.297	O1-Zn-N	95.87(11)	95.1	C5-N-C6-C7	176.13	-179.8
Zn-O1	1.924(3)	1.948	O1-Zn-N'	120.79(12)	124.6	C1-C5-N-C6	-80.17	-118.3
N-C6	1.290(5)	1.293	N-Zn-N'	115.07(17)	112.4	C1-C5-N-Zn	100.20	64.5
			O1-Zn-O1'	110.22(18)	108.2	C8-O1-Zn-N	0.90	-7.3
			C8-O1-Zn	126.0(2)	126.1	C8-O1-Zn-N'	124.76	114.3
			C1-C5-N	111.4(3)	112.5	C6-N-Zn-O1	2.10	5.7
			C5-N-C6	116.7(3)	117.6	C6-N-Zn-O1'	119.86	121.8
			N-C6-C7	128.1(4)	128.8	S-C1-C5-N	-55.10	-115.5
						C13-O2-C9-C8	-179.74	178.9

**Figura 1.3- 4** Superposición de moléculas de geometría optimizada (—) y experimental (—) de Zn(L1)₂.

También se realizaron cálculos de las transiciones electrónicas en el complejo, para esto se reoptimizó la geometría considerando el efecto del solvente (DMSO) mediante el simulador COSMO implementado en el programa ORCA. A continuación, se calculó el espectro con cálculos TD-DFT usando el funcional híbrido PBE0 y un conjunto de bases Def2-TZVP, el que se discutirá en comparación con el espectro experimental en la sección 1.3.3.3.

1.3.4 Caracterización espectroscópica

1.3.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

El estudio espectroscópico vibracional del complejo Zn(L1)₂ se realizó con el registro y análisis de los espectros FTIR y Raman, comparando los resultados con los obtenidos para el ligando, los resultados del estudio teórico y datos bibliográficos de sistemas relacionados [18,33–35].

El espectro IR del complejo se registró sobre pastilla de KBr en la región de 4000 a 400 cm⁻¹. También se midió el espectro Raman utilizando la línea de excitación de 532 nm. Dichos espectros se presentan en la **Figura 1.3- 5** donde se incluye el espectro FTIR del ligando con fines comparativos.

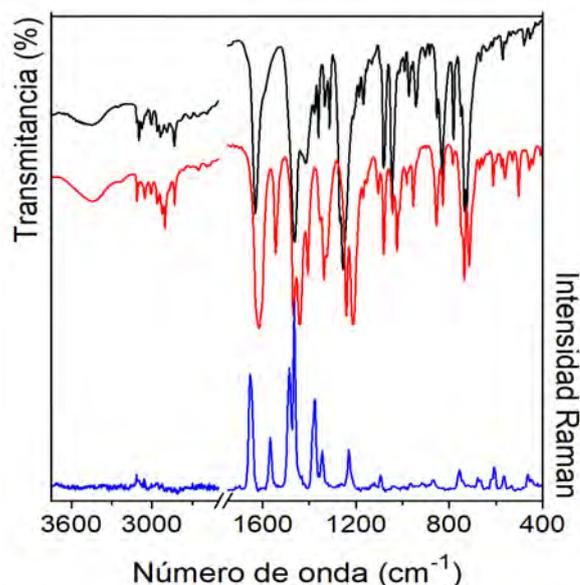


Figura 1.3- 5 Espectros FTIR del complejo $Zn(L1)_2$ (—) y el ligando L1 (—) y espectro Raman del complejo (—).

La asignación completa de los espectros vibracionales se detalla en el apéndice, **Tabla S1.3- 2**, mientras que las bandas más relevantes del complejo y del ligando se muestran a continuación en la **Tabla 1.3- 3**. Al comparar los espectros del ligando y el complejo se pueden observar diferencias en las bandas asociadas a los modos vibracionales de los grupos atómicos involucrados en la coordinación, los que se detallan a continuación.

Del análisis de los resultados se pudo establecer que las bandas correspondientes a los modos asociados con el grupo $N-H\cdots O$ del ligando desaparecen en el espectro del complejo. Este comportamiento está de acuerdo con la coordinación del ligando al metal mediante los átomos de N (imina) y O (fenóxido), como ion mononegativo ($L1^-$), de manera coincidente con lo observado el complejo de $Cu(II)$. También se observa el desplazamiento de la banda debida al estiramiento del grupo $C=N$ desde 1631 cm^{-1} (IR) y 1635 cm^{-1} (Ra), en el ligando libre, a 1615 cm^{-1} (IR) y 1628 cm^{-1} (Ra) en el complejo, debido a que la coordinación del ligando al metal a través del átomo de N debilita dicho enlace. Este hecho es válido también para justificar los cambios en las bandas asociadas al grupo $-CH_2$ adyacente al átomo de N de la BS, aunque el efecto no es tan directo.

De manera análoga a lo observado en el complejo $Cu(L1)_2$, la banda asignada en el espectro del ligando al estiramiento $Ar-O\cdots H$ en 1313 cm^{-1} , se observa a 1325 cm^{-1} en el espectro del complejo con un cambio importante respecto a su intensidad, pasando de ser una banda de intensidad media a ser un hombro poco definido.

Como se espera, los modos asignados a los anillos se ven muy poco afectados como consecuencia de la formación del complejo, ya que éstos no participan en la coordinación al metal. Además, en el espectro del complejo se manifiestan nuevas bandas, de intensidad baja, asignadas a los estiramientos simétrico y antisimétrico del grupo $N-Zn-N$ (IR: $443; 458\text{ cm}^{-1}$) y el simétrico del grupo $O-Zn-O$ (IR: 477 cm^{-1}). Por debajo de estas frecuencias se aprecia la deformación fuera del plano del anillo de coordinación (408 cm^{-1}).

Tabla 1.3- 3 Asignación de los principales modos vibracionales de Zn(L1)₂

HL1				Zn(L1) ₂			
IR.	Raman	Calc	Asignaciones	IR	Raman	Calc	Asignaciones
3065 ^h	3064 ^d	3186	[ν C-H] ^{o-HVA}				
3041 ^{md}		3193	[ν C-H] ^{TPNH2}	3052 ^{m-d}	3055 ^{md}	3189	[ν C-H] ^{TPNH2}
3009 ^h		3129	[ν _{as} C-H] ^{CH3}	3008 ^d		3125	[ν _{as} C-H] ^{CH3}
3003 ^{md}	3005 ^d	3153	νN-H...O	2960 ^d	2962 ^{md}		
2834 ^d	2838 ^d	3000	[ν C-H] ^{aldh}	2831 ^d	2831 ^d		[ν C-H] ^{aldh}
1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	ν C=N	1615 ^{mf}	1628 ^f	1660/1651	ν C=N
1583 ^h	1587 ^m	1660/ 1618	[ν ^R] ^{o-HVA} + δOH	1544 ^m	1546 ^m	1642 1640	[ν ^R] ^{o-VA}
1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1467 ^f	1467 ^f	1504	δ _{as} CH ₃
1415 ^{m,a}		1480	δ CH ₂	1407 ^m	1420 ^h	1491/1474	δ [CH ₂ + CH ₃]
		1460	δ [OH + CH ₃ + CH] ^{o-HVA}			1465	[ν ^R] ^{coord.} + δ [CH ₂ + CH ₃]
1361 ^m	1365 ^d	1370	δ OH + [ν ^R] ^{o-HVA}			1470/1470	[ν ^R] ^{Tph}
1313 ^m		1315	[ν C-O] ^{ArOH} + [δ C-H] ^{o-HVA}	1325 ^h	1327 ^m	1375/1373	[ν C-O] ^{ArOH} + [δ C-H] ^{o-VA} + ρ _w CH ₂
1255 ^{mf}	1258 ^{md}	1282	ν Ar-OCH ₃ + [δ C-H] ^{o-HVA}	1241 ^f	1246 ^h	1271	ν Ar-OCH ₃ + [δ C-H] ^{o-VA}
1081 ^{m-f}	1088 ^m	1129	ν O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1080 ^m	1082 ^d	1139 1107	ν O-CH ₃ + [δ C-H] ^{o-VA} [δ ^R] ^{o-VA}
992 ^d		1012	[γ C-H] ^{aldh}	983 ^{md}		1013	[γ C-H] ^{aldh}
973 ^d		911	[γ C-H] ^{Tph}	975 ^h		909	[γ C-H] ^{Tph}
884 ^{md}		920 882	[γ C-H] ^{oHVA}	871 ^h		909/883	[γ C-H] ^{o-VA}
832 ^{m-f,a}	838 ^d	851	γ OH				
615 ^{md}	620 ^m	627	[δ ^R] ^{o-HVA} + Tph	611 ^d	604 ^d	621 601	[δ ^R] ^{o-VA} + Tph + δ coord ring
538 ^{md}	515 ^d	550	[γ ^R] ^{o-HVA}	529 ^{md}		533	[γ ^R] ^{o-VA}
480 ^d	483 ^d	501	[γ ^R] ^{Tph}	504 ^d		515	[γ ^R] ^{Tph}
				477 ^{md}		568 563	ν _{as} O-Zn-O ν _s O-Zn-O
				458 ^{md}	461 ^{md}	461	ν _{as} N-Zn-N
				443 ^{md}	441 ^h	455	ν _s N-Zn-N
				408 ^{md}		411	[γ ^R] ^{coord.}

Referencias: R: anillo; coord.: anillo de coordinación; Tph: tiofeno; ν: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

1.3.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se caracterizó el compuesto por RMN, registrando y analizando los espectros ¹H y ¹³C obtenidos en (CD₃)₂SO, los que se presentan en las **Figura 1.3- 6** y **Figura 1.3- 7**, respectivamente. En la **Tabla 1.3- 4** se presenta la asignación completa de las señales observadas.

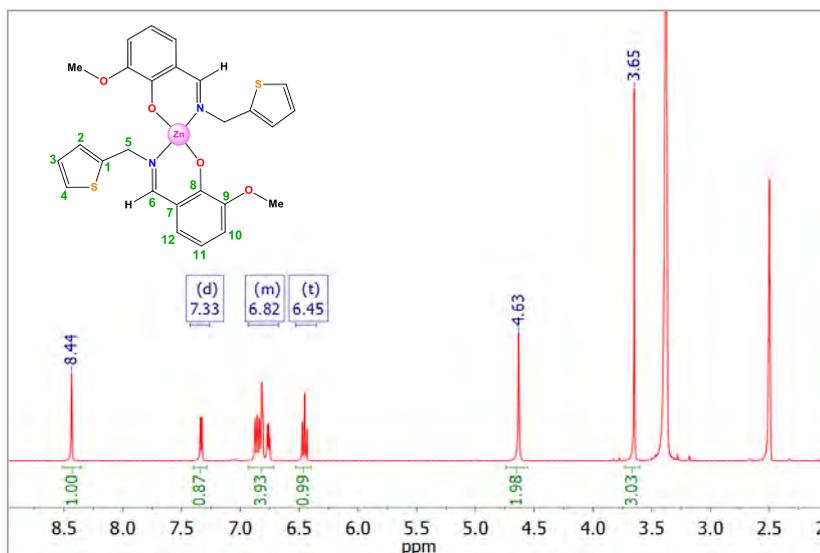


Figura 1.3- 6 Espectro ^1H - RMN de $\text{Zn}(\text{L1})_2$ en solución de $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25 °C.

Debido a la simetría de la molécula, en el espectro protónico, las señales correspondientes a los núcleos de los ligandos, equivalentes entre sí, se observan superpuestas. La señal observada a mayor δ (8.44 ppm) corresponde al H del grupo imina (C6). A menores desplazamientos, en el rango de 7.4-6.4 ppm, aparecen las señales características de los anillos benceno y tiofeno sustituidos, integrando para 6H (C10, C11, C12, C2, C3, C4). A 4.63 ppm se observa el pico asignado al grupo $-\text{CH}_2$ y, por último, el singlete a 3.65 ppm se asigna al grupo metilo.

Tabla 1.3- 4 Asignación de los espectros ^1H y ^{13}C de $\text{Zn}(\text{L1})_2$ en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

C/H	δ (ppm) ^1H NMR	δ (ppm) ^{13}C NMR
1	-	139.13
2	6.85 (m)	127.03
3	7.33 (d)	127.62
4	6.85 (m)	127.38
5	4.63 (s)	56.64
6	8.44 (s)	171.51
7	-	117.59
8	-	161.81
9	-	152.02
10	6.85 (m)	112.55
11	6.45 (t)	115.34
12	6.85 (m)	126.47
Me	3.65 (s)	55.65

El espectro de ^{13}C presenta picos asignables a 13 núcleos de C. Como resulta esperable, al igual que en el espectro protónico, las señales de las dos moléculas de ligando equivalentes se superponen.

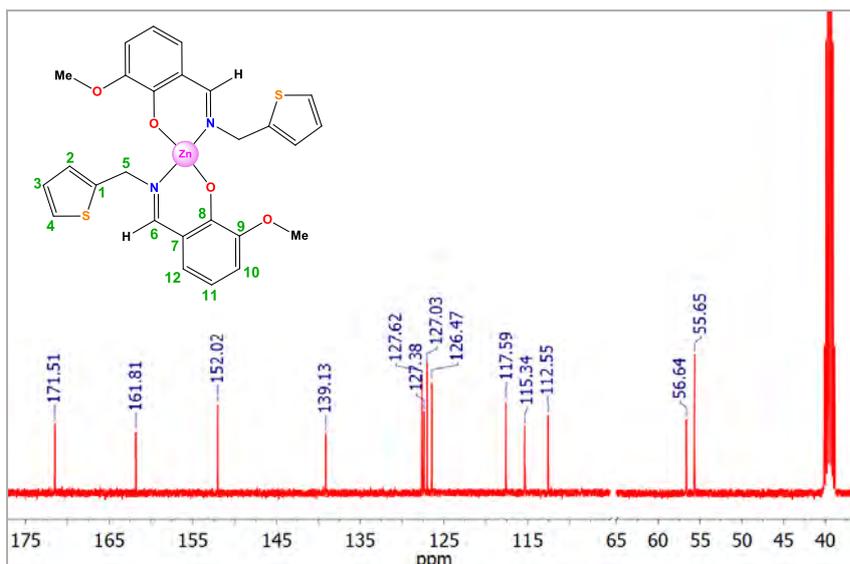


Figura 1.3- 7 Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN registrado para $\text{Zn}(\text{L1})_2$ en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Los picos observados a mayores valores de δ se asignan a los núcleos de C6 y C8, respectivamente, debido a que son los que muestran menor apantallamiento por su proximidad con los átomos coordinantes de la molécula. El grupo de señales observadas entre 152.02 y 112.55 ppm se asignan a los 9 carbonos restantes de los anillos (benceno y tiofeno), mientras los picos con menor desplazamiento químico (56.64 ppm y 55.65 ppm) corresponden a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, respectivamente.

Al comparar los espectros RMN del ligando libre (HL1) en solución de $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ con los obtenidos para el complejo $\text{Zn}(\text{L1})_2$, sólo se observan diferencias en las señales generadas por el grupo $\text{O}\cdots\text{H}$, es decir, en el espectro protónico del complejo la señal desaparece debido a la coordinación, y por lo tanto en el espectro de ^{13}C , la señal correspondiente al C8 se ve desplazada en 11 ppm por encima de lo observado en el ligando libre.

1.3.3.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos UV-visible del complejo en solución y en estado sólido mediante la técnica de reflectancia difusa. La interpretación de los espectros en solución fue realizada considerando el resultado de los estudios teóricos mencionados en el apartado correspondiente, los espectros obtenidos para el ligando e información sobre sistemas relacionados.

En la **Figura 1.3- 8** se presentan, en forma comparativa, los espectros registrados para el ligando y el complejo en soluciones 5×10^{-5} M en DMSO, donde puede observarse que las bandas de absorción del ligando se ven desplazadas a mayores longitudes de onda luego de la coordinación al Zn(II), tal como sucede para el complejo de Cu(II).

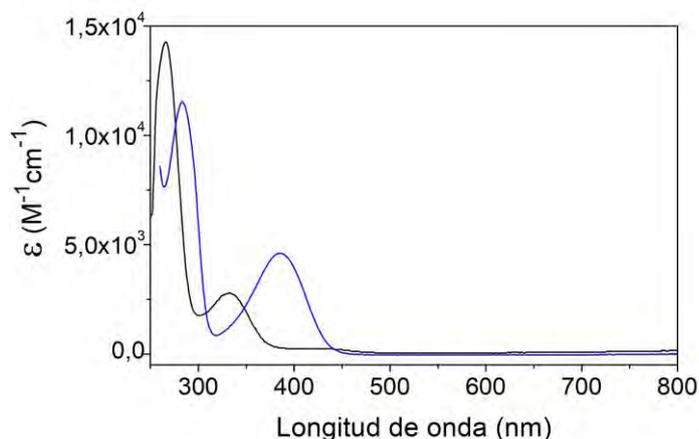


Figura 1.3- 8 Espectros electrónicos de HL1 (—) y $Zn(L1)_2$ (—) en DMSO.

A partir de los cálculos DFT se obtuvo el espectro teórico que se muestra en la **Figura 1.3- 9** comparado con el espectro experimental. Como puede observarse, existe una buena correspondencia entre ellos por lo que, con estos resultados, se llevaron a cabo las asignaciones de las bandas experimentales que se detallan en la **Tabla 1.3- 5**.

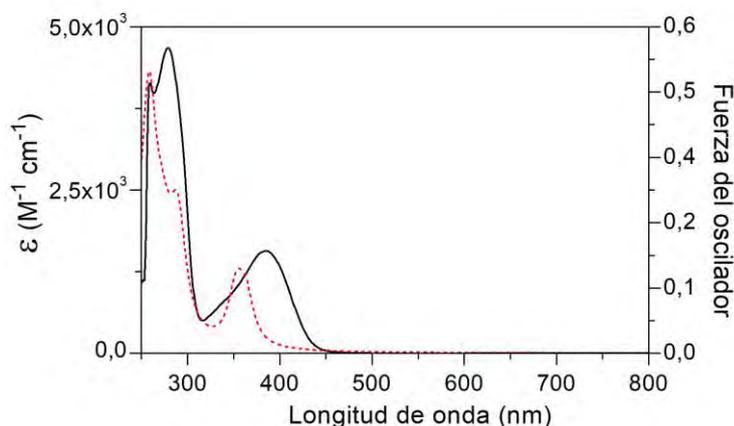


Figura 1.3- 9 Espectro experimental de $Zn(L1)_2$ (—) y calculado (- - -).

Tabla 1.3- 5 Asignación de bandas de del espectro de absorción UV-Vis del complejo $Zn(L1)_2$ en solución de DMSO.

Experimental (nm) (ϵ en $M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	Calculado (F.O.)	Transiciones	Asignaciones
383 (4.6×10^3)	363.6 (0.0517)	H \rightarrow L	Intra e interligando
	290.1 (0.1505)	H-2 \rightarrow L	Intra e interligando
283 (9.3×10^3)	273.0 (0.0907)	H-8 \rightarrow L	Intra e interligando
			TC Metal \rightarrow Ligando
259 (*)	258.7 (0.3105)	H-5 \rightarrow L	Intra e interligando

*Corte por absorción del solvente

La **Figura 1.3- 10** es una representación de los orbitales moleculares principalmente involucrados en las transiciones electrónicas observadas en el espectro UV-Vis del complejo $Zn(L1)_2$.

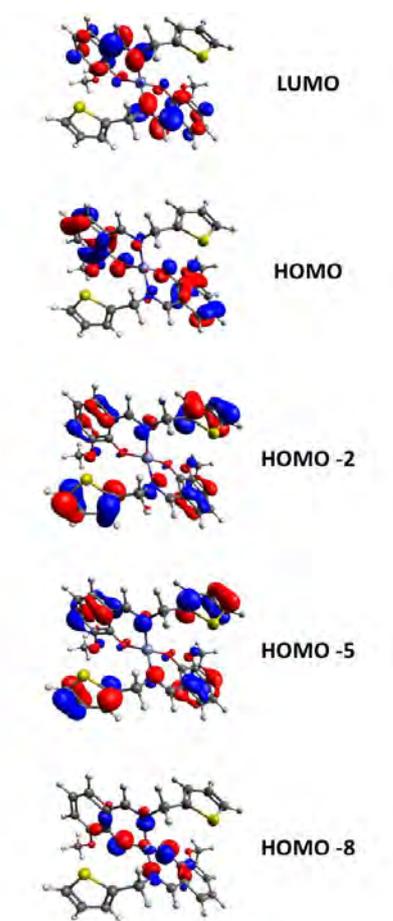


Figura 1.3- 10 Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas del complejo $Zn(L1)_2$.

Se observa que el orbital HOMO-8, involucrado en la banda de TC, se encuentra localizado sobre el ion metálico y los átomos de O y N que participan en la coordinación. Los orbitales HOMO-5 y HOMO-2 están localizados sobre los ligandos. El HOMO y el LUMO se encuentran localizados sobre los anillos de o-VA, los cuatro átomos de O y los átomos de N, siendo el HOMO de carácter enlazante y el LUMO antienlazante.

Así, con el soporte de los cálculos TD-DFT se pudo establecer que las transiciones observadas son, en su mayoría, de carácter intra e interligando y que la banda experimental a 283 nm, está compuesta, además, por una transición electrónica de transferencia de carga de tipo Metal→Ligando. Por otra parte, no se observan tránsitos d-d-en el espectro debido a la configuración electrónica del Zn(II) ($3d^{10}$).

En la **Figura 1.3- 11** se presenta el espectro de reflectancia difusa convertido en absorbancia por la función de Kubelka-Munk.

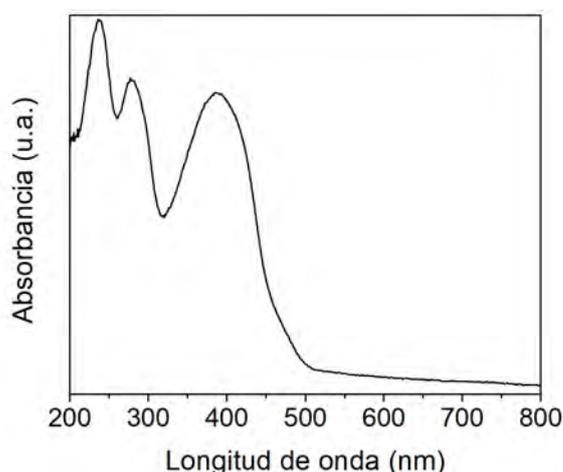


Figura 1.3- 11 Espectro de absorbancia registrado por reflectancia difusa para el complejo $Zn(L1)_2$.

En el espectro de reflectancia difusa se observan tres bandas a 237, 278, 387 nm, que se asignan a las transiciones indicadas en la **Tabla 1.3- 5**. Estas bandas correlacionan con las observadas por espectroscopía UV-Vis en solución lo que indicaría que el entorno de coordinación se conserva en la solución de DMSO.

1.3.5 Caracterización termogravimétrica

El análisis TGA-DTA del complejo se realizó en un rango de temperatura de 25 a 800 °C. Con flujo de oxígeno de 80 mL/min y velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Obteniendo el termograma que se muestra en la **Figura 1.3- 12**.

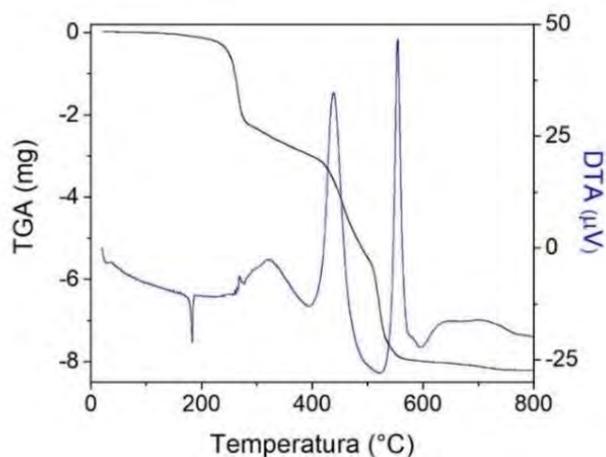


Figura 1.3- 12 Termograma de $Zn(L1)_2$

Se registra claramente el punto de fusión del compuesto a 195°C, como un pico endotérmico sin pérdida de masa. Su descomposición comienza a 239 °C con una primera pérdida de masa del 31% y una segunda del 52.9% lo que corresponde, en conjunto, a la pérdida de ambos ligandos en la molécula (88.6%). Esta última se inicia a 400 °C y procede en etapas que involucran procesos exotérmicos. El residuo obtenido representa el 15.1% de la masa del compuesto, de acuerdo con la formación de ZnO (calculado: 14.6%, corroborado por IR).

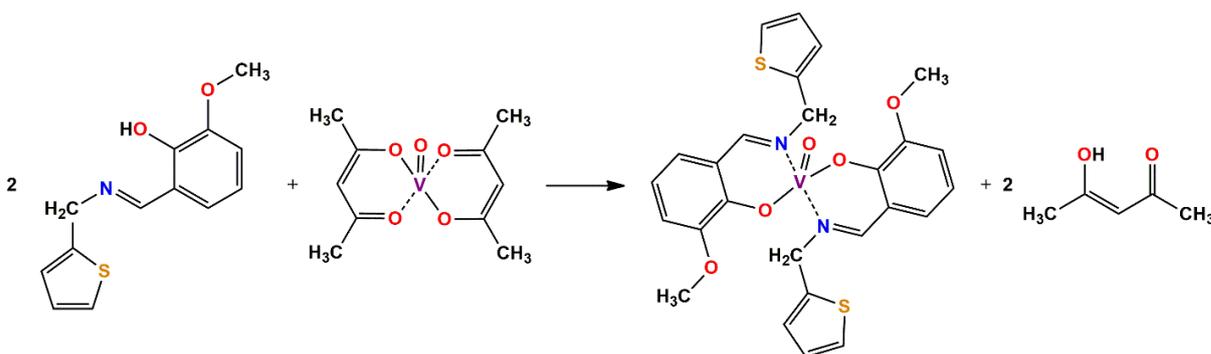
1.4 Complejo de vanadio con o-HVATPNH2 [VO(L1)₂]

Se obtuvo un nuevo complejo de vanadio a partir de la reacción del metal con el ligando HL1. Para el mencionado compuesto se obtuvieron cristales que no resultaron de calidad suficiente para la determinación de su estructura por DRX. Sin embargo, fue posible proponer una estructura a partir de los resultados espectroscópicos obtenidos y los cálculos DFT realizados.

1.4.1 Síntesis

El complejo de vanadio del ligando o-HVATPNH2 se obtuvo a partir de soluciones metanólicas del ligando y del complejo precursor bis(acetilacetato) de oxovanadio (IV) [VO(acac)₂]. Para ello se disolvieron 0.1236 g (0.50 mmol) del ligando en 10 mL de metanol bajo condiciones de agitación y calentamiento, luego la solución se transfirió a un balón y se llevó a reflujo. Una vez alcanzado el punto de ebullición, se añadió la solución alcohólica de VO(acac)₂ preparada con 0.0658 g (0.25 mmol) en 5 mL de solvente. Se mantuvo el sistema en iguales condiciones durante 1 hora. Posteriormente, se disminuyó la temperatura gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Inmediatamente comenzaron a precipitar microcristales verdes, los cuales se separaron por filtración, se lavaron con metanol y se dejaron secar en desecador.

De acuerdo con los resultados analíticos espectroscópicos y teóricos realizados se propone para el complejo, la estructura, que se representa en el **Esquema 1.4- 1**. Análisis elemental para VO(L1)₂, C₂₆H₂₄N₂O₅S₂V (PM: 559.55 g/mol): C: 55.72%; H: 4.41%; N: 4.92%; S, 11.38 %: Calculados C: 55.81%; H: 4.32%; N: 5.01%; S, 11.46 %. Rendimiento de la reacción: 56% (0,0779). Punto de fusión: 236-237.



Esquema 1.4- 1 Reacción de obtención del complejo VO(L1)₂

1.4.2 Estudio teórico

Si bien los cristales obtenidos para el complejo de vanadio no resultaron de calidad suficiente para el refinamiento completo de los datos obtenidos por DRX y la determinación de su estructura cristalina, los datos cristalográficos preliminares apoyan la propuesta de una geometría piramidal de base cuadrada. Dos ligandos deprotonados (L⁻¹) forman la base de la pirámide, mediante la coordinación al metal a través de sus átomos donores N y O,

como sucede en los otros dos complejos presentados anteriormente en este capítulo. El átomo de O del grupo oxovanadio(IV) (vanadilo) ocupa la posición apical.

Basándose en ello, el estudio teórico del complejo $VO(L1)_2$ se llevó a cabo realizando cálculos TD-DFT sobre dos geometrías de partida diferentes, que se muestran en la **Figura 1.4- 1**, y que se denominaron **confórmero I** y **confórmero II**. Las estructuras se diseñaron en el programa Avogadro reemplazando en la geometría optimizada del complejo de cobre, el ion Cu^{2+} por VO^{2+} , ubicando el átomo de oxígeno hacia cada uno de los lados del plano de coordinación, respectivamente.

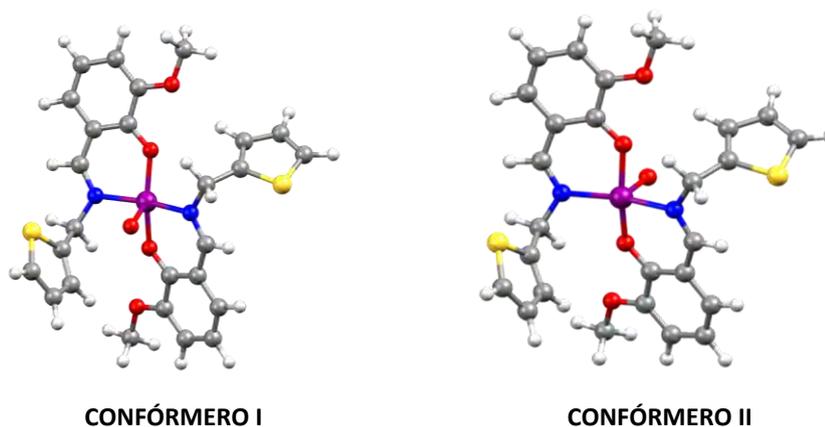


Figura 1.4- 1 Geometrías de partida para cálculos de optimización.

Se comenzó el análisis conformacional con la optimización de geometría de cada confórmero en fase gaseosa con el mismo nivel de teoría utilizado para los complejos de $Cu(II)$ y $Zn(II)$. Se compararon las frecuencias calculadas con el espectro experimental y se observó que el resultado obtenido a partir de **II** (**Figura 1.4- 2**) presentó mejor ajuste, por lo que se utilizó dicha geometría optimizada en fase gaseosa como punto de partida para cálculos de optimización con solvente y posterior cálculo de transiciones electrónicas. Los valores calculados correspondientes a los ángulos y longitudes de enlace del entorno de coordinación se resumen en la **Tabla 1.4- 1**.

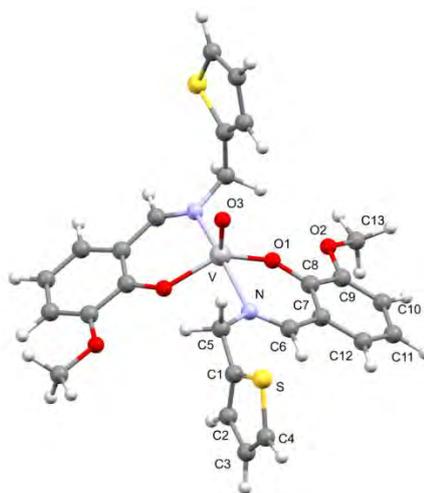


Figura 1.4- 2 Geometría optimizada de $VO(L1)_2$.

En un paso siguiente se reoptimizó la geometría del **confórmero II** incluyendo el efecto del solvente (DMSO) a través del simulador COSMO. A partir de este resultado, se calculó el espectro electrónico del complejo usando el funcional híbrido PBE0 implementado en la versión 4.01 del programa ORCA, con un conjunto de bases Def2-TZVP, obteniendo información sobre los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas. Estos resultados se discutirán en el apartado **1.4.3.3**.

Tabla 1.4- 1 Parámetros geométricos de la estructura calculada del complejo VO(L1)₂.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos diedros (°)	
C5-N	1.484	C5-N-V-O1	-179.2
N-V	2.140	C5'-N'-V-O1'	-170.3
O1-C8	1.314	C5-N-V-O1'	-56.9
V-O1	1.912	C5'-N'-V-O1	-47.5
N-C6	1.286	C5-N-C6-C7	178.9
V-O3	1.603	C5'-N'-C6'-C7'	174.3
Ángulos de enlace (°)		C1-C5-N-C6	-11.6
C5-N-V	114.6	C1'-C5'-N'-C6'	123.0
C6-N-V	125.1	C1-C5-N-V	173.7
O1-V-N	86.6	C1'-C5'-N'-V	-64.3
O1-V-N'	85.8	C8-O1-V-N	-2.3
N-V-N'	163.6	C8'-O1'-V-N'	-5.6
O1-V-O1'	122.1	C8-O1-V-N'	-171.0
O3-V-O1	119.8	C8'-O1'-V-N	-169.5
O3-V-N	98.0	C6-N-V-O1	6.4
C8-O1-V	135.2	C6'-N'-V-O1'	1.7
C1-C5-N	115.8	C6-N-V-O1'	128.7
C5-N-C6	118.0	C6'-N'-V-O1	124.6
N-C6-C7	127.4	C5-N-V-O3	58.2
		S-C1-C5-N	105.0
		S'-C1'-C5'-N'	-105.8
		C13-O2- C9-C8	-175.3
		C13'-O2'-C9'-C8'	176.0

1.4.3 Caracterización espectroscópica

1.4.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

El estudio vibracional del complejo VO(L1)₂ se llevó a cabo a través del registro de sus espectros infrarrojo y Raman. Estos se presentan en la **Figura 1.4- 3** en la región de 3750 a 400 cm⁻¹ en la que se incluye el espectro FTIR del ligando libre, con fines comparativos.

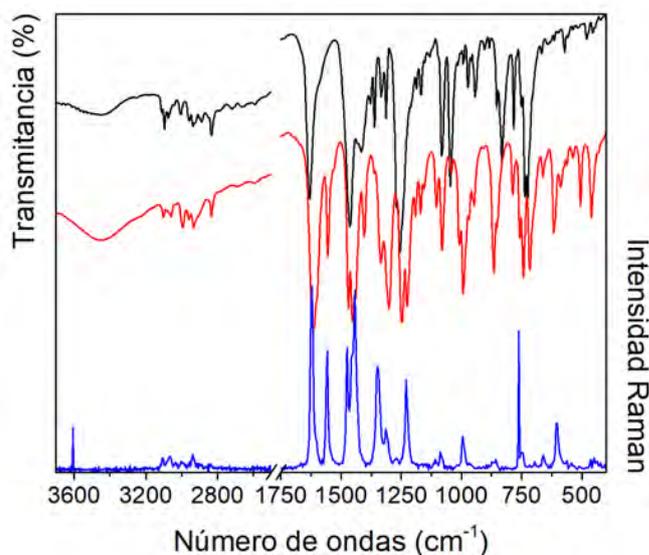


Figura 1.4- 3 Espectros FTIR del complejo $VO(L1)_2$ (—) y el ligando HL1 (—) y espectro Raman del complejo (—).

En el apéndice (**Tabla S1.4-1**) se detalla la asignación completa de los espectros a partir de los cálculos y datos bibliográficos [34,35]. En la **Tabla 1.4- 2** se muestra la información más relevante correspondiente a las bandas asociadas a los grupos involucrados en la coordinación.

Al analizar los espectros se observa que las bandas IR a 3003 y 832 cm^{-1} del ligando, asignadas al estiramiento y deformación del grupo $N-H\cdots O$ respectivamente, desaparecen en el espectro del complejo, debido a la coordinación al metal como monoanión $L1^-$, luego de la pérdida del protón. Por otro lado, el desplazamiento de la banda asignada al estiramiento del enlace $C=N$ desde 1631 (IR) y 1635 cm^{-1} (Ra) en el ligando a 1613 (IR) y 1621 cm^{-1} (Ra), en el complejo, está de acuerdo con la coordinación a través del átomo de N.

A diferencia de lo que ocurre para los complejos de $Cu(II)$ y $Zn(II)$, en este caso la banda asignada al estiramiento $Ar-O\cdots H$ a 1313 cm^{-1} en el ligando, presenta un aumento en intensidad y un desplazamiento a menores frecuencias, esto puede deberse a que la banda es el resultado del acoplamiento de dicho modo con deformaciones fuera del plano del grupo metileno, de acuerdo con lo predicho por los cálculos.

La banda característica de complejos de vanadilo, asociada al estiramiento del enlace $V=O$ se encuentra como una banda de intensidad media a 993 cm^{-1} en el espectro IR y a 992 cm^{-1} en Raman.

También se observa que las frecuencias asignadas a modos vibracionales de los anillos están acopladas a modos asociados con los grupos involucrados en la coordinación, lo que está de acuerdo con los leves desplazamientos observado en las bandas, respecto al espectro del ligando libre.

Tabla 1.4- 2 Asignación de modos vibracionales seleccionados del espectro de VO(L1)₂

HL1				VO(L1) ₂			
IR	Raman	Calc	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
				3435 ^{m, a}			[v O-H] ^{H₂O}
				3225 ^h			
3065 ^h	3064 ^d	3186	[v C-H] ^{o-HVA}	3070 ^h	3066 ^d	3189/3187	[v C-H] ^{o-VA}
3041 ^{md}		3193	[v C-H] ^{TPNH₂}	3059 ^d		3200/3191	[v C-H] ^{TPNH₂}
3009 ^h		3129	[v _{as} C-H] ^{CH₃}	3030 ^{md}	3035 ^{md}	3127/3126	[v _{as} C-H] ^{CH₃}
				2995 ^{d, a}	2996 ^{md}		
3003 ^{md}	3005 ^d	3153	vN-H...O				
2834 ^d	2838 ^d	3000	[v C-H] ^{aldh}	2834 ^d	2840 ^{md}		[v C-H] ^{aldh}
1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	v C=N	1613 ^{mf}	1621 ^{mf}	1677/1671	v C=N
1583 ^h	1587 ^m	1660/ 1618	[v ^R] ^{o-HVA} + δN-H...O	1601 ^h		1639/1636	[v ^R] ^{o-VA}
				1555 ^m	1558 ^f		
1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1469 ^f	1474 ^f	1505	δ _{as} CH ₃
1415 ^{m, a}		1480	δCH ₂	1404 ^m		1498	δ CH ₂
		1460	δN-H...O + CH ₃ +CH] ^{o-HVA}			1477/1471	[v ^R] ^{coord} + δ CH ₂
						1475/1475	δ _s CH ₃
1313 ^m		1315	[vC-O] ^{ArOH} + [δC-H] ^{o-HVA}	1301 ^{f, a}	1312 ^m	1370/1349	[vC-O] ^{ArO} + [δCH] ^{ArCH₃+ρ_wCH₂}
						1335	[vC-O] ^{ArO} + ρ _w CH ₂
1255 ^{mf}	1258 ^{md}	1282	v Ar-OCH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}	1247 ^{f, a}		1276/1275	v Ar-OCH ₃ + [δ CH] ^{o-VA}
1081 ^{m-f}	1088 ^m	1129	v O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1080 ^m	1083 ^d	1136/1134	v O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
						1112/1109	v O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
				993 ^{m, a}	992 ^{m-d}	1054	vV=O
992 ^d		1012	[γ C-H] ^{aldh}	979 ^h		1023/1011	[γ C-H] ^{aldh}
973 ^d		911	[γ C-H] ^{TPNH₂}	969 ^{md}		922/921	[γ C-H] ^{TPNH₂}
884 ^{md}		920 882	[γ C-H] ^{o-HVA}	885 ^h		921/915	[γ C-H] ^{o-VA}
832 ^{m-f, a}	838 ^d	851	γN-H...O				
615 ^{md}	620 ^m	627	[δ ^R] ^{o-HVA} + Tph	617 ^d		625	[δ ^R] ^{o-VA} + Tph + coord.
				611 ^h	602 ^m	612	[δ ^R] ^{coord.}
538 ^{md}	515 ^d	550	[γ ^R] ^{o-HVA}	537 ^{md}		592	[γ ^R] ^{o-VA} +TPNH ₂
480 ^d	483 ^d	501	[γ ^R] ^{TPNH₂}	506 ^d		522/512	[γ ^R] ^{TPNH₂}
						587	v _{as} O-V-O + [γ ^R] ^{TPNH₂+ o-VA}
						581	v _s O-V-O + δ Ar-O-CH ₃ + [γ ^R] ^{Tph}
				461 ^{d, a}	467 ^h	460/443	v _{as} N-V-N
					444 ^d	464/455	v _s N-V-N

Referencias: R: anillo; coord.: anillo de coordinación; Tph: tiofeno; v: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Se observa en el espectro IR a 617 cm⁻¹ una banda débil con un hombro a 611 cm⁻¹, asociadas a una banda de intensidad media en Raman a 602 cm⁻¹ que se asignan a las deformaciones en el plano de los anillos de la molécula, los anillos del ligando y los anillos de coordinación.

Respecto a los estiramientos metal-ligando, en el espectro Raman se observa la aparición de dos bandas, a 467 y 444 cm⁻¹, asignadas a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo N-V-N, respectivamente. En el espectro IR sólo se observa una señal a 461 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico N-V-N), mientras que la banda asignada al estiramiento simétrico no logra verse experimentalmente, pero se calcula en 457 cm⁻¹. Por otro lado, los estiramientos O-V-O asimétrico y simétrico no se observan experimentalmente en ninguno de los dos espectros (IR y Raman). Sin embargo, los cálculos predicen para los estiramientos metal-oxígeno

(acoplados con deformaciones de los anillos) un número de ondas alrededor de 100 cm^{-1} mayor que para los correspondientes estiramientos metal-nitrógeno, por lo cual las bandas podrían quedar solapadas por alguna otra señal característica de esa región. A su vez, tampoco se aprecia en el espectro experimental alguna banda asociada a la deformación fuera del plano del anillo de coordinación, esto probablemente se debe a que la frecuencia de vibración de dicho modo se espera a frecuencias más bajas que el límite de detección del equipo (384 cm^{-1} según cálculos DFT).

1.4.3.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Se registraron espectros de EPR del complejo en estudio a partir de muestras en estado sólido y en solución a distintas temperaturas. Para complejos de ^{51}V (isótopo más abundante, de espín nuclear $I=7/2$), se esperan $2I+1=8$ estados diferentes en el espectro, separados por el valor de la constante de acoplamiento hiperfino (A).

En la **Figura 1.4- 4** se muestran los espectros EPR en banda X registrados para una muestra policristalina del complejo $\text{VO}(\text{L1})_2$ a distintas temperaturas. En ella se observa un leve ensanchamiento en las bandas, producto de la dependencia del acoplamiento con la temperatura.

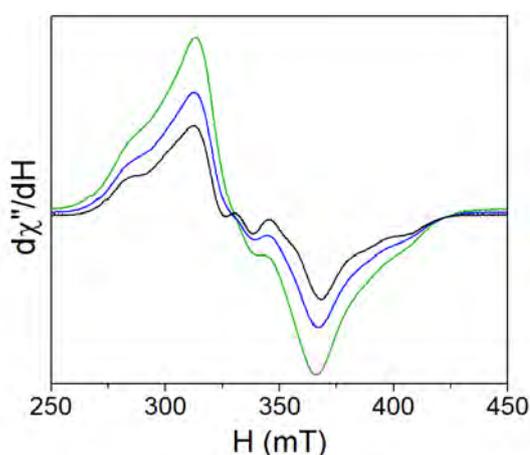


Figura 1.4- 4 Espectro EPR de $\text{VO}(\text{L1})_2$ a diferentes temperaturas: 298 K (—), 200 K (—) y 120 K (—) de una muestra de sólido.

Los espectros se registraron con una frecuencia de 100 kHz, amplitud de 0.1 mT, constante de tiempo = 40.96 ms, tiempo de conversión = 81.92 ms, ganancia = $6,3 \cdot 10^4$, fuerza = 2.0 mW y la frecuencia de microonda fue de 9.4223 (298 K), 9.4225 (200 K) y 9.4258 GHz (120 K).

En la **Figura 1.4- 5** se muestra el espectro de la muestra sólida registrado a 298 K junto con el espectro simulado obtenido con ajuste Lorentziano/Gaussiano (1/1). En este caso los parámetros obtenidos a partir del ajuste fueron $g_1 = 1.955$; $A_1 = 17.5\text{ mT}$ ($159.7 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) (ancho de línea $H_1 = 14.0\text{ mT}$), $g_2 = 1.984$; $A_2 = 6.1\text{ mT}$ ($56.6 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) (ancho de línea $H_2 = 11.0\text{ mT}$), $g_3 = 1.986$; $A_3 = 6.1\text{ mT}$ ($56.5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) (ancho de línea $H_3 = 11.0\text{ mT}$), mostrando anisotropía rómbica.

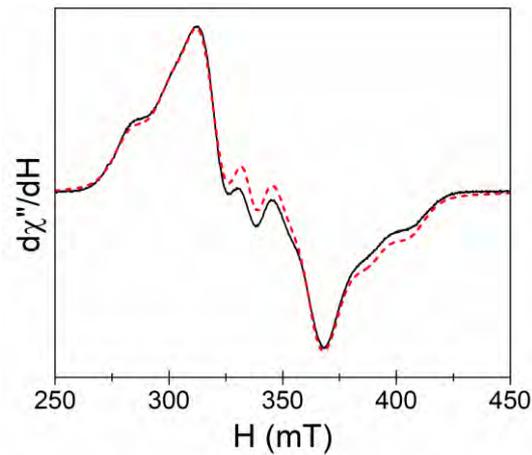


Figura 1.4- 5 Espectros experimental EPR de muestra sólida a 298 K (—) y simulado (- - -) de VO(L1)₂.

Complementariamente se realizaron medidas en solución, registrando espectros del complejo en la mezcla de solventes etanol:DMF (1:1) y concentración 5×10^{-4} M a 298 K (Figura 1.4- 6a) y a 120 K (Figura 1.4- 6b).

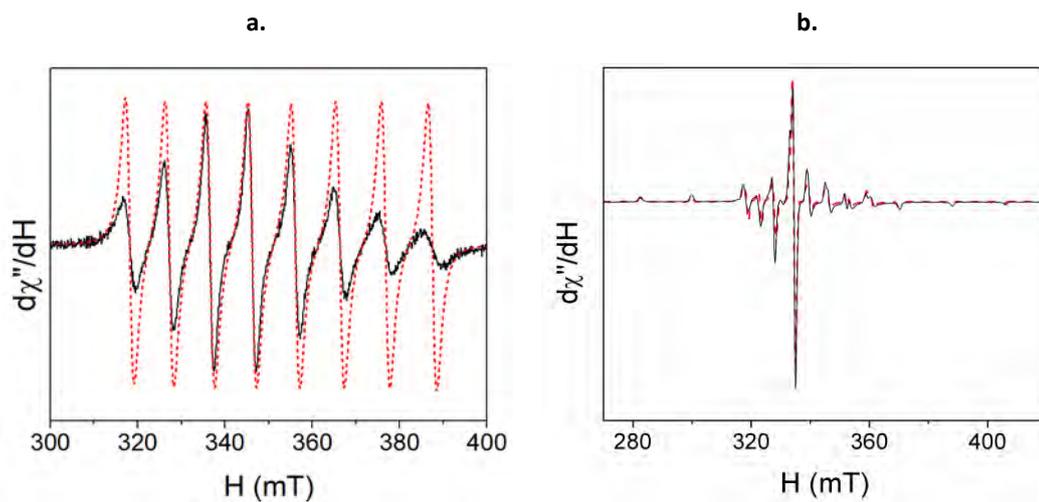


Figura 1.4- 6 Espectro EPR de una solución 5×10^{-4} M de VO(L1)₂ en etanol:DMF (1:1) experimental a 298 K (—) (a), 120 K (—) (b) y espectro simulado (- - -).

Los espectros obtenidos evidencian que el compuesto es mononuclear, por no mostrar acoplamiento de tipo superhiperfino. Para el espectro a 298 K la frecuencia de microonda fue 9.7624 GHz, el espectro ajustó a una función de tipo Lorentziana y los valores obtenidos a partir de las Ecuación 1.4- 1 y Ecuación 1.4- 2 fueron $g_{iso} = 1.974$; $A_{iso} = 9.9$ mT ($91.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ con ancho de línea $H_{\perp} = 2.0$ mT).

$$g_{iso} = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3} \quad \text{Ecuación 1.4- 1}$$

$$A_{iso} = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} \quad \text{Ecuación 1.4- 2}$$

Para el espectro de la solución congelada a 120 K la frecuencia de microonda fue de 9.4185 GHz y su ajuste Gaussiano, dio valores de $g_1= 1.955$; $A_1= 17.6$ mT ($160.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (ancho de línea $H_{\parallel}= 0.9$ mT); $g_2= 1.974$; $A_2= 6.0$ mT ($55.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (ancho de línea $H_{\parallel}= 0.8$ mT); $g_3 = 1.981$; $A_3 = 5.8$ mT ($53.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (ancho de línea $H_{\parallel}= 0.8$ mT).

Los valores promedio de g y A en la solución congelada fueron 1.97 y 9.8 mT respectivamente, coincidiendo con los valores de la solución a temperatura ambiente.

Los datos experimentales y de ajuste para las simulaciones de los espectros en solución se detallan a continuación. La frecuencia de modulación fue de 100 kHz, la amplitud de modulación 0.1 mT, la constante de tiempo 40.96 ms, el tiempo de conversión 327.68 ms, ganancia = $6,3 \times 10^4$, potencia = 20.0 mW.

Se observa entonces que los parámetros g y A obtenidos para la solución congelada están de acuerdo con los valores obtenidos para el sólido, lo que sugiere que la geometría se conserva en solución.

Finalmente, se compara el valor de A_{\parallel} con el valor calculado a partir de la relación de adición que vincula este parámetro (A_{\parallel}) con el número y tipo de ligandos que se encuentran en posición ecuatorial sobre el plano basal, en compuestos de coordinación de V(IV) [36–38]. Al considerar la estructura propuesta para el complejo VO(L1)₂, el valor de A_{\parallel} calculado mediante la **Ecuación 1.4- 3** resulta ser $166 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mientras que experimentalmente se obtuvo un valor de $160.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Si se tiene en cuenta que el error aceptado es de $\pm 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ por cada enlace de coordinación con los ligandos, los datos obtenidos muestran una buena correlación entre ellos.

$$A_{\text{calc}} = 2 \times 44.4 \cdot 10^{-4}(\text{imina alif.}) + 2 \times 38.6 \cdot 10^{-4}(\text{ArO}^-) = 166 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \text{Ecuación 1.4- 3}$$

1.4.3.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

La espectroscopía electrónica permitió corroborar el entorno de coordinación propuesto para el ion metálico, tanto en solución como en estado sólido.

Se registraron espectros de absorción de VO(L1)₂ en soluciones de DMSO y de EtOH:DMF (1:1), solvente utilizado en el registro del espectro EPR, a distintas concentraciones. También se obtuvo el espectro a partir de medidas de reflectancia difusa de una muestra sólida del compuesto, ambos espectros en la región de 250-900 nm.

Frecuentemente los complejos pentacoordinados presentan entornos cuya geometría varía entre pirámide de base cuadrada o bipirámide trigonal regular, con la posibilidad de adoptar conformaciones distorsionadas intermedias entre ambas geometrías. Para describir la distorsión de la geometría del entorno metálico se utiliza un parámetro propuesto por Addison (τ) [39] definido según la **Ecuación 1.4- 4**, que depende de la relación entre los dos ángulos mayores involucrados en dicho entorno, a y b , siendo b el mayor de ambos ($b \geq a$). En la **Figura 1.4- 7** quedan definidos los ángulos considerados en la ecuación. Para las geometrías regulares, τ toma valores entre 0 y 1, los valores intermedios que pueda tomar

indican una medida de la distorsión de la geometría desde una pirámide de base cuadrada distorsionada ($0 < \tau < 0.5$) a una bipirámide trigonal distorsionada ($0.5 < \tau < 1$)[40].

$$\tau = \frac{b - a}{60} \quad \text{Ecuación 1.4- 4}$$



Figura 1.4- 7 Ángulos del entorno de coordinación que intervienen en el cálculo del parámetro τ .

Analizando el entorno del átomo de vanadio en la geometría optimizada del complejo (ver **Figura 1.4- 8**), se calcula un valor de τ de 0.68, lo que indicaría una geometría de tipo bipirámide trigonal distorsionada. En la **Figura 1.4- 9** se ilustra el diagrama de niveles de energía para complejos de geometría pirámide de base cuadrada (simetría C_{4v}), bipirámide trigonal (simetría D_{3h}) y una geometría intermedia distorsionada (simetría C_{2v}) [41]. De allí, se espera para este último caso que los espectros registrados para $VO(L1)_2$ muestren cuatro bandas asignables a la promoción del único electrón desde el orbital $3d_{xy}$ del V(IV).

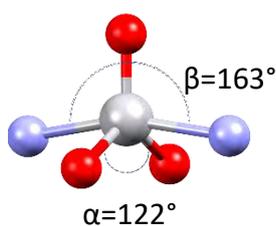


Figura 1.4- 8 Geometría optimizada del entorno metálico en el complejo $VO(L1)_2$.

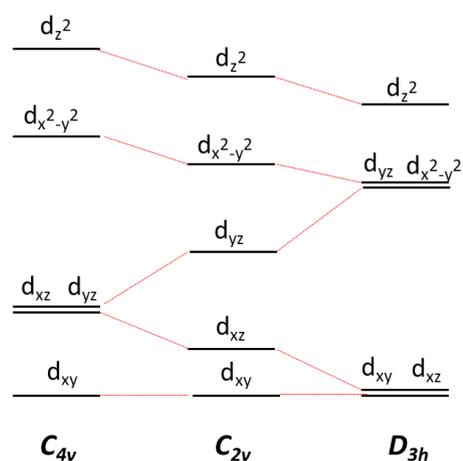


Figura 1.4- 9 Desdoblamiento de niveles de energía de orbitales d del V(IV).

A continuación, en la **Figura 1.4- 10** se presentan los espectros experimentales del ligando y el complejo. Se destaca que, al igual que en los demás complejos estudiados previamente, las bandas intra e interligando se ven desplazadas a menores energías luego de la coordinación.

Los espectros experimentales del complejo en soluciones 5×10^{-5} y 5×10^{-3} M en DMSO en las regiones 250-800 nm y 500-800 nm, junto con el espectro simulado a partir de los cálculos TD-DFT en el mismo solvente, pueden observarse en la **Figura 1.4- 11**. Se trabajó

con las dos concentraciones mencionadas ya que con la solución de menor concentración se pueden ver claramente las bandas debidas a transiciones intra e interligando, mientras que con la más concentrada se visualizan las bandas debidas a los tránsitos d-d, a mayores longitudes de onda.

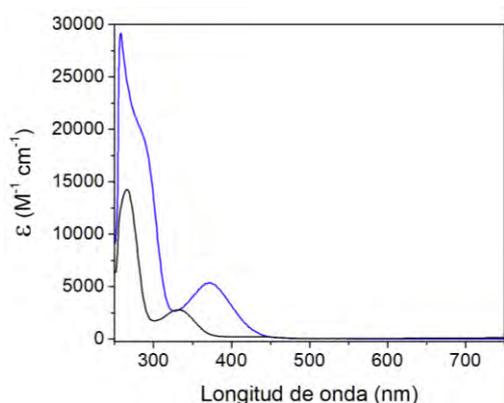


Figura 1.4- 10 Espectros electrónicos de HL1 (—) 5×10^{-4} M y VO(L1)₂ (—) 5×10^{-5} M en DMSO.

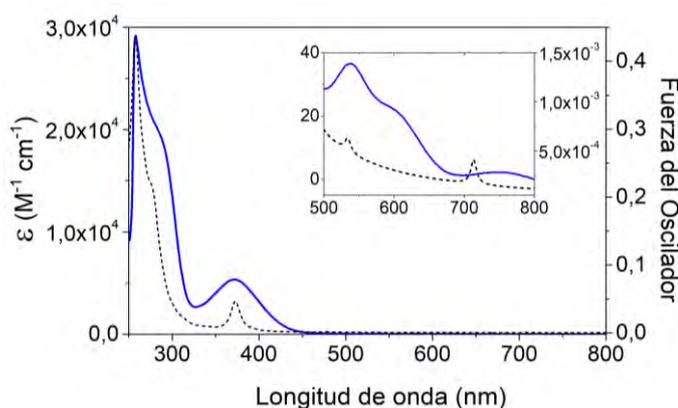


Figura 1.4- 11 Espectros UV-Vis de VO(L1)₂ experimental (—) en soluciones 5×10^{-5} y 5×10^{-3} M en DMSO, y espectro calculado (- - -).

Las bandas más intensas, se asocian a transiciones intra e interligando (285 y 258 nm) y de transferencia de carga (372 nm). En la solución de mayor concentración la deconvolución del espectro experimental en la región de menores energías, (**Figura 1.4- 12**) permite identificar tres máximos en 532, 593 y 752 nm, asignables a las transiciones $dxy \rightarrow d(x^2-y^2)$; $dxy \rightarrow dyz$; $dxy \rightarrow dxz$, mientras que la transición $dxy \rightarrow dz^2$ (de mayor energía), que se espera a valores cercanos a 400 nm, se encontraría solapada por la banda de transferencia de carga [40,41].

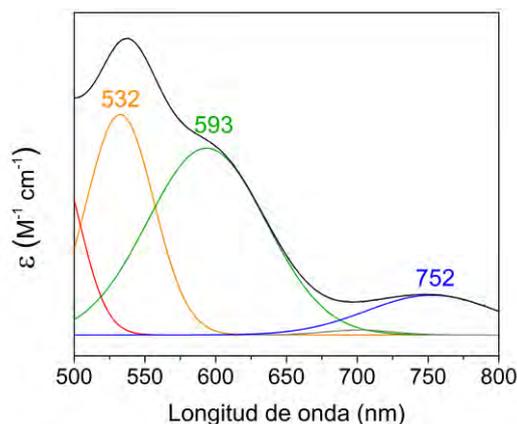


Figura 1.4- 12 Deconvolución del espectro UV-Vis de VO(L1)₂ 5×10^{-3} M en DMSO, en la región de 500 a 800 nm.

Así, los espectros registrados muestran correspondencia con una geometría distorsionada, de simetría C_{2v} [41]. El espectro obtenido para el complejo en la solución 5×10^{-5} M en EtOH:DMF (no mostrado aquí), presenta máximos de absorción, identificados mediante deconvolución, en 532, 598 y 788 nm. La diferencia en la banda de menor energía (788 nm) respecto al espectro en DMSO (752 nm), indica una leve modificación en la geometría, asociada al tipo de solvente empleado.

Por otro lado, el espectro registrado para la muestra sólida a partir de medidas de reflectancia difusa, presentado en la **Figura 1.4- 13**, exhibe, además de las bandas características intra e interligando, máximos de absorbancia en 552, 623 y 807 nm y, por deconvolución, se estima la posición de la banda debida al tránsito d-d de mayor energía en 374 nm, solapada por la banda de transferencia de carga en 380 nm.

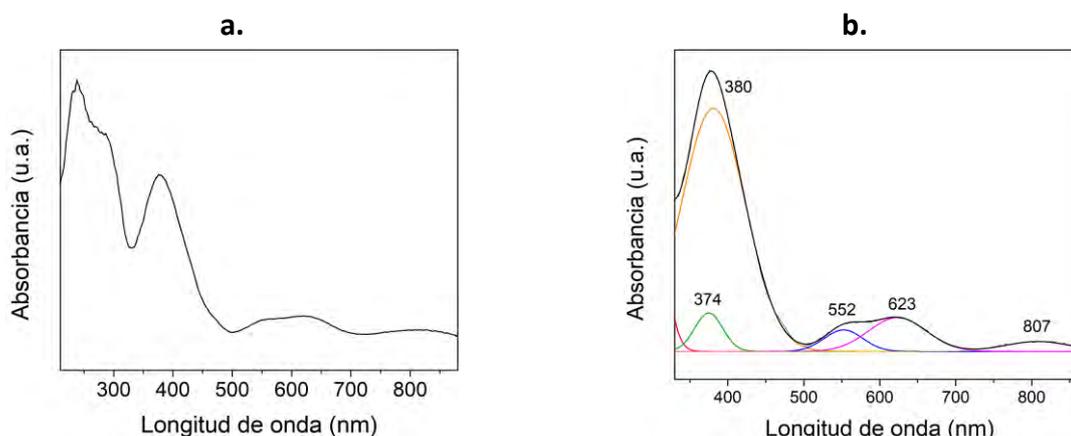


Figura 1.4- 13 Espectro de absorbancia medido por reflectancia difusa de muestra sólida de $\text{VO}(\text{L1})_2$ en las regiones de 220-880 nm (a) y 330-880 nm (b).

Los cálculos TD-DFT realizados muestran buena correlación con los resultados experimentales, prediciendo las cuatro bandas de transiciones d-d mencionadas. En la **Tabla 1.4- 3** se presentan las asignaciones de las bandas observadas de acuerdo a los orbitales moleculares involucrados en cada transición, los que se ilustran en la **Figura 1.4- 14**.

Tabla 1.4- 3 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de $\text{VO}(\text{L1})_2$

Experimental en DMSO (nm) (ϵ en $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Experimental por Ref. Dif.	Calculado (F.O.)	Transiciones	Asignaciones
752** (11)	807*	713 (0.0002)	$\text{H}_\alpha - 2 \rightarrow \text{L}_\alpha$ $\text{H}_\alpha - 2 \rightarrow \text{L}_\alpha + 2$	d \rightarrow d
593** (31)	623*	534 (0.0001)	$\text{H}_\alpha - 2 \rightarrow \text{L}_\alpha + 4$	d \rightarrow d
532** (37)	552*	478 (0.0008)	$\text{H}_\alpha - 2 \rightarrow \text{L}_\alpha + 6$	d \rightarrow d
372 (5.3×10^3)	380*	372 (0.0398)	$\text{H}_\alpha - 1 \rightarrow \text{L}_\alpha$	TC Ligando \rightarrow Metal
	374*	351 (0.0001)	$\text{H}_\alpha - 2 \rightarrow \text{L}_\alpha + 7$	d \rightarrow d
285 (hombro)	288	281 (0.0258)	$\text{H}_\beta - 3 \rightarrow \text{L}_\beta + 1$	Intra e interligando
		280 (0.0261)	$\text{H}_\alpha - 6 \rightarrow \text{L}_\alpha$	TC Ligando \rightarrow Metal
		276 (0.0497)	$\text{H}_\beta - 6 \rightarrow \text{L}_\beta + 1$	Intra e interligando
258*	239	259 (0.0891)	$\text{H}_\alpha - 3 \rightarrow \text{L}_\alpha + 2$	TC Ligando \rightarrow Metal

*Corte por absorción del solvente. **Valores determinados por deconvolución.

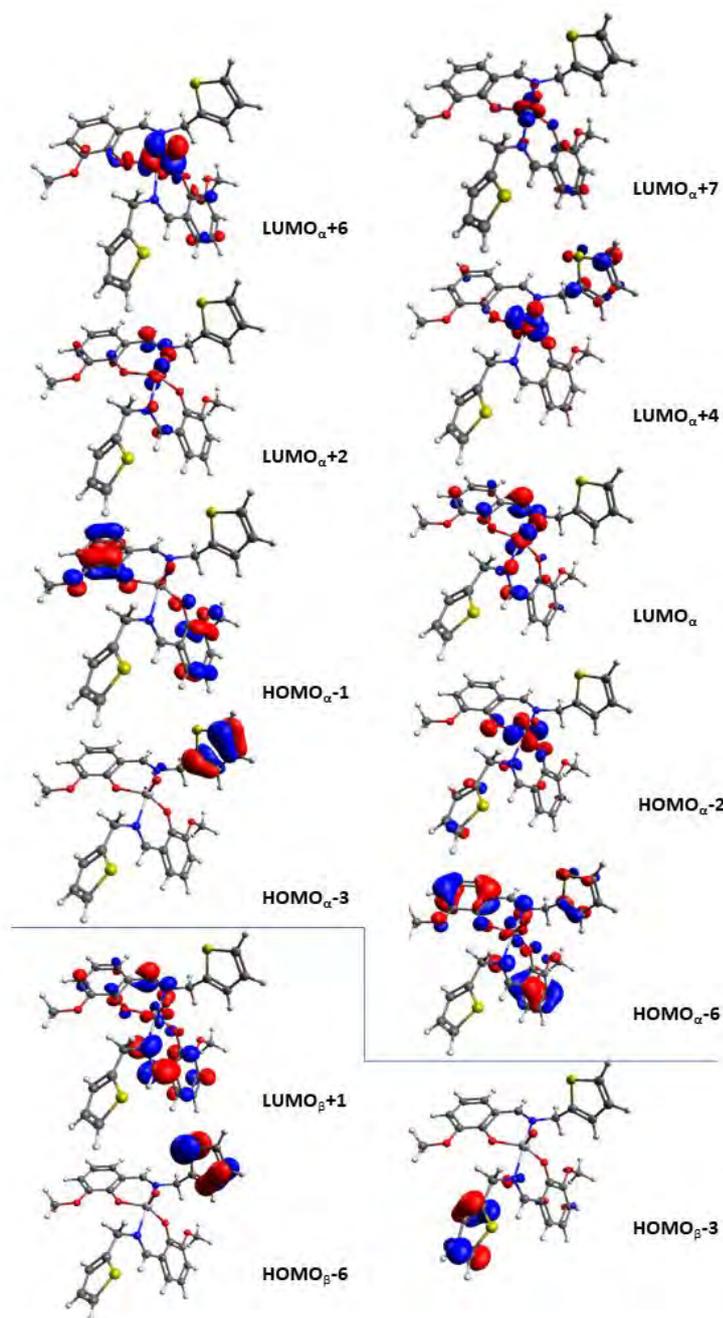


Figura 1.4- 14 Representación de orbitales moleculares de la molécula $VO(L1)_2$

En la figura se puede apreciar que tanto el LUMO, como los OMs de energías mayores y el orbital $HOMO_{\alpha-2}$ presentan deslocalización sobre el metal. Los orbitales $HOMO_{\beta-3}$, $HOMO_{\beta-6}$ y $HOMO_{\beta-3}$ involucrados en estas transiciones son de tipo π enlazante localizados sobre el anillo de tiofeno, en tanto que los restantes OMs del espacio α , están deslocalizados sobre diferentes fragmentos de la molécula.

1.4.4 Caracterización termogravimétrica

El análisis térmico del complejo se realizó mediante TGA y DTA en un rango de temperatura de 25 a 800 °C. Los termogramas se midieron con flujo de 80 mL·min⁻¹ de oxígeno y de nitrógeno en iguales condiciones.

En la **Figura 1.4- 15**, puede observarse un comportamiento diferente del compuesto frente a los distintos gases.

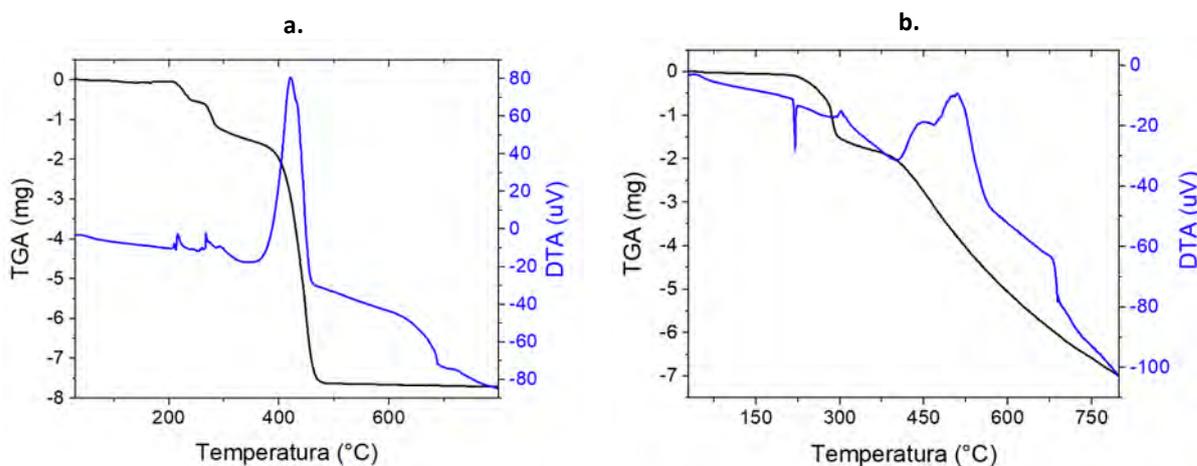


Figura 1.4- 15 Termogramas en **a)** O₂ y **b)** N₂ para el complejo VO(L1)₂

En atmósfera de oxígeno el complejo se oxida pasando de V(IV) a V(V), obteniéndose finalmente V₂O₅ como residuo estable a 800 °C, el que se caracterizó por espectroscopía IR. El termograma obtenido en atmósfera de nitrógeno, muestra la fusión del complejo (pico endotérmico en el DTA) a 220°, seguido de una descomposición incompleta del 78.8% hasta 800°C.

1.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L1

1.5.1 Citotoxicidad

Los compuestos de la familia L1 fueron estudiados como agentes antiproliferativos sobre distintas líneas celulares a través del ensayo de reducción del MTT, descrito en el apartado “Metodología experimental y cálculos computacionales”.

Se trabajó sobre las líneas MCF-7 (adenocarcinoma mamario) y MDA-MB-231 (adenocarcinoma mamario triple negativo). Las células fueron expuestas al ligando, a sales inorgánicas de los respectivos metales, a los complejos y al fármaco de referencia cisplatino (CDDP), durante 48 horas a 37°C. En la **Tabla 1.5- 1** se muestran los resultados obtenidos expresados en valores de IC₅₀ (μM).

Tabla 1.5- 1 Valores de IC₅₀ (μM) del ligando libre, los complejos y cisplatino (CDDP).

Compuestos	Líneas celulares	
	MCF-7	MDA-MB-231
HL1	>100	>100
Cu(L1) ₂	13.9 ± 3.3	23.0 ± 1.5
Zn(L1) ₂	43.6 ± 0.2	41.7 ± 2.9
VO(L1) ₂	42.3 ± 4.7	29.0 ± 1.7
CDDP	19.3 ± 2.1	27.5 ± 2.1

Los cationes metálicos presentaron valores de IC_{50} mayores a $100 \mu M$, al igual que el ligando. Al comparar las actividades de los complejos con el ligando libre, se observa una importante mejora en el valor de IC_{50} sobre las líneas tumorales probadas, lo cual destaca la importancia de la complejación en la bioactividad. Además, los valores obtenidos resultaron comparables con la actividad antiproliferativa mostrada por complejos de paladio y platino reportados en la literatura [42,43]. Como se deduce, el complejo de cobre mostró mayor efectividad que los de zinc y vanadio, sobre ambas líneas mamarias. Presenta, además, una mayor actividad antitumoral respecto al fármaco de referencia cisplatino (CDDP).

En la bibliografía se describen compuestos de vanadio (IV) con heterociclos aromáticos actuando como ligandos, con valores de IC_{50} entre 53 y $90 \mu M$ sobre células MCF-7 [44], y entre 55 y $65 \mu M$ en diferentes líneas mamarias [45], por lo que el resultado obtenido para este compuesto resultaron comparativamente mejores. Para $VO(L1)_2$ se realizaron, además, ensayos sobre las líneas MG-63 (osteosarcoma humano) y L929 (células normales), obteniendo valores de IC_{50} de 50 y $71 \mu M$, respectivamente [46].

1.5.2 Actividad Antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS⁺

Se evaluó la actividad antioxidante del ligando libre HL1 y sus complejos: $Cu(L1)_2$, $Zn(L1)_2$ y $VO(L1)_2$, por el método de reducción del radical ABTS⁺, descrito en la sección “Metodología experimental y cálculos computacionales”. A continuación, se presenta en la **Figura 1.5- 1** los gráficos de porcentaje de inhibición de cada compuesto a diferentes concentraciones.

La actividad antioxidante se expresa empleando como referencia la actividad del Trolox a través del cálculo del índice TEAC (*Trolox equivalent antioxidant capacity*), el cual se obtiene a partir de un cálculo detallado en la sección correspondiente de “Metodología experimental y métodos computacionales”. Los valores obtenidos para los compuestos de la familia L1 se presentan en la **Tabla 1.5- 2**, dónde se observa que tanto el ligando como los complejos presentan mejor actividad antioxidante que el estándar de referencia y que los complejos mejoran la actividad del ligando libre.

Tabla 1.5- 2. Valores de TEAC determinados a partir de la pendiente de la curva de % de inhibición.

Compuesto	HL1	$Cu(L1)_2$	$VO(L1)_2$	$Zn(L1)_2$
TEAC	1.28	1.59	3.45	3.33

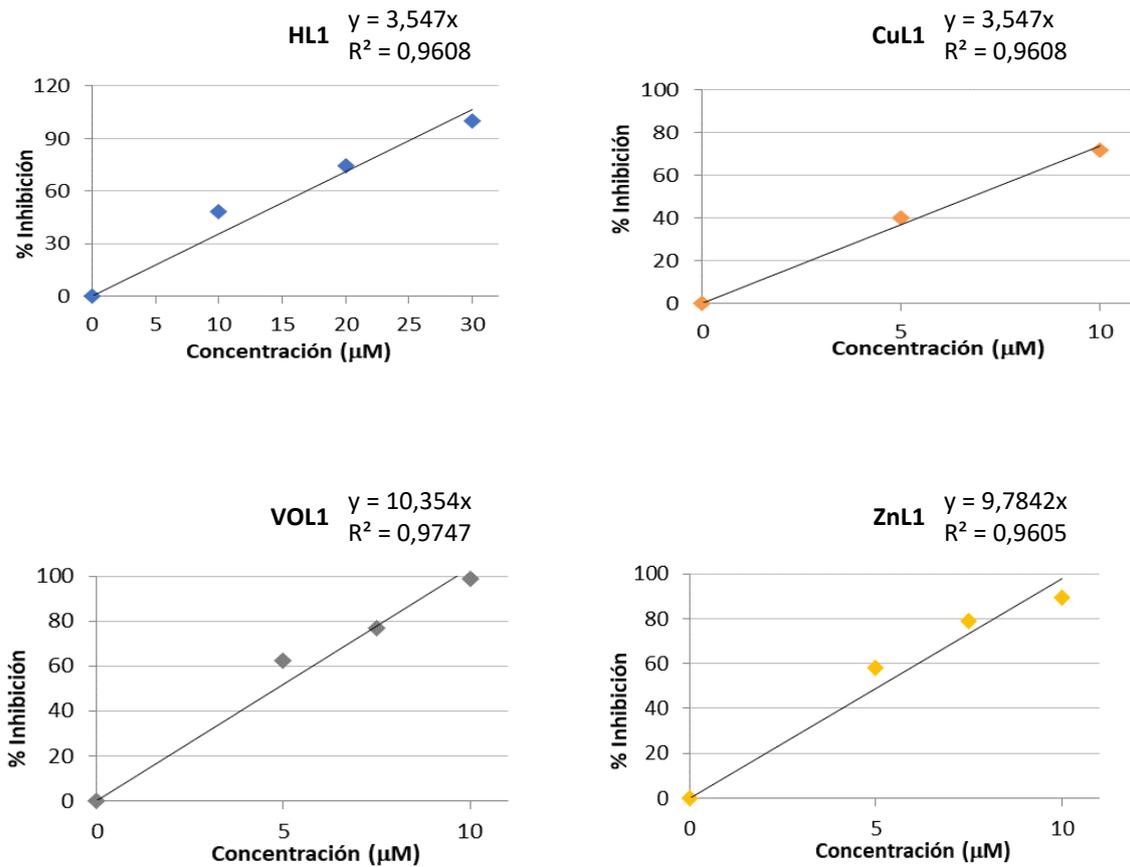


Figura 1.5- 1 Porcentaje de inhibición de los compuestos de la familia L1.

El gráfico de barras presentado a continuación, en la **Figura 1.5- 2** muestra el porcentaje de radical ABTS^+ remanente en la muestra luego de la reacción con cada compuesto a concentraciones fijas. La presencia del 100% de radical queda establecida por la ausencia de agente antioxidante, y el porcentaje disminuye acorde al consumo de ABTS^+ debido a la actividad de los compuestos analizados.

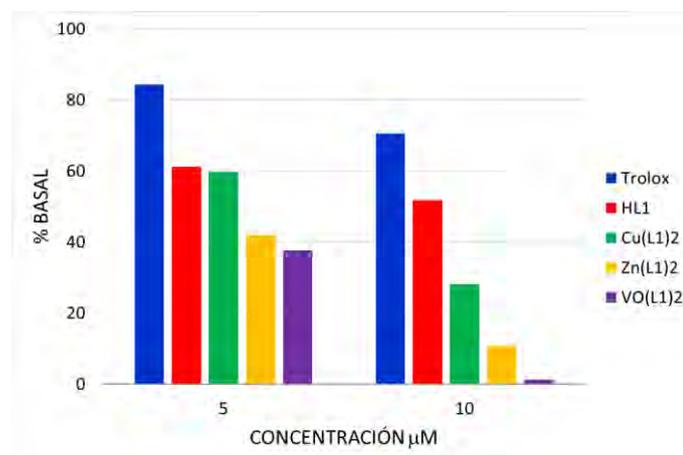


Figura 1.5- 2 Porcentaje basal para los compuestos de la familia L1 a concentraciones 5 y 10 μM comparados con el estándar de referencia TROLOX.

Se puede observar que, a una concentración de 5 μM todos los compuestos muestran una actividad alrededor en el rango de 40-60% de inhibición del radical mientras que, a la concentración 10 μM se nota un marcado incremento en la actividad del complejo de vanadio, inhibiendo casi el 100% del ABTS⁺.

1.6 Conclusiones parciales

En este capítulo se presentó el estudio realizado sobre la base de Schiff 2-metoxi-6-[[tiofen-2-metil]imino]metil}fenol (HL1), y sus complejos $\text{Cu}(\text{L1})_2$, $\text{Zn}(\text{L1})_2$ y $\text{VO}(\text{L1})_2$. Para todos ellos se obtuvieron cristales que, excepto en el caso del complejo de vanadio, resultaron de calidad óptima para la determinación de su estructura por difracción de rayos X.

La cristalización y aislamiento del ligando HL1 puro (o-HVATPNH2) se logró luego de emplear distintos procedimientos optimizando las condiciones de síntesis debido a la tendencia de la reacción a la formación del producto de doble condensación [(o-HVA)₂TPNH2] el que posee un grupo C-N-C en lugar del azometina C=N, característico de las bases de Schiff. Las estructuras de ambas moléculas pudieron determinarse mediante medidas de DRX, que permitieron determinar sus estructuras cristalinas.

El ligando HL1, presenta un puente de hidrógeno intramolecular N...HO que origina un pseudo anillo de seis miembros que estabiliza la planaridad de la molécula. Debido a que la ubicación exacta del átomo de hidrógeno involucrado en esta interacción no pudo precisarse en las medidas de DRX, fue necesario un análisis exhaustivo de los resultados espectroscópicos y teóricos, a fin de discernir la especie tautomérica presente en el sólido y en solución. Así pudo determinarse que la molécula se encuentra en forma *zwitterionica* en el estado sólido y en solución de metanol, mientras que en solución de DMSO se ve favorecida la forma *enol-imina*.

La tendencia a la formación del compuesto [(o-HVA)₂TPNH2] como especie mayoritaria fue otra evidencia para apoyar la presencia de la especie *zwitterionica* de HL1 en estado sólido y en solución de MeOH, ya que la forma canónica, con resonancia asistida por puente de hidrógeno, es la que participa en la última etapa de la formación del coproducto.

En los tres complejos, el ligando coordina, en relación ligando:metal 2:1, formando un entorno tetracoordinado a través de los átomos de O y N de ambas BS deprotonadas adoptando geometría cuadrada plana para $\text{Cu}(\text{L1})_2$ y tetraédrica para $\text{Zn}(\text{L1})_2$. En el caso de $\text{VO}(\text{L1})_2$, la esfera de coordinación se completa con un átomo de oxígeno del grupo oxovanadio(IV), en posición apical respecto al plano basal de una pirámide de base cuadrada distorsionada. La geometría propuesta, a través de los cálculos, para este último complejo, se ajusta muy bien a los valores de distancias observados en los complejos de Cu(II) y Zn(II), cuya estructura cristalina pudo ser determinada. Sin embargo, como es esperable, los ángulos de enlace y los ángulos diedros se ven alterados debido a la diferencia en la naturaleza del centro metálico y el número de coordinación.

Respecto a los espectros vibracionales, se observa que las bandas asignadas a los grupos coordinantes del ligando libre se ven alteradas luego de la formación del complejo. De esta manera, la banda asignada al estiramiento N-H...O desaparece en los espectros de los tres

complejos, mientras la banda relacionada al estiramiento del C=N se desplaza a menores frecuencias debido al debilitamiento del enlace luego de la participación del N en la coordinación. También se destaca la aparición de nuevas bandas en la región de 500 - 400 cm^{-1} en los espectros de los complejos, asignadas a los estiramientos N-M y O-M y a los anillos originados por la coordinación, además de la banda característica del estiramiento del grupo V=O a 933 cm^{-1} , en el espectro de $\text{VO}(\text{L1})_2$.

La comparación de los espectros electrónicos registrados muestra los cambios en la distribución electrónica del ligando por efecto de la coordinación. Para los complejos de cobre (II) y vanadio (IV) se identifican, además, las bandas asignadas a la transferencia de carga L→M, alrededor de 400 nm así como las bandas asociadas a las transiciones d-d, que logran visualizarse en los espectros en solución y en los obtenidos por reflectancia difusa, en los sólidos. Estos resultados permiten corroborar que el entorno del metal en el sólido se conserva en la solución. Los resultados obtenidos por EPR confirmaron el carácter monomérico de las especies paramagnéticas de los complejos de cobre y vanadio y los respectivos entornos de coordinación observados por DRX.

Para el complejo de Zn(II), la comparación de los espectros RMN, UV-Vis en solución y reflectancia difusa del sólido con los resultados obtenidos por DRX, permitieron establecer que el entorno de coordinación también se conserva en la solución, en este caso. Además, los cálculos de transiciones electrónicas predicen que la banda a 283 nm se asigna a la transición de transferencia de carga en el sentido M→L.

En cuanto al análisis del comportamiento térmico de los compuestos estudiados en este capítulo, se observa que no existe un patrón determinado respecto a las pérdidas de fragmentos moleculares. Se observa un aumento en la estabilidad térmica de los complejos respecto al ligando. Como resulta previsible, el complejo de V(IV) se oxida a V(V) en atmósfera de oxígeno, generando un residuo estable (V_2O_5), mientras que en atmósfera de nitrógeno se observa que el compuesto continúa su descomposición por encima de 800°C sin alcanzar una combustión completa.

Los estudios de citotoxicidad realizados mostraron que el complejo de cobre presenta muy buena actividad antiproliferativa de células tumorales mamarias, siendo más efectivo que el compuesto utilizado como referencia (cisplatino). Los complejos de zinc y vanadio no mostraron resultados tan alentadores para las líneas estudiadas comparados con los resultados obtenidos para el complejo de cobre. Sin embargo, los resultados obtenidos para el complejo de vanadio fueron comparables con los reportados para otros complejos del mismo metal, de moderada actividad.

La actividad antioxidante, evaluada por el método de reducción del radical ABTS⁺, reveló que todos los compuestos de la familia L1 presentan mayor actividad que el compuesto de referencia (TROLOX). Los complejos de zinc y vanadio manifestaron un importante aumento en actividad respecto al ligando libre, mientras que la complejación no mejoró significativamente la actividad de éste, en el caso del complejo de cobre.

1.7 Referencias

- [1] O. Domínguez, B. Rodríguez-Molina, M. Rodríguez, A. Ariza, N. Farfán, R. Santillan, X-Ray crystallographic and spectroscopic properties of eight Schiff bases as evidence of the proton transfer reaction. Role of the intermolecular hydrogen bond, *New J. Chem.* 35 (2011) 156–164. doi:10.1039/c0nj00179a.
- [2] P.M. Dominiak, E. Grech, G. Barr, S. Teat, P. Mallinson, K. Woźniak, Neutral and ionic hydrogen bonding in Schiff bases, *Chem. - A Eur. J.* 9 (2003) 963–970. doi:10.1002/chem.200390118.
- [3] R. Pis-Diez, G. Echeverría, O.E. Piro, J. Jios, B.S. Parajón-Costa, *www.rsc.org/njc*, *New J. Chem.* 40 (2016) 2730–2740. doi:10.1039/C5NJ01039J.
- [4] H. Pizzala, M. Carles, W.E.E. Stone, A. Thevand, Tautomerism in Schiff bases derived from 3-hydroxysalicylaldehyde. Combined X-ray diffraction, solution and solid state NMR study, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (2002) 935–939. doi:10.1039/b000756k.
- [5] M. Juribašić, N. Bregović, V. Stilinović, V. Tomišić, M. Cindrić, P. Šket, J. Plavec, M. Rubčić, K. Užarević, Supramolecular stabilization of metastable tautomers in solution and the solid state, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 17333–17345. doi:10.1002/chem.201403543.
- [6] H. Bahron, S.S. Khaidir, A.M. Tajuddin, K. Ramasamy, B.M. Yamin, Synthesis, characterization and anticancer activity of mono- and dinuclear Ni(II) and Co(II) complexes of a Schiff base derived from o-vanillin, *Polyhedron.* 161 (2019) 84–92. doi:10.1016/j.poly.2018.12.055.
- [7] L. Cardoso, T. Nogueira, F. Rodrigues, A. Oliveira, C. Dos Santos Luciano, C. Pessoa, M. De Souza, CHEMISTRY N -acylhydrazones containing thiophene nucleus : a new anticancer class, *Med. Chem. Res.* (2017) 1–4. doi:10.1007/s00044-017-1832-y.
- [8] A. Hameed, M. al-Rashida, M. Uroos, S. Abid Ali, K.M. Khan, Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015), *Expert Opin. Ther. Pat.* 27 (2017) 63–79. doi:10.1080/13543776.2017.1252752.
- [9] L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Pelosi, P. Tarasconi, Structural and spectroscopic properties of 2-thiophenecarboxaldehyde 2-thienylhydrazone, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 19 (1989) 93–98. doi:10.1007/BF01160846.
- [10] W. KABSCH, A solution for the best rotation to relate two sets of vectors., *Acta Cryst.* (1976) 922–923.
- [11] S.D. Chatziefthimiou, Y.G. Lazarou, E. Hadjoudis, T. Dziembowska, I.M. Mavridis, Keto forms of salicylaldehyde schiff bases: Structural and theoretical aspects, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 23701–23709. doi:10.1021/jp064110p.
- [12] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.
- [13] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [14] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. doi:10.1002/wcms.81.
- [15] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305. doi:10.1039/b508541a.
- [16] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 0 (1993) 799–805. doi:10.1039/P29930000799.
- [17] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [18] S.A. Da Silva, C.Q.F. Leite, F.R. Pavan, N. Masciocchi, A. Cuin, Coordinative versatility of a Schiff base containing thiophene : Synthesis , characterization and biological activity of zinc (II) and silver (I) complexes, *Polyhedron.* 79 (2014) 170–177. doi:10.1016/j.poly.2014.04.043.
- [19] M. Shakir, A. Abbasi, M. Azam, A.U. Khan, Synthesis, spectroscopic studies and crystal

- structure of the Schiff base ligand L derived from condensation of 2-thiophenecarboxaldehyde and 3,3'-diaminobenzidine and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Hg(II): Comparative DNA binding s, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1866–1875. doi:10.1016/j.saa.2011.05.077.
- [20] Z. Popovic, G. Pavlovic, V. Roje, N. Doslic, D. Matkovic-Calogovic, I. Leban, Nitroaniline Derivatives of 2-Oxo-1-naphthylideneamines — Molecular Self-Assembling via C — H ··· O Intermolecular Hydrogen Bonds and Stabilization of O — H ··· N and N — H ··· O Tautomers in Solution and Solid State, *Struct. Chem.* 15 (2004) 587–598.
- [21] T.M. Krygowski, K. Woz, R. Anulewicz, D. Pawlak, W. Kolodziejski, E. Grech, A. Szady, Through-Resonance Assisted Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro- N -salicylideneethylamine, 5639 (1997) 9399–9404. doi:10.1021/jp970814a.
- [22] V.I. Minkin, A. V. Tsukanov, A.D. Dubonosov, V.A. Bren, Tautomeric Schiff bases: Iono-, solvato-, thermo- and photochromism, *J. Mol. Struct.* 998 (2011) 179–191. doi:10.1016/j.molstruc.2011.05.029.
- [23] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy Principles, methods, applications.*, Springer, 1969.
- [24] K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani, J. Harada, Crystal Structure Change for the Thermochromy of N -Salicylideneanilines . The First Observation by X-ray Diffraction, 120 (1998) 7107–7108. doi:10.1021/ja980972v.
- [25] T. Fujiwara, J. Harada, K. Ogawa, Solid-State Thermochromism Studied by Variable-Temperature Diffuse Reflectance Spectroscopy . A New Perspective on the Chromism of Salicylideneanilines, (2004) 4035–4038.
- [26] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *Org. Chem.* 62 (1997) 7512–7515. doi:10.1021/jo971176v.
- [27] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martinez, *Structure Determination of Organic Compounds*, 2000.
- [28] M.R. Rodríguez, J. Del Pla, L.M. Balsa, I. Leon, O.E. Piro, G.A. Echeverría, J. García-Tojal, R. Pis Diez, B.S. Parajón Costa, A.C. González-Baró, Cu(II) and Zn(II) complexes with a poly-functional ligand derived from o-vanillin and thiophene. Crystal structure, physicochemical properties, theoretical studies and cytotoxicity assays against human breast cancer cells, *New J. Chem.* (2019) 7120–7129. doi:10.1039/c8nj06274a.
- [29] A. Blagus, D. Cincic, T. Friscic, B. Kaitner, V. Stilinovic, Schiff Bases Derived from Hydroxyaryl Aldehydes: Molecular and Crystal Structure, Tautomerism, Quinoid Effect, Coordination Compounds., *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 29 (2010) 117–138.
- [30] M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. Borrás, L.D.C. Agudo, S. García-Granda, J.M. Montejo-Bernardo, Comparison of protective effects against reactive oxygen species of mononuclear and dinuclear Cu(II) Complexes with N-substituted benzothiazolesulfonamides, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9424–9433. doi:10.1021/ic050110c.
- [31] B.J. Hathaway, D.E. Billing, The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion, *Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 143–207. doi:10.1016/s0010-8545(00)80135-6.
- [32] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Second, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
- [33] M.R. Rodríguez, J. Del Plá, O.E. Piro, G.A. Echeverría, G. Espino, R. Pis-Diez, B.S. Parajón-Costa, A.C. González-Baró, Structure, tautomerism, spectroscopic and DFT study of o-vanillin derived Schiff bases containing thiophene ring, *J. Mol. Struct.* 1165 (2018) 381–390. doi:10.1016/j.molstruc.2018.03.120.
- [34] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fatel, J.G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.*, Boston., 1999.
- [35] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470405840.
- [36] K. Wüthrich, Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von VO²⁺-Komplexverbindungen in wässriger Lösung II, *Helv. Chim. Acta.* 48 (1965) 1012–1017. doi:10.1002/hlca.19650480504.
- [37] N.D. Chasteen, Vanadyl(IV) EPR Spin Probes Inorganic and Biochemical Aspects, *Biol. Magn. Reson.* (2011) 53–119. doi:10.1007/978-1-4613-3201-5_2.

- [38] T.S. Smith, R. LoBrutto, V.L. Pecoraro, Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems, *Coord. Chem. Rev.* 228 (2002) 1–18. doi:10.1016/S0010-8545(01)00437-4.
- [39] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate., *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1984) 1349–1356. doi:10.1039/DT9840001349.
- [40] C.R. Cornman, K.M. Geiser-bush, S.P. Rowley, P.D. Boyle, Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Square Pyramidal to Trigonal Bipyramidal Distortion of Vanadyl Complexes Containing Sterically Crowded Schiff Base Ligands, 1669 (1997) 6401–6408. doi:10.1021/ic970868z.
- [41] E. Garribba, G. Micera, A. Panzanelli, D. Sanna, Electronic Structure of Oxovanadium(IV) Complexes of α -Hydroxycarboxylic Acids, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3981–3987. doi:10.1021/ic0260567.
- [42] A.I. Matesanz, E. Jimenez-Faraco, M.C. Ruiz, L.M. Balsa, C. Navarro-Ranninger, I.E. León, A.G. Quiroga, Mononuclear Pd(II) and Pt(II) complexes with an α -N-heterocyclic thiosemicarbazone: cytotoxicity, solution behaviour and interaction *versus* proven models from biological media, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2018) 73–83. doi:10.1039/C7QI00446J.
- [43] I.E. León, J.F. Cadavid-Vargas, I. Tiscornia, V. Porro, S. Castelli, P. Katkar, A. Desideri, M. Bollati-Fogolin, S.B. Etcheverry, Oxidovanadium(IV) complexes with chrysin and silibinin: Anticancer activity and mechanisms of action in a human colon adenocarcinoma model, *J. Biol. Inorg. Chem.* 20 (2015) 1175–1191. doi:10.1007/s00775-015-1298-7.
- [44] I. Correia, S. Roy, C.P. Matos, S. Borovic, N. Butenko, I. Cavaco, F. Marques, J. Lorenzo, A. Rodríguez, V. Moreno, J.C. Pessoa, Vanadium(IV) and copper(II) complexes of salicylaldimines and aromatic heterocycles: Cytotoxicity, DNA binding and DNA cleavage properties, *J. Inorg. Biochem.* 147 (2015) 134–146. doi:10.1016/j.jinorgbio.2015.02.021.
- [45] L.G. Naso, L. Lezama, T. Rojo, S.B. Etcheverry, M. Valcarcel, M. Roura, C. Salado, E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, Biological evaluation of morin and its new oxovanadium(IV) complex as antioxidant and specific anti-cancer agents, *Chem. Biol. Interact.* 206 (2013) 289–301. doi:10.1016/j.cbi.2013.10.006.
- [46] M.R. Rodríguez, L.M. Balsa, J. Del Plá, J. García-Tojal, R. Pis-Diez, B.S. Parajón-Costa, I.E. León, A.C. González-Baró, Synthesis, characterization, DFT calculations and anticancer activity of a new oxidovanadium(IV) complex with a ligand derived from O-vanillin and thiophene, *New J. Chem.* 43 (2019) 11784–11794. doi:10.1039/c9nj02092f.

CAPÍTULO 2. Compuestos con ligando o-HVATPNNH

2.1 Ligando o-HVATPNNH (H₂L₂)

El compuesto 2-acetiltiofeno-2-hidroxi-3-metoxibenzohidrazona monohidrato, en adelante o-HVATPNNH o H₂L₂, obtenido mediante la reacción de condensación de 3-metoxisalicilaldehído (o-vainillín, o-HVA) y 2-tiofenocarbohidracida (TPNNH), es una acilhidrazona cuya estructura fue reportada por Jing [1]. Además, la molécula fue estudiada por Cardoso y colaboradores como agente antituberculoso [2] y antitumoral [3] junto a otros compuestos orgánicos similares, mostrando importante bioactividad.

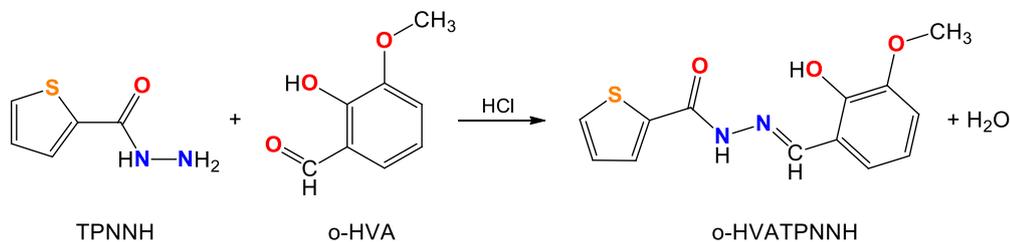
La información estructural reportada para la molécula se limita al estudio por DRX, por lo cual, en este trabajo se buscó completar el estudio a través de diferentes técnicas espectroscópicas, completando la caracterización estructural en estado sólido y en solución.

El interés en este compuesto surge de sus características, que muestran las condiciones necesarias para que el compuesto sea empleado como ligando coordinante de metales, por lo que se propone su síntesis, caracterización e interacción con distintas sales de los metales Cu, Zn y V, para el posterior estudio de las propiedades estructurales y espectroscópicas y potencial bioactividad, de los complejos, respecto al ligando libre.

2.1.1 Síntesis

La obtención de la base de Schiff o-HVATPNNH·H₂O se llevó a cabo mediante la reacción que se presenta en el **Esquema 2.1- 1**. Para su obtención se disolvieron 1.5 mmol (0.2281 g) de o-HVA en 10 mL de metanol y 1.5 mmol (0.2133 g) de TPNNH en 15 mL del mismo solvente. Con calentamiento suave y agitación, se agregó gota a gota la solución del aldehído sobre la solución de la hidracida. Se ajustó el pH a un valor aproximado de 3-4, agregando gotas de HCl concentrado.

La reacción descrita difiere de la reportada por Jing [4] por ser más sencilla y directa sin perder su alto rendimiento.



Esquema 2.1- 1 Reacción de síntesis del ligando H₂L₂.

Se dejó reaccionando durante 30 minutos en las mismas condiciones y luego se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Al cabo de una semana se observó la formación de monocristales amarillos formando agregados de color anaranjado que resultaron de calidad óptima para analizar por difracción de Rayos X, confirmando así la formación del compuesto

esperado. El rendimiento de la reacción fue del 85%. Análisis elemental para $C_{13}H_{12}N_2O_3S \cdot H_2O$ (PM: 294.32 g/mol): C: 52.65%; H: 5.08%; N: 9.83%. Calculado: C: 53.05%; H: 4.80%; N: 9.52%. Punto de fusión: 108-109°C.

2.1.2 Estudio teórico

El estudio teórico se realizó con el propósito de ayudar en la interpretación de los resultados experimentales y complementar la caracterización estructural de la molécula.

La estructura obtenida por DRX a partir de los cristales sintetizados mostró las mismas características que la estructura ya reportada [1], cristalizando en el sistema ortorrómbico y grupo espacial $P2_12_12_1$. Las diferencias encontradas fueron poco significativas. Por tal motivo se tomó la estructura experimental obtenida como punto de partida para los cálculos.

Se optimizó la geometría de la molécula en fase gaseosa usando el funcional híbrido B3LYP [5,6] implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA [7], con un conjunto de bases def2-tzvp de calidad triple zeta [8]. Con la conformación de mínima energía obtenida se calcularon las frecuencias vibracionales armónicas, las cuales se usaron para la asignación de las bandas de los espectros experimentales, que se describirán en el apartado **2.1.3.1**.

En la **Figura 2.1- 1** se presenta la geometría obtenida por DRX mientras que la **Figura 2.1- 2** muestra, en forma comparativa, las geometrías experimental y calculada. Los parámetros geométricos más importantes correspondientes a ambas estructuras se detallan en la **Tabla 2.1- 1**.

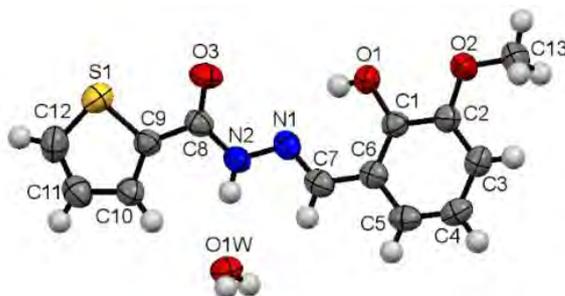


Figura 2.1- 1 Estructura resuelta por DRX para H_2L_2 .

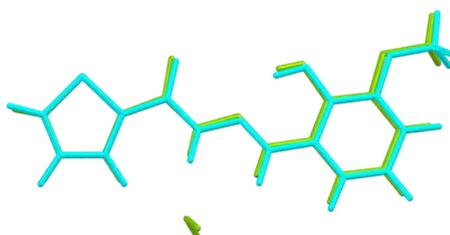


Figura 2.1- 2 Comparación de geometrías experimental (—) y calculada (—) de H_2L_2 .

Las interacciones intermoleculares se ven favorecidas por los puentes de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua presentes en la red cristalina y las moléculas H_2L_2 .

La molécula H_2L_2 presenta un puente de hidrógeno intramolecular $O1-H \cdots N1$ que favorece la disposición planar de la molécula, formando un pseudo-anillo de 6 miembros muy estable.

Tabla 2.1- 1 Parámetros geométricos experimentales y calculados, seleccionados para H₂L₂. Distancia de enlace (Å), y ángulos de enlace y diedros (°)

	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
C6-C7	1.451(4)	1.448	C6-C7-N1	123.1(3)	122.3
C7-N1	1.280(4)	1.284	C7-N1-N2	116.0(2)	118.7
N1-N2	1.368(3)	1.354	N1-N2-C8	120.8(2)	120.6
N2-C8	1.349(4)	1.382	N2-C8-C9	116.0(2)	114.4
C8-O3	1.229(3)	1.214	O1-H...N1	144.3	143.2
C9-C10	1.465(4)	1.478	C5-C6-C7-N1	176.8(3)	-179.4
C1-O1	1.364(3)	1.339	C7-N1-N2-C8	175.5(3)	177.3
O1-H	0.755	0.984	N1-N2-C8-C9	178.9(2)	178.9
H...N1	2.033	1.805	N2-C8-C9-C10	-8.3(5)	-11.3
O1...N1	2.683	2.659	S-C9-C8-O3	-4.5(5)	-10.06
			O3-C8-N2-N1	-2.1(4)	-0.80

Se observa que la geometría optimizada se corresponde muy bien con las distancias de enlace determinadas por difracción de rayos X, donde las mayores discrepancias se observan en los enlaces N2-C8 y C1-O1, mostrando diferencias de alrededor de 0.03 Å. El hecho de que las diferencias se evidencien en estos enlaces es esperable, ya que ellos corresponden a grupos que generalmente se ven involucrados en equilibrios tautoméricos [9,10]. En la **Figura 2.1- 3** se presentan las posibles formas tautoméricas para H₂L₂. Los ángulos diedros muestran buena correspondencia en general, salvo los ángulos que involucran al grupo carbonilo, indicando una leve desviación del plano en la geometría calculada.

También se resalta que la longitud del enlace O1-H experimental (0.755 Å) es considerablemente menor que los valores normales para alcoholes aromáticos, mientras que el valor teórico obtenido es de 0.984 Å, más cercano al esperado para un fenol (0.96 Å aproximadamente) [11]. En consecuencia, la distancia H...N1 determinada experimentalmente es más larga que la calculada, resultando finalmente una distancia O1...N1 de magnitud comparable entre la calculada y la experimental.

En base a la posible existencia de los equilibrios planteados, resulta importante discernir, a partir del análisis de los datos estructurales experimentales y calculados, cuál de las posibles formas tautoméricas correspondería a la especie presente en el sólido. Como puede observarse en la **Tabla 2.1- 1**, las distancias de enlace C8-O3 y N2-C8 se encuentran en el orden esperado para enlaces dobles y simples, respectivamente y coincidentes con la forma *ceto-amino* en el fragmento de la hidracida, mientras que, las longitudes de enlace C1-O1 y C7-N1 corresponden a los valores esperados para enlaces simples y dobles respectivamente, concordantes con la forma *enol-imino* en el fragmento del aldehído [9,12,13]. De acuerdo con los resultados de DRX y la optimización de la geometría de la molécula en fase gaseosa (sin considerar interacciones con solvente) se puede concluir que de las cuatro formas tautoméricas posibles, la especie presente en el cristal sería la *ceto-amino/enol-imino* (A).

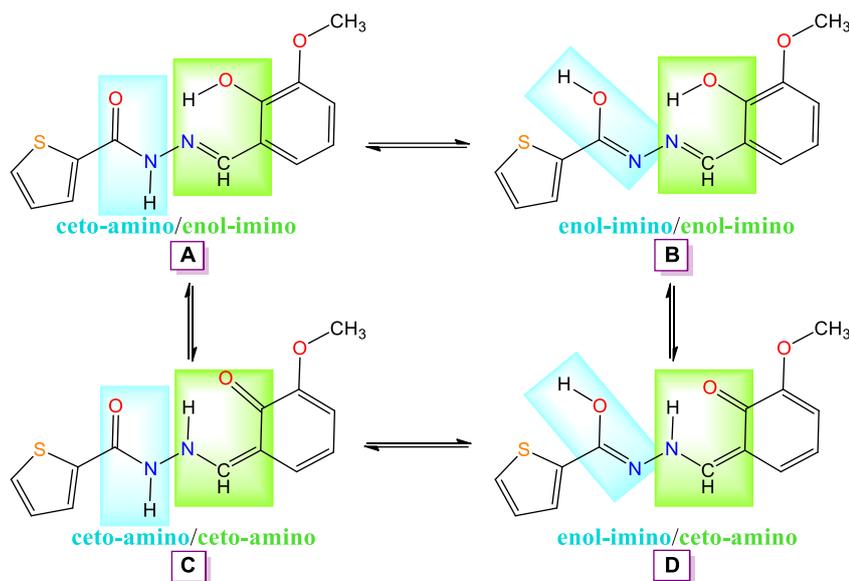


Figura 2.1- 3 Posible tautomería de H_2L2 .

Para evaluar cuál de estas especies resulta estable en solución se realizaron cálculos de optimización de H_2L2 simulando la interacción con el solvente y, a continuación, se calcularon las transiciones electrónicas que sirvieron de apoyo en la asignación de las bandas del espectro UV-visible experimental. Estos resultados se discutirán en el apartado **2.1.3.3**.

2.1.3 Caracterización espectroscópica

2.1.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros FTIR y Raman de muestras de o-HVATPNNH en estado sólido, ambos se presentan en la **Figura 2.1- 4**.

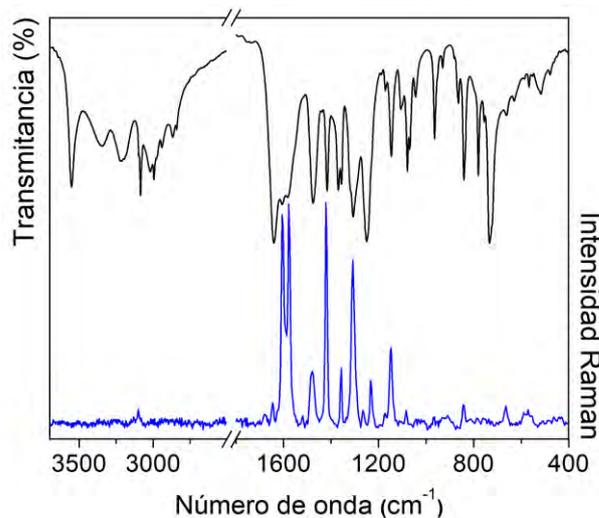


Figura 2.1- 4 Espectros IR (—) y Raman (—) del ligando H_2L2 .

En la **Tabla 2.1- 2** se listan las principales bandas del espectro experimental junto a los valores calculados, para el compuesto sintetizado. El análisis espectroscópico se realizó en comparación con los resultados obtenidos para los precursores, también incluidos en la tabla. Las asignaciones se realizaron con ayuda de los cálculos DFT y en base a datos reportados para

compuestos relacionados [2,14,15]. En el apéndice se presenta la asignación completa de los espectros vibracionales de HL1 en la **Tabla S2.1-1** y en la **Figura S2.1-1** se muestra el espectro IR del precursor TPNNH.

Tabla 2.1- 2 Asignaciones de frecuencias experimentales y calculadas (en cm⁻¹) para bandas seleccionadas en el espectro IR y Raman de H₂L₂. Se incluye información de los precursores para su comparación.

o-HVA			TPNNH			o-HVATPNNH			
IR	Calc.	Asignac.	IR	Calc.	Asignac.	IR	Raman	Calc. Asignaciones	
						3553 ^f		$\nu_{as}H_2O$	
						3345 ^m		ν_sH_2O	
			3312 ^m	3557	$\nu_{as}NH_2$				
			3258 ^h	3471	ν_sNH_2				
			3236 ^{m-d}	3583	νNH	3219 ^{m,a}	3518	νNH	
3014 ^{mf}	3318	νOH				2995 ^{m-d}	3394	νOH	
2973 ^d	3095	$[\nu_{as}CH]^{CH_3}$				2975 ^h	3052	$[\nu_{as}CH]^{CH_3}$	
2939 ^d		$[\nu CH]^{aldh}$				2940 ^d	3030	$[\nu CH]^{aldh}$	
2884 ^d	3016	$[\nu_sCH]^{CH_3}$				2867 ^d	2999	$[\nu_sCH]^{CH_3}$	
2839 ^d	2943	$[\nu CH]^{aldh}$				2840 ^{md}		$[\nu CH]^{aldh}$	
1645 ^{mf}	1704	$\nu C=O$							
			1627 ^{f,a}	1693	$\nu C=O + \delta NH_2 + \delta NH$	1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	$[\nu C=O + \delta NH]^{Tph}$
						1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	$\nu C=N$
1591 ^m	1649/ 1622	$\nu^R + \delta OH$				1582 ^{f,a}	1577 ^{mf}	1650/ 1610	$[\nu^R + \delta OH]^{o-HVA}$
1512 ^h	1516	$\nu^R + \delta OH$				1517 ^{md}		1512	$\delta(NH+CH_3+OH) + [\delta CH]^{o-HVA}$
1471 ^m	1510	$[\delta_{as}]^{CH_3}$				1475 ^{f,a}	1479 ^m	1505	$[\delta_{as}]^{CH_3}$
1455 ^f	1489	$[\delta_{as}]^{CH_3}$					1473 ^h	1493	$[\delta_{as}]^{CH_3}$
1433 ^h	1480	$[\delta_s]^{CH_3} + \delta OH$				1439 ^{md}		1491	$[\delta_s]^{CH_3} + [\nu^R]^{o-HVA} + \delta OH$
	1472	$[\delta_s]^{CH_3} + \nu^R$						1478	$[\delta_s]^{CH_3}$
			1420 ^m	1450	$\nu^R + \delta NH$	1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	$[\nu^R]^{Tph}$
1388 ^f	1422	δOH				1369 ^m		1432	$\delta OH + [\nu^R]^{o-HVA}$
1327 ^f	1306	$\nu C-OH + \delta CH$				1320 ^h		1308	$\nu C-OH + [\delta CH]^{o-HVA} + [\delta CH]^{aldh}$
			1330 ^m	1316	$\rho_r NH_2$				
			1246 ^m	1215	$\nu N-N$	1146 ^m	1146 ^m	1168	$\nu N-N$
			838 ^m	827	$\rho_w NH_2$				
838 ^m	822	γOH				841 ^m	843 ^d	749	γOH
737 ^m	752	$[\gamma CH]^R$				733 ^{mf}		733	$[\gamma CH]^{o-HVA} + \gamma OH$
717 ^f	709	δ^R				722 ^h		744	$[\delta^R]^{o-HVA}$
534 ^{m-d}	536	γ^R				530 ^h		594	$[\gamma^R]^{o-HVA}$
515 ^{md}		γ^R				517 ^{d,a}	515 ^{md}	555	$[\gamma^R]^{o-HVA}$
			460 ^{md}	472	γ^R	460 ^{md}	439 ^{md}	489	$[\gamma^R]^{Tph} + \gamma NH$
			447 ^d	599	γNH	478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

En la tabla se puede observar que las bandas IR asignadas a los estiramientos asimétrico y simétrico del agua de cristalización se encuentran a 3553 y 3345 cm⁻¹, respectivamente.

Cómo se espera, por efecto de la formación de la hidrazona, las bandas de los precursores relacionadas con el estiramiento de los grupos NH₂ (amina) y C=O (aldehído) desaparecen luego de la condensación y formación de la BS. El grupo C=O, proveniente de la carbohidrazida TPNNH, se conserva en la acilhidrazona y puede identificarse por la presencia de una banda intensa en el espectro de IR a 1640 cm⁻¹ y la correspondiente, muy débil, a 1646 cm⁻¹ en el

espectro Raman, asignada al estiramiento de este enlace. La nueva banda intensa observada en IR a 1605 cm^{-1} y en Raman a 1603 cm^{-1} , se asigna al estiramiento del grupo característico de las bases de Schiff C=N.

Las bandas debidas al estiramiento y las deformaciones del grupo O-H en el espectro IR a 2995 cm^{-1} (ν), 1369 cm^{-1} (δ) y 841 cm^{-1} (γ) son consistentes con la presencia de la forma *ceto-amina/enol-imina* (**Figura 2.1- 3**) para H₂L2 en el cristal.

Cabe destacar que los cálculos de frecuencias para los modos vibracionales del grupo OH, cómo también del grupo NH arrojan valores sobreestimados con respecto a los experimentales, esto se explica por las interacciones de puente de hidrógeno en los que están involucrados dichos grupos en la red cristalina y que en los cálculos no se consideran.

Por otro lado, la banda debida al estiramiento N-N en el espectro IR se muestra desplazada desde 1246 cm^{-1} , en la hidrazida, a 1146 cm^{-1} luego de la condensación. Esto se predice con los cálculos computacionales y se justifica por la formación de la hidrazona con la consecuente transformación del grupo -NH-NH₂ en -NH-N=CH-, generando un mayor desplazamiento de densidad de carga hacia el átomo de C. Dicho átomo, que en el precursor forma parte del grupo aldehído O=CH(Ar), en el ligando es parte de la cadena hidrazona, como N=CH(Ar). El enlace C-H de dicho grupo no sufre importantes cambios y esto se ve reflejado en el espectro, al asignar las bandas en 2940 y 2840 cm^{-1} al estiramiento C-H que, para o-HVA observaban a 2939 y 2839 cm^{-1} .

Las bandas características del grupo metoxi del o-HVA, aparecen en la región espectral esperada sin experimentar modificaciones significativas, ya que este grupo atómico no está involucrado en la condensación. Tampoco se observan cambios apreciables en las bandas asignadas a los modos vibracionales de los anillos, comparadas con las de los precursores.

2.1.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Para caracterizar estructuralmente a la molécula H₂L2 en solución se realizaron experimentos de RMN unidimensionales de ¹H y ¹³C{¹H} en (CD₃)₂SO a 25°C y bidimensionales NOESY, COSY, HSQC y HMBC.

Ambos espectros monodimensionales presentan líneas satélites, atribuibles a un equilibrio tautomérico. Mediante el análisis del espectro bidimensional NOESY, que se presenta en la **Figura S2.1-3** del apéndice, pudo determinarse la presencia de los tautómeros A y B en la solución, mediante las intersecciones N-H(A)↔H7(A) y O3-H↔H7(B) observadas. En la **Figura 2.1- 5** se muestra el espectro protónico registrado para H₂L2, en el que se observan dos grupos de señales que integran en una relación 2:1, para los tautómeros *ceto-amino/enol-imino* (A) y *enol-imino/enol-imino* (B), presentados en la **Figura 2.1- 6**.

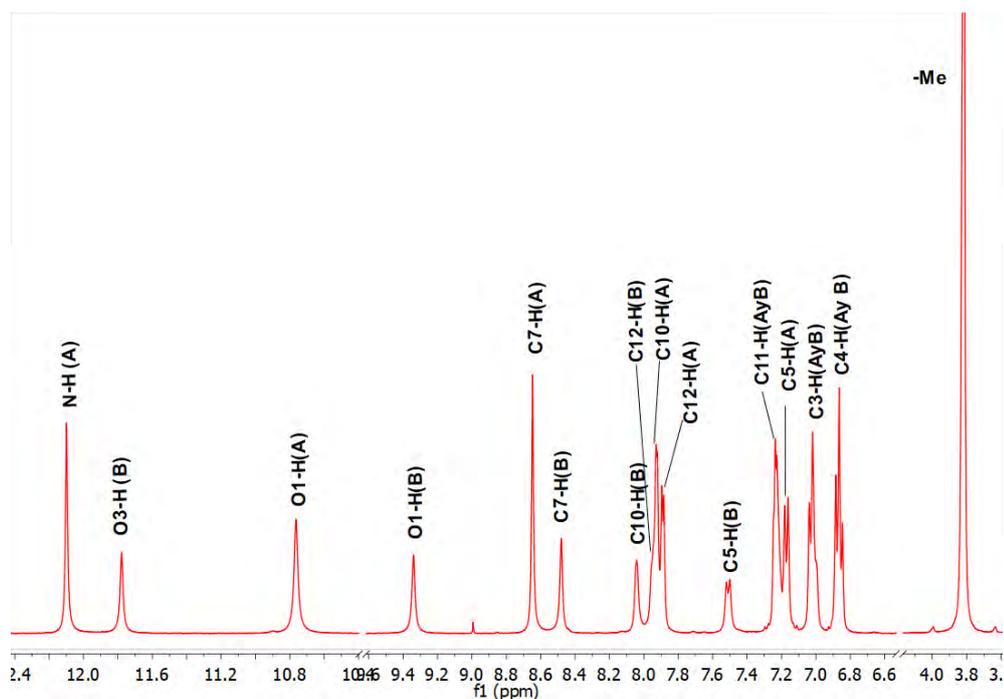


Figura 2.1- 5 Espectro 1H -NMR de H_2L2 en $(CD_3)_2SO$ a $25^\circ C$.

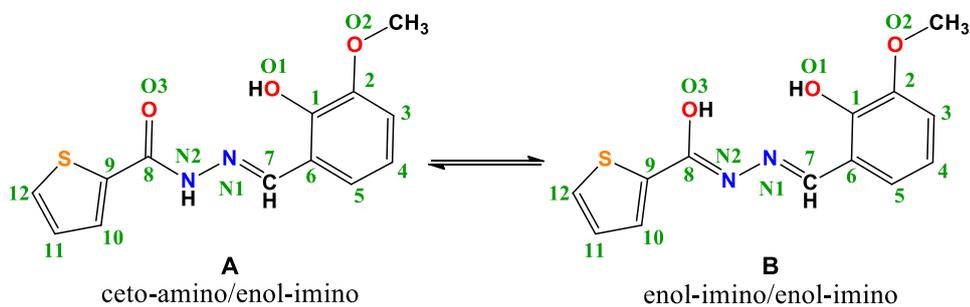


Figura 2.1- 6 Tautomería propuesta para solución de H_2L2 en $(CD_3)_2SO$ a $25^\circ C$.

El espectro de ^{13}C que se muestra en la **Figura 2.1- 7** confirma lo propuesto a partir del análisis del espectro 1H -NMR y permite completar la asignación de señales que se presenta a continuación en la **Tabla 2.1- 3**.

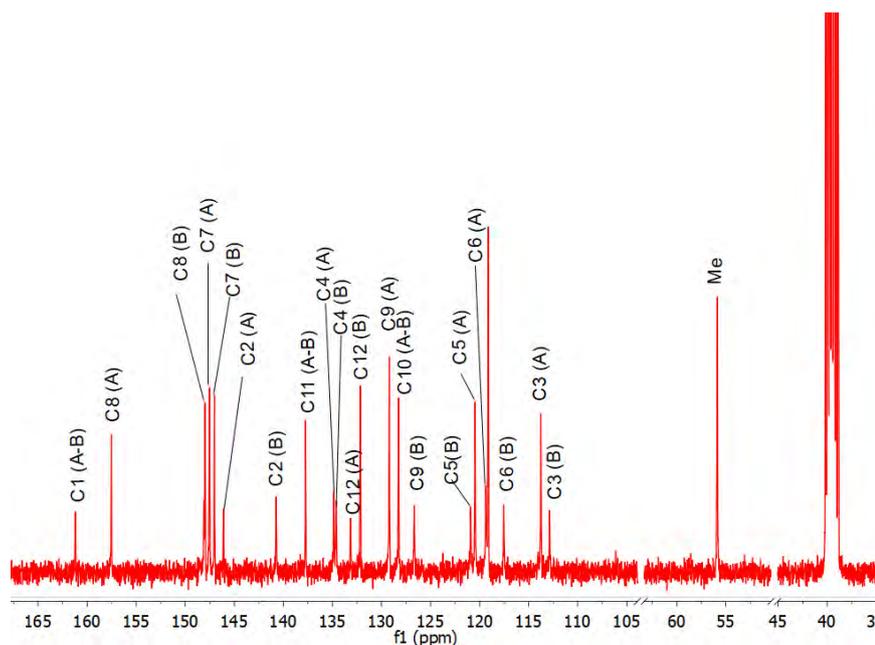


Figura 2.1- 7 Espectro ^{13}C -NMR de H_2L_2 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

Tabla 2.1- 3 Asignación de espectros ^1H y ^{13}C de H_2L_2 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

C/H	δ (ppm) ^1H NMR 400 MHz		δ (ppm) ^{13}C NMR 101 MHz	
	A	B	A	B
N2-H	12.10 s, 1H	-	-	-
O3-H	-	11.78 s, 1H	-	-
C8	-	-	157.53	148.11
O1-H	10.76 s, 1H	9.34 s, 1H	-	-
C1	-	-	161.20	161.20
C7-H	8.65 s, 1H	8.48 s, 1H	147.54	147.03
C9	-	-	129.21	126.67
C10-H	7.92 m, 1H	8.04 m, 1H	128.26	128.26
C12-H	7.89 d, $J=5.0$ Hz, 1H	7.95 m, 1H	133.16	132.17
C11-H	7.23 m, 1H	7.23 m, 1H	137.74	137.74
C5-H	7.17 d, $J=7.8$ Hz, 1H	7.51 d, $J=7.9$ Hz, 1H	120.47	120.92
C3-H	7.02 m, 1H	7.02 m, 1H	113.75	112.86
C4-H	6.86 m, 1H	6.86 m, 1H	134.87	134.63
-Me	3.82 s, 3H	3.82 s, 3H	55.85	55.85
C6	-	-	119.37	117.54
C2	-	-	146.11	140.74

Si bien el equilibrio tautomérico no involucra al anillo del o-HVA, cuando se comparan las especies A y B se observa que el entorno químico del grupo OH fenólico se ve considerablemente alterado por la participación del C8 en un grupo carbonilo o en un grupo enol, generando un desplazamiento de $\delta=10.76$ ppm y $\delta=9.34$ ppm en los tautómeros A y B, respectivamente. Además, la interacción NOE observada para el tautómero B sugiere que el equilibrio, seguido de un cambio conformacional como se muestra en la **Figura 2.1- 8**, favorece al rotámero B2 con respecto al rotámero B1.

experimentalmente. En la **Figura 2.1- 11** se muestra la deconvolución de las bandas registradas en la región de 250 a 550 nm. Allí puede observarse claramente la posición del hombro a 348 nm que los cálculos asignan a la transición de menor energía HOMO→LUMO.

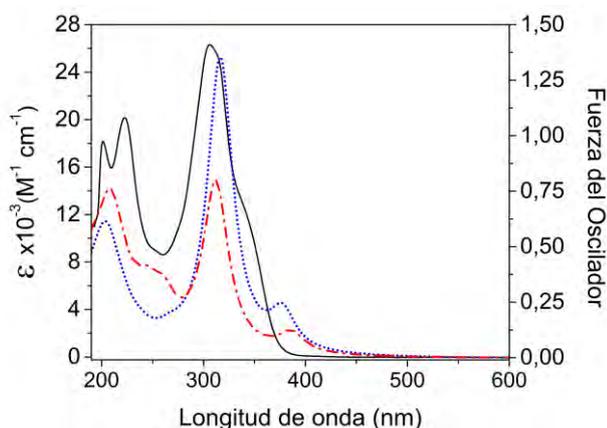


Figura 2.1- 10 Espectros electrónicos de H₂L₂. Experimental en etanol (—), y calculado para los tautómeros A (·····) y B (-·-·-).

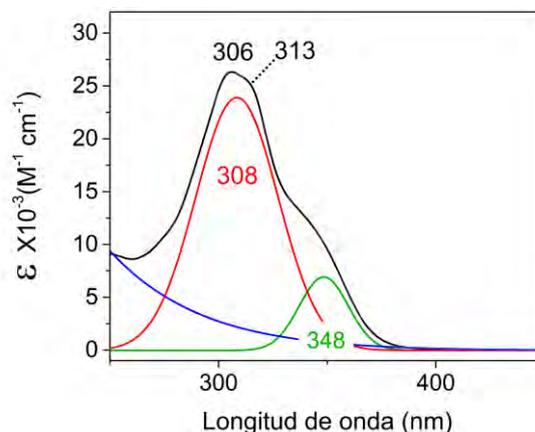


Figura 2.1- 11 Espectro UV-Vis de H₂L₂ en etanol deconvolucionado en la región de 250 a 550 nm.

A partir de los cálculos realizados para cada tautómero se confeccionó la **Tabla 2.1- 4** con la asignación de las bandas experimentales. La buena correlación entre los resultados experimentales y teóricos permite inferir que en solución de EtOH se presenta el mismo tipo de tautomería que el determinado por RMN en DMSO.

Tabla 2.1- 4 Asignación de bandas UV-Vis para H₂L₂ en EtOH. Energía de las transiciones calculadas para los tautómeros **A** y **B**. Máximos de absorción en nm, ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$) entre paréntesis.

Experimental en etanol	Calc. A (F.O.)	Calc. B (F.O.)	Asignaciones
201 (1.8×10^4) *	207 (0.441)	204 (0.315)	HOMO → LUMO + 2
223 (2.0×10^4)	224 (0.132)	221 (0.027)	HOMO - 5 → LUMO
252 (hombro)	263 (0.126)	266 (0.030)	HOMO - 2 → LUMO
306 (2.6×10^4)	309 (0.939)		HOMO - 1 → LUMO
313 (hombro)		317 (1.264)	HOMO - 1 → LUMO
348 (hombro) *	370 (0.177)	378 (0.170)	HOMO → LUMO

*Valor determinado por deconvolución.

Resulta interesante resaltar que los cálculos permitieron asignar la banda experimental a 306 nm y su hombro a 313 nm a la misma transición electrónica (HOMO-1→LUMO) en el tautómero A (309 nm) y en el B (317 nm), respectivamente. Cabe aclarar que la banda ancha con máximo en 308 nm en el espectro deconvolucionado contendría ambas contribuciones experimentales.

Se puede observar, asimismo, que en el espectro registrado en DMSO (**Figura 2.1- 9**) el máximo de absorción se desplaza respecto al espectro en EtOH, de 306 a 309 nm y su hombro de 313 a 316 nm. Este pequeño desplazamiento—en las bandas puede ser atribuido a la diferencia de la constante dieléctrica de los solventes utilizados.

En la **Figura 2.1- 12** se muestran los orbitales moleculares (OMs) involucrados en las transiciones electrónicas detalladas previamente en la **Tabla 2.1- 4**, los cuales se describen a continuación.

Los orbitales HOMO y LUMO+2 se encuentran principalmente localizados sobre el fragmento o-HVA. El HOMO-5 se encuentra principalmente localizado en la cadena C=N-N-C, con contribuciones del O carbonílico y el anillo bencénico. El HOMO-2 está localizado en el fragmento TPNNH, mientras el HOMO-1 está mayormente localizado sobre el anillo del o-HVA con contribuciones del grupo C=N-N-C, en el tautómero A, mientras que en el B se suma la contribución del anillo del tiofeno. El LUMO está fuertemente deslocalizado sobre los dos fragmentos que conforman el compuesto o-HVATPNNH. Con respecto a los tautómeros, existen diferencias poco significativas entre los OMs correspondientes, lo que explica la semejanza en los valores de energía calculados para las respectivas transiciones.

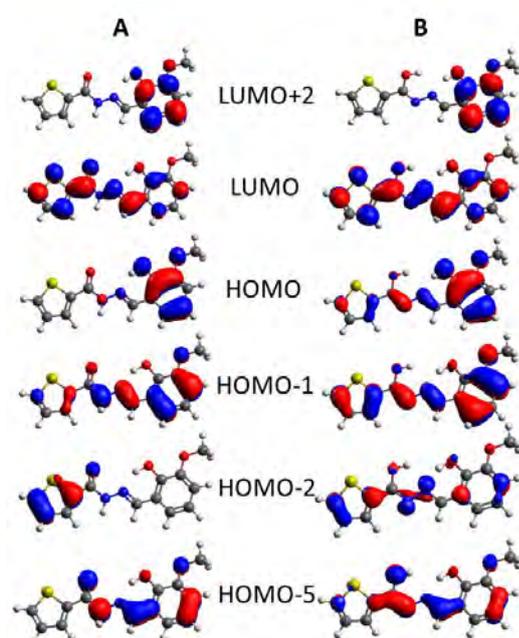


Figura 2.1- 12 Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de H_2L2 . Se distinguen los tautómeros A y B.

La transición HOMO→LUMO+2 es la única que se asigna a una banda que involucra mayoritariamente al fragmento o-HVA. Las restantes transiciones involucran algún orbital molecular que muestra deslocalización sobre los fragmentos o-HVA y TPNNH de la molécula.

También se obtuvo el espectro de absorbancia en la región UV-visible para la muestra sólida a partir del registro del espectro de reflectancia difusa, el que se muestra en la **Figura 2.1- 13**.

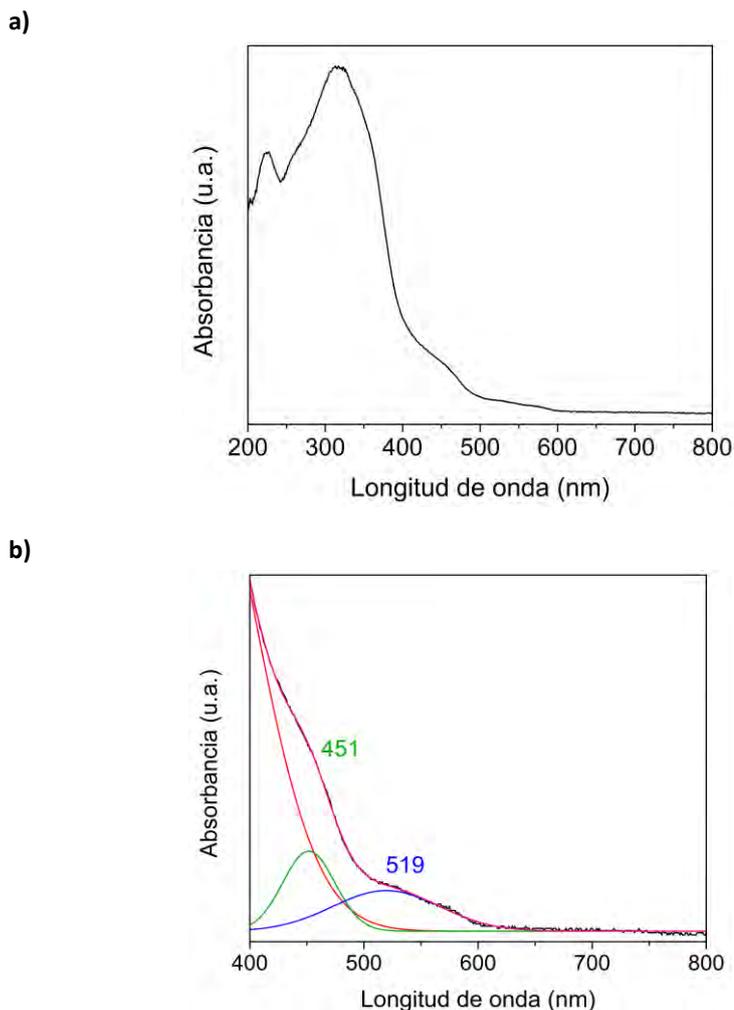


Figura 2.1- 13 Espectros de absorción registrados por reflectancia difusa para H_2L_2 .

a) Región espectral 200 – 800 nm. **b)** Espectro deconvolucionado en la región espectral de 400 – 800 nm.

Se puede ver que el patrón de absorción registrado en solución se conserva, pero además aparecen dos bandas adicionales en 451 y 519 nm (valores determinados por deconvolución) las cuales se asocian a interacciones electrostáticas estabilizadas en el estado sólido [11,12,18]. Al observar la **Figura 2.1- 8** se aprecia que, para el caso de la molécula H_2L_2 , las estructuras tautómeras y los rotámeros de la forma *enol-imina* muestran formación de pseudo-anillos con interacciones $N\cdots H$ (A y B1) y $O\cdots H$ (B2). De acuerdo con la bibliografía [19], la formación de los pseudo-anillos mediante RABH (resonancia asistida por enlaces puente de hidrógeno), descrito en el capítulo anterior, justifica la aparición de las dos bandas mencionadas a longitudes de onda mayores de 400 nm.

Compuestos de coordinación con o-HVATPNNH

2.2 Complejo de cobre con o-HVATPNNH [Cu(HL2)]⁺(NO₃⁻)

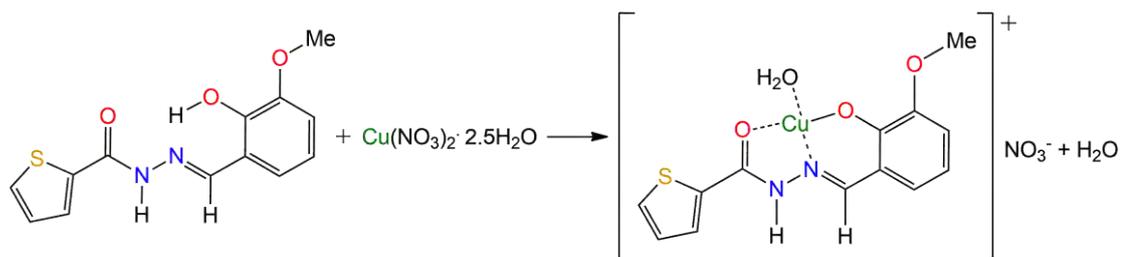
Durante las últimas décadas se reportaron numerosos estudios de compuestos de cobre con acilhidrazonas como ligandos, Estos complejos mostraron interesantes propiedades químicas y biológicas como, antibacteriales, antiproliferativos de células tumorales y antiinflamatorios, presentando además, mayor actividad que los respectivos ligandos libres [20–26].

En este apartado se expone la síntesis y caracterización estructural de un complejo de Cu (II) obtenido por interacción de una sal de dicho metal y el ligando H₂L2, en adelante llamado CuL2.

2.2.1 Síntesis

El complejo de cobre mencionado se obtuvo según el **Esquema 2.2- 1** partiendo de la disolución de 0.5 mmoles (0.1476 g) de ligando H₂L2 en 25 mL de etanol absoluto. Estos se añadieron, por goteo, a 25 mL de una solución de nitrato de cobre (II) penta hemi-hidratado, preparada con 1.6 mmoles (0.3772 g) de la sal, disueltos en el mismo solvente. La reacción se llevó a cabo con agitación y calentamiento suave durante 30 minutos aproximadamente, observándose la formación de una solución de color verde oscuro. La cristalización del complejo tuvo lugar al término de 2 meses con un rendimiento del 67% (0.1462 g). El compuesto muestra signos de descomposición a partir de 179°C y no se pudo determinar su punto de fusión.

Análisis elemental para C₁₃H₁₅CuN₃O₈S (PM: 436.88 g/mol): C: 35.9%; H: 3.4%; N: 10.1%; S: 7.3%. Calculado C: 35.7%; H: 3.5%; N: 9.6%; S: 7.3%.



Esquema 2.2- 1 Reacción de síntesis del complejo CuL2.

El procedimiento de síntesis mencionado se llevó a cabo también con otras sales de Cu(II), obteniendo compuestos diferentes según el anión de la sal empleado. Dichos compuestos no se presentan en este trabajo de tesis ya que no fue posible caracterizarlos completamente.

2.2.2 Determinación de la estructura cristalina

A partir de la síntesis descrita se obtuvieron cristales de $CuL2$ adecuados para la determinación de su estructura por difracción de rayos X de monocristal, la cual se muestra en la **Figura 2.2- 1**.

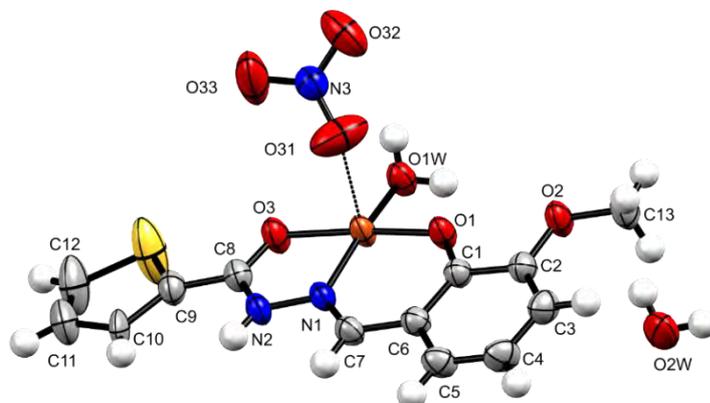


Figura 2.2- 1 Imagen ORTEP de la estructura cristalina de $CuL2$.

El complejo catiónico, con carga 1+, cristaliza con el ion $Cu(II)$ en un entorno de cuadrado plano formado por una molécula de agua y una molécula de ligando tridentado (ONO donador) que coordina como $HL2^-$, por pérdida del protón fenólico. El anión nitrato actúa como contraión y se ubica en posición apical respecto al plano del entorno de coordinación. Una molécula de agua de cristalización interactúa a través de puentes de hidrógeno con el ión nitrato, como se puede ver en la **Figura 2.2- 2**.

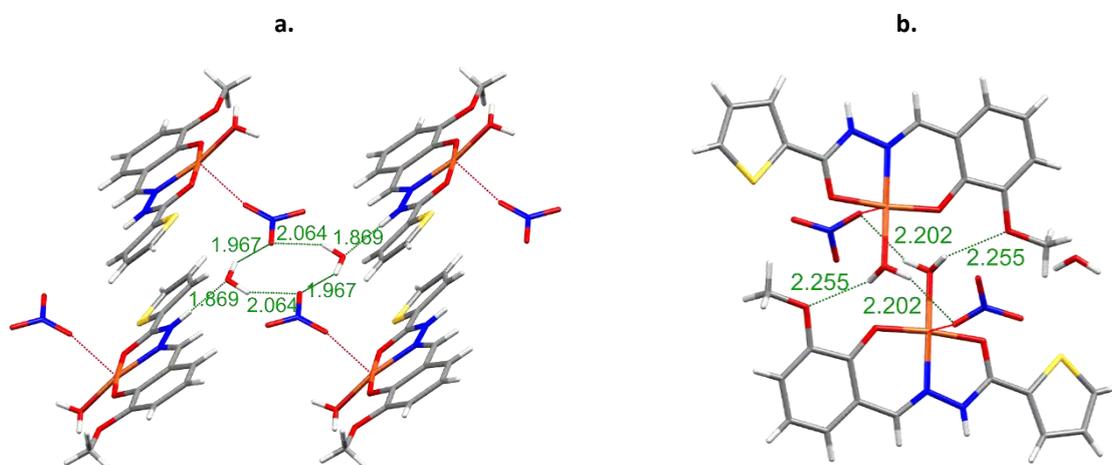


Figura 2.2- 2 Representación de las interacciones puente de hidrógeno que involucran moléculas de agua en la red cristalina de $CuL2$.

Debido a la coordinación del ligando tridentado con el ion $Cu(II)$ se forman dos anillos de coordinación, uno de 5 y otro de 6 miembros, que promueven la planaridad del entorno.

Los datos cristalográficos más importantes se muestran en la **Tabla 2.2- 1**, mientras que la información completa de geometría se detalla en las **Tablas S2.2-1, S2.2-2 y S2.2-3** del apéndice.

La molécula cristaliza en el sistema triclinico y grupo espacial $P-1$ con dos moléculas por celda unidad. Dentro de dicha celda se ubican dos unidades de complejo $CuHL2^+$, dos iones

NO_3^- y dos moléculas de agua, siendo éstas últimas las responsables de la estabilización de la conformación adoptada por el complejo, a través de puentes de hidrógeno que involucran los átomos de oxígeno del ion nitrato.

Tabla 2.2- 1 Información cristalográfica para el compuesto CuL2.

Fórmula empírica	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{CuN}_3\text{O}_8\text{S}$
Peso molecular	436.88 g/mol
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Sistema cristalino	Triclínico
Dimensiones de celda unidad:	
	a 9.3380(5) Å
	b 9.6015(5) Å
	c 11.3991(7) Å
	α 97.334(5)°
	β 104.595(5)°
	γ 116.924(5)°
Volumen	846.52(8) Å ³
Z	2
Densidad (calc.)	1.714 mg/m ³
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	1.54184 Å

En la **Figura 2.2- 3** se puede observar la disposición de las moléculas en la celda unidad descrita.

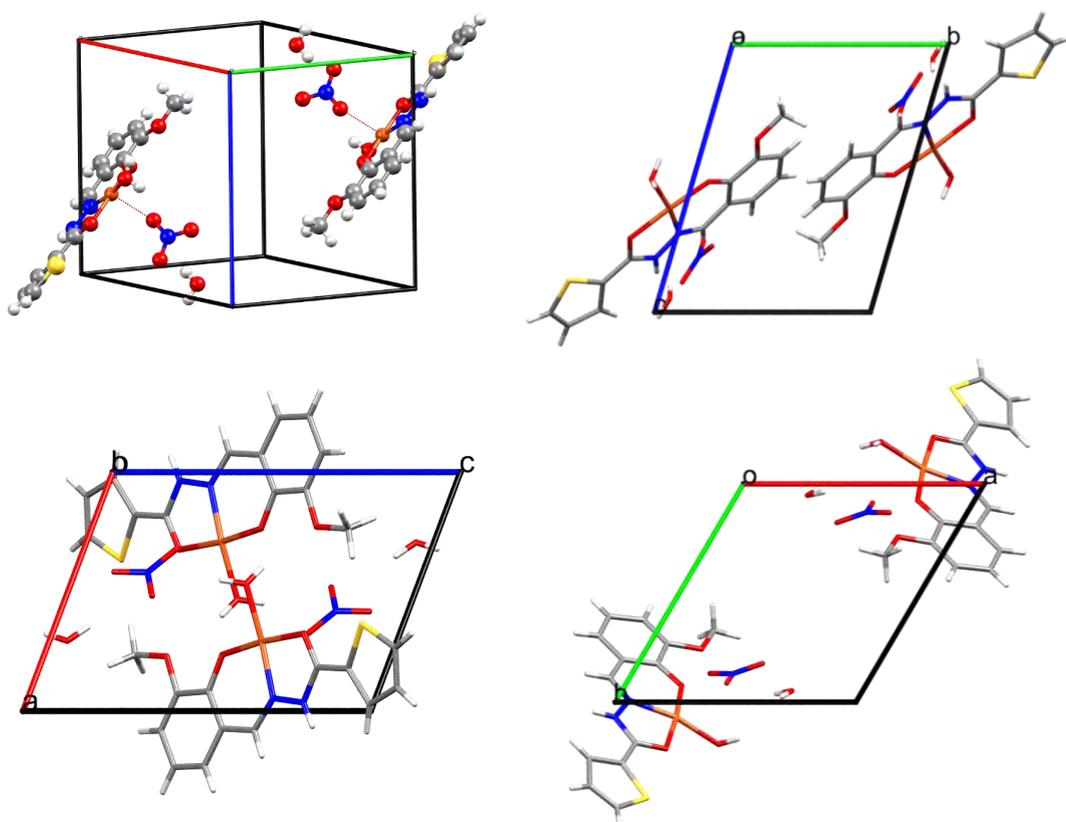


Figura 2.2- 3 Celda unitaria de CuL2 en la red cristalina.

Los iones Cu(II) se encuentran a una distancia de 4.921 Å, sin presentar interacción apreciable entre ellos, pudiendo considerarse especies monoméricas.

La planaridad del entorno de coordinación del metal se puede apreciar en la **Figura 2.2- 4**, mientras que la **Figura 2.2- 5** muestra la geometría del entorno del ion Cu^{2+} . Se observa que las distancias de los lados del cuadrilátero no son exactamente iguales entre ellos, por lo que se puede considerar como cuadrado distorsionado.

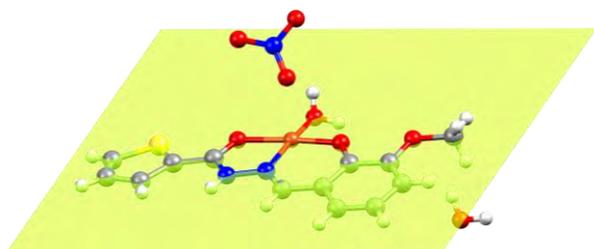


Figura 2.2- 4 Plano sobre el entorno de coordinación de la molécula $CuL2$.

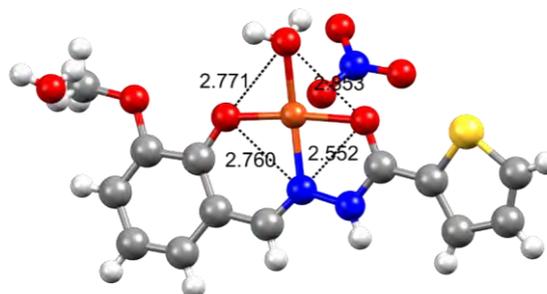


Figura 2.2- 5 Geometría del entorno de coordinación del metal en la molécula $CuL2$.

2.2.3 Estudio teórico

Se llevaron a cabo cálculos computacionales de optimización de geometría a partir de la estructura determinada experimentalmente, para luego calcular sus frecuencias vibracionales y las transiciones electrónicas del complejo incluyendo el efecto del solvente (DMSO), a través del simulador COSMO.

Inicialmente se realizaron los cálculos considerando el centro metálico, el ligando y la molécula de agua y luego, de acuerdo con los resultados cristalográficos, se incluyó el anión nitrato en la geometría de partida para los cálculos, lo cual arrojó resultados consistentes con los experimentales, tanto para los parámetros estructurales como para las propiedades espectroscópicas, de la estructura calculada. En la **Tabla 2.2- 2** se presentan los parámetros geométricos obtenidos para la estructura de la molécula optimizada en fase gaseosa, comparados con los valores experimentales, lo cual también puede verse de manera gráfica en la **Figura 2.2- 6**, en la que se evidencia la buena superposición entre las conformaciones. Esto valida la utilización de la geometría optimizada para el cálculo y posterior asignación de los espectros experimentales, que se discutirán en las secciones siguientes.



Figura 2.2- 6 Superposición de geometrías experimental (—) y calculada (—) de $CuL2$.

Tabla 2.2- 2 Parámetros geométricos calculados y experimentales de $[\text{CuHL2}]^+(\text{NO}_3^-)$.

Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)		
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
Cu-N1	1.927	1.957	N1-Cu-O3	81.62	79.44
Cu-O1	1.885	1.915	Cu-N1-N2	111.73	112.08
Cu-O1W	1.953	1.990	N1-Cu-O1	92.78	91.11
Cu-O3	1.978	2.094	O1-Cu-O3	174.40	161.81
Cu-O31	2.429	2.257	O1W-Cu-N1	167.75	172.96
O1-C1	1.311	1.285	O1W-Cu-O1	92.40	94.49
N1-C7	1.290	1.297	N1-Cu-O31	97.97	92.30
N1-N2	1.376	1.374	O3-Cu-O1W	93.08	94.01
C8-N2	1.342	1.354	O3-Cu-O31	96.61	89.17
C8-O3	1.258	1.247	O1-Cu-O31	84.16	106.86
O31-N3	1.217	1.272	O1W-Cu-O31	93.59	90.16
C2-O2	1.365	1.353	N3-O31-Cu	136.35	127.01
O2-C13	1.420	1.416			
N3-O32	1.212	1.275	Ángulos diedros (°)		
N3-O33	1.217	1.216	Exp.	Calc.	
C6-C7	1.430	1.417	O3-Cu-N1-N2	-1.52	-9.80
			N1-Cu-O1-C1	5.76	-10.83
			O3-C8-C9-S	4.89	-10.22
			O3-C8-N2-N1	-1.57	1.43
			O2-C2-C1-O1	0.91	0.01
			N2-C8-C9-S	-173.97	170.25

2.2.4 Caracterización espectroscópica

2.2.4.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron espectros vibracionales FTIR y Raman para el complejo CuL2 y se compararon con el espectro FTIR obtenido para el ligando libre H₂L2, como se muestra en la **Figura 2.2- 7**.

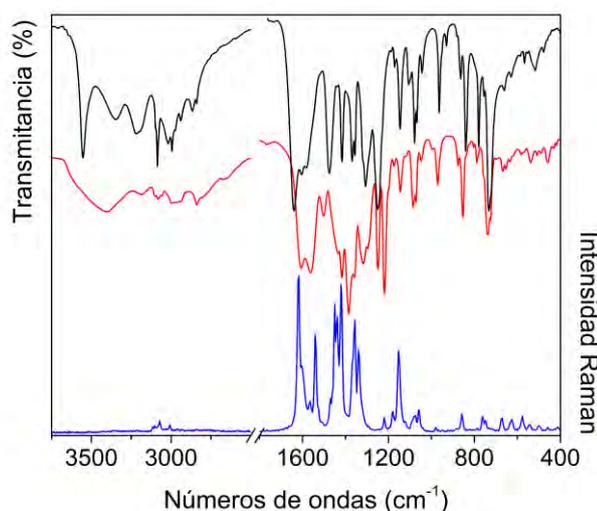


Figura 2.2- 7 Espectros FTIR de H₂L2 (—) y CuL2 (—), y espectro Raman del complejo (—).

En la **Tabla 2.2- 3** se muestra la asignación de las bandas experimentales más significativas del complejo, comparadas con las respectivas bandas del ligando libre. La asignación completa de los espectros FTIR y Raman se encuentran en la **Tabla S2.2-4** del apéndice y se realizó en base a datos bibliográficos y a los resultados de los cálculos DFT realizados.

Tabla 2.2- 3 Asignación de los principales modos vibracionales para CuL₂.

H ₂ L ₂				CuL ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3553 ^f			[ν _{as} OH] ^{H₂O crist.}	3532 ^h			[ν _{as} OH] ^{H₂O crist.}
						3876	[ν _{as} OH] ^{H₂O coord.}
3345 ^m			[ν _s OH] ^{H₂O crist.}	3348 ^{f,a}			[ν _s OH] ^{H₂O crist.}
				3222 ^h		2496	[ν(O)H··O(NO ₂)] ^{H₂O coord.}
3219 ^{m, a}		3518	νNH			3605	νNH
2995 ^{m-d}		3394	νOH				
2940 ^d		3030	[νCH] ^{aldh}	2933 ^d		3099	[νCH] ^{aldh}
2840 ^{md}			[νCH] ^{aldh}	2839 ^d			[νCH] ^{aldh}
				1656 ^h		1690	δH ₂ O
1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	[νC=O] ^{TPNNH} + δNH	1606 ^{mf}	1618 ^{mf}	1694	νC=O + νC=N
1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	νC=N	a	1603 ^h	1655	νC=N + νC=O + δH ₂ O
1582 ^{f, a}	1577 ^{mf}	1650 1610	[ν ^R] ^{o-HVA} + δOH	1561 ^f	1565 ^d	1669/1601 1604	[ν ^R] ^{o-VA} + δNH + δH ₂ O
1550 ^h		1561	δNH + [νC=C] ^{TPNNH} op	1544 ^m	1540 ^f	1597/1559	δNH + [νC=C] ^{TPNNH} op
1517 ^{md}		1512	δ[NH+OH] + [δCH] ^{o-HVA} + δ _s CH ₃	1503 ^d		1506	δ _s CH ₃ + [δCH] ^{o-VA} + δNH
1475 ^{f,a}	1479 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1466 ^d	1469 ^d	1497	δ _{as} CH ₃
	1473 ^h	1493	δ _{as} CH ₃			1486	δ _{as} CH ₃
1439 ^{md}		1491	δ _s CH ₃ + [ν ^R] ^{o-HVA} + δOH	1445 ^h	1449 ^f	1482	δ _s CH ₃ + [ν ^R] ^{o-VA}
		1478	δ _s CH ₃	1434 ^d	1438 ^f	1474	δ _s CH ₃
1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	[ν ^R] ^{TPNNH}	1415 ^m	1421 ^{mf}	1469	[ν ^R] ^{TPNNH} + δ _s CH ₃
				1384 ^{mf}		1354	ν _{as} NO ₃ ⁻
						1429	[ν ^R] ^{o-VA} + δ _s CH ₃
1369 ^m		1432	δOH + [ν ^R] ^{o-HVA}				
1320 ^h		1308	νAr-OH + [δCH] ^{o-HVA} + [δCH] ^{ald}	1317 ^h		1384	νAr-O + [ν ^R + δCH] ^{o-VA} + [δCH] ^{ald}
1146 ^m	1146 ^m	1168	νN-N	1145 ^d	1152 ^m	1189	νN-N
				1054 ^{md}		1117	ν _s NO ₃
1044 ^d		1051	[νC-N + ν(C)C-S + δC-H] ^{TPNNH}	1042 ^{md}		1079	[νC-N + ν(C)C-S + δC-H] ^{TPNNH}
841 ^m	843 ^d	749	γOH				
755 ^{md}		740	γC=O + [γCH] ^{o-HVA + TPNNH} + γOH	757 ^d	763 ^d	749	γC=O + [γCH] ^{TPNNH}
733 ^{mf}		733	[γCH] ^{o-HVA} + γOH	741 ^m	748 ^d	743	[γ CH] ^{o-VA}
722 ^h		744	[δ ^R] ^{o-HVA}	721 ^h		762	[δ ^R] ^{o-VA}
661 ^{md}	663 ^d	670	[δ ^R] ^{TPNNH}	672 ^d	672 ^d	683	[δ ^R] ^{TPNNH}
				541 ^d	544 ^{md}	569	ν _s O-Cu-O + [δ ^R] ^{o-VA} + δAr-O-CH ₃
						527	ν _{as} O-Cu-O + [δ ^R] ^{TPNNH}
478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH	494 ^{md}		472	[γ ^R] ^{TPNNH} + γNH
				463 ^h		435	νO(H ₂ O)-Cu
				456 ^d	459 ^{md}	503	νN-Cu

Referencias: R: anillo; ν: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ρ_w: wagging; ρ_r: rocking; ρ_t: twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Los resultados espectroscópicos muestran correspondencia con la información cristalográfica obtenida para el complejo CuL₂, y están de acuerdo con la coordinación tridentada del ligando HL₂⁻ mediante sus átomos donores O, N, O. Se observa que los modos

asignados a las vibraciones características de los grupos OH, C=N y C=O del ligando se ven alterados luego de la coordinación. La ausencia de las bandas asignadas al grupo OH en el ligando confirma la deprotonación del oxígeno fenólico para dar lugar a un grupo fenóxido que coordina al catión Cu^{2+} . Las bandas observadas en 541 (IR) y 544 (Raman) indican la coordinación del metal a dicho átomo de oxígeno y al oxígeno del grupo carbonilo del ligando.

De acuerdo con los cálculos DFT, la intensa y ancha banda registrada a 3348 cm^{-1} con un hombro a 3222 cm^{-1} se debe al acoplamiento entre bandas correspondientes a los modos de estiramiento de O-H de la molécula de agua y entre los átomos O del grupo nitrato y un H de la molécula de agua, ambos coordinados al ión cúprico y vinculados entre ellos por una fuerte interacción puente de hidrógeno.

Las bandas asignadas a los estiramientos C=O y C=N se encuentran acopladas entre sí, de acuerdo con los cálculos. Como se observa en la **Tabla 2.2- 3**, estas vibraciones dan origen a una banda ancha e intensa, a 1606 cm^{-1} en el espectro IR y a una señal Raman intensa, a 1618 cm^{-1} con un hombro en 1603 cm^{-1} .

La banda a 1561 cm^{-1} , también de gran intensidad, se asigna al estiramiento de los enlaces del anillo o-VA acoplado a la deformación en el plano del grupo N-H, y se corresponde con una banda débil en Raman a 1565 cm^{-1} .

Los modos asociados al grupo NH se presentan poco afectados respecto a lo observado en el ligando libre, indicando la permanencia de dicho protón luego de la coordinación. Los modos vibracionales de los anillos no sufren cambios significativos al no estar involucrados directamente en la formación del complejo. Esto puede observarse en la **Tabla S2.2-4** del apéndice, donde se detalla una asignación completa de los espectros vibracionales.

Respecto al grupo NO_3^- como contraión se esperan cuatro bandas principales a 1390, 1050, 831 y 720 cm^{-1} , aproximadamente, que se asignan a los estiramientos NO_2 , NO y deformación en el plano y fuera del plano del grupo nitrato [27]. En nuestro espectro, solo resultó posible encontrar una banda intensa a 1384 cm^{-1} y otra de menor intensidad a 1057 cm^{-1} , las demás bandas resultan difíciles de individualizar considerando que, por su baja intensidad, pueden estar solapadas por las bandas debidas a los modos de deformación fuera del plano de los enlaces C-H.

2.2.4.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Se registraron los espectros de resonancia paramagnética electrónica de una muestra cristalina del complejo en banda X. En la **Figura 2.2- 8** se muestra el espectro experimental a 298 K con su correspondiente ajuste teórico.

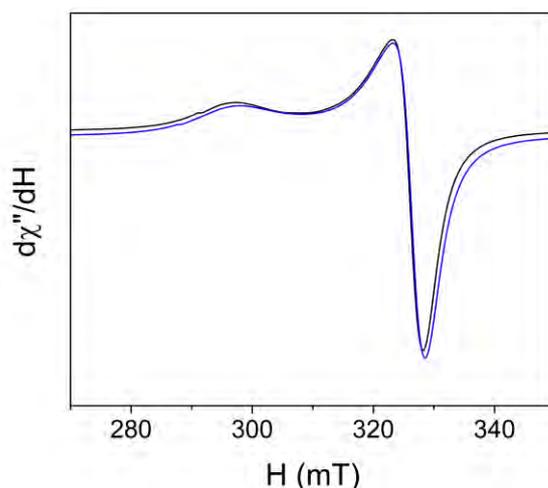


Figura 2.2- 8 Espectro EPR experimental a 298 K (—) y simulado (—) de CuL2.

El espectro simulado está de acuerdo con una geometría rómbica para el complejo CuL2, con tensores calculados $g_1=2.273$, $g_2=2.068$ y $g_3=2.052$. A partir de estos valores se obtuvo el parámetro R según la Ecuación 2.2- 1, arrojando un valor de 0.078. Este indica predominio de un estado $d_{x^2-y^2}$ para el electrón desapareado [28,29], en concordancia con la geometría tetragonal plana observada por cristalografía (**Figura 2.2- 4** y **Figura 2.2- 5**).

$$R = \frac{g_2 - g_1}{g_3 - g_2} g_3 > g_2 > g_1 \quad \text{Ecuación 2.2- 1}$$

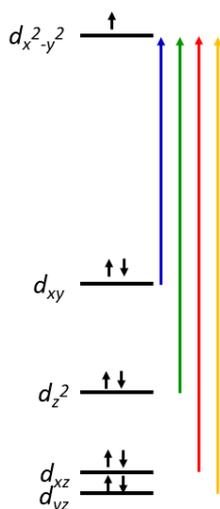
Por otro lado, el valor de G calculado a partir de la **Ecuación 2.2- 2** es 4.55, indicando que las interacciones de intercambio entre los centros paramagnéticos son despreciables [30] y que la molécula se comporta como especie monomérica, tal como se observa por DRX.

$$G = \frac{g_{\parallel} - 2}{g_{\perp} - 2} \quad \text{Ecuación 2.2- 2}$$

2.2.4.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros de absorción UV-visible (muestra en solución) y de reflectancia difusa (muestra sólida) del compuesto en los rangos de 250-900 nm y 250-800 nm, respectivamente.

Considerando la geometría cuadrada plana distorsionada del entorno del ion metálico observada por cristalografía y por RPE en el estado sólido, se espera que, en la región visible del espectro, se observen las bandas de absorción asignables a los tránsitos electrónicos d-d. Según el desdoblamiento de energía de los orbitales presentado en el **Esquema 2.2- 2**, una geometría cuadrada plana distorsionada, muestra cuatro transiciones de tipo d-d, aunque tres de ellas (las de mayor energía) muy próximas entre sí.



Esquema 2.2- 2 Desdoblamiento de energía de los orbitales del Cu(II) para la geometría cuadrada plana distorsionada.

Los espectros UV-visible de CuL2 se registraron en solución de DMSO para dos concentraciones, $1 \times 10^{-4} \text{M}$ y $1 \times 10^{-2} \text{M}$, los mismos se muestran en la **Figura 2.2- 9**.

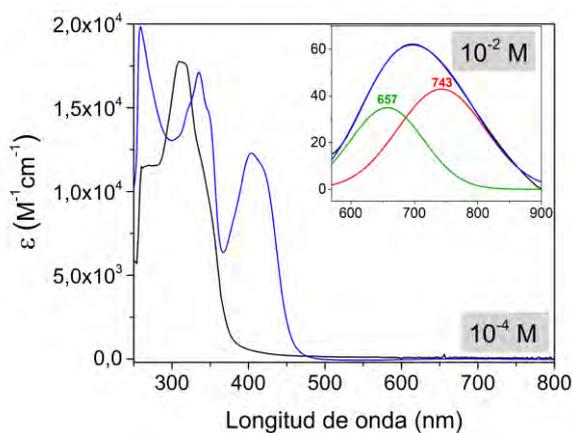


Figura 2.2- 9 Espectros experimentales de CuL2 (—) y H₂L2 (---) en soluciones en DMSO.

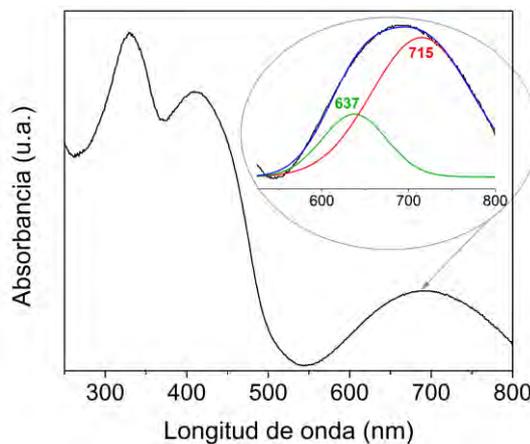


Figura 2.2- 10 Espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa para la muestra sólida de CuL2.

Por deconvolución de la banda ancha con máximo próximo a los 700 nm, observada en el espectro de la solución más concentrada, se predicen dos bandas asignables a los tránsitos d-d en la solución del complejo en DMSO. Por otro lado, el espectro registrado para la muestra sólida por reflectancia difusa, que se presenta en la **Figura 2.2- 10**, indica un comportamiento similar al de la solución mostrando, también por deconvolución, un par de bandas entre 550 y 800 nm, asociadas a los tránsitos d-d. Estos resultados están de acuerdo con lo esperado. Los cálculos predicen cuatro tránsitos de tipo d-d a 843, 670, 581 y 573 nm, de los cuales las dos transiciones más energéticas ($d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ y $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) dan origen a bandas muy próximas entre sí, que no lograron identificarse por deconvolución. El conjunto total de transiciones d-d podría asignarse a las bandas experimentales registradas a 743 y 657 nm y a un hombro a 423 nm. Este último, junto con la banda a 404 nm, asociada con la observada a 411 nm en el espectro de reflectancia difusa, se atribuye a la vez, a transiciones de transferencia de carga ligando-metal, responsables de la intensidad de la señal, mucho mayor que la esperada para tránsitos d-d.

Los cálculos computacionales resultaron, entonces, de gran ayuda para analizar el espectro electrónico del complejo y confeccionar la **Tabla 2.2- 4**.

Tabla 2.2- 4 Asignación de bandas del espectro electrónico de CuL_2 .

Experimental en DMSO ($\epsilon, M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	Experimental, muestra sólida	Calculado (F.O.)	Transiciones	Asignaciones
743(43)	715**	843 (0.00023)	$H_{\beta} -9 \rightarrow L_{\beta}$	d \rightarrow d
657(35)	637**	670 (0.00040)	$H_{\beta} -15 \rightarrow L_{\beta}$	d \rightarrow d
423 (hombro)	411	581 (0.00129)	$H_{\beta} -16 \rightarrow L_{\beta}$	d \rightarrow d
404 (1.2×10^4)		573 (0.00159)	$H_{\beta} - 17 \rightarrow L_{\beta}$	d \rightarrow d
		478 (0.10700)	$H_{\beta} \rightarrow L_{\beta}$	TC Ligando \rightarrow metal
		438 (0.00123)	$H_{\beta} -1 \rightarrow L_{\beta}$	TC Ligando \rightarrow metal
348 (hombro)		345 (0.30163)	$H_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}+1$	Intraligando
335 (1.7×10^4)	330	287 (0.48728)	$H_{\beta} -5 \rightarrow L_{\beta}$	TC Ligando \rightarrow metal
320 (hombro)		264 (0.10541)	$H_{\alpha} -5 \rightarrow L_{\alpha}$	Intraligando
258*		246 (0.02130)	$H_{\alpha} -1 \rightarrow L_{\alpha}+1$	Intraligando

*Corte del solvente DMSO, **Valores obtenidos por deconvolución

El conjunto de bandas en el espectro en solución observadas a 348, 335 y 320 nm se correspondería con la banda ancha registrada para la muestra sólida a 330 nm y se asignan a transiciones de tipo intraligando y transferencia de carga.

La **Figura 2.2- 11** muestra una representación de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas.

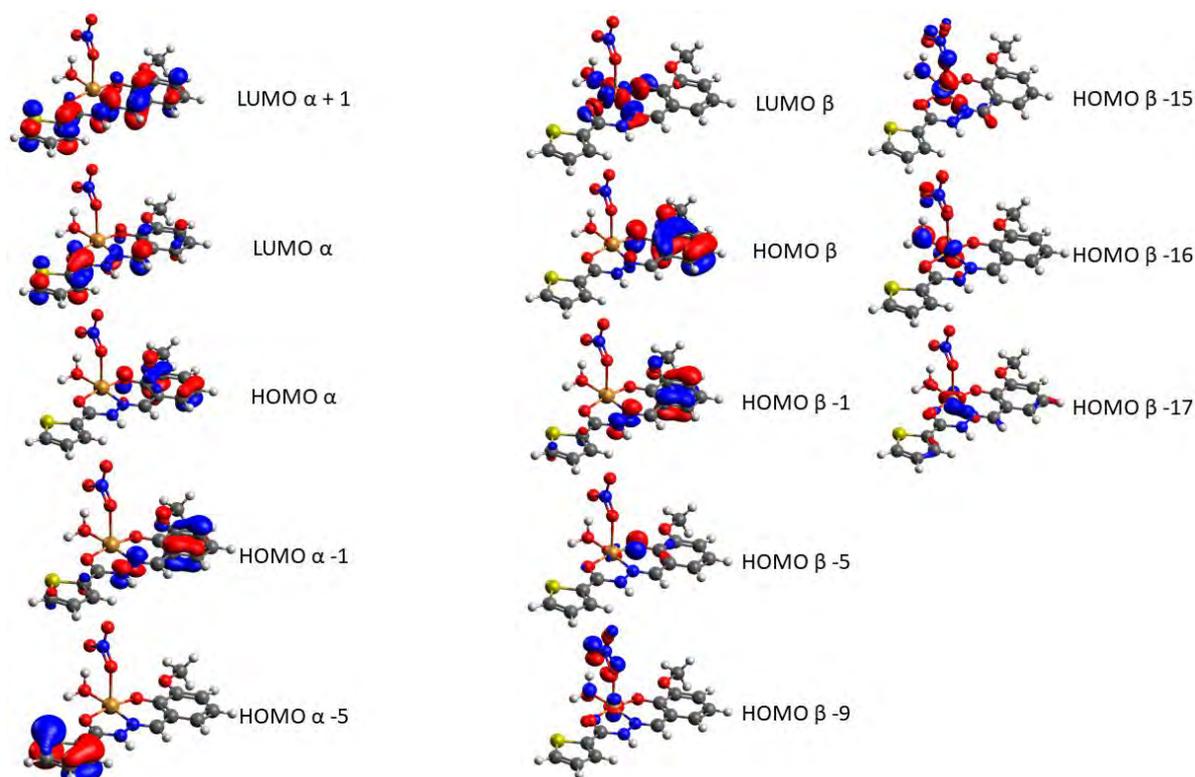


Figura 2.2- 11 Representación de OM's involucrados en las transiciones electrónicas del complejo CuL2.

Los orbitales $\text{HOMO}_\beta - 9$, $\text{HOMO}_\beta - 15$, $\text{HOMO}_\beta - 16$ y $\text{HOMO}_\beta - 17$ se encuentran localizados sobre el ion metálico, con contribuciones de los átomos coordinantes. Cabe hacer notar que el orbital $\text{HOMO}_\beta - 9$ se encuentra, además, localizado sobre el ion nitrato.

En esta instancia es válido aclarar que, si bien los tránsitos de menor energía que se calculan corresponden a los tránsitos d-d, los orbitales de partida involucrados no se corresponden con el teóricamente esperado HOMO. Esto se explica considerando la gran diferencia de energía que han arrojado los cálculos para las especies ión cúprico y ligando libre, en forma independiente. Los valores más altos de energía corresponden a los orbitales del ligando, lo cual es habitual en moléculas con átomos pesados como es el caso del azufre. En consecuencia, los orbitales moleculares con contribución del metal se ubican a energías mucho menores que los orbitales moleculares de frontera, los cuales presentan contribución casi exclusiva del ligando.

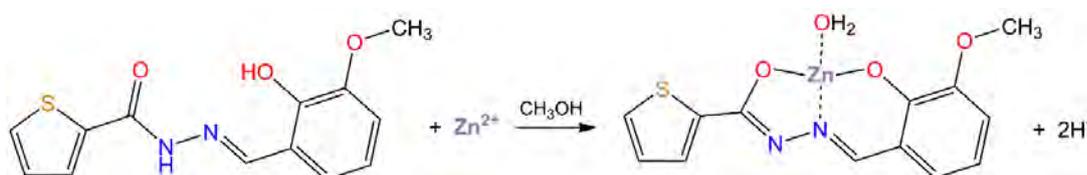
2.3 Complejo de zinc con o-HVATPNNH (ZnL2)

En este apartado se describirá la síntesis y caracterización espectroscópica, complementando con cálculos DFT de un complejo de Zn obtenido a partir del ligando H_2L2 .

2.3.1 Síntesis

La síntesis del complejo ZnL2 se llevó a cabo mediante la reacción que se muestra en el **Esquema 2.3- 1**. Para ello se preparó una solución del ligando H_2L2 conteniendo 0.1475 g (0.5 mmol) en 10 mL de MeOH, y se llevó a refluxo con agitación y calentamiento. Una vez alcanzado el punto de ebullición, se agregaron gota a gota 0.1099 g de sal de acetato de zinc dihidratado (0.5 mmol) disueltos en 7 mL de MeOH, inmediatamente se formó un precipitado amarillo. Se mantuvo el refluxo durante 2 horas y posteriormente se filtró para separar el polvo microcristalino formado, que resultó ser el complejo buscado, y se dejó en desecador.

En base a los resultados experimentales analíticos y espectroscópicos (que se describirán en los siguientes apartados), se propone la estructura molecular para ZnL2 que se presenta en el **Esquema 2.3- 1**. A partir de la misma se calculó que el rendimiento de la reacción fue del 62% (0.1109 g; PM: 357.69 g/mol). Análisis elemental para: C: 43.69%, N: 7.85%; H: 3.52%. Calc. C: 43.65%, N: 7.83%, H: 3.39%. El compuesto comienza su descomposición a partir de 240°C.



Esquema 2.3- 1 Reacción de síntesis de ZnL2.

2.3.2 Estudio teórico

La estructura propuesta para la molécula ZnL2 en base a los resultados espectroscópicos obtenidos, se optimizó por método DFT con funcional B3LYP y la geometría resultante se presenta en la **Figura 2.3- 1**.

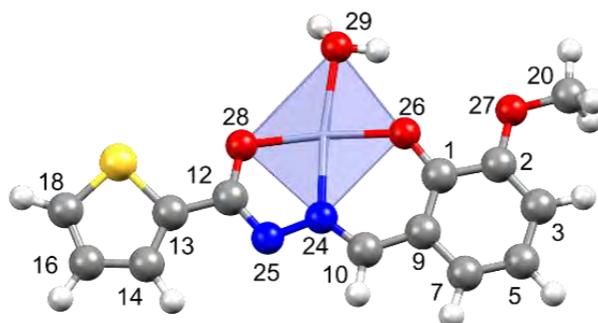


Figura 2.3- 1 Geometría optimizada de ZnL2.

Se trata de una molécula neutra con el ion Zn^{2+} tetracoordinado a través de una molécula de agua y tres átomos donores del ligando doblemente deprotonado ($L2^{2-}$): O26 (fenóxido), N24(imino) y O28 enolizado, originalmente perteneciente al grupo carbonilo en el ligando libre (H_2L2). Debido a la coordinación se forman dos anillos que involucran al metal, uno de cinco miembros conformado por los átomos Zn-O28-C12-N25-N24, y otro de seis miembros formado por Zn-O26-C1-C9-C10-N24.

La optimización de la geometría se realizó en fase gaseosa, partiendo de una estructura obtenida con el graficador Avogadro. A partir de este cálculo se determinaron las frecuencias vibracionales y con ellas se asignaron los espectros FTIR y Raman que se presentan en el apartado **2.3.3.1**.

Como puede observarse detalladamente en las **Figura 2.3- 2** y **Figura 2.3- 3**, el entorno del ion metálico se presenta como un cuadrado plano distorsionado, con los cuatro lados marcadamente diferentes y con una leve elevación del O de la molécula de agua coordinada por sobre el plano basal conformado entre el Zn y el ligando tridentado.

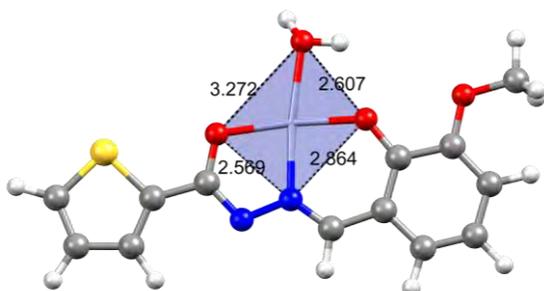


Figura 2.3- 2 Distorsión del entorno del ion metálico observado en la geometría optimizada de ZnL2.

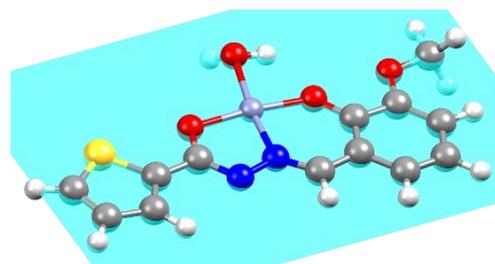


Figura 2.3- 3 Disposición planar de la geometría optimizada de la molécula ZnL2.

En la **Tabla 2.3- 1** se exponen los valores de los parámetros geométricos-más relevantes de la estructura optimizada en fase gaseosa. De allí se destaca que la longitud del enlace calculada para N24-C10, 1.291 Å, resulta mayor que la obtenida para el correspondiente enlace en el ligando (1.284 Å) sin perder su naturaleza de doble enlace, mientras la distancia entre C12-N25 (1.322 Å) resulta menor respecto a la observada en ligando libre (1.382 Å).

Tabla 2.3- 1 Parámetros geométricos correspondientes a la estructura optimizada ZnL2.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)		Ángulos diedros (°)	
Zn-O28	1.949	O29-Zn-N24	172.82	S-C13-C12-O28	-0.49
Zn-N24	2.002	O29-Zn-O28	105.82	O28-C12-N25-N24	-0.01
Zn-O26	1.922	O29-Zn-O26	79.39	C12-N25-N24-C10	-178.35
Zn-O29	2.150	N24-Zn-O28	81.14	N24-C10-C9-C1	-1.05
N25-N24	1.366	N24-Zn-O26	93.74	C10-C9-C1-O26	0.42
N24-C10	1.291	O28-Zn-O26	174.11	O26-C1-C2-O27	0.02
N25-C12	1.322	Zn-O28-C12	109.41		
C12-O28	1.306	Zn-O26-C1	126.33		
C1-O26	1.315				
C2-O27	1.365				
O27-C20	1.415				

En éste caso la disminución de la distancia interatómica está de acuerdo con un valor próximo al de un doble enlace, lo cual va acompañado de la elongación del enlace C12-O28 desde 1.214 Å, en el ligando libre, a 1.306 Å en el complejo, esto es consecuencia del reordenamiento electrónico y la doble deprotonación del ligando que se aprecia en el **Esquema 2.3- 1**.

Luego de la optimización en fase gaseosa, se procedió al cálculo de reoptimización de geometría, simulando la interacción electrostática con el solvente DMSO y, a partir de este resultado, se prosiguió al cálculo de las transiciones electrónicas para la molécula. El resultado de dicho estudio se presenta en el apartado **2.3.3.3**.

2.3.3 Caracterización espectroscópica

2.3.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron espectros vibracionales FTIR y Raman para el complejo ZnL2 y se compararon con el espectro FTIR obtenido para el ligando libre H_2L2 tal como se muestra en la **Figura 2.3-4**. Los espectros se muestran en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . El espectro Raman se registró con la línea de excitación de 647.1 nm.

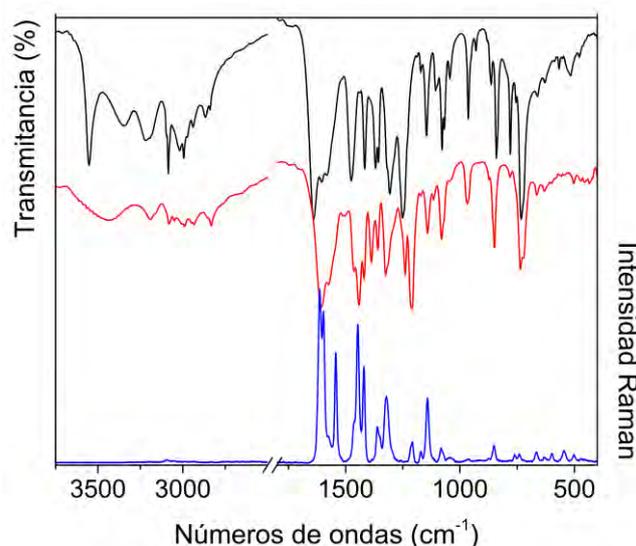


Figura 2.3- 4 Espectros FTIR de H_2L2 (—) y $ZnL2$ (—), y espectro Raman del complejo (—).

A continuación, se presenta en la **Tabla 2.3- 2**, la asignación de las bandas de los espectros FTIR y Raman más significativos del complejo $ZnL2$ y la asignación completa se presenta en la **Tabla S2.3-1** del apéndice. Las mismas se confeccionaron considerando datos reportados en la bibliografía [31–34] y con la ayuda de los cálculos DFT realizados y descritos en el apartado **2.3.2**.

En los espectros registrados para el complejo, como consecuencia de la coordinación del ligando doblemente deprotonado, se observa la desaparición de las bandas a 3219 y 2995 cm^{-1} , presentes en el espectro del ligando y asociadas a los estiramientos de los grupos NH y OH.

Tabla 2.3- 2 Asignación de los principales modos vibracionales para ZnL2.

H ₂ L2				ZnL2			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3553 ^f			[v _{as} OH] ^{H₂O crist.}				
3345 ^m			[v _s OH] ^{H₂O crist.}	3442 ^{m,a}		3849	[v _{as} OH] ^{H₂O coord.}
3219 ^{m,a}		3518	vNH			3663	[v _s OH] ^{H₂O coord.}
3180 ^h		3241	[vCH] ^{TPNNH}	3195 ^d		3240	[vCH] ^{TPNNH}
3078 ^h		3209	[vCH] ^{o-HVA}	3070 ^h		3204	[vCH] ^{o-VA}
3033 ^h		3131	[v _{as} CH] ^{CH₃}	3032 ^h		3122	[v _{as} CH] ^{CH₃}
2995 ^{m-d}		3394	vOH				
2940 ^d		3030	[vCH] ^{aldh}	2932 ^{d,a}		3096	[vCH] ^{aldh}
1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	[vC=O] ^{TPNNH} + δNH				
1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	vC=N	1614 ^{mf}	1611 ^{mf}	1652	vC=N + [v ^R] ^{o-VA}
				1602 ^f	1596 ^f	1635	[v ^R] ^{o-VA} + vC=N
1582 ^{f,a}	1577 ^{mf}	1650	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1580 ^{mf}		1586	δH ₂ O
		1610				1579	[v ^R] ^{o-VA}
1550 ^h		1561	δNH+[vC=C] ^{TPNNH}	1544 ^d	1543 ^{mf}	1564	[vC=C] ^{TPNNH}
1517 ^{md}		1512	δ[NH+CH ₃ +OH] + [δCH] ^{o-HVA}	1514 ^d		1500	[δCH] ^{o-VA} + δ _s CH ₃
1475 ^{f,a}	1479 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1465 ^m	1464 ^d	1506	δ _{as} CH ₃
1439 ^{md}		1491	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1446 ^h	1445 ^f	1483	v _{as} O-C=N + δ _s CH ₃
		1478	δ _s CH ₃	1441 ^f		1473	δ _s CH ₃
1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	[v ^R] ^{TPNNH}	1420 ^m	1420 ^f	1461	[v ^R] ^{TPNNH} + vAr-O
				1389 ^m		1451	[v ^R] ^{o-VA}
1369 ^m		1432	δOH + [v ^R] ^{o-HVA}				
1320 ^h		1308	vAr-OH+[δCH] ^{o-HVA} + [δCH] ^{ald}	1313 ^h		1324	vAr-O+[v ^R +δCH] ^{o-VA} +[δCH] ^{ald}
1264 ^h	1266 ^d	1282	vC-OCH ₃ + δOH + δNH	1240 ^m		1269	vC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1251 ^{mf,a}							
1146 ^m	1146 ^m	1168	vN-N	1142 ^{md,a}	1143 ^{mf}	1156	vN-N
1106 ^d		1109	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH	1116 ^{md}		1111	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1098 ^h		1106	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH			1103	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1078 ^m	1083 ^d	1131	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1081 ^d		1136	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
864 ^d		844	[γCH] ^{TPNNH}	849 ^d	850 ^d	866	[γCH] ^{TPNNH}
841 ^m	843 ^d	749	γOH				
803 ^h /		872	[γCH] ^{o-HVA} + [γCH] ^{aldh}	782 ^h		805	[γ(CH+R)] ^{o-VA} + [γCH] ^{aldh}
780 ^m		773	[γ(CH+R)] ^{o-HVA}				
755 ^{md}		740	γC=O+[γCH] ^{o-HVA+TPNNH} +γOH	758 ^h	762 ^{md}	761	γC=O+ [γCH] ^{TPNNH}
733 ^{mf}		733	[γCH] ^{o-HVA} + γOH	736 ^{m,a}	740 ^{md}	746	[γCH] ^{o-VA}
661 ^{md}	663 ^d	670	[δ ^R] ^{TPNNH}	664 ^d	666 ^{md}	679	[δ ^R] ^{TPNNH}
629 ^{md}		640	[δ ^R] ^{o-HVA}	632 ^{md}		644	[δ ^R] ^{o-VA}
				601 ^{md}	600 ^{md}	627	[δ ^R] ^{coord}
567 ^{md}	570 ^d	582	[γ ^R] ^{TPNNH}	562 ^{md}		585	[γ ^R] ^{TPNNH}
						579	v _{as} O-Zn-O + δAr-O-CH ₃
				502 ^d	503 ^{md}	565	v _s O-Zn-O + [δ ^R] ^{TPNNH}
						464	v _s O-Zn-O + [δ ^R] ^{coord}
478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH				
				469 ^d		503	v Zn-N
				433 ^{d,a}		445	ρ _w H ₂ O
						360	vZn-O(H ₂ O)

Referencias: R: anillo; v: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ρ_w: wagging; ρ: rocking; ρ_t: twisting; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

También se observa la desaparición de la banda debida al estiramiento del grupo $C12=O28$, presente en el ligando como una banda intensa en IR a 1640 cm^{-1} y de intensidad baja en Raman a 1646 cm^{-1} . En los espectros del complejo se observan dos bandas intensas a 1614 y 1602 cm^{-1} en IR y sus correspondientes en Raman, también muy intensas, a 1611 y 1596 cm^{-1} , asignables a estiramientos de dos grupos $C12=N25$ y $C10=N24$ no equivalentes, lo cual es razonable considerando que sólo uno de los N participa en la coordinación al Zn. Esto resulta ser uno de los indicios experimentales más importantes sobre la naturaleza dianiónica del ligando, como se propone en la **Figura 2.3- 1**. Además, en el espectro IR, se observa un hombro a 1446 cm^{-1} junto a una banda muy intensa a 1441 cm^{-1} , asociadas a una banda intensa en Raman a 1445 cm^{-1} , que se asigna al estiramiento asimétrico de los enlaces del grupo $O-C=N$ acoplado con la deformación del grupo CH_3 .

Al igual que lo determinado para el complejo $CuL2$, las bandas asignadas a los estiramientos $Ar-O(H)$ y $N-N$ del ligando libre no se ven significativamente alteradas luego de la coordinación, observándose la primera ($Ar-O26$) como un hombro en IR a 1313 cm^{-1} y la segunda ($N24-N25$) como una banda muy débil en IR a 1142 cm^{-1} y muy intensa en Raman a 1143 cm^{-1} .

En la zona de bajas frecuencias se observa la aparición de una banda débil a 601 cm^{-1} en IR y 600 cm^{-1} en Raman, que se asigna a la deformación en el plano de los dos anillos de coordinación. También se observa una banda a 502 cm^{-1} en IR que se asigna al estiramiento $O28-Zn-O26$, mientras el estiramiento $Zn-N25$ se manifiesta como una banda débil en IR a 469 cm^{-1} . Finalmente, el estiramiento del enlace $Zn-O(H_2O)$ se calcula a 360 cm^{-1} , por lo que no es posible observar la correspondiente banda en el espectro registrado hasta 400 cm^{-1} .

2.3.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se registraron los espectros de RMN de 1H y ^{13}C y bidimensionales del complejo $ZnL2$ en solución de $(CD_3)_2SO$. A continuación, se muestra en la **Figura 2.3- 5**, el espectro protónico obtenido y, en la **Tabla 2.3- 3**, la asignación completa de las señales generadas por el compuesto. No se logró obtener un buen registro del espectro de ^{13}C debido a la magnitud del ruido, sin embargo, las señales características pudieron identificarse. Los espectros bidimensionales se muestran en las **Figuras S2.3-1 y S2.3-2** del apéndice.

Al comparar la señal correspondiente al $C12$ (165.6 ppm) en el complejo con el valor registrado para la forma *enol-imino/enol-imino* del ligando libre (148.11 ppm), se observa una diferencia significativa. El desplazamiento surge como consecuencia del reordenamiento electrónico producto de la deprotonación del ligando, sumado a la presencia del átomo de oxígeno enlazado a dicho carbono que, a su vez, coordina al metal, provocando una disminución en el apantallamiento y la consecuente ubicación de la señal en el espectro.

Por su parte, el corrimiento químico del $C1$ se modifica, desde 161.2 ppm en el ligando a 141.2 ppm en el complejo, como consecuencia del cambio en su entorno ocasionado por el oxígeno, perteneciente al grupo fenol en el ligando, que se deprotona y coordina al metal en el complejo.

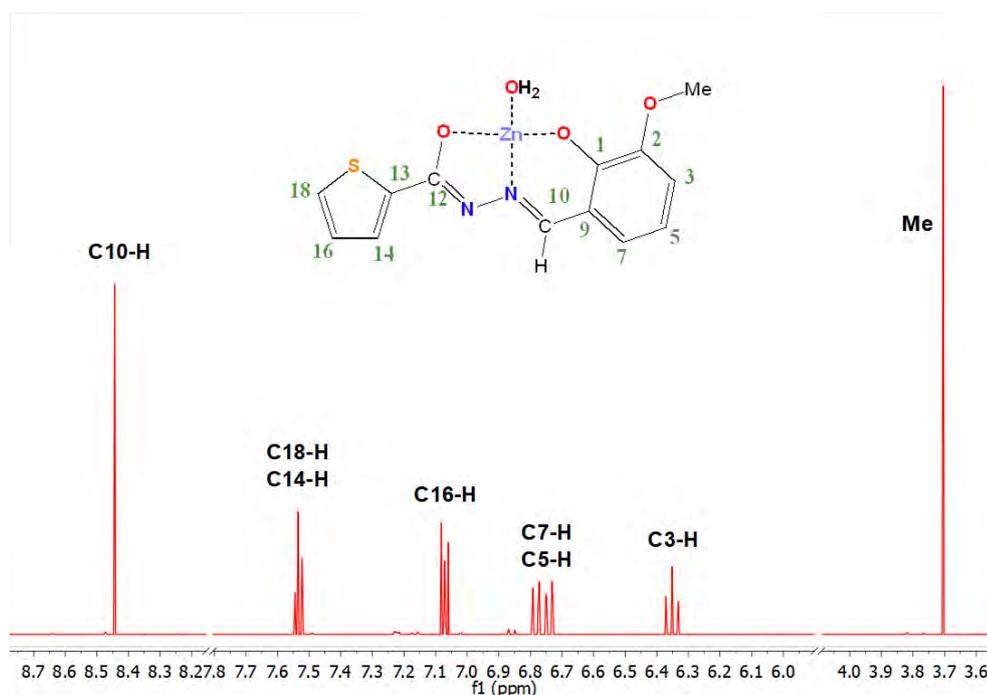


Figura 2.3- 5 Espectro protónico de ZnL2 en $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

Tabla 2.3- 3 Asignación de los espectros 1H y ^{13}C de ZnL2 en $(CD_3)_2SO$.

C/H	δ (ppm) 1H NMR	δ (ppm) ^{13}C NMR
C1	-	141.2
C2	-	151.9
C3-H	6.33 (t, 1H)	111.9
C5-H	6.76 (m, 2H)	112.4
C7-H	6.76 (m, 2H)	119.1
C9	-	118.4
C10-H	8.44 (s, 1H)	154.6
C12	-	165.6
C13	-	127.2
C14-H	7.53 (m, 2H)	128.1
C16-H	7.07 (m, 1H)	128.1
C18-H	7.53 (m, 2H)	125.3
-Me	3.70 (s, 3H)	55.6

2.3.3.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos UV-visible del complejo en solución de DMSO y en estado sólido mediante la técnica de reflectancia difusa. La interpretación de los espectros en solución fue realizada en comparación con los del ligando y considerando la bibliografía consultada [35] además de los resultados de los estudios teóricos mencionados en el apartado 2.3.2. Los resultados se muestran en las Figura 2.3- 6 y Figura 2.3- 7 respectivamente.

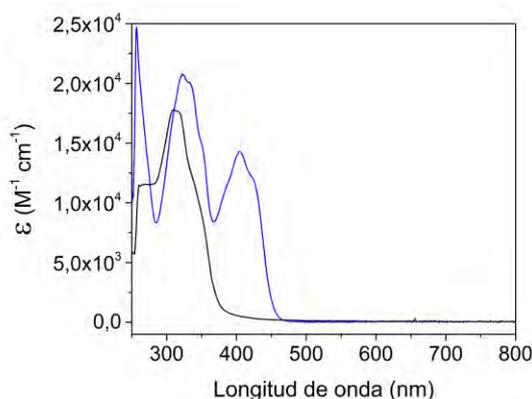


Figura 2.3- 6 Espectro UV-visible de las soluciones $2 \times 10^{-5} M$ del complejo ZnL2 (—) y $2 \times 10^{-4} M$ del ligando H₂L2 (—) en DMSO.

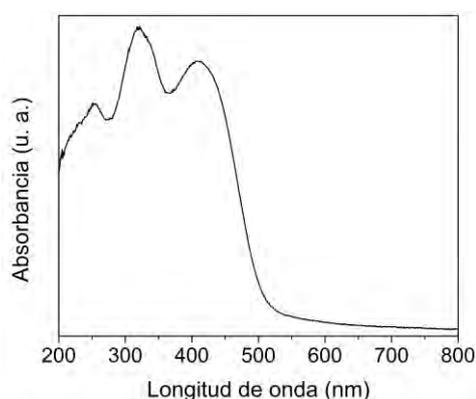


Figura 2.3- 7 Espectro de absorbanza registrado por reflectancia difusa para una muestra sólida de ZnL2.

La asignación de las bandas experimentales se muestra en la **Tabla 2.3- 4**, dónde se incluyen los máximos observados en los espectros en solución y en el de reflectancia difusa. La representación de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas calculadas se presenta en la **Figura 2.3- 8**. Se debe tener en cuenta que las asignaciones se restringieron, por razones de claridad, a las transiciones monoeléctricas de mayor contribución, lo cual no significa que las bandas experimentales estén conformadas sólo por las aquí mencionadas, sino que involucran un grupo más amplio de transiciones.

Tabla 2.3- 4 Asignación de bandas del espectro de absorción del complejo ZnL2 en solución de DMSO y en el sólido.

Experimental (nm) (ϵ en $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Reflectancia Difusa (nm)	Calculado (F.O.)	Transiciones	Asignaciones
425 h 405 (1.4×10^4)	409	397 (0.30884)	H \rightarrow L	Intraligando
350 h		324 (0.94197)	H-1 \rightarrow L	Intraligando
336 h	322	323 (0.00156)	H-2 \rightarrow L	TC M \rightarrow L
323 (2.0×10^4)		301 (0.02002)	H \rightarrow L+1	Intraligando
256 (*)	255	264 (0.05841)	H-3 \rightarrow L	Intraligando
		262 (0.01282)	H-4 \rightarrow L	

*Corte por absorción del solvente.

Se aprecia una buena correspondencia entre los espectros de la muestra en solución y en estado sólido. Como ya se mencionó para otros compuestos, las bandas del espectro

obtenidas por reflectancia difusa resultan ser más anchas y menos definidas que las de la muestra en solución. Por ello la banda a 409 nm por RF se presenta como una envolvente de las dos bandas a 425 y 405 nm en DMSO. Asimismo, la banda a 322 nm del sólido contiene a las tres bandas a 350, 336 y 323 nm del espectro en solución.

Los resultados de los cálculos permiten establecer que la banda de menor energía registradas para el espectro de absorción de ZnL2 se describe como una transición intraligando entre los orbitales HOMO→LUMO, los cuales se encuentran deslocalizados sobre toda la molécula de ligando L2²⁻.

La banda de transferencia de carga (TC) se asigna a la transición entre los orbitales HOMO-2→LUMO, en el sentido metal→ligando (M→L), tal como se observa habitualmente para compuestos de Zn²⁺ (3d¹⁰). La misma se encuentra en el espectro en solución dentro del grupo de bandas de mayor intensidad de absorción acoplada a otros tránsitos de tipo intraligando.

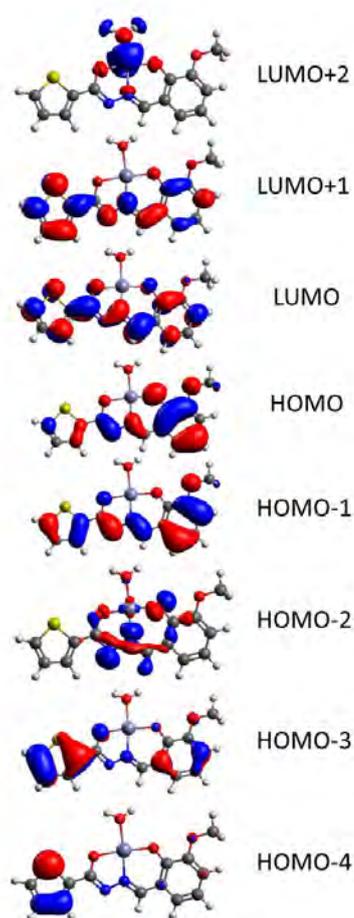


Figura 2.3- 8 Representación de orbitales moleculares de ZnL2.

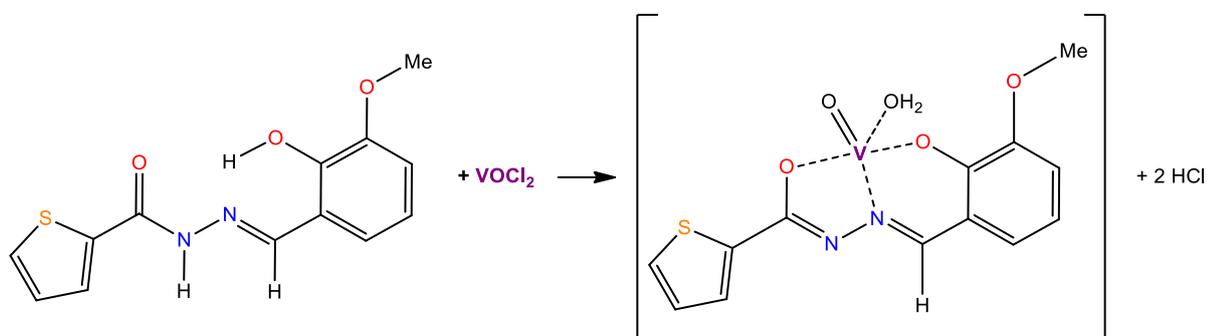
2.4 Complejo de vanadio con o-HVATPNNH (VOL2·H₂O)

En este apartado se describirá la síntesis y caracterización estructural de la molécula VOL2·H₂O, en adelante llamada VOL2 obtenida por reacción del ligando H₂L2 con el ion vanadilo (VO²⁺).

2.4.1 Síntesis

La obtención del complejo VOL2 se llevó a cabo de acuerdo con la reacción descrita en el **Esquema 2.4- 1**. Para ello, se disolvieron 0.1471 g (0.5 mmol) de H₂L2 en 25mL de MeOH absoluto mediante agitación y calentamiento. Por otra parte, se mezclaron 0.180 ml de solución de cloruro de vanadilo al 50% en ácido clorhídrico (0.5 mmol) con 10 mL de metanol absoluto. Se añadió la solución de vanadio sobre la del ligando en condiciones de calentamiento suave y agitación constante durante 10 minutos. La solución se tornó de color bordó muy intenso y, al cabo de una semana, se observó la formación de precipitado de color gris muy oscuro, el cual se separó de la solución por filtración.

Según los resultados analíticos y los de caracterización espectroscópica, que se describirán más adelante, el complejo obtenido es el que se propone en el **Esquema 2.4-1**. El compuesto muestra signos de deshidratación en el rango de 90-120°C y no funde dentro de los límites de temperatura del instrumento (330°C). Análisis elemental para C₁₃H₁₂N₂O₅SV (PM: 359.8 g/mol): C: 43.46%; H: 3.37%; N: 7.79 %. Calculado C: 43.42%; H: 3.55%; N: 7.69%. El rendimiento de la reacción fue del 33% (0.0594 g).



Esquema 2.4- 1 Reacción de síntesis del complejo VOL2.

2.4.2 Estudio teórico

En base a los resultados espectroscópicos, que se discutirán en las siguientes secciones, y del análisis comparativo con los obtenidos para el complejo de Zn(L2)₂, se propuso la estructura que se muestra en el **Esquema 2.4- 1**, la cual se tomó como geometría de partida para los cálculos computacionales. En ella el vanadio se encuentra como ion oxovanadio(IV) o vanadilo, VO²⁺, en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionado. El ligando coordina dianiónico (L2²⁻) y tridentado tal cómo se propuso para el complejo de Zn²⁺, a través de los átomos: O (fenóxido), N (imino) y O, del grupo carbonilo, enolizado. La pentacoordinación se completa con una molécula de H₂O en la base de la pirámide.

Se optimizó la geometría de la molécula (simulando fase gaseosa) partiendo de la estructura descrita, obtenida desde el programa Avogadro. A partir de este cálculo, se determinaron las frecuencias vibracionales, que se compararon con los resultados obtenidos experimentalmente por espectroscopías FTIR y Raman, cuyo análisis se presentará en el apartado **2.4.3.1**.

En las **Figura 2.4- 1** y **Figura 2.4- 2** se muestra la geometría obtenida para la molécula VOL2 luego de la optimización, donde puede apreciarse que la mayoría de los átomos del ligando se ubican sobre un plano perpendicular a la dirección del grupo vanadilo. También se observa la formación de dos anillos de coordinación de 5 y 6 miembros, formados por los átomos V-N24-N25-C12-O29 y V-N24-C10-C9-C1-O26, respectivamente.

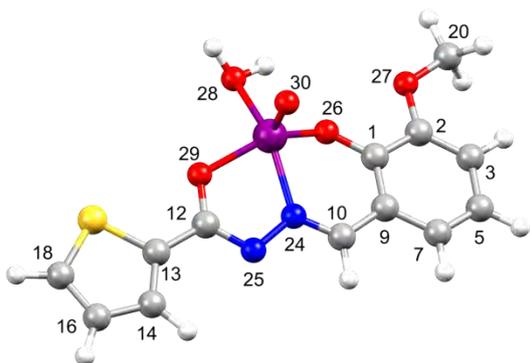


Figura 2.4- 1 Geometría optimizada de VOL2.

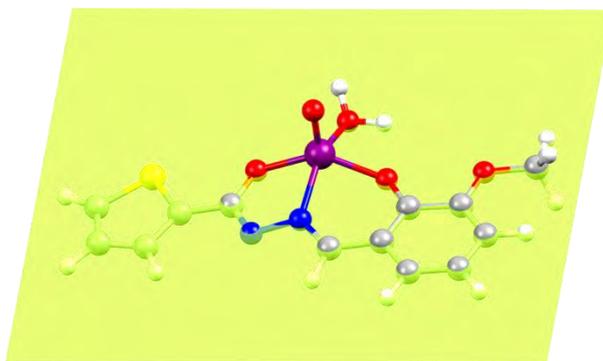


Figura 2.4- 2 Disposición de la molécula VOL2 sobre el plano del ligando.

La **Figura 2.4- 3** permite visualizar con mayor detalle el entorno de coordinación del vanadio, el cual se ubica 0.670 Å por encima del plano basal de la pirámide, formado por los átomos donores del ligando y el oxígeno del agua.

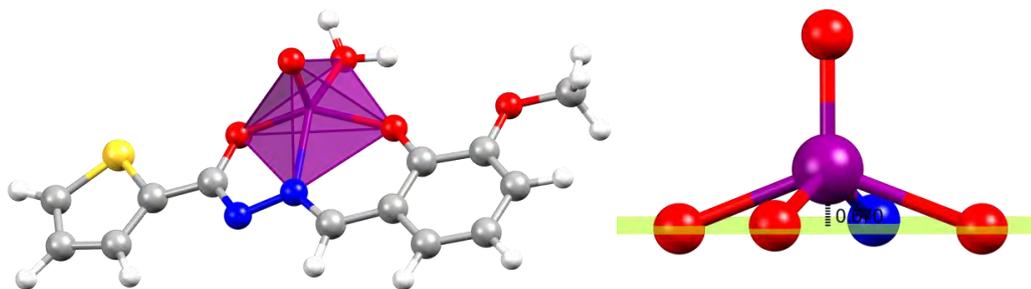


Figura 2.4- 3 Entorno de coordinación del ion V(IV) en el complejo VOL2.

Las distancias de enlace y los ángulos de enlace y de torsión más relevantes, que involucran al átomo de V y los átomos donores del ligando, para la geometría optimizada de la molécula, se presentan en la **Tabla 2.4- 1**.

Como se mencionó en el apartado **1.4.3.3** del capítulo anterior, los complejos pentacoordinados presentan entornos cuya geometría varía entre pirámide de base cuadrada o bipirámide trigonal regular, con la posibilidad de adoptar conformaciones distorsionadas intermedias entre ambas geometrías. Nuevamente, el parámetro propuesto por Addison (τ) [36,37] permite caracterizar la distorsión del entorno. Este parámetro, que

se calcula mediante la expresión $\tau = (b-a)/60$ (capítulo 1, apartado 1.4.3.3), siendo a y b los dos ángulos mayores involucrados en dicho entorno, con $b \geq a$, dio un valor de $\tau = 0.12$, para la geometría optimizada del complejo VOL2, lo que estaría indicando un entorno piramidal de base cuadrada muy poco distorsionado.

Tabla 2.4- 1 Parámetros geométricos correspondientes a la estructura optimizada VOL2.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
V-O26	1.918	V-O29-C12	113.42
V-O28	2.126	O29-C12-N25	123.06
V-O29	1.955	C12-N25-N24	108.76
V-O30	1.582	N25-N24-V	115.06
V-N24	2.043	N24-V-O29	76.51
N24-N25	1.378	V-N24-C10	126.34
N25-C12	1.310	N24-C10-C9	124.36
C12-O29	1.311	C10-C9-C1	121.64
N24-C10	1.294	C9-C1-O26	123.03
O26-C1	1.317	C1-O26-V	128.21
C2-O27	1.362	O26-V-N24	86.42
O27-C20	1.417	O26-V-O28	79.11
Ángulos diedros (°)		N24-V-O26	86.42
S-C13-C12-O29	-0.23	O28-V-O29	92.36
S-C13-C12-N25	-179.26	O26-V-O30	111.64
O29-C12-N25-N24	0.90	O28-V-O30	106.73
C12-N25-N24-C10	-167.97	O29-V-O30	111.09
N24-C10-C9-C1	-11.49	N24-V-O30	108.76
C10-C9-C1-O26	2.40	N24-V-O28	144.48
O26-C1C2-O27	1.11	O26-V-O29	137.10

Los valores de distancias de enlace del entorno de coordinación presentados para la geometría optimizada se corresponden muy bien con datos encontrados en la bibliografía para complejos de V(IV) pentacoordinados [37]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la geometría propuesta sería la más estable en fase gaseosa, lo cual no asegura que dicha geometría sea la estable en el compuesto sólido.

2.4.3 Caracterización espectroscópica

2.4.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registró el espectro FTIR de una muestra sólida del complejo VOL2 en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. El espectro Raman se obtuvo empleando la línea de excitación de 647 nm. Ambos espectros se compararon con el espectro IR registrado para el ligando libre tal como se muestra en la **Figura 2.4- 4**.

En la **Tabla 2.4- 2** se presenta la asignación de las bandas experimentales más relevantes del complejo, mientras en la **Tabla S2.4-1** del apéndice se encuentra la asignación completa de los espectros FTIR y Raman.

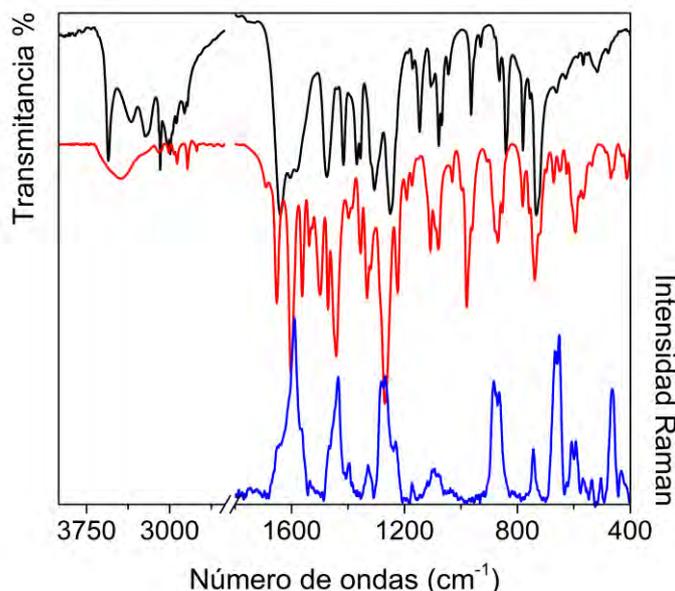


Figura 2.4- 4 Comparación de espectros FTIR del complejo VOL2 (—) y el ligando H₂L2 (—) y espectro Raman del complejo VOL2 (—).

Analizando la tabla se observa que la banda del espectro IR del complejo a 3440 cm^{-1} se debe al estiramiento O-H de la molécula de agua coordinada. Las bandas de intensidad media observada a 3219 y 2995 cm^{-1} , asignadas a los estiramientos N-H y O-H, en el espectro del ligando no se encuentran en el del complejo, en concordancia con la coordinación propuesta y la presencia del ligando como L^{2-} . Entre 3000 y 3200 cm^{-1} aproximadamente, se encuentran las bandas de los estiramientos C-H de los anillos y del grupo metilo, que se corresponden bien con las bandas observadas en el ligando y para las cuales no se esperan variaciones significativas. Las bandas debidas al estiramiento C10-H aparecen en el espectro del ligando, a 2940 y 2840 cm^{-1} , y en el espectro del complejo a 2934 y 2841 cm^{-1} , casi inalteradas.

En el espectro IR del complejo, se observa a 1653 cm^{-1} , una banda de intensidad media que no se presenta en Raman y se asigna, de acuerdo con los cálculos, a un modo de deformación de la molécula de agua.

La banda registrada en el espectro del ligando asignada al modo de estiramiento del grupo C=O no se observa en el espectro del complejo, lo cual se corresponde con la propuesta de enolización del ligando (C-OH), y su coordinación como dianión L^{2-} . Se espera entonces la aparición de una nueva señal, relacionada con el estiramiento del grupo (C-O⁻). El hombro ubicado a 1122 cm^{-1} se asigna, de acuerdo con los cálculos, a dicho modo acoplado con el estiramiento del enlace N-N.

En 1603 cm^{-1} se observa una banda intensa en el espectro IR que, junto a la señal Raman a 1590 cm^{-1} , se asignan al estiramiento de los grupos C=N y del anillo del fragmento o-VA, acoplados.

Tabla 2.4- 2 Asignación de los principales modos vibracionales del complejo VOL2

H ₂ L2				VOL2			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3553 ^f			[v _{as} OH] ^{H2O crist.}	3440 ^{d, a}		3852	[v _{as} OH] ^{H2O coord..}
3345 ^m			[v _s OH] ^{H2O crist.}			3709	[v _s OH] ^{H2O coord..}
3219 ^{m, a}		3518	vNH				
3097 ^d	3099 ^{md}	3212	[vCH] ^{TPNNH op}	3103 ^h		3224	[vCH] ^{TPNNH op}
3078 ^h		3209	[vCH] ^{o-HVA ip}	3075 ^{md}		3205	[vCH] ^{o-VA ip}
2995 ^{m-d}		3394	vOH				
2940 ^d		3030	[vCH] ^{aldh}	2934 ^{md}		3129	[vCH] ^{aldh}
				1653 ^m		1588	δH ₂ O
1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	[vC=O] ^{TPNNH} + δNH			1643	vC=N
1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	vC=N	1603 ^f	1590 ^m	1636	[v ^R] ^{o-VA} + vC=N + δH ₂ O
1582 ^{f, a}	1577 ^{mf}	1650 1610	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1562 ^m	1561 ^{md}	1585	[v ^R] ^{o-VA}
1475 ^{f, a}	1479 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1471 ^m	1467 ^h	1505	δ _{as} CH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1439 ^{md}		1491	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1451 ^h			
		1478	δ _s CH ₃	1442 ^{f, a}	1436 ^f	1476	δ _s CH ₃ + v _{as} O-C=N
1369 ^m		1432	δOH + [v ^R] ^{o-HVA}				
1356 ^m	1357 ^m	1382	[v ^R +CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{ald}	1361 ^h 1357 ^d		1392	[v ^R +CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{ald}
1320 ^h		1308	vAr-OH + [δCH] ^{o-HVA} + [δCH] ^{aldh}	1319 ^d		1317	vAr-O+[v ^R +δCH] ^{o-VA} + [δCH] ^{aldh}
1264 ^h		1282	vC-OCH ₃ + δOH + δNH	1289 ^h	1286 ^h	1277	vC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1251 ^{mf, a}	1266 ^d	1172	ρ _r CH ₃	1269 ^{mf}	1269 ^{mf}	1171	ρ _r CH ₃
1172 ^{md}		1168	vN-N	1173 ^{md}	1173 ^{md}	1145	v[N-N + (N)C-O + S-C(CO)]
1146 ^m	1146 ^m	1109	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH	1122 ^h		1108	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1106 ^d		1051	[vC-N + v(C)C-S + δC-H] ^{TPNNH}	1109 w	1104 ^{md, a}	1050	[v ^R] ^{coord} + vS-C(CO) + vO-CH ₃
1044 ^d				1032 ^{md}		1073	v V=O
964 ^m	965 ^d	984	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	980 ^m		991	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
952 ^h		967	[γCH] ^{aldh}	999 ^{md}		984	[γCH] ^{aldh}
932 ^{md}	909 ^d	913	[γCH] ^{TPNNH}	962 ^{m-d}		928	[γCH] ^{TPNNH}
881 ^{md}		912	[γCH] ^{o-HVA}	908 ^{md}		883	[γCH] ^{o-VA}
869 ^h		882	v(H)C-S	881 ^h	883 ^f	883	v(H)C-S + O-C-N
841 ^m	843 ^d	749	γOH	871 ^{m-d}	865 ^f	893/863	
722 ^h		744	[δ ^R] ^{o-HVA}	721 ^{m-d} 710 ^h 699 ^{md}		758	[δ ^R] ^{o-VA} + TPNNH
661 ^{md}	663 ^d	670	[δ ^R] ^{TPNNH}	673 ^{md}	665 ^{mf}	663	ρ _w H ₂ O
629 ^{md}		640	[δ ^R] ^{o-HVA}	649 ^{md}	652 ^{mf}	650	[δ ^R] ^{o-VA} + ρ _w H ₂ O
				627 ^{md}	606 ^m	623	[δ ^R] ^{coord}
				608 ^h 596 ^d	592 ^m		
567 ^{md}	570 ^d	582	[γ ^R] ^{TPNNH}	581 ^{md}		586	[γ ^R] ^{TPNNH}
				567 ^d		591	v _{as} O-V-O + δAr-O-CH ₃
					538 ^{md}	579	v _{as} O-V-O + [δ ^R] ^{TPNNH}
					504 ^{md}	464	v _s O-V-O + [δ ^R] ^{coord} + ρ _w H ₂ O
478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH				
				469 ^{md}	464 ^m	508	vN-V
				458 ^{md}		492	ρ _w H ₂ O
				413 ^{md}		401	vO(H ₂ O)-V

Referencias: R: anillo; v: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ρ_w: wagging; ρ_r: rocking; ρ_t: twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Otra banda que sufre cambios importantes, como consecuencia de la formación del complejo, es la asignada al estiramiento del anillo o-HVA registrada en el espectro del ligando a 1582 cm^{-1} (IR). Según los cálculos, este modo se encuentra acoplado a deformaciones en el plano del grupo OH de H₂L2, por lo cual, por efecto de la deprotonación y coordinación, se desplaza a menores frecuencias (1562 cm^{-1}) en el espectro del complejo.

Como se describió para el complejo de Zn(II), se observa en el espectro IR, la aparición de un hombro a 1451 cm^{-1} y una banda intensa a 1442 cm^{-1} asociadas a una señal intensa en Raman, a 1436 cm^{-1} . Estas se asignan al estiramiento asimétrico del grupo O=C=N en el ligando enolizado y deprotonado.

El compuesto de vanadio no es la excepción en esta familia de complejos respecto al comportamiento observado para el modo de estiramiento del enlace Ar-O, ya que aquí también la banda no se ve afectada por la coordinación. No es ese el caso del estiramiento del enlace del grupo N-N, donde a diferencia de los demás complejos de la familia, se observa un desplazamiento de la banda desde 1146 hasta 1122 cm^{-1} .

A 1032 cm^{-1} se observa una banda en el complejo que se asigna al estiramiento del anillo de coordinación de cinco miembros formado por los átomos V-N24-N25-C12-O29, acoplado a los estiramientos S-C del tiofeno y O-CH₃ del o-VA.

En 980 cm^{-1} se encuentra una banda de intensidad media asignada al estiramiento V=O característica del grupo vanadilo. En esa región se puede observar también a 962 cm^{-1} , la banda característica del estiramiento O-CH₃, que en el espectro del ligando libre se encuentra a 964 cm^{-1} .

Las bandas asignadas a la deformación fuera del plano de los grupos O-H y N-H, 841 y 478 cm^{-1} , respectivamente, desaparecen en el espectro del complejo debido a la pérdida de los protones para coordinar.

En el espectro del complejo, se aprecia una nueva banda a 721 cm^{-1} , de intensidad media, que se asigna, de acuerdo con los cálculos, al *wagging* de la molécula de agua coordinada acoplada a deformaciones de los anillos del ligando.

Una nueva banda se aprecia en el espectro del complejo en 596 con un hombro en 608 cm^{-1} asignables a la deformación de los anillos de coordinación.

Los estiramientos de los enlaces del metal y sus átomos coordinantes se asignan a las bandas a 567 y 469 cm^{-1} , en el espectro IR. La banda de mayor frecuencia corresponde a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo O29-V-O26, que se calculan a 579 y 464 cm^{-1} , la siguiente banda se asocia al estiramiento N-V, calculado en 508 cm^{-1} . Finalmente, la banda a 413 cm^{-1} , que se calcula a 492 cm^{-1} , se asigna el estiramiento del enlace V-O(H₂O).

2.4.3.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Se realizaron medidas de RPE del complejo VOL2 en solución de DMSO y en estado sólido. Sin embargo, debido a la baja solubilidad del compuesto, los espectros de la muestra en solución no resultaron de calidad suficiente para su análisis. En la **Figura 2.4- 5** se presenta el

espectro de RPE registrado a temperatura ambiente sobre muestra sólida de VOL2 junto al correspondiente espectro simulado.

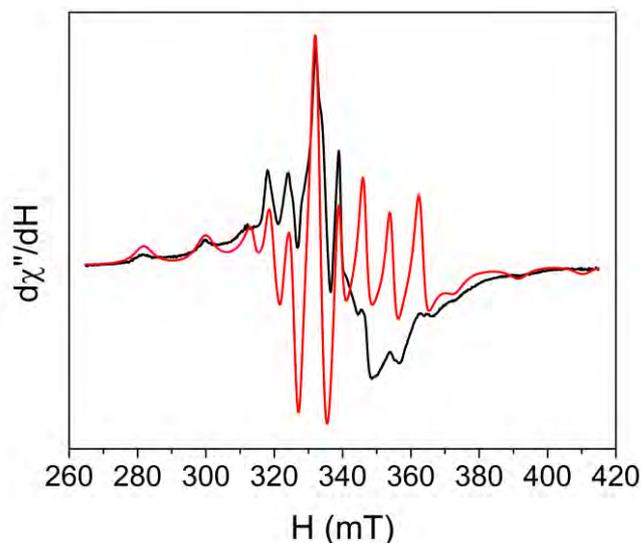


Figura 2.4- 5 Espectro experimental y simulado de VOL2 en estado sólido a 25°C. Condiciones experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0.1 mT, constante de tiempo = 81.92 ms, tiempo de conversión = 327.68 ms, ganancia = $6,3 \times 10^4$, potencia = 20 mW, frecuencia de microondas = 9.4269 GHz. Parámetros de ajuste: Señal Lorentziana, en la que han sido tenidos en cuenta efectos de segundo orden

El espectro de RPE presenta una señal hiperfina característica de iones V(IV) en entornos monoméricos distorsionados. Los valores de los parámetros obtenidos son los siguientes: $g_x = 1.982$; $A_x = 7.1$ mT ($65.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (anchura de línea $H_x = 2.0$ mT), $g_y = 1.977$; $A_y = 6.5$ mT ($60.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (anchura de línea $H_y = 2.0$ mT), $g_z = 1.945$; $A_z = 18.4$ mT ($167.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (anchura de línea $H_z = 4.0$ mT).

Los valores del parámetro g y de la componente paralela del acoplamiento hiperfino ($A = 167.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) muestran buen acuerdo para entornos O₃N en monómeros de V(IV) según se calcula en la **Ecuación 2.4- 1** [38].

$$A_{\parallel \text{ calculada}} = 44 \times 4 \cdot 10^{-4} (\text{imina alifática}) + 38.6 \times 10^{-4} (\text{Ar-O}) + 43.7 \times 10^{-4} (\text{amida}) + 45.7 \times 10^{-4} (\text{H}_2\text{O}) = 172 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \text{Ecuación 2.4- 1}$$

2.4.3.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron espectros de absorción de VOL2 en soluciones de DMSO a distintas concentraciones en el rango espectral de 250-800 nm, según se muestra en la **Figura 2.4- 6**. El espectro de absorbancia para la muestra sólida, obtenido a partir de medidas de reflectancia difusa en el rango de 250 a 900 nm, se muestra en la **Figura 2.4- 7**.

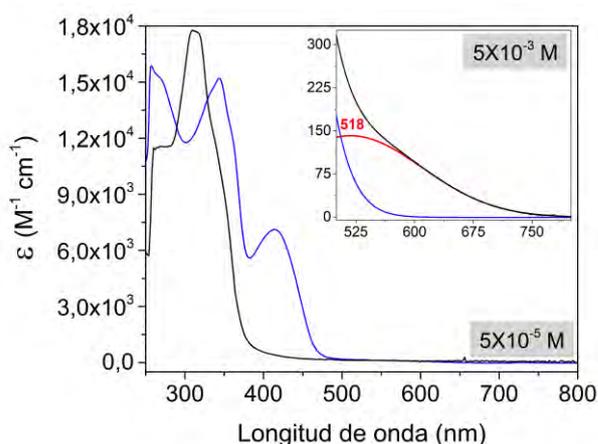


Figura 2.4- 6 Espectros UV-visible del complejo VOL2 (—) y el ligando H₂L2 (—) en DMSO.

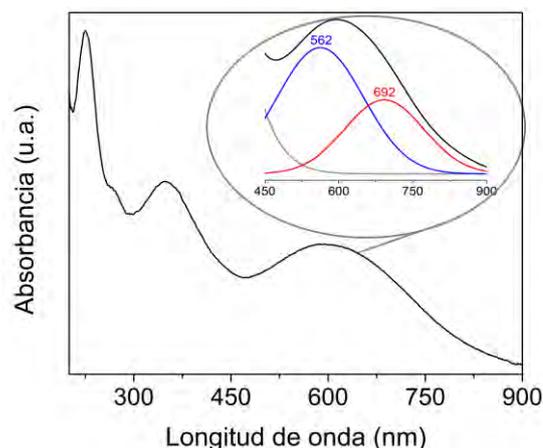


Figura 2.4- 7 Espectro de absorción registrado por reflectancia difusa para una muestra sólida del complejo VOL2.

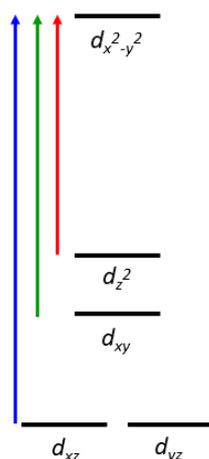
En la **Tabla 2.4- 3** se presenta la asignación de las bandas experimentales realizada con la ayuda de los cálculos teóricos descritos en el apartado **2.4.2** y a partir de los cuales se construyó la **Figura 2.4- 8** con la representación de los OMs intervinientes en las principales transiciones electrónicas de la molécula.

Tabla 2.4- 3 Asignación del espectro electrónico de VOL2. Bandas experimentales y calculadas en nm.

Experimental en solución DMSO (ε en M ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Experimental, muestra sólida	Calculado (F.O.)	Transiciones	Asignaciones
-	692	629 (0.000340)	Hα-2 → Lα+1	d-d
-	562**	502 (0.000399)	Hα-2 → Lα+3	d-d
518 (hombro)		461 (0.000118)	Hα-2 → Lα+5	d-d
414 (7.2x10 ³)		401 (0.113717)	Hα → Lα	TC O26 → V/ intraligando
363 (hombro)	348	351 (0.48525)	Hα-1 → Lα	TC N → V/ intraligando
344 (1.5x10 ⁴)		305 (0.04111)	Hα → Lα+3	TC O29 → V/ intraligando
269 (hombro)	268 (hombro)	247 (0.01105)	Hα → Lα+6	intraligando
257*				

*Corte del solvente DMSO, **Valor obtenido por deconvolución.

En la tabla se observa que la banda de mayor energía corresponde a transiciones de tipo intraligando, mientras las bandas asignadas a transferencia de carga ligando-metal se localizan en la región comprendida entre 344 y 414 nm. Para completar la asignación se debe considerar el diagrama de energías de los orbitales d de un ion metálico con entorno piramidal de base cuadrada, como el que se muestra en el **Esquema 2.4- 2**.



Esquema 2.4- 2 Desdoblamiento de orbitales d para geometría piramidal de base cuadrada.

Para los complejos de configuración $3d^1$ con esta geometría de coordinación se esperan tres tránsitos de tipo d-d. En el espectro registrado para la muestra sólida se observa que el compuesto presenta dos bandas, determinadas por deconvolución, en 692 y 562 nm, la tercera banda, calculada a 461, se espera en la región espectral correspondiente a las transiciones intraligando y de transferencia de carga, quedando oculta por la banda intensa y ancha con máximo a 348 nm.

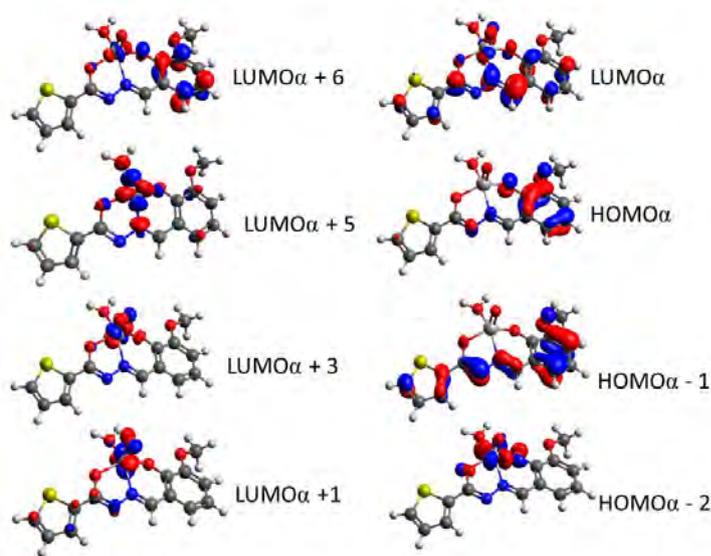


Figura 2.4- 8 Representación de orbitales moleculares obtenidos por cálculos para VOL2.

Los cálculos predicen tres transiciones de transferencia de carga ligando-metal, involucrando cada una de ellas a uno de los átomos coordinantes del ligando (O29, N, O26).

Se observa que el LUMO y los OMs de mayor energía, así como el HOMO-2 presentan contribución de los orbitales d del vanadio, mientras que los orbitales HOMO y HOMO-1 se muestran deslocalizados sobre el ligando.

Analizando lo observado en los espectros en solución y para la muestra sólida, se puede inferir que el complejo sufre cambios en la distribución de la densidad electrónica en

solución, denotando cambios en el entorno de coordinación respecto al sólido. La diferencia más significativa es la presencia de una única banda asignable a un tránsito d-d en el espectro en solución. Esto sería compatible con un entorno hexacoordinado para el vanadio, probablemente generado por la coordinación de una molécula de solvente en posición trans al grupo V=O, comportamiento esperado para este tipo de compuestos [39]. En estos casos el efecto es altamente dependiente de la capacidad coordinante del solvente, y se predice un marcado desplazamiento de la banda de mayor energía hacia el azul y de la de menor energía hacia el rojo, pudiendo quedar ésta fuera del rango del visible [35].

2.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L2

2.5.1 Citotoxicidad

Para esta familia, la evaluación de la citotoxicidad se realizó sobre el ligando y el complejo de cobre. Dado que para la familia L1 el compuesto de cobre resultó ser el de mayor actividad, el estudio se restringió en este caso al complejo CuL2 en forma comparativa con el ligando. Asimismo, se observa una tendencia a que los complejos de cobre muestren mejores resultados de citotoxicidad por sobre compuestos análogos de vanadio y zinc [31,40,41].

Los compuestos fueron estudiados como agentes antiproliferativos sobre distintas líneas celulares a través del ensayo de reducción del MTT, descrito en el apartado “Métodos y cálculos computacionales”.

Se trabajó sobre las líneas MCF7 (adenocarcinoma mamario) y MDA-MB-231 (carcinoma mamario triple negativo), MG-63 (osteosarcoma), Jurkat (leucemia) y A 549 (adenocarcinoma epitelial alveolar). Las células fueron expuestas a los compuestos durante 48 horas a 37°C. En la **Tabla 2.5- 1** se muestran los resultados obtenidos expresados en valores de IC₅₀ (μM). En este caso, el catión Cu(II) también resultó inactivo frente a las líneas empleadas en los ensayos.

Tabla 2.5- 1 Valores de IC₅₀ (μM) del ligando libre H₂L2, el complejo CuL2 y el compuesto de referencia.

Líneas celulares	Compuestos		Cisplatino (CDDP)
	H ₂ L2	CuL2	
Jurkat	>100 μM	2.64	8 ± 1
MG-63	>100 μM	3.49	33 ± 3
MCF-7	52,13 μM	1.58	19.3 ± 2.1
MDA-MB-231	59,68 μM	1.89	27.5 ± 2.14
A549	>100 μM	2.46	62 ± 5

En todas las líneas celulares ensayadas, el ligando presentó valores IC₅₀ elevados, lo que indica que no posee actividad antitumoral relevante para estos casos en particular. En contraposición, los valores de IC₅₀ obtenidos con el complejo resultaron altamente promisorios, dejando en evidencia la importancia de la complejación sobre la bioactividad. Por otra parte, la comparación de los valores IC₅₀ con el obtenido para el agente de referencia cis-diclorodiaminoplatino(II) (Cisplatino) y con los reportados para otros compuestos de cobre con ligandos de la familia de las bases de Schiff, [22,31,42,43] permite considerar al compuesto CuL2 como un importante potencial agente antitumoral.

Particularmente, los mejores resultados se obtuvieron sobre las tres líneas mamarias, en especial para la línea MDA-MB-231, lo que resulta promisorio dado que no existe tratamiento específico para las células triple negativo.

Es importante señalar que el ligando fue estudiado como agente antitumoral sobre las líneas HCT-116 (cáncer de colon), OVCAR-8 (cáncer de ovario), HL-60 (leucemia), SF-295 (glioblastoma) [3], con resultados altamente positivos, ya que mostró valores de IC₅₀ de 3.11, 2.97, 0.82, 5.36, respectivamente.

2.5.2 Actividad Antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS⁺

Se determinó la actividad antioxidante de cada compuesto de la familia (ligando y complejos) a través del método de inhibición del radical ABTS⁺ descrito en el apartado “Métodos y cálculos computacionales”.

En la **Figura 2.5- 1** se muestra la curva de porcentaje de inhibición del radical ABTS⁺ de cada compuesto de la familia L2.

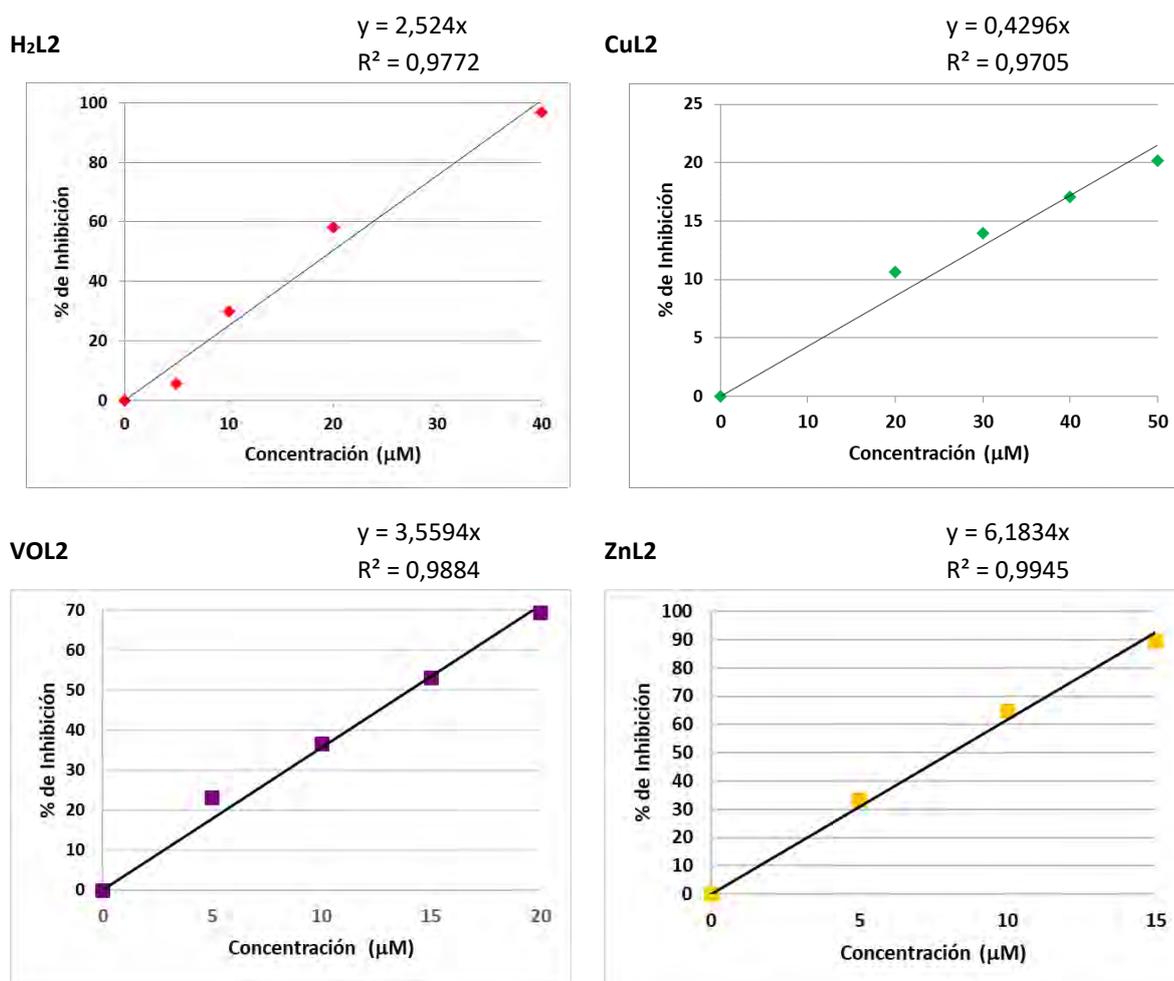


Figura 2.5- 1 Porcentaje de inhibición de los compuestos de la familia L2.

La actividad antioxidante se expresa empleando como referencia la actividad del Trolox a través del cálculo del índice TEAC (*Trolox equivalent antioxidant capacity*). En la **Tabla 2.5- 2** se presentan los valores obtenidos para los compuestos de la familia L2.

Tabla 2.5- 2 Valores de TEAC determinados a partir de la pendiente de la curva de % de inhibición.

Compuesto	H ₂ L2	CuL2	VOL2	ZnL2
TEAC	1.33	0.24	1.31	3.03

Los valores de TEAC obtenidos indican que el ligando y los complejos de vanadio y zinc, muestran una mejor actividad antioxidante respecto a al compuesto de referencia Trolox, mientras el complejo de cobre no resulta ser un agente oxidante eficiente, según lo observado por este método.

El gráfico de barras presentado en la **Figura 2.5- 2** muestra el porcentaje de radical ABTS^{•+} remanente en la muestra luego de la reacción con cada compuesto a concentraciones fijas, correspondiendo el 100% a la ausencia de agente a ensayar.

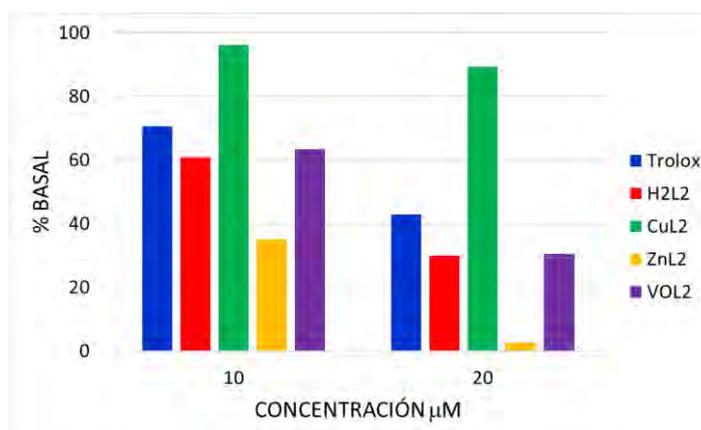


Figura 2.5- 2. Actividad antioxidante de cada compuesto de la familia L2, respecto al basal (100%).

Esta comparación permite evaluar que tan activo es uno frente a otro. Para esta familia se observa que el complejo de zinc es el más activo inhibiendo aproximadamente el 100% de radical a una concentración 20 µM en DMSO. Se observa que sólo el complejo de Zn mejora la actividad frente al ligando.

2.6 Conclusiones parciales

La familia de compuestos de este capítulo está constituida por el ligando H₂L2 (2-acetiltiofeno-2-hidroxi-3-metoxibenzohidrazona monohidrato) y tres nuevos complejos derivados de él: CuL2, ZnL2 y VOL2.

Si bien el ligando H₂L2 corresponde a una molécula que ya ha sido reportada por otros grupos de investigación, la información disponible era bastante limitada. En el presente trabajo se presentó un nuevo procedimiento de síntesis y se caracterizó estructuralmente mediante diversas técnicas, complementadas con cálculos DFT.

Se determinó que el compuesto está presente en su forma *ceto-amino/enol-imino* en el sólido, mientras que en solución se establece un equilibrio tautomérico, con la aparición de la especie *enol-imina/enol-imina*.

Las características de H_2L2 le confieren la capacidad para actuar como ligando mono o dianiónico, mostrando el primer comportamiento en el caso del complejo de cobre y el segundo en los complejos de zinc y vanadio. En los tres complejos coordina como ligando tridentado a través de los átomos de O y N de la cadena acilhidrazona y del O del grupo fenólico.

De los tres complejos, solo para el de cobre fue posible obtener cristales aptos para la determinación de su estructura por difracción de Rayos X. En este caso el ligando $HL2^-$ con pérdida del portón fenólico, generó un complejo catiónico neutralizado por un contraión nitrato, proveniente de la sal metálica empleada. El ion Cu^{2+} presentó un entorno de coordinación cuadrado plano distorsionado con el contraión en posición apical respecto al plano de coordinación. El complejo resultó estable en estado sólido y en solución.

Para los complejos de Zn^{2+} y VO^{2+} no se obtuvieron cristales, por lo que la caracterización estructural se realizó a partir del análisis de los resultados espectroscópicos y los cálculos computacionales. Se propone la coordinación de $L2^{2-}$, con pérdida de los protones fenólico y amino a través de los átomos O y N presentes en la cadena de la hidrazona y el O del grupo fenólico. Ambos complejos completan la coordinación con una molécula de agua y forman cuadrados planos significativamente distorsionados en el entorno del metal. El complejo de vanadio tiene, además el átomo de O del grupo vanadilo en posición apical respecto al plano de coordinación formado por el ligando tridentado y la molécula de agua.

Los espectros vibracionales resultaron una valiosa herramienta para la determinación de la estructura molecular. La desaparición de la banda correspondiente al estiramiento del grupo C=O, así como de las bandas correspondientes a los modos vibracionales de los grupos OH y NH en los espectros de H_2L2 , fue clave para determinar la carga y tipo de coordinación del ligando.

La espectroscopía electrónica y la de resonancia paramagnética electrónica permitieron corroborar que la estructura propuesta para el complejo de cobre se conserva en solución. Para el complejo de vanadio, en cambio, los resultados obtenidos con estas técnicas sugieren que la geometría del entorno de coordinación VO_4N se modifica en solución de DMSO. Se propone que, en este caso, una molécula de solvente pasa a formar parte del entorno, coordinando al ion VO^{2+} y formando un complejo hexacoordinado.

En el caso del complejo de Zn resultó importante la caracterización de la molécula por espectroscopía de resonancia magnética nuclear en solución. El análisis de los resultados, junto con los obtenidos por espectroscopia electrónica en el sólido y en solución de DMSO, permite inferir que el entorno propuesto para este complejo se conserva en dicho solvente.

La evaluación del comportamiento antioxidante ante el radical $ABTS^+$ permitió determinar que la actividad del ligando se ve aumentada en el caso del complejo de zinc y no se

modifica para el de vanadio, por su parte, el complejo de cobre no muestra capacidad como antioxidante en este ensayo.

Por otra parte, la evaluación de la actividad antiproliferativa sobre células tumorales demostraron que el complejo de cobre posee una actividad citotóxica significativa frente a todas las líneas celulares estudiadas: leucemia, osteosarcoma, mama, pulmón. Especialmente promisorio es el resultado en la línea de adenocarcinoma mamario triple-negativo.

2.7 Referencias

- [1] Z.-L. Jing, M. Yu, X. Chen, (*E*)-4-Hydroxy- *N* '-(2-thienylmethylene)benzohydrazide, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 63 (2007) o3843–o3843. doi:10.1107/S1600536807040159.
- [2] L. Nogueira, D.F. Cardoso, T. Cristina, M. Nogueira, C.R. Kaiser, J.L. Wardell, S. Maria, S. Veloso, M. Vinicius, N. De Souza, Synthesis and anti-tubercular activity of Thienyl and Furanyl derivatives, *Mediterr. J. Chem.* 5 (2016) 356–366.
- [3] L. Cardoso, T. Nogueira, F. Rodrigues, A. Oliveira, C. Dos Santos Luciano, C. Pessoa, M. De Souza, CHEMISTRY *N* -acylhydrazones containing thiophene nucleus : a new anticancer class, *Med. Chem. Res.* (2017) 1–4. doi:10.1007/s00044-017-1832-y.
- [4] Z.L. Jing, Q.Z. Zhang, M. Yu, X. Chen, *N*-(2-Hydroxy-3-methoxybenzylidene)-*N*'-(2-thienylcarbonyl)hydrazine monohydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 62 (2006) 4894–4895. doi:10.1107/S1600536806040293.
- [5] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.
- [6] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*. 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [7] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. doi:10.1002/wcms.81.
- [8] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305. doi:10.1039/b508541a.
- [9] O. Domínguez, B. Rodríguez-Molina, M. Rodríguez, A. Ariza, N. Farfán, R. Santillan, X-Ray crystallographic and spectroscopic properties of eight Schiff bases as evidence of the proton transfer reaction. Role of the intermolecular hydrogen bond, *New J. Chem.* 35 (2011) 156–164. doi:10.1039/c0nj00179a.
- [10] A. Blagus, D. Cincic, T. Friscic, B. Kaitner, V. Stilinovic, Schiff Bases Derived from Hydroxyaryl Aldehydes: Molecular and Crystal Structure, Tautomerism, Quinoid Effect, Coordination Compounds., *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 29 (2010) 117–138.
- [11] P.M. Dominiak, E. Grech, G. Barr, S. Teat, P. Mallinson, K. Woźniak, Neutral and ionic hydrogen bonding in Schiff bases, *Chem. - A Eur. J.* 9 (2003) 963–970. doi:10.1002/chem.200390118.
- [12] K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani, J. Harada, Crystal Structure Change for the Thermochemistry of *N* -Salicylideneanilines . The First Observation by X-ray Diffraction, 120 (1998) 7107–7108. doi:10.1021/ja980972v.
- [13] T.M. Krygowski, K. Woz, R. Anulewicz, D. Pawlak, W. Kolodziejcki, E. Grech, A. Szady, Through-Resonance Assisted Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro- *N* -salicylideneethylamine, 5639 (1997) 9399–9404. doi:10.1021/jp970814a.
- [14] M.A. Affan, S.W. Foo, I. Jusoh, S. Hanapi, E.R.T. Tiekink, Synthesis, characterization and biological studies of organotin(IV) complexes with hydrazone ligand, *Inorganica Chim. Acta*. 362 (2009) 5031–5037. doi:10.1016/j.ica.2009.08.010.
- [15] H. Bahron, S.S. Khaidir, A.M. Tajuddin, K. Ramasamy, B.M. Yamin, Synthesis, characterization

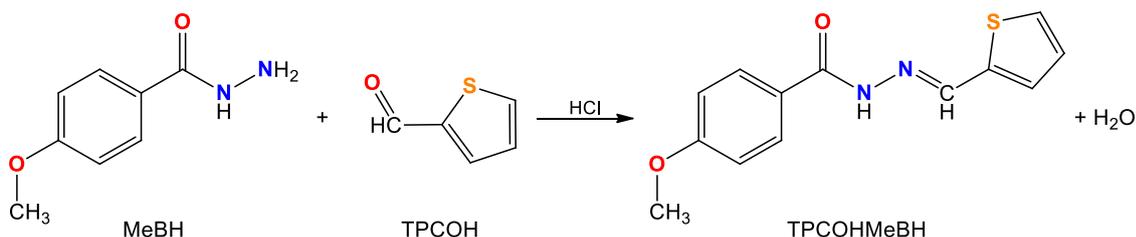
- and anticancer activity of mono- and dinuclear Ni(II) and Co(II) complexes of a Schiff base derived from o-vanillin, *Polyhedron*. 161 (2019) 84–92. doi:10.1016/j.poly.2018.12.055.
- [16] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [17] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 0 (1993) 799–805. doi:10.1039/P29930000799.
- [18] T. Fujiwara, J. Harada, K. Ogawa, Solid-State Thermochromism Studied by Variable-Temperature Diffuse Reflectance Spectroscopy . A New Perspective on the Chromism of Salicylideneanilines, (2004) 4035–4038.
- [19] Z. Popovic, G. Pavlovic, V. Roje, N. Doslic, D. Matkovic-Calogovic, I. Leban, Nitroaniline Derivatives of 2-Oxo-1-naphthylideneamines — Molecular Self-Assembling via C — H · · · O Intermolecular Hydrogen Bonds and Stabilization of O — H · · · N and N — H · · · O Tautomers in Solution and Solid State, *Struct. Chem.* 15 (2004) 587–598.
- [20] A.B. Gündüzalp, I. Özsen, H. Alyar, S. Alyar, N. Özbek, Biologically active Schiff bases containing thiophene/furan ring and their copper(II) complexes: Synthesis, spectral, nonlinear optical and density functional studies, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 259–266. doi:10.1016/j.molstruc.2016.05.002.
- [21] A. Puszko, A. Krojcer, M. Pełczynska, J. Wietrzyk, M. Cieślak-Golonka, J. Jezierska, A. Adach, M. Kubiak, Mononuclear copper(II) nitrate complexes with methyl-substituted 4-nitropyridine N-oxide. Physicochemical and cytotoxic characteristics, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 153–160. doi:10.1016/j.jinorgbio.2009.10.016.
- [22] A. Syamal, M.R. Maurya, E. Dooms, J.A. McLean, Synthesis and Characterization of Nickel (II), Cobalt (II), Copper(II), Manganese (II), Zinc (II), Zirconium (IV), Oxomolybdenum (V), and Dioxouranium (VI) Complexes of the Schiff Base Derived from Salicylaldehyde and Thiophene-2-Carboxylic Acid Hydrazide, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 16 (1986) 39–60. doi:10.1080/00945718608055909.
- [23] C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano, T. Sez, U. Camerino, S. Agostino, U. Padova, *Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents*, (2014). doi:10.1021/cr400135x.
- [24] J.E. Weder, C.T. Dillon, T.W. Hambley, B.J. Kennedy, P.A. Lay, J.R. Biffin, H.L. Regtop, N.M. Davies, Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: An opportunity yet to be realized, 2002. doi:10.1016/S0010-8545(02)00086-3.
- [25] M.C. Rodríguez-Argüelles, S. Mosquera-Vázquez, P. Tourón-Touceda, J. Sanmartín-Matalobos, A.M. García-Deibe, M. Belicchi-Ferrari, G. Pelosi, C. Pelizzi, F. Zani, Complexes of 2-thiophenecarbonyl and isonicotinoyl hydrazones of 3-(N-methyl)isatin. A study of their antimicrobial activity, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 138–147. doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.09.004.
- [26] C. Anitha, C.D. Sheela, P. Tharmaraj, S. Johnson Raja, Synthesis and characterization of VO(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of chromone based azo-linked Schiff base ligand, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 98 (2012) 35–42. doi:10.1016/j.saa.2012.08.022.
- [27] C.C. Addison, B.M. Gatehouse, The infrared spectra of anhydrous transition-metal nitrates, *J. Chem. Soc.* (1960) 613. doi:10.1039/jr9600000613.
- [28] E. Garribba, G. Micera, The Determination of the Geometry of Cu(II) Complexes: An EPR Spectroscopy Experiment, *J. Chem. Educ.* 83 (2006) 1229. doi:10.1021/ed083p1229.
- [29] M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. Borrás, L.D.C. Agudo, S. García-Granda, J.M. Montejo-Bernardo, Comparison of protective effects against reactive oxygen species of mononuclear and dinuclear Cu(II) Complexes with N-substituted benzothiazolesulfonamides, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9424–9433. doi:10.1021/ic050110c.
- [30] B.J. Hathaway, D.E. Billing, The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion, *Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 143–207. doi:10.1016/s0010-8545(00)80135-6.
- [31] M.R. Rodríguez, J. Del Pla, L.M. Balsa, I. Leon, O.E. Piro, G.A. Echeverría, J. García-Tojal, R. Pis

- Diez, B.S. Parajón Costa, A.C. González-Baró, Cu(II) and Zn(II) complexes with a poly-functional ligand derived from o-vanillin and thiophene. Crystal structure, physicochemical properties, theoretical studies and cytotoxicity assays against human breast cancer cells, *New J. Chem.* (2019) 7120–7129. doi:10.1039/c8nj06274a.
- [32] A.A. El-Sherif, T.M.A. Eldebss, Synthesis, spectral characterization, solution equilibria, in vitro antibacterial and cytotoxic activities of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with Schiff base derived from 5-bromosalicylaldehyde and 2-aminomethylthiophene, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1803–1814. doi:10.1016/j.saa.2011.05.062.
- [33] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fately, J.G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.*, Boston., 1999.
- [34] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470405840.
- [35] A.B.P. Lever, *Inorganic electronic Spectroscopy.*, 2nd edn, Elsevier., Amsterdam., 1984.
- [36] D. Trans, A.W. Addison, T.N. Rao, *Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties*, (1984).
- [37] C.R. Cornman, K.M. Geiser-bush, S.P. Rowley, P.D. Boyle, *Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Square Pyramidal to Trigonal Bipyramidal Distortion of Vanadyl Complexes Containing Sterically Crowded Schiff Base Ligands*, 1669 (1997) 6401–6408. doi:10.1021/ic970868z.
- [38] T.S. Smith, R. LoBrutto, V.L. Pecoraro, *Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems*, *Coord. Chem. Rev.* 228 (2002) 1–18. doi:10.1016/S0010-8545(01)00437-4.
- [39] R.L. Farmer, F.L. Urbach, *Stereochemistry and electronic structure of oxovanadium(IV) chelates with tetradentate Schiff base ligands derived from 1,3-diamines*, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 587–592. doi:10.1021/ic50133a017.
- [40] I. Correia, S. Roy, C.P. Matos, S. Borovic, N. Butenko, I. Cavaco, F. Marques, J. Lorenzo, A. Rodríguez, V. Moreno, J.C. Pessoa, *Vanadium(IV) and copper(II) complexes of salicylaldimines and aromatic heterocycles: Cytotoxicity, DNA binding and DNA cleavage properties*, *J. Inorg. Biochem.* 147 (2015) 134–146. doi:10.1016/j.jinorgbio.2015.02.021.
- [41] M.R. Rodríguez, L.M. Balsa, J. Del Plá, J. García-Tojal, R. Pis-Diez, B.S. Parajón-Costa, I.E. León, A.C. González-Baró, *Synthesis, characterization, DFT calculations and anticancer activity of a new oxidovanadium(iv) complex with a ligand derived from O-vanillin and thiophene*, *New J. Chem.* 43 (2019) 11784–11794. doi:10.1039/c9nj02092f.
- [42] P. Naveen, R. Jain, P. Kalaivani, R. Shankar, F. Dallemer, R. Prabhakaran, *Unpredicted formation of copper(II) complexes containing 2-thiophen-2-yl-1-thiophen-2-ylmethyl-1: H - benzoimidazole and their most promising in vitro cytotoxicity in MCF-7 and HeLa cell lines over cisplatin*, *New J. Chem.* 41 (2017) 8885–8898. doi:10.1039/c7nj01273j.
- [43] E. Ispir, M. Ikiz, A. Inan, A.B. Sünbül, S.E. Tayhan, S. Bilgin, M. Köse, M. Elmastaş, *Synthesis, structural characterization, electrochemical, photoluminescence, antiproliferative and antioxidant properties of Co(II), Cu(II) and Zn(II) complexes bearing the azo-azomethine ligands*, *J. Mol. Struct.* 1182 (2019) 63–71. doi:10.1016/j.molstruc.2019.01.029.

CAPÍTULO 3 Compuestos con ligando TPCOHMeBH

3.1 Ligando TPCOHMeBH (HL3)

El compuesto 4-metoxi, 2-tiofenometilenbenzohidrazona (TPCOHMeBH, HL3) se obtiene por condensación de los precursores 2-tiofencarboxaldehído (TPCOH) y 4-metoxibenzohidracida (MeBH), de acuerdo con la reacción que se muestra en el **Esquema 3.1- 1**. Estructuralmente, la BS resultante, muestra capacidad para actuar como ligando coordinante de metales de transición, formando compuestos estables y de gran interés en aplicaciones tanto catalíticas [1] como biológicas, entre las que se destaca la actividad antitumoral [2].



Esquema 3.1- 1 Reacción de síntesis del ligando TPCOHMeBH (HL3).

El compuesto HL3 ha sido reportado por Jing y colaboradores [3], quienes publicaron el procedimiento de síntesis y sólo la información cristalográfica, indicando que el compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$ con cuatro moléculas por celda unidad. En la **Figura 3.1- 1** se presenta la celda unidad de la molécula reportada.

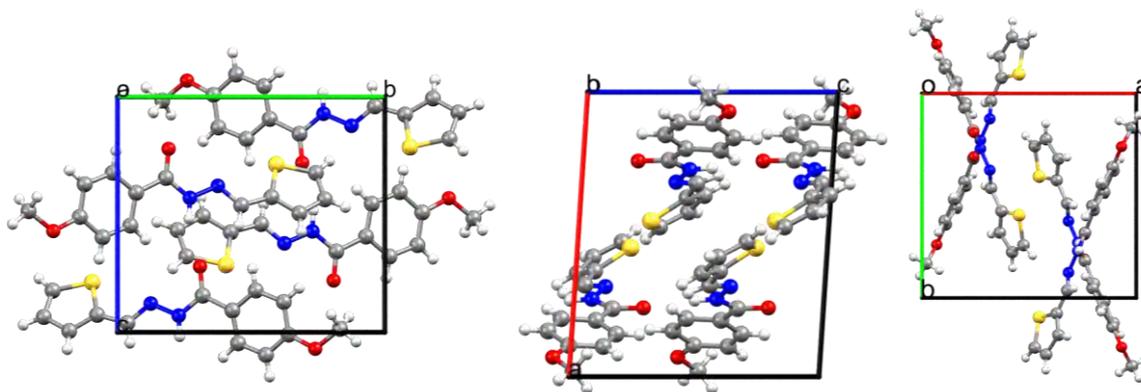
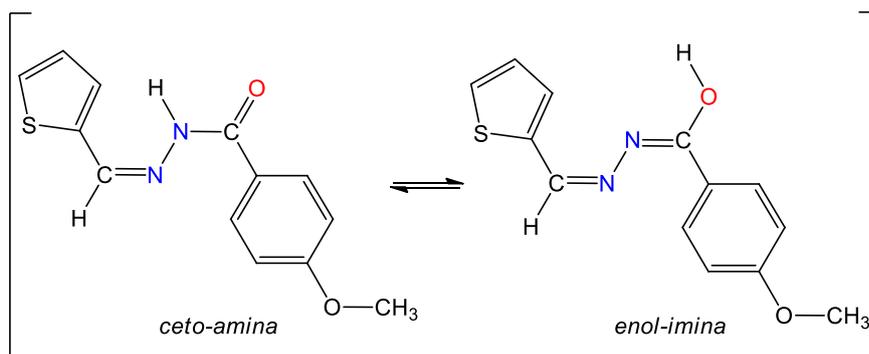


Figura 3.1- 1 Caras de la celda unidad de la molécula HL3 [3]

En nuestro laboratorio, el compuesto se sintetizó por un procedimiento alternativo al reportado, el cual resultó más sencillo y se describirá en la sección correspondiente.

Este tipo de BS muestra la posibilidad de presentar equilibrio tautomérico de tipo *ceto-enólico* a lo largo de la cadena acilhidrazona, en forma análoga a lo descrito para el ligando H₂L2, previamente estudiado [4]. En el **Esquema 3.1- 2** se representa dicho equilibrio.



Esquema 3.1- 2 Tautomería posible en HL3.

Partiendo de estos resultados y considerando la escasa información espectroscópica disponible en la bibliografía para la esta molécula, se procedió a llevar a cabo la caracterización de la misma a través de la adquisición de resultados teóricos y experimentales, tanto en estado sólido como en solución, los que se describen a continuación.

3.1.1 Síntesis

La síntesis reportada consiste en la reacción de los precursores durante 6 horas a 350 K bajo atmósfera de nitrógeno y la posterior recristalización del compuesto utilizando solvente anhidro. El rendimiento de esta reacción fue del 89% [3]. En nuestro laboratorio se logró obtener el mismo compuesto a partir de un procedimiento alternativo que simplifica los esfuerzos y mejora los tiempos de reacción a costa de una disminución del rendimiento que, de todas maneras, resultó aceptable.

La reacción se llevó a cabo a partir de la mezcla de 15 mL de solución metanólica de 4-metoxibenzohidracida (MeBH) (0.2494 g, 1.5 mmol) y 10 mL de solución del aldehído (TPCOH) (140 μ L, 1.5 mmol, $\delta = 1.2$ g/ml) en el mismo solvente. El pH se ajustó a un valor de 4, mediante el agregado de HCl concentrado como catalizador. Se dejó reaccionar la mezcla con agitación y calentamiento suave durante 1 hora. Al cabo de ese tiempo, se observó la formación del compuesto en forma de precipitado amarillo pálido. El mismo se separó por filtración, y por evaporación lenta del filtrado durante 2 días, se obtuvo el mismo compuesto en forma cristalina. Rendimiento: 64% (0.2495 g); PM: 260.33 g/mol ($C_{13}H_{12}N_2O_2S$); Punto de fusión: 208-210°C.

Los cristales obtenidos a partir de la síntesis mencionada resultaron de calidad adecuada para difracción de rayos X de monocristal, y con ellos se pudo corroborar que el compuesto obtenido coincide con la hidrazona esperada.

3.1.2 Estudio teórico

Con el propósito de completar la caracterización estructural de la molécula en estado sólido y en solución, se realizaron cálculos DFT partiendo de la geometría obtenida experimentalmente por DRX.

En primera instancia se optimizó la geometría en fase gaseosa utilizando el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases def2-tzvp. Dicho cálculo arrojó como resultado una geometría de mínima energía, que se presenta en la **Figura 3.1- 2**, la cual se utilizó para calcular las frecuencias correspondientes a los modos vibracionales.

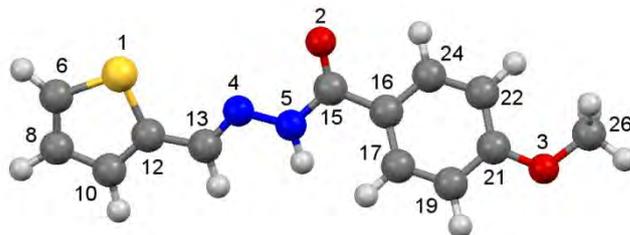


Figura 3.1- 2 Geometría optimizada para HL3.

Posteriormente, se reoptimizó la geometría simulando la interacción con solvente (DMSO) y, con este resultado, se calcularon las transiciones electrónicas. Los resultados obtenidos con esta metodología se exponen en los siguientes apartados.

Para tener la certeza de que los cálculos proveen valores confiables para emplearlos en la asignación de espectros experimentales, se compararon los parámetros geométricos obtenidos para la geometría calculada en fase gaseosa con los datos cristalográficos reportados [3]. En la **Tabla 3.1- 1** se presentan los valores mencionados, para los parámetros más relevantes, donde se observa muy buena correlación entre distancias, ángulos de enlace y de torsión.

Tabla 3.1- 1 Parámetros geométricos relevantes para la molécula HL3. Comparación entre datos experimentales y calculados.

Distancias de enlace			Ángulos de enlace (Å)			Ángulos diedros (Å)		
	Cálculo	DRX ^(*)		Cálculo	DRX ^(*)		Cálculo	DRX ^(*)
C13-N4	1.279	1.289	N4-N5-C15	121.44	119.84	S-C12-C13-N4	0.06	-13.67
N4-N5	1.351	1.390	N5-C15-O2	122.79	121.84	C13-N4-N5-C15	175.27	165.79
N5-C15	1.387	1.357				N4-N5-C15-O2	-2.47	-3.16
C15-O2	1.212	1.236				H-N5-C15-O2	170.22	175.57
C21-O3	1.357	1.372						
O3-C20	1.421	1.430						

^(*)Valores reportados por [3]

Los parámetros geométricos indicativos del tipo de tautómero presente en el sólido son las distancias C15-O2 y N5-C15. En el presente caso, la hidrazona cristaliza con longitudes de enlace 1.212 Å, y 1.387 Å, que corresponden a un enlace C=O, doble y N-C, simple, compatibles con la presencia de la forma *ceto-amina* en el sólido [4–6].

3.1.3 Caracterización espectroscópica

3.1.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

La espectroscopía vibracional se utilizó como parte de la caracterización del compuesto en estado sólido. El espectro FTIR se obtuvo a partir de una muestra sólida (pastilla de KBr) en la

región de 4000-400 cm^{-1} . El espectro Raman fue medido, usando con línea de excitación de 532 nm, en la región de 1800-400 cm^{-1} . Ambos espectros se muestran en la **Figura 3.1- 3**.

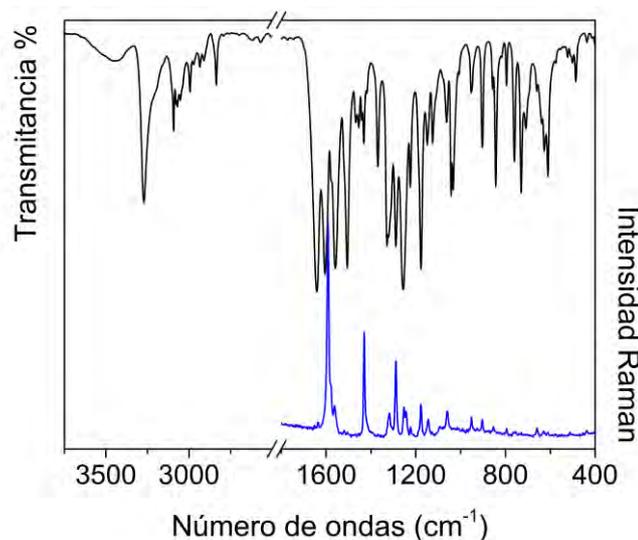


Figura 3.1- 3 Espectros IR (—) y Raman (—) de HL3.

La asignación de las bandas a los principales modos vibracionales de la molécula HL3 y sus precursores se detallan en la **Tabla 3.1- 2**. Las mismas se llevaron a cabo de acuerdo con datos disponibles para moléculas relacionadas [6–9] y con la ayuda de los cálculos computacionales. Los espectros IR de los precursores, TPCOH y MeBH, y la asignación completa de los espectros vibracionales se presenta en las **Figuras S3.1-1** y **S3.1-2** y **Tabla S3.1-1** del apéndice, respectivamente.

En los espectros de HL3 se observa la presencia de las bandas correspondientes a los modos vibracionales asociados a los grupos funcionales característicos de las acilhidrazonas, como son los grupos N-H, C=O, C=N y N-N, con frecuencias de estiramiento a 3271 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} (1591 cm^{-1} Raman) y 1149 cm^{-1} , respectivamente. También se observa que las bandas debidas a los modos vibracionales relacionados con los anillos benceno y tiofeno se ven poco alteradas respecto a los espectros de los precursores, mientras que las bandas asociadas a los estiramientos y deformación del grupo NH_2 en el espectro IR del MeBH (3323, 3204 y 1307 cm^{-1} , respectivamente), desaparecen luego de la condensación y formación del nuevo enlace C=N.

Resulta importante destacar que las bandas intensas observadas a 1671 y 1660 cm^{-1} en el espectro IR del precursor TPCOH se pueden asignar a una combinación de modos por resonancia de Fermi, de acuerdo con el estudio de Braathen [5] realizado sobre esta molécula. Los autores proponen numerosas combinaciones posibles atribuibles a estas bandas, por lo que no resultó posible establecer una asignación más precisa de las mismas.

Tabla 3.1- 2 Asignación de los principales modos vibracionales para la molécula HL3.

TPCOH			MeBH			TPCOHMeBH (HL3)			
IR	Calc.	Asignación	IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3615 ^{md}		νOH ^{H2O}				3467 ^{d,a}			ν OH ^{H2O}
3523 ^{md}									
			3333 ^h	3605	νNH	3271 ^f		3501	νNH
			3323 ^f	3503	ν _{as} NH ₂				
			3204 ^d	3440	ν _s NH ₂				
3089 ^d	3197	νCH ^R				3092 ^m		3195	[νCH ^R] ^{TPCOH}
			3007 ^{md}	3186	νCH ^R	2995 ^d		3191	[νCH ^R] ^{MeBH}
3022 ^{md}		νC=O + ν ^R							
			2940 ^d	3134	ν _{as} CH ₃	2935 ^{md}		3133	ν _{as} CH ₃
2820 ^d	2891	νC-H ^{aldh}				2836 ^d		3014	νC-H ^{aldh}
1690 ^h	1747	νC=O							
1671 ^{mf}		RF (*)							
1660 ^{mf}		RF (*)							
			1614 ^{mf,a}	1724	νC=O + δ(NH+NH ₂)	1641 ^{mf}		1751	νC=O + δNH
				1703	δNH ₂				
						1604 ^f	1591 ^f	1664	νC=N
			1535 ^{m-d}	1608	ν ^R	1559 ^f		1607	[ν ^R] ^{MeBH}
1517 ^m	1557	[ν ^R + δCH ^{aldh}]				1517 ^h		1570	δ NH + [ν ^R] ^{TPCOH}
			1444 ^d	1494	δ _{as} CH ₃	1441 ^d		1494	δ _{as} CH ₃
1326 ^d	1365	[ν ^R + δCH ^{aldh}]				1329 ^f		1347	[ν ^R + δCH ^{aldh}] ^{TPCOH}
			1327 ^m	1346	ν ^R + ρ _r (NH ₂ + CH ₃)	1320 ^f	1317 ^d	1341	[ν ^R] ^{MeBH} + ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{aldh}
			1307 ^m	1352	ρ _r NH ₂	1309 ^h			
			1257 ^{f,a}	1283	ν(C-OCH ₃ +R) + δCH ^R	1289 ^f	1290 ^m	1291	[ν(C-OCH ₃ +R) + δCH ^R] ^{MeBH}
1236 ^m	1251	νC-S + δCH ^R				1256 ^{mf,a}	1251 ^d	1254	ν _{as} C-C(O)-N + δNH + [νC-S + δCH ^R] ^{TPCOH}
			1174 ^m	1205	ρ _r CH ₃ + δCH ^R	1177 ^f	1175 ^d	1205	ρ _r CH ₃
			1188 ^m	1216	ν[N-N+Ar-C(O)]+δCH ^R	1149 ^d	1060	1167	νN-N + δ[CH ^R + Ar-C(O)] ^{MeBH}
1047 ^f	1015	γCH ^{aldh}				1043 ^m		952	γCH ^{aldh}
			1037 ^f	1059	νO-CH ₃ + δ ^R (breath)	1034 ^m		1058	νO-CH ₃ + δ ^R (breath) ^{MeBH}
			974 ^{md}	993	γCH ^R	953 ^d	951 ^d	985	[γCH ^R] ^{MeBH}
			930 ^m	891	δ ^R + δ(O)C-N-N	904 ^{m-d}		922	[δ ^R] ^{MeBH} + δ(O)C-N-N
816 ^d	855	γCH ^R				817 ^h		834	[γCH ^R] ^{TPCOH}
			816 ^d	827	γCH ^R			830	[γCH ^R] ^{MeBH}
			766 ^m	784	γ ^R + γC=O	760 ^m		775	[γ ^R] ^{MeBH} + γC=O
757 ^m	766	δ ^R						768	[δ ^R] ^{TPCOH}
730 ^{m-f,a}	740	γCH ^R				730 ^m		717	[γCH ^R] ^{TPCOH}
			698 ^d	714	γ(CH ^R + C=O)	709 ^d		709	[γ(CH ^R + C=O)] ^{MeBH}
			634 ^h	651	δ ^R + γNH	638 ^{d,a}		648	[δ ^R] ^{MeBH} + γNH
			624 ^h	624	δ(Ar-O-CH ₃ + R)	627 ^m		617	[δ(Ar-O-CH ₃ + R)] ^{MeBH}
584 ^d			608 ^{m,a}	535	γNH + ρ _t NH ₂	610 ^m		523	γNH + [γ ^R] ^{TPCOH}
567 ^d	583	γ ^R				576 ^{md}		596	[γ ^R] ^{TPCOH}
			517 ^{md}	532	γ ^R	523 ^{md}		541	[γ ^R] ^{MeBH}
			502 ^{md}	493	δ Ar-O-CH ₃	501 ^{md}		488	δ Ar-O-CH ₃ + γ NH
			453 ^d	468	δ(Ar-O-CH ₃ + Ar-C=O)	486 ^d		431	δ(Ar-O-CH ₃ + Ar-C=O)
467 ^m	486	γ ^R							
			418 ^d	426	γ ^R	438 ^{md}		498	[γ(NH + R)] ^{MeBH}

Referencias: RF: Combinación de bandas por Resonancia de Fermi [8]; R: anillo; ν: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ρ_r: rocking; ρ_t: twisting; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico; breath: deformación del anillo en fase y en el plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

3.1.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se registraron los espectros unidimensionales ¹H y ¹³C, y bidimensionales COSY, NOESY, HSQC y HMBC para HL3 en (CD₃)₂SO a 25°C. El espectro protónico obtenido se presenta en la

Figura 3.1- 4. Cabe señalar que la numeración de los átomos empleada en este caso difiere de la indicada en el apartado **3.1.2**.

En el espectro se observan señales que integran para los 12 protones presentes en la molécula, los cuales se asignan en la región comprendida entre 3.83 y 11.70 ppm, siendo los tres protones del grupo metilo los responsables de la señal de menor desplazamiento (3.83 ppm). Entre 7.05 y 7.93 ppm aparece un grupo de señales que integran para los 7 protones de los anillos aromáticos; el singlete observado a 8.67 ppm se asigna al H del grupo imina (HC=N) y, por último, la señal de mayor desplazamiento (11.70 ppm) se asocia al protón del grupo O=C-NH.

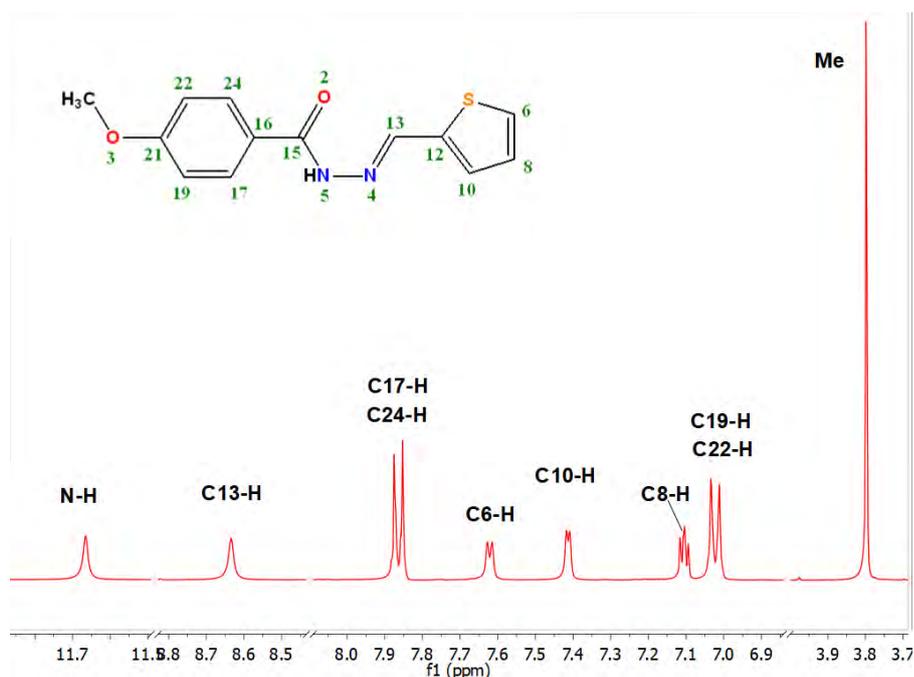


Figura 3.1- 4 Espectro ¹H-NMR registrado para HL3 en (CD₃)₂SO a 25°C.

El espectro ¹³C-NMR se presenta en la **Figura 3.1- 5** y muestra 11 picos asignables a los 13 carbonos presentes en la molécula. Con la ayuda de los espectros bidimensionales COSY, NOESY, HSQC y HMBC, se logró la asignación del espectro. En la **Figura 3.1- 6** se presenta el espectro HMBC, mientras que los demás espectros bidimensionales pueden encontrarse en las **Figuras S3.1-3, S3.1-4 y S3.1-5** del apéndice. De esta manera, se asocia la señal a 55.68 ppm al carbono del grupo metilo, los picos registrados entre 113.98 y 139.52 ppm se asignan a carbonos de los anillos aromáticos de la molécula. Las señales a 142.63 y a 162.26 ppm corresponden al C13 del grupo C=N y al C21 del anillo bencénico, respectivamente. Finalmente, el pico a 162.71 ppm se atribuye al C15 del grupo C=O.

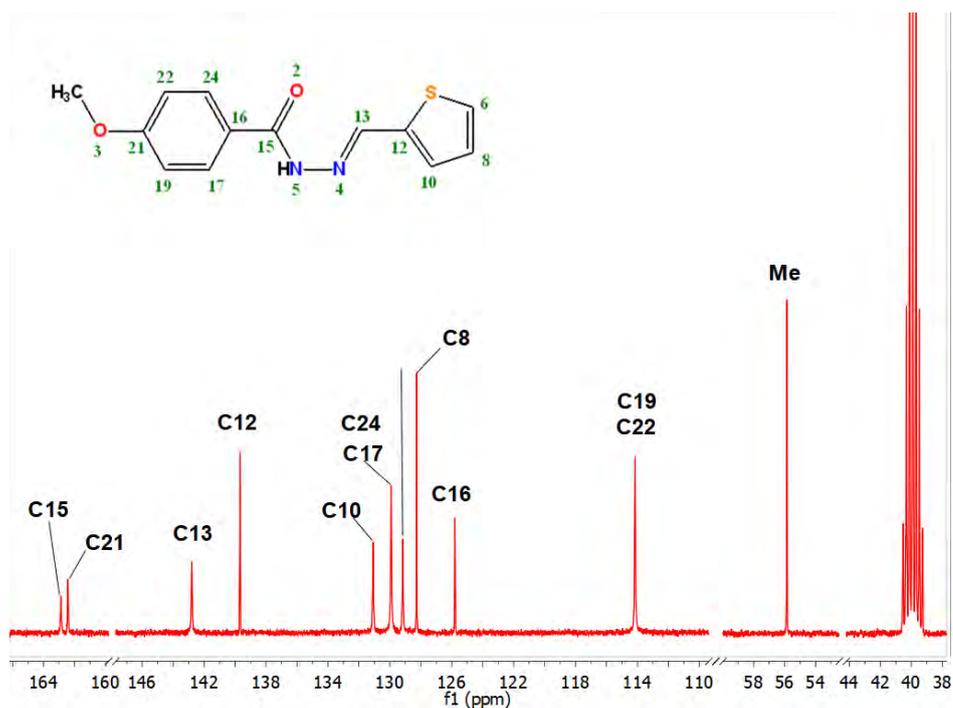


Figura 3.1- 5 Espectro ^{13}C -NMR de HL3 en solución de $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

La presencia de un único conjunto de señales indica la ausencia de equilibrio tautomérico en solución. El análisis de los espectros bidimensionales, como es el HMBC, mostrado en la **Figura 3.1- 6**, indica la interacción a dos o tres enlaces de distancia entre el protón del grupo amina con el C13, apoyando la propuesta de estabilidad de la forma *ceto-amina* en solución de DMSO. En la **Tabla 3.1- 3** se lista la asignación detallada de los espectros ^1H y ^{13}C de HL3.

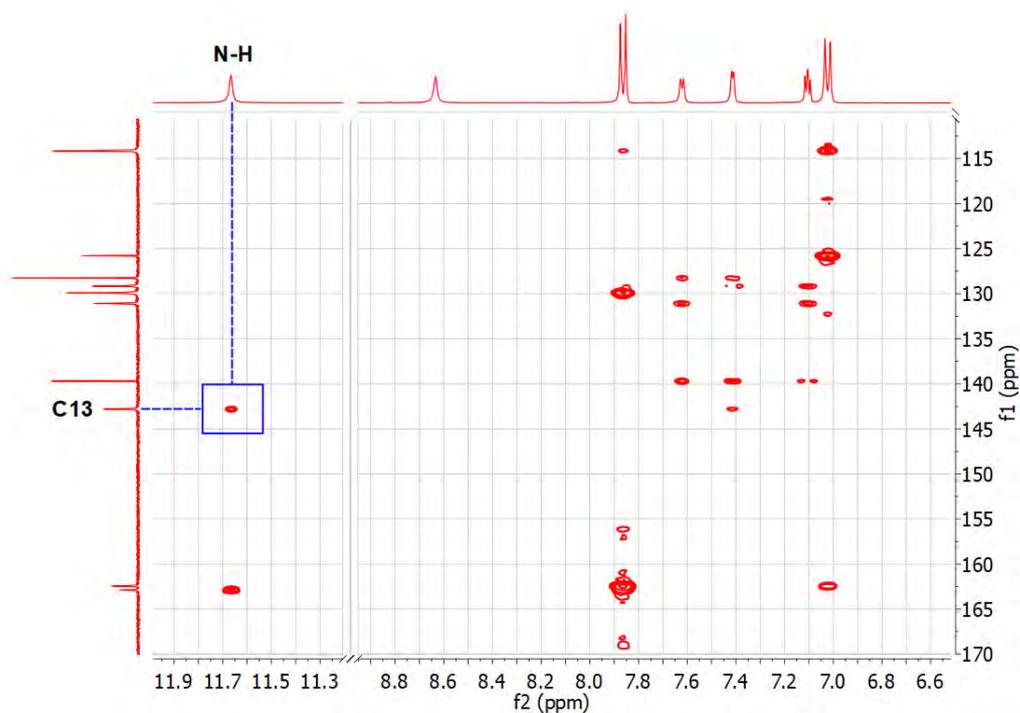


Figura 3.1- 6 Espectro HMBC de HL3 en solución de $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

Tabla 3.1- 3 Asignación de espectros ^1H y ^{13}C de HL3 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

C/H	δ (ppm) ^1H NMR	δ (ppm) ^{13}C NMR
N-H	11.70 (s, 1H)	-
C15	-	162.71
C21	-	162.26
C13-H	8.67 (s, 1H)	142.63
C12	-	139.52
C10-H	7.45 (d, $J=3.57$, 1H)	130.91
C17-H, C24-H	7.90 (dd, $J=8.69$; 1.55, 2H)	129.74
C6-H	7.66 (d, $J=5.05$, 1H)	128.99
C8-H	7.14 (m, 1H)	128.10
C16	-	125.63
C22-H, C19-H	7.06 (m, 2H)	113.98
Me	3.83 (s, 3H)	55.68

Referencias: s: singlete; d: doblete; dd: doble doblete; m: multiplete.

3.1.3.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Los espectros de absorción UV-visible se midieron para soluciones de HL3 en el rango de concentraciones 10^{-4} - 10^{-5} M. El espectro de la muestra en MeOH se registró en el rango de 200 a 700 nm, mientras para la muestra en DMSO el registro fue entre 260 y 700 nm, debido al corte de absorción del solvente. Ambos se muestran en la **Figura 3.1- 7**. Según se observa, existe una leve diferencia entre ellos en la región comprendida entre 350 y 400 nm, dónde el espectro en DMSO presenta un hombro que no se observa en el de MeOH. Teniendo en cuenta que los resultados de RMN indican la presencia del tautómero *ceto-amina* como única especie en la solución de DMSO, se puede inferir que en metanol hay una transformación parcial hacia otra especie, probablemente el tautómero *enol-imina*, involucrado en el equilibrio descrito en el **Esquema 3.1- 2**.

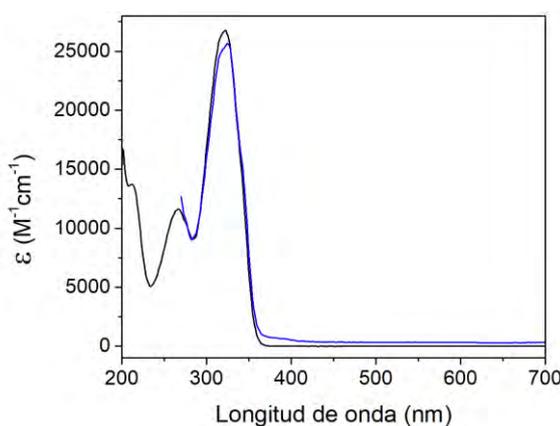


Figura 3.1- 7 Espectros UV-Vis de HL3 en soluciones de MeOH ($9,6 \times 10^{-5}$ M) (—) y DMSO (3×10^{-5} M) (—).

El análisis de los espectros deconvolucionados, que se muestran en **Figura 3.1- 8**, permite identificar las bandas presentes en cada uno de ellos. El espectro en metanol muestra dos bandas a longitudes de onda menores a 300 nm, que quedan fuera del rango de medida para la solución en DMSO. Sin embargo, la banda más intensa resulta equivalente en ambos solventes y en ella se identifican dos bandas de absorción con máximos en 315 y 335 nm en MeOH y 317 y 337 nm en DMSO. Además, se alcanza a distinguir un hombro a 378 nm en la solución de DMSO, ausente en el espectro en metanol.

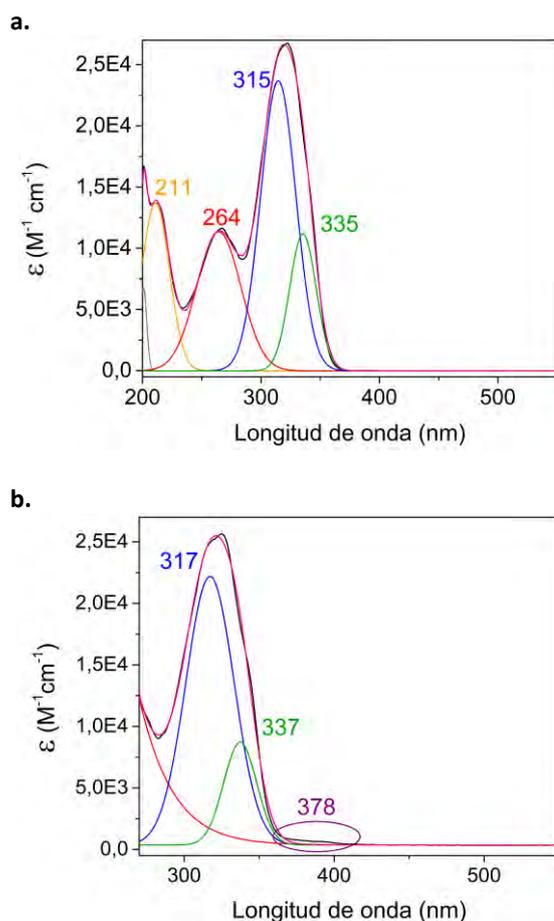


Figura 3.1- 8 Espectros deconvolucionados de HL3 en MeOH (a) y en DMSO (b).

El espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa, de la muestra sólida que se presenta en la **Figura 3.1- 10**, exhibe características similares a las del espectro en DMSO, consistente con la forma *ceto-amina*, descrita por DRX en el cristal. Los resultados se comparan en la tabla **Tabla 3.1- 4**.

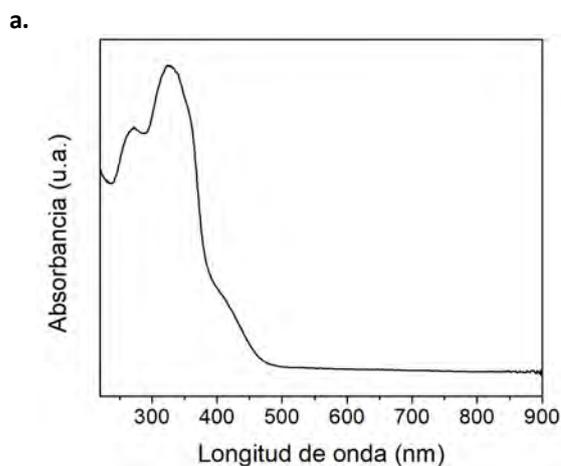


Figura 3.1- 9 a. Espectro de absorción a partir de medidas de reflectancia difusa de HL3. Espectro de 220 a 900 nm.

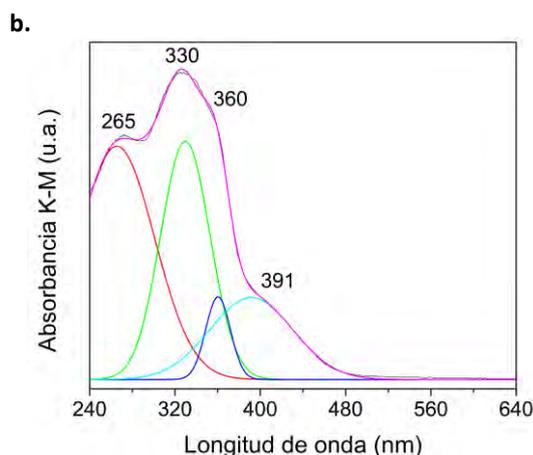


Figura 3.1- 10 b. Espectro electrónico de HL3 deconvolucionado en la región de 240 a 640 nm: (---) envoltura para el mejor ajuste, (—) espectro experimental.

Se observa buena correlación entre los espectros en solución y para el sólido, considerando que las diferencias encontradas están asociadas a las diferentes técnicas empleadas. La banda a 378 nm registrada en la solución de DMSO se observa por reflectancia a 391 nm pero con mayor intensidad, para el sólido. Este resultado corrobora que la especie *ceto-amina*, presente en el cristal, se conserva en solución.

Con el propósito de asignar los espectros electrónicos, se realizaron cálculos de transiciones electrónicas para la forma *ceto-amina* en ambos solventes (DMSO y MeOH) y se compararon estos resultados con lo observado experimentalmente. La **Tabla 3.1- 4** lista las transiciones más relevantes obtenidas mediante los cálculos, las correspondientes asignaciones y los máximos de absorbancia experimentales.

Tabla 3.1- 4 Asignación de bandas de absorción UV-Vis y reflectancia difusa para HL3. Energía de las transiciones calculadas.

Abs. por Refl. Dif (nm)	Abs. en DMSO (nm) [ε (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)]	Abs. en MeOH (nm) [ε (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)]	Cálculos		Asignaciones
			DMSO, Long. de onda (nm)(F.O.)	MeOH, Long. de onda (nm)(F. O.)	
391	378 (6.5·10 ²)*	-	-	-	-
360	337 (0.8·10 ⁴)*	335 (1.1·10 ⁴)*	308 (1.26386)	307(1.26411)	H → L
330	317 (2.2·10 ⁴)*	315 (2.4·10 ⁴)*	262 (0.09177)	259(0.09215)	H-2 → L
265	-	264 (1.1·10 ⁴)*	249(0.03282)	248(0.03361)	H → L+1
-	-	211 (1.3·10 ⁴)*	228(0.09851)	227(0.10170)	H-1 → L+1

*Valores determinados por deconvolución.

Del análisis de los resultados, se evidencia que las transiciones calculadas en ambos solventes no muestran diferencias significativas entre sí, aunque no predicen la banda de mayor longitud de onda registrada para la solución en DMSO y para el sólido. Se observa que el primer estado excitado se encuentra demasiado alto en energía y, en consecuencia, la transición HOMO-LUMO se calcula a longitudes de onda mucho menores que la correspondiente a la banda experimental. Con el objetivo de mejorar estos resultados se

realizó un cálculo adicional, utilizando el funcional CAM-B3LYP, donde CAM significa “Coulomb-attenuating method” [10], a fin de intentar solucionar el comportamiento asintótico incorrecto del potencial de intercambio encontrado en funcionales de las familias GGA e híbrido-GGA, los que podrían ocasionar una descripción deficiente de la TD-DFT para el cálculo de algunas propiedades [11]. Sin embargo, esta nueva estrategia no mejoró la predicción obtenida por PBE0, por lo que para asignar las bandas se decidió conservar los valores obtenidos con el cálculo inicial, que es el mismo que se ha utilizado en los demás sistemas aquí descritos. Probablemente la deficiencia en la descripción de los OMs se deba a la presencia de dos átomos de S en la molécula, cuyos orbitales atómicos se encuentran a energía muy diferente a los del resto de los átomos de la molécula.

En la **Figura 3.1- 11** se muestra la representación de los principales orbitales moleculares involucrados en las transiciones descritas, que corresponden a los cálculos en ambos solventes, ya que los resultados fueron coincidentes.

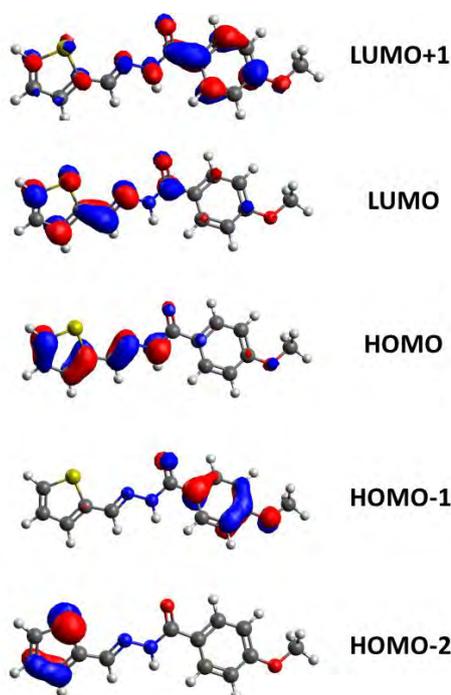


Figura 3.1- 11 Principales orbitales moleculares de HL3 involucrados en transiciones electrónicas.

Se observa que las dos transiciones de menor energía calculadas corresponden a tránsitos que involucran principalmente al fragmento TPCOH, mientras las demás transiciones involucran también orbitales del fragmento MeBH.

Compuestos de coordinación con TPCOHMeBH

Como se ha descrito, la molécula TPCOMeBH es una base de Schiff con átomos O, N donores. Se han reportado compuestos de coordinación de Ni y Pd a partir de este ligando, dónde se observa que la BS se comporta como monoaniónica por la pérdida del protón del grupo oxhidrilo de la forma tautomérica *enol-imina* [1,2], descrita en el **Esquema 3.1- 2** Tautomería posible en HL3. **Esquema 3.1- 2**

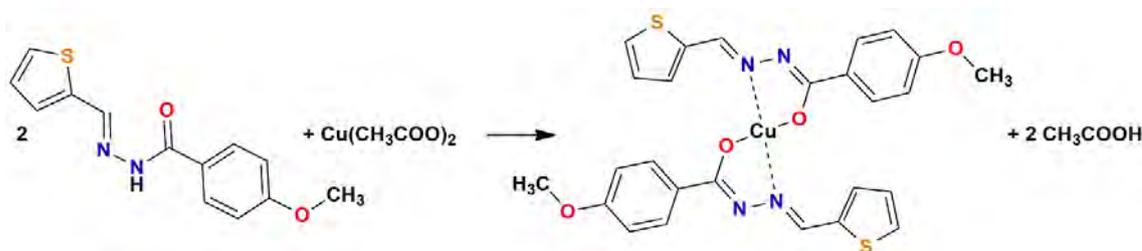
En los próximos apartados se expondrá la síntesis y caracterización de los complejos de Cu (II), V(IV) y Zn(II) con el ligando HL3.

3.2 Complejo de cobre con TPCOHMeBH [Cu(L3)₂]

Se sintetizó un nuevo complejo de cobre de estequiometría 2:1 (L:M), mediante un procedimiento sencillo de preparación, a partir del cual se obtuvieron cristales de calidad adecuada para la determinación de su estructura por DRX. A continuación, se describen los resultados obtenidos de las medidas espectroscópicas y cálculos teóricos llevados a cabo para su caracterización estructural.

3.2.1 Síntesis

El complejo de cobre con el ligando HL3 se obtuvo por la reacción entre 1 mmol (0.2602 g) de ligando disuelto en 9 ml de DMF y 0.5 mmol (0.1002 g) de acetato cúprico monohidratado disueltos en 15 ml de etanol absoluto. La reacción se ilustra en el **Esquema 3.2- 1**.



Esquema 3.2- 1 Reacción de obtención de complejo Cu(L3)₂

En primera instancia, se llevó la solución de ligando a reflujo con agitación y, una vez alcanzado este punto, se añadió gota a gota la solución de la sal de cobre. Se dejó el sistema en reflujo durante 2 horas, observándose la formación de cristales muy pequeños de color café, que se separaron de la solución verde por filtración. Luego de tres días de evaporación lenta a temperatura ambiente del filtrado, se observó la formación de cristales de mayor tamaño. PM: 582.13 g/mol. Rendimiento 41% (0.1194 g). El complejo se descompone a 333°C sin fundir.

3.2.2 Determinación de la estructura cristalina

A partir de los cristales obtenidos de la síntesis antes mencionada, se pudo determinar la estructura del complejo de cobre por difracción de rayos X.

El complejo cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ con 2 moléculas por celda unidad. El ion metálico se encuentra sobre un centro de inversión cristalográfico, coordinado por dos aniones $L3^-$ que actúan como ligandos bidentados unidos a través del átomo de O del grupo fenóxido y N del grupo imino, generando un entorno de geometría cuadrada plana. Como consecuencia de ello se forman dos pseudo-anillos de 5 miembros (anillos de coordinación) N1-N2-Cu-O2-C8 que involucran el catión metálico central.

La estructura se muestra en la **Figura 3.2- 1**, y en la **Tabla 3.2- 1** se detalla la información cristalográfica más relevante. Los datos completos de parámetros geométricos se presentan en las **Tablas S3.2-1, S3.2-2 y S3.2-3** del apéndice.

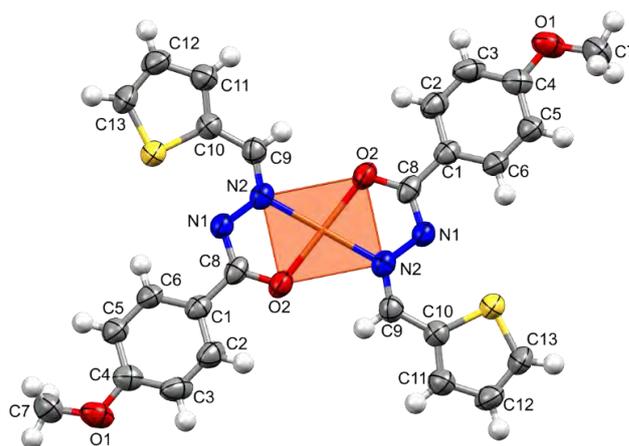


Figura 3.2- 1 ORTEP de $Cu(L3)_2$

Tabla 3.2- 1 Información cristalográfica de $Cu(L3)_2$.

Fórmula empírica	$C_{26}H_{22}CuN_4O_4S_2$
Peso molecular	582.13 g/mol
Grupo espacial	$P2_1/n$
Sistema cristalino	Monoclinico
Dimensiones de celda unidad	
	a 11.9524(6) Å
	b 6.2001(2) Å
	c 17.6371(7) Å
	β 102.361(4) °
Volumen	1276.72(9) Å ³
Z	2
Densidad (calc.)	1.514 mg/m ³
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å

En la **Figura 3.2- 2** se observa que el ion $Cu(II)$ se ubica sobre el mismo plano que los átomos coordinantes del ligando, que conforman un rectángulo en el entorno del metal.

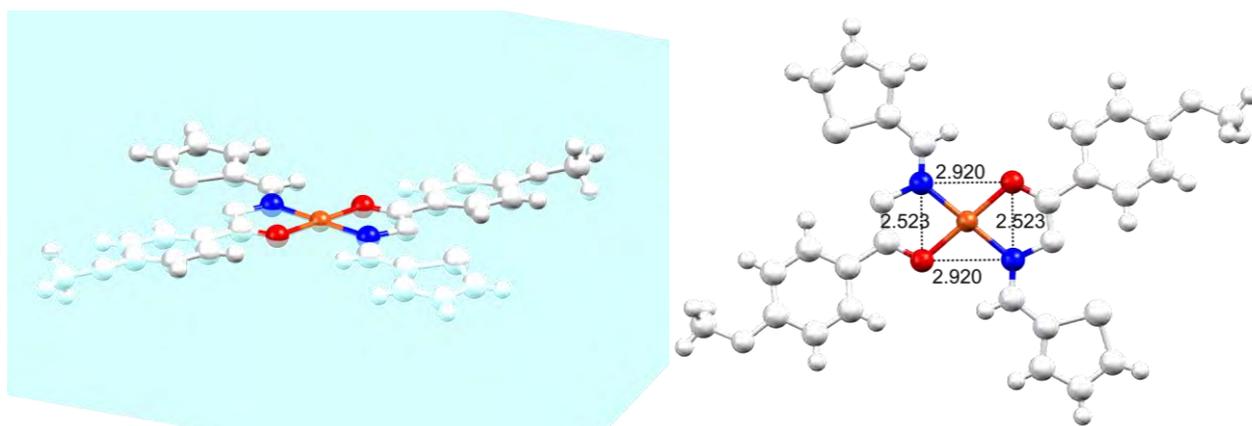


Figura 3.2- 2 Entorno de coordinación del ion Cu(II) en el complejo Cu(L3)₂.

Al coordinar al Cu(II), el ligando se aparta de la planaridad que presenta HL3 [3] y adopta una conformación generada mediante una rotación de 180° alrededor de los enlaces C9-N2 y C4-O1.

Como se espera, por efecto de la coordinación, los cambios más importantes, desde el punto de vista estructural, ocurren en el entorno del grupo azometino. Así, la cadena acilhidrazona C9(H)-N2-N1(H)-C8-O2 del ligando libre, con longitudes de enlace 1.281(3), 1.390(2), 1.357(2) y 1.236(2) Å, respectivamente (ver **Tabla 3.1- 1** del ligando), cambia luego de la deprotonación y consiguiente coordinación, a distancias de enlace de 1.283(4), 1.387(3), 1.316(4) y 1.289(3) Å, respectivamente, como se detalla en **Tabla 3.2- 2**, que se discutirá en la siguiente sección. Se destaca que la distancia del enlace N1-C8 disminuye mientras la correspondiente a C8-O2 aumenta, lo cual es consistente con el desplazamiento del equilibrio tautomérico hacia la forma *enol-imina*, para la posterior coordinación [1,2,12–15].

La **Figura 3.2- 3** muestra la celda unidad de la red cristalina, allí se observa un ordenamiento en el que las moléculas se ubican de a pares en planos paralelos según dos direcciones. En dicho arreglo, las moléculas ubicadas en planos paralelos contiguos se encuentran desplazadas una respecto a la otra, sin mostrar interacciones de tipo π -stacking o puentes de hidrógeno entre planos, como se aprecia en la **Figura 3.2- 4**. Dichos planos se ubican a 1.444 y 3.350 Å de distancia entre sí, como se muestra en la **Figura 3.2- 4**. Los iones Cu(II) se encuentran separados por distancias de 6.2 Å, como puede apreciarse en la **Figura 3.2- 5**, lo que indica que no se establece interacción entre ellos.

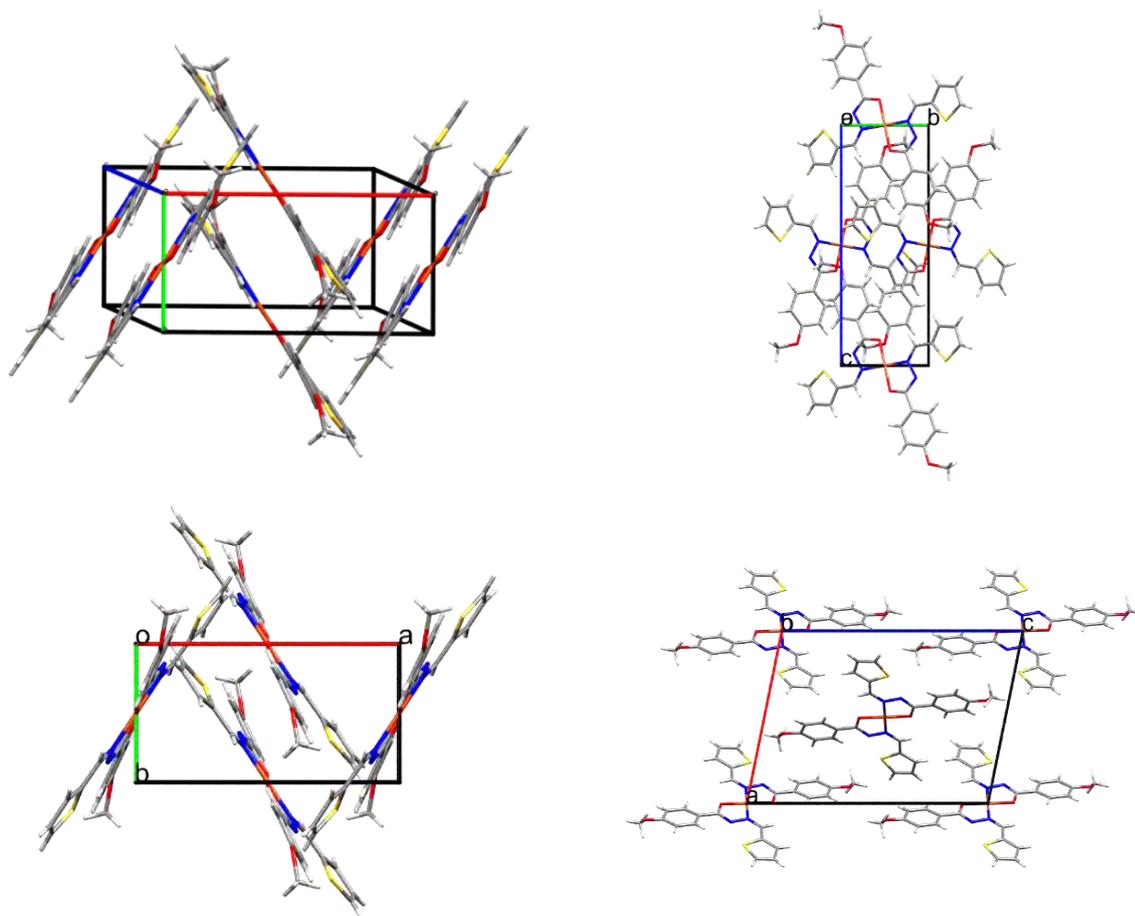


Figura 3.2- 3 Disposición de las moléculas de $Cu(L3)_2$ en la celda unidad.

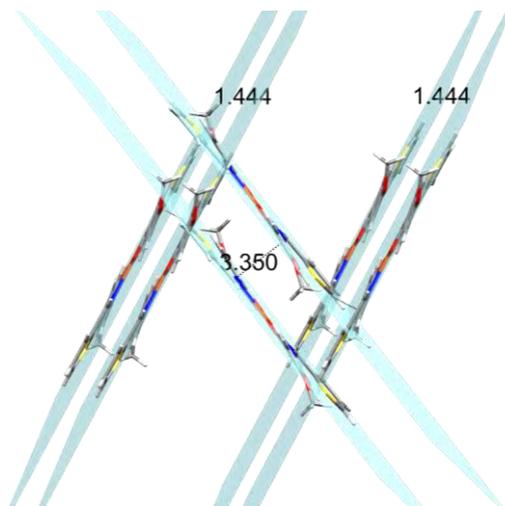


Figura 3.2- 4 Representación de los planos conformados por las moléculas en la celda unidad del complejo $Cu(L3)_2$.

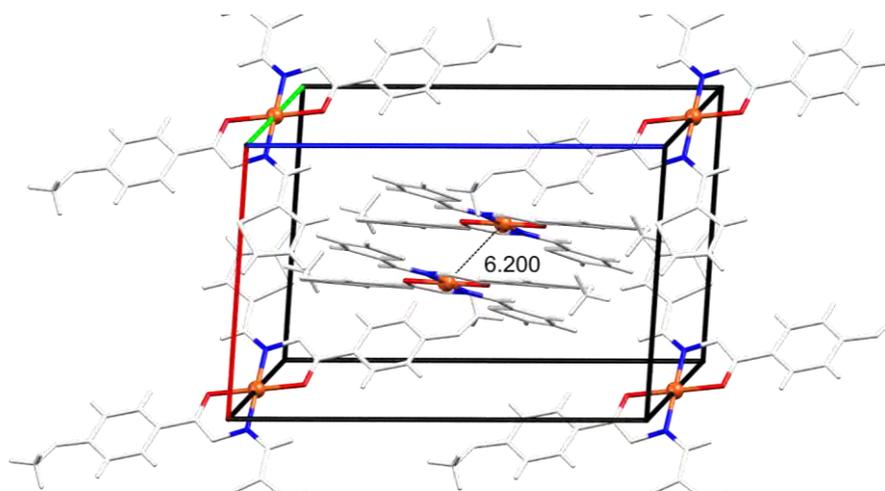


Figura 3.2- 5 Representación de la celda unidad de $\text{Cu}(\text{L3})_2$ indicando la distancia entre los centros paramagnéticos $\text{Cu}(\text{II})$.

3.2.3 Estudio teórico

Se realizaron cálculos TD-DFT, tomando como punto de partida la geometría obtenida por difracción de rayos X, con el fin de obtener frecuencias vibracionales para ayudar en la asignación de los espectros IR y Raman del complejo $\text{Cu}(\text{L3})_2$. En la siguiente figura (**Figura 3.2- 6**) se muestra la geometría obtenida a partir del cálculo de optimización TD-DFT y la comparación entre las geometrías experimental y calculada.

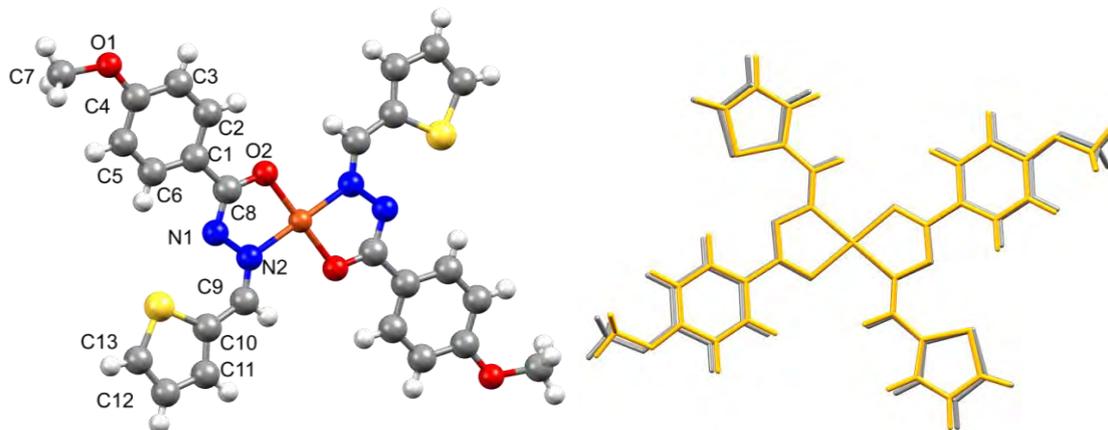


Figura 3.2- 6 Geometría optimizada para el complejo $\text{Cu}(\text{L3})_2$ y comparación de geometrías experimental (—) y optimizada (—)

De manera coincidente con lo que se observa en la estructura cristalina, la geometría optimizada muestra que los dos ligandos L3^- son equivalentes en el compuesto de coordinación.

En la **Tabla 3.2- 2** se muestran, en forma comparativa, los parámetros geométricos más significativos que involucran el centro metálico, correspondientes a las geometrías obtenidas por DRX y mediante cálculos computacionales.

Tabla 3.2- 2 Comparación de parámetros geométricos de $\text{Cu}(\text{L3})_2$, experimentales y calculados.

	Distancias de enlace		Ángulos de enlace		Ángulos de torsión			
	DRX	Calc.	DRX	Calc.	DRX	Calc.		
Cu-O2	1.924	1.946	O2-Cu-N2	81.64	80.42	C8-O2-Cu-N2	2.48	2.48
Cu-N2	1.935	1.978	N1-N2-Cu	113.97	113.84	C8-N1-N2-C9	176.77	179.38
O2-C8	1.290	1.291	C8-O2-Cu	110.20	111.17	S-C10-C9-N2	1.79	0.01
N1-C8	1.316	1.324	N2-Cu-N2'	180.00	180.0	C6-C1-C8-N1	7.18	2.07
N1-N2	1.387	1.365	O2-Cu-O2'	180.00	180.0			
C9-N2	1.283	1.294	O2-Cu-N2'	98.36	99.58			
C4-O1	1.362	1.359						
O1-C7	1.421	1.420						

Como se puede apreciar en la **Figura 3.2- 6**, la comparación de los parámetros muestra muy buena correspondencia entre las geometrías experimental y calculada, no sólo para las distancias y ángulos de enlace, sino también para los ángulos de torsión, en este caso. En base a esta observación, se utilizó la geometría calculada como punto de partida para su reoptimización, considerando también la interacción de la molécula con el solvente DMSO. Con este resultado se calcularon las transiciones monoelctricas para la asignación de las bandas registradas por espectroscopía electrónica, que se discutirá en la sección **3.2.4.2**.

3.2.4 Caracterización espectroscópica

3.2.4.1. Espectroscopia vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros IR (en pastilla de KBr y en el rango de 4000 a 400 cm^{-1}) y Raman (con línea de 785 nm , en la región de 1800 a 400 cm^{-1}) del complejo $\text{Cu}(\text{L3})_2$ como parte de su caracterización en estado sólido. La **Figura 3.2- 7** muestra dichos espectros para el complejo y el espectro IR del ligando libre HL3. Por comparación con los resultados obtenidos para el ligando y mediante los cálculos, se procedió a la asignación de dichos espectros. La información completa se detalla en la **Tabla S3.2-4** del apéndice, mientras que en la **Tabla 3.2- 3** se presenta la asignación de las bandas más significativas.

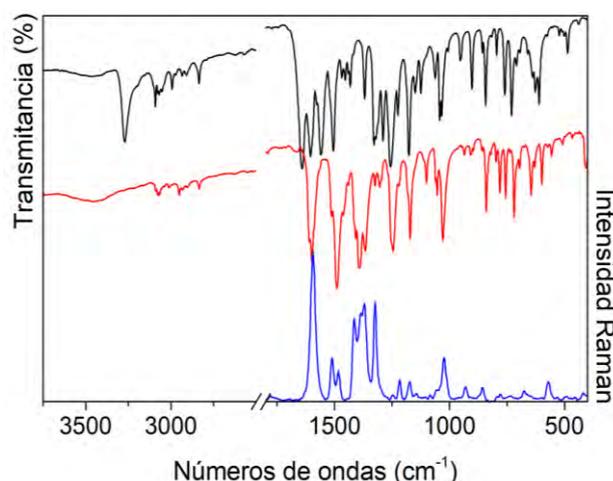


Figura 3.2- 7 Espectros IR de HL3 (—) y $\text{Cu}(\text{L3})_2$ (—) en el rango de $3750 - 400\text{ cm}^{-1}$. Espectro Raman de $\text{Cu}(\text{L3})_2$ (—) en el rango de $1700 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 3.2- 3 Asignación de las bandas más significativas de los espectros FTIR y Raman de Cu(L3)₂.

HL3			Cu(L3) ₂			
IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3467 ^{d, a}		ν OH ^{H2O}	3449 ^{d, a}			ν OH ^{H2O}
3271 ^f	3501	ν NH				
3092 ^m	3195	$[\nu\text{C-H}]^{\text{TPCOH}}$	3090 ^{md}		3197	$[\nu\text{C-H}]^{\text{TPCOH}}$
3039 ^h	3193	$[\nu\text{C-H}]^{\text{MeBH}}$	3039 ^{md}		3210	$[\nu\text{C-H}]^{\text{MeBH}}$
2935 ^{md}	3133	$[\nu\text{C-H}]^{\text{CH}_3}$	2930 ^{md}		3131	$[\nu\text{C-H}]^{\text{CH}_3}$
2836 ^d	3014	$[\nu\text{C-H}]^{\text{aldh}}$	2835 ^{md}		3175	$[\nu\text{C-H}]^{\text{aldh}}$
1641 ^{mf}	1751	$\nu\text{C=O} + \delta\text{NH}$				
1604 ^f	1664	$\nu\text{C=N}$	1609 ^f		1613	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
			1599 ^f	1594 ^{f, a}	1648/1639	$\nu(\text{H})\text{C=N} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
1520 ^h	1570	$\delta\text{NH} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1513 ^h	1511 ^d	1540	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1507 ^f	1549	$[\delta(\text{CH}^{\text{R}} + \text{CH}_3)]^{\text{MeBH}} + \delta\text{NH}$				
			1490 ^{mf, a}	1485 ^d	1547	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
					1510	$\nu(\text{O})\text{C=N} + \delta\text{CH}_3$
1453 ^d	1504	$\delta_{\text{as}} \text{CH} (\text{CH}_3)$	1453 ^h		1503	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1418 ^{md}	1478	$\delta_{\text{s}} \text{CH} (\text{CH}_3)$	1415 ^h	1415 ^m	1477	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1448	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \delta\text{CH} + \delta\text{NH}$	1406 ^m		1440	$[\nu^{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{MeBH}} + \nu_{\text{as}} \text{O-C-N}$
			1392 ^f	1385 ^m	1388	$\nu\text{C-C-O} + [\delta\text{C-H}]^{\text{aldh}}$
1329 ^f	1347	$[\delta\text{C-H}]^{\text{aldh}} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1324 ^d	1325 ^m	1421	$[\delta\text{C-H}]^{\text{aldh}}$
1289 ^f	1291	$\nu\text{C-OCH}_3 + [\nu^{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{MeBH}}$	1254 ^h		1282	$\nu\text{C-OCH}_3 + [\nu^{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{MeBH}}$
1256 ^{mf, a}	1254	$\nu_{\text{as}}\text{C-C}(\text{O})-\text{N} + \delta\text{NH} + \nu\text{C-S} + [\delta\text{CH}]^{\text{TPCOH}}$	1246 ^{f, a}		1257	$\nu\text{C-C-S}$
1177 ^f	1205	$\rho_{\text{r}} \text{CH}_3$	1171 ^{m-f}	1174 ^{md}	1204	$\rho_{\text{r}} \text{CH}_3$
1149 ^d	1167	$\nu\text{N-N} + [\delta\text{C-H}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \text{MeBH} + \nu\text{Ar-C}(\text{O})$				
			1149 ^h		1175	$\nu\text{Ar-C}(\text{O}) + [\delta\text{C-H}]^{\text{MeBH}}$
1125 ^d	1195	$[\delta\text{C-H}]^{\text{MeBH}}$	1112 ^h		1196	$[\delta\text{C-H}]^{\text{MeBH}}$
			1100 ^d		1050	$\nu\text{N-N}$
1063 ^{d, a}	1080	$\nu\text{CN} + [\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{TPCOH}}$	1060 ^h		1081	$[\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{TPCOH}}$
			1054 ^d			
1043 ^m	952	$[\gamma \text{CH}]^{\text{aldh}}$				
	1067	$[\nu\text{CH}]^{\text{TPCOH}}$	1029 ^m	1025 ^d	928	$[\gamma \text{CH}]^{\text{aldh}} + [\gamma \text{CH}]^{\text{TPCOH}}$
1034 ^m	1058	$\nu \text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			1060	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
953 ^d	985	$[\gamma \text{CH}]^{\text{MeBH}}$	935 ^{md}	930 ^{md}	973	$[\gamma \text{CH}]^{\text{MeBH}}$
858 ^d	910	$[\gamma \text{CH}]^{\text{TPCOH}}$	859 ^{md}	857 ^{md}	915	$[\gamma \text{CH}]^{\text{TPCOH}} + [\gamma \text{CH}]^{\text{aldh}}$
843 ^m	869	$\nu \text{S-CH}$			870	$\nu \text{S-CH}$
	862	$[\gamma \text{CH} + \gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	840 ^m		868	$[\gamma \text{CH}]^{\text{MeBH}}$
795 ^d	812	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	798 ^d		815	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
			782 ^{md}		793	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
760 ^m	775	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \gamma \text{C=O}$	756 ^{m-d}		783	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
	768	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	738 ^h		746	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
627 ^m	617	$\delta \text{Ar-O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	630 ^d		642	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \delta \text{Ar-C-O}$
610 ^m	523	$\gamma \text{NH} + [\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$				
			598 ^{m-d}		623	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
575 ^{md}	596	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	574 ^{md}	571 ^{md}	575	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
			556 ^d		554	$\nu_{\text{as}} \text{O-Cu-O} + \delta \text{Ar-O-CH}_3$
523 ^{md}	541	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$				
511 ^h			509 ^{md, a}		522	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
501 ^{md}	488	$\delta \text{Ar-O-CH}_3 + \gamma \text{NH}$				
486 ^d	431	$\delta \text{Ar-O-CH}_3 + \delta \text{Ar-C=O}$				
			466 ^{md}		403	$\delta \text{Ar-O-CH}_3 + \delta \text{N-C}(\text{H})-\text{C}$
438 ^{md}	498	$\gamma \text{NH} + [\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$				
			409 ^d		406	$\nu_{\text{as}} \text{N-Cu-N}$

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Los resultados obtenidos muestran que las bandas asociadas al ligando experimentan variaciones a causa de la interacción con el ion Cu²⁺. Específicamente, la banda IR del ligando libre ubicada en 1641 cm⁻¹, asignada al estiramiento del enlace C=O, no se observa en el

espectro del complejo. Este comportamiento se asocia con la redistribución electrónica de la molécula debido a la pérdida de un protón previa enolización, de acuerdo a lo anteriormente descrito. Como consecuencia, se observan dos bandas nuevas de importante intensidad en el espectro IR a 1406 y 1392 cm^{-1} (1385 cm^{-1} en Raman) que, según los cálculos, se asocian a estiramientos de los grupos O-C-N y C-C-O, respectivamente, que involucran el enlace C-O(Cu).

Continuando con el análisis del espectro IR de $\text{Cu}(\text{L3})_2$, se observa la presencia de dos bandas intensas en 1609 y 1599 cm^{-1} , la primera se asigna al estiramiento del anillo del fragmento MeBH, y la segunda se asocia al estiramiento del enlace (H)C=N, con la respectiva señal intensa en el espectro Raman, a 1594 cm^{-1} . Si se compara la frecuencia de vibración del grupo imina en el ligando libre (1604 cm^{-1}) con la frecuencia registrada para el complejo, se observa un leve desplazamiento hacia menores números de onda, debido a la redistribución por enolización y a la intervención del N en la coordinación al metal. La aparición de una banda muy intensa a 1490 cm^{-1} , en el espectro IR del complejo, se asigna al estiramiento del nuevo enlace (O)C=N acoplado, en este caso, con la deformación angular del grupo CH_3 .

La banda asignada al estiramiento N-N se ve fuertemente afectada por la coordinación, desplazándose desde 1149 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , lo cual es esperable si se considera que uno de los átomos se encuentra coordinando al metal, y el otro experimenta cambios a causa de la enolización y pérdida del protón.

Finalmente, se registraron señales de baja intensidad en 556 y 409 cm^{-1} asignadas a los estiramientos asimétricos de O-Cu-O y N-Cu-N, respectivamente. Los estiramientos simétricos no alcanzan a distinguirse en el espectro experimental, pero se calculan para O-Cu-O en 529 cm^{-1} y para N-Cu-N a 360 cm^{-1} .

Cabe destacar que, al ser equivalentes los dos ligandos en el complejo, las bandas no se observan desdobladas, apareciendo una única señal en el espectro por cada modo o combinación de ellos. Además, los cálculos predicen para cada modo vibracional, el mismo valor de frecuencia para ambos ligandos coordinados.

3.2.4.2. Espectroscopia electrónica UV-vis y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros UV-visible del complejo en soluciones de DMSO. En la **Figura 3.2- 8** se muestra el espectro experimental de una solución de concentración $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en la región de 250 a 700 nm, comparado con el espectro del ligando libre HL3. Se incluye el espectro deconvolucionado de una solución de mayor concentración ($2.5 \cdot 10^{-3}$ M), en la región de 500 a 800 nm, a fin de identificar las bandas correspondientes a los tránsitos d-d.

En la **Figura 3.2- 9** se presenta el espectro registrado por reflectancia difusa para la muestra sólida junto a la deconvolución de la banda observada alrededor de 600nm.

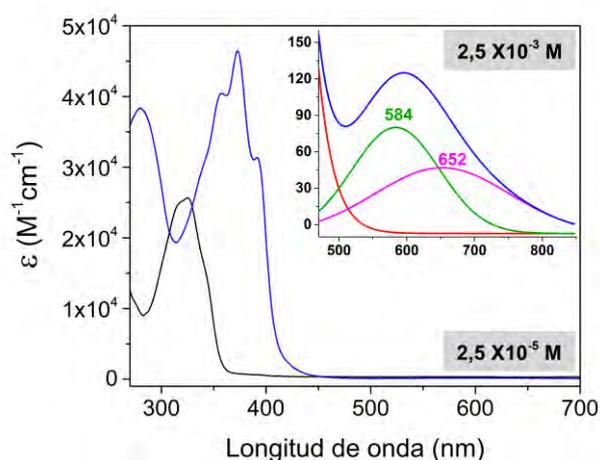


Figura 3.2- 8 Espectros UV-Vis de soluciones 3×10^{-5} M del ligando HL3 (—) y 2.5×10^{-5} M del complejo $\text{Cu}(\text{L}3)_2$ (—) en DMSO.

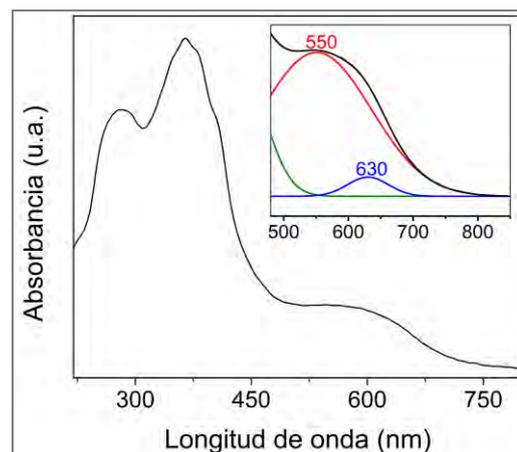


Figura 3.2- 9 Espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa para el complejo $\text{Cu}(\text{L}3)_2$.

Para complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ de geometría cuadrada plana, como es el caso de $\text{Cu}(\text{L}3)_2$, se esperan tres tránsitos de tipo d-d en la región del visible (ver **Esquema 1.2-2** del capítulo 1). Experimentalmente, tanto en solución como en estado sólido, el compuesto mostró dos bandas en dicha región, resueltas por deconvolución. Los cálculos TD-DFT indican que dos de las bandas asignables a transiciones d-d se observan alrededor de 600 nm, mientras la tercera banda, correspondiente a una transición de mayor energía, se calcula a 488 nm. De acuerdo con este resultado, la banda correspondiente a la tercera transición d-d quedaría solapada bajo la intensa banda de transferencia de carga observada a 392 nm.

La comparación de los espectros en solución y en estado sólido, mostrando el mismo número de bandas en ubicación semejante teniendo en cuenta las diferencias en las técnicas de medida, permite inferir que el entorno de coordinación presente en el sólido se mantiene en solución.

En la **Tabla 3.2- 4** se presenta la asignación completa de las bandas observadas en los espectros registrados. La misma se llevó a cabo con ayuda de los cálculos computacionales descritos previamente. Según los cálculos, los tránsitos d-d se predicen desde los OMs $\text{HOMO}_{\beta-22}$, $\text{HOMO}_{\beta-14}$, $\text{HOMO}_{\beta-18}$, $\text{HOMO}_{\beta-26}$ hacia el LUMO_{β} . Si bien resulta inusual que las bandas registradas a bajas energías no se correspondan con el tránsito HOMO-LUMO, este resultado está asociado a la alta energía que presentan los orbitales del ligando libre. Esta anomalía fue discutida en el apartado **2.2.3.3** para el complejo CuL_2 , en el que se observó un comportamiento similar.

Los principales orbitales moleculares involucrados en las transiciones se presentan en la **Figura 3.2- 10**. Los resultados muestran dos transiciones de transferencia de carga L-M que ocurren a diferentes longitudes de onda y se producen entre los orbitales $\text{HOMO}_{\beta-1} \rightarrow \text{LUMO}_{\beta}$ y $\text{HOMO}_{\beta-6} \rightarrow \text{LUMO}_{\beta}$. En la primera de ellas la transferencia ocurre desde los átomos de nitrógeno de $\text{L}3^-$, mientras la segunda se muestra como una transición desde ambos átomos coordinantes, O y N.

Tabla 3.2- 4 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de $Cu(L3)_2$

UV-Vis en DMSO (nm), (ϵ)	Reflectancia difusa (nm)	Cálculo (Fuerza del oscilador)	Transiciones	Asignaciones
664* (38.54)	630*	576 (6×10^{-9})	$H_{\beta-22} \rightarrow L_{\beta}$	d-d
583* (88.86)	550*	512 (7×10^{-8})	$H_{\beta-14} \rightarrow L_{\beta}$ $H_{\beta-18} \rightarrow L_{\beta}$	d-d
392 (31.36×10^3)	406 (hombro)	488 (4×10^{-9})	$H_{\beta-26} \rightarrow L_{\beta}$	d-d
		464 (6×10^{-6})	$H_{\beta-1} \rightarrow L_{\beta}$	TC ligando \rightarrow metal
373 (46.48×10^3)	382 (hombro)	365 (0.42)	$H_{\beta} \rightarrow L_{\beta+1}$	Intra e interligando
		340 (0.84)	$H_{\beta-1} \rightarrow L_{\beta+2}$ $H_{\alpha-1} \rightarrow L_{\alpha+1}$	Intra e interligando
358 (40.44×10^3)	365	336 (0.30)	$H_{\beta-6} \rightarrow L_{\beta}$	TC ligando \rightarrow metal
		320 (3×10^{-4})	$H_{\beta-10} \rightarrow L_{\beta+1}$ $H_{\alpha-10} \rightarrow L_{\alpha}$	Intra e interligando
338 (hombro)	346 (hombro)	310 (1×10^{-3})	$H_{\beta} \rightarrow L_{\beta+4}$	Intra e interligando
		304 (0.20)	$H_{\beta-6} \rightarrow L_{\beta+2}$	Intra e interligando
280 (38.36×10^3)	282	282 (0.140318)	$H_{\alpha-4} \rightarrow L_{\alpha+1}$	Intra e interligando

* Valores determinados por deconvolución

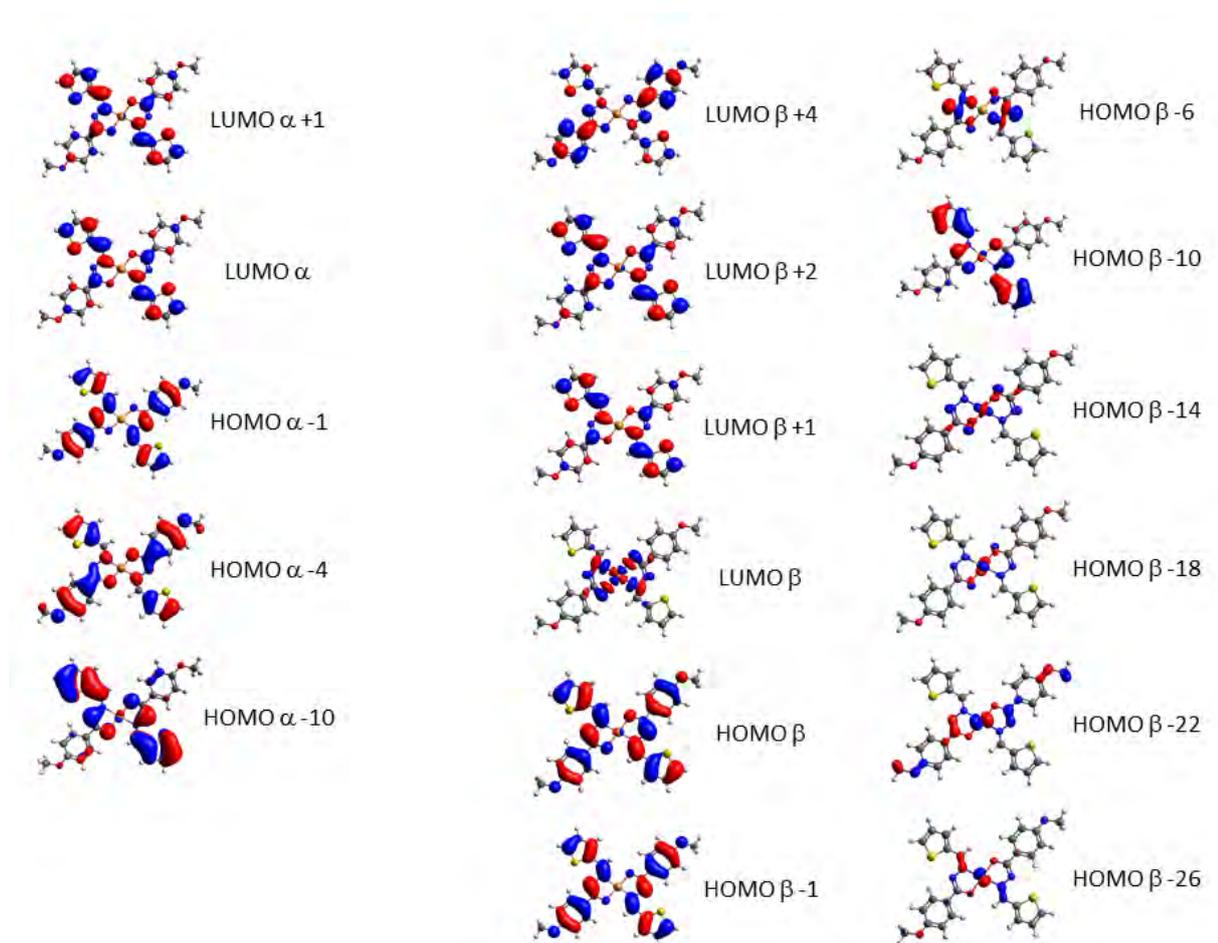


Figura 3.2- 10 Representación de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de $Cu(L3)_2$, según los cálculos TD-DFT.

3.2.4.3. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Se registró el espectro de resonancia paramagnética electrónica del complejo $\text{Cu}(\text{L3})_2$ en estado sólido a temperatura ambiente, el cual se muestra en la **Figura 3.2- 11**.

El espectro exhibe gran intensidad y permite distinguir con claridad la componente paralela de la estructura hiperfina de un sistema monomérico de iones $\text{Cu}(\text{II})$ ($I = 3/2$, 4 señales) con estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, cuya resolución implica, en sí misma, cierto grado de aislamiento de los centros paramagnéticos, tal como se observaba en la estructura cristalina, con una distancia de 6.2 Å entre ellos.

Los parámetros de ajuste obtenidos indican señal Lorentziana con valores $g_x = 2.026$ (anchura de línea $H_x = 4.5$ mT), $g_y = 2.066$ (anchura de línea $H_y = 4.5$ mT), $g_z = 2.201$; $A_z = 19.5$ mT ($200.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (anchura de línea $H_z = 7.5$ mT).

El espectro se distorsiona a campos más altos y, si bien el ajuste corresponde a una distorsión ortorrómbica, la última línea de la componente paralela no muestra buen acuerdo ni en posición ni en intensidad con el ajuste propuesto. La relación $A_{||}$ vs. $g_{||}$ muestra un buen acuerdo con un entorno de coordinación 2N2O para el ion metálico [16].

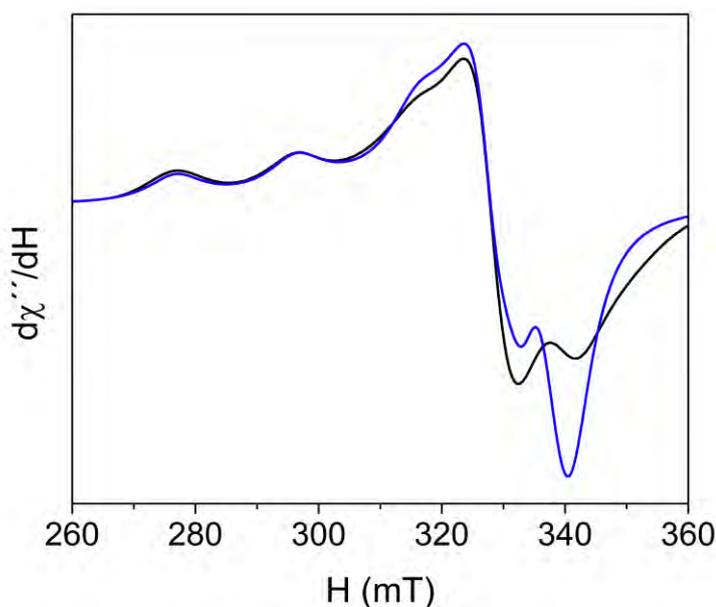


Figura 3.2- 11 Espectro de RPE registrado a temperatura ambiente sobre muestra pulverulenta de $\text{Cu}(\text{L3})_2$. Condiciones experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0.1 mT, constante de tiempo = 81.92 ms, tiempo de conversión = 327.68 ms, ganancia = 6.3×10^3 , potencia = 20 mW, frecuencia de microondas = 9.4264 GHz.

3.3 Complejo de zinc con TPCOHMeBH [Zn(L3)₂·H₂O]

Se obtuvo un nuevo complejo de Zn(II) a partir de la reacción de una sal de este metal con el ligando HL3. La síntesis condujo a la formación de cristales aptos para la determinación de su estructura. A continuación, se presenta la descripción de los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas espectroscópicas y cálculos computacionales para la caracterización estructural del complejo Zn(L3)₂·H₂O, en adelante llamado Zn(L3)₂.

3.3.1 Síntesis

El complejo se obtuvo a partir de la reacción entre 0.3 mmol (0.0782 g) de ligando HL3 con 0.15 mmol (0.0332 g) de acetato de zinc dihidratado. Inicialmente se disolvió el ligando en 10 mL de dimetilformamida (DMF) y se llevó a reflujo con agitación. Una vez alcanzado el punto de ebullición, se agregó la sal disuelta en 10 mL de etanol absoluto. De la solución amarilla resultante, precipitó inmediatamente un polvo amarillo pálido. Se mantuvo el sistema en las mismas condiciones durante 2 horas y luego se filtró el precipitado, correspondiente al complejo deseado. La solución límpida se mantuvo refrigerada durante aproximadamente dos meses y se obtuvieron cristales. El peso molecular del complejo es 601.98 g/mol y el rendimiento de la reacción fue del 81.5% (0.0737 g). El complejo se descompone a 155°C sin fundir.

El esquema de reacción es análogo al presentado para el complejo Cu(L3)₂ (**Esquema 3.2- 1**).

3.3.2 Caracterización de la estructura cristalina

El complejo de zinc cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1$ y se describe mediante la fórmula química [Zn(L3)₂(H₂O)]. Al igual que en el complejo de cobre, el metal se encuentra coordinado por dos aniones L3⁻, actuando como ligandos bidentados mediante sus átomos O (fenóxido) y N (imino). A diferencia del complejo de Cu(II), en este caso, los planos conformados por la molécula de ligando se orientan aproximadamente perpendiculares entre sí. El Zn(II) presenta un entorno de coordinación de geometría piramidal de base cuadrada distorsionada, con los átomos N y O de los ligandos en la base y una molécula de agua en la posición apical, como se muestra en la **Figura 3.3- 1**. Los hidrógenos de la molécula de agua no lograron localizarse con precisión en el refinamiento de la estructura cristalina, por lo que sólo se muestra el átomo de oxígeno de dicha molécula.

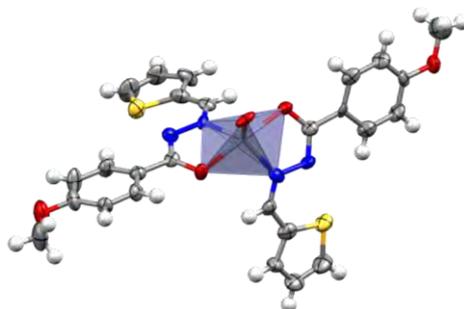


Figura 3.3- 1 ORTEP del complejo de Zn(L3)₂

La **Tabla 3.3- 1** lista la información cristalográfica más relevante para el compuesto $Zn(L3)_2$. En las **Tablas S3.3-1, S3.3-2 y S3.3-3** del apéndice se pueden encontrar los parámetros geométricos completos de la estructura cristalográfica de $Zn(L3)_2$.

Tabla 3.3- 1 Información cristalográfica y de recolección de datos para $Zn(L3)_2$.

Fórmula empírica	$C_{26}H_{24}N_4O_5S_2Zn$
Peso molecular	601.98 (g/mol)
Grupo espacial	$P2_1/n$
Sistema cristalino	Monoclínico
Dimensiones de celda unidad	
	a 7.1534(4) (Å)
	b 12.3080(7) (Å)
	c 30.2194(17) (Å)
	β 95.258(5)°
Volumen	2649.4(3) (Å ³)
Z	4
Densidad (calc.)	1.509 (mg/m ³)
Temperatura	293(2) (K)
Longitud de onda	0.71073 Å

En la **Figura 3.3- 2** se presentan imágenes de la conformación adoptada por la molécula vista desde distintos ángulos. Si bien no se aprecian interacciones intramoleculares importantes, se observa que en cada uno de los ligandos el átomo de azufre del tiofeno se encuentra enfrente, sobre un mismo plano, a un hidrógeno del anillo bencénico del mismo ligando, a una distancia de 3.06 Å.

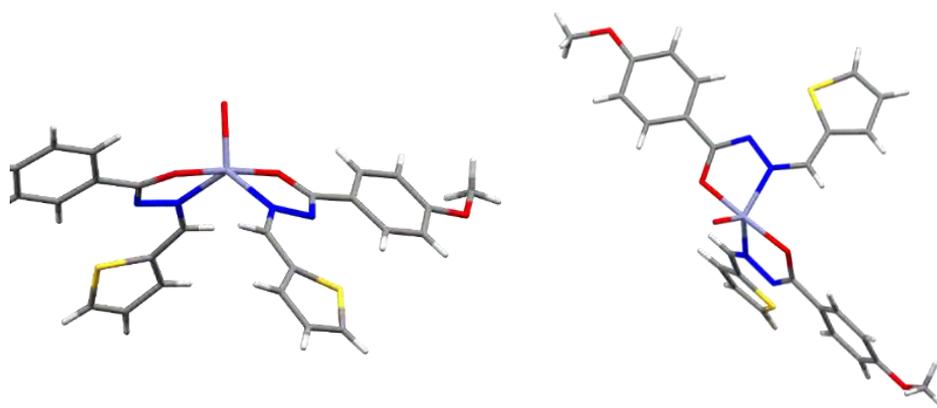


Figura 3.3- 2 Representaciones en el espacio de la molécula $Zn(L3)_2$.

En las **Figura 3.3- 3** y **Figura 3.3- 4** se presenta la distribución de las moléculas en la celda unidad y en la red cristalina, respectivamente, en las que no se evidencian interacciones intermoleculares de tipo π - π *stacking* o puentes de hidrógeno intermoleculares.

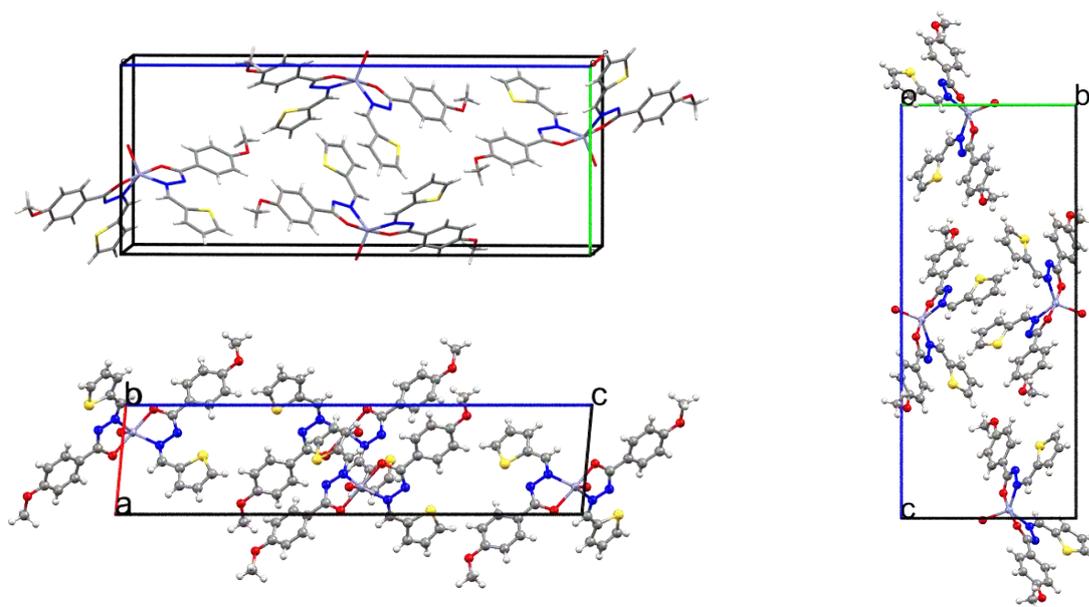


Figura 3.3- 3 Disposición de las moléculas de $Zn(L3)_2$ en la celda unidad.

En la proyección presentada en la **Figura 3.3- 4** puede apreciarse que las moléculas de complejo se asocian de a pares, generando una disposición de “cuadrados”, donde los centros metálicos ocupan vértices opuestos y los ligandos, orientados en planos perpendiculares entre sí, configuran los lados.

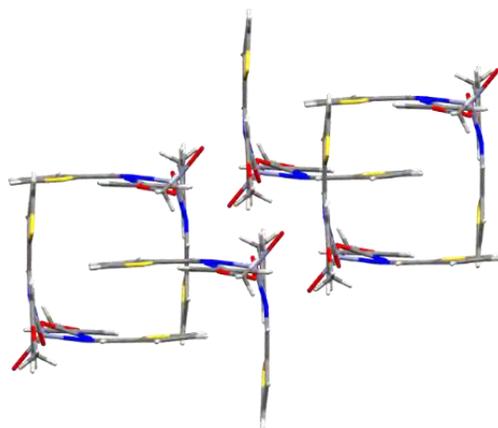


Figura 3.3- 4 Disposición de las moléculas de $Zn(L3)_2$ en la red cristalina.

3.3.3 Estudio teórico

El estudio teórico del complejo de $Zn(L3)_2$ consistió inicialmente en la optimización de la geometría y el posterior cálculo de las frecuencias vibracionales, utilizando el funcional B3LYP. Las transiciones electrónicas se calcularon, incluyendo interacción electrostática con el solvente, con el funcional PBE0. Todos los cálculos se realizaron con el conjunto de bases de calidad triple zeta Def2-tzvp.

En este caso se tomó como punto de partida la geometría determinada por rayos X y se completó la molécula de agua agregando los átomos de hidrógenos no refinados por DRX. Además, fue necesario aumentar la distancia Zn-O(agua), respecto a la determinada experimentalmente, para mantener la carga y multiplicidad de la molécula. En la **Figura 3.3-**

5 se presenta la molécula con la numeración de los átomos, allí se diferencia cada ligando anteponiendo el número 1 o el número 2, según corresponda.

En la **Figura 3.3- 6** se ilustra la superposición de las geometrías experimental y calculada, lo que permite una comparación de las mismas en el espacio, observando, en general, muy buena correlación y en especial en el entorno del metal. Las diferencias más importantes se observan en los ángulos de torsión que involucran los grupos hidrazona y los anillos de tiofeno.

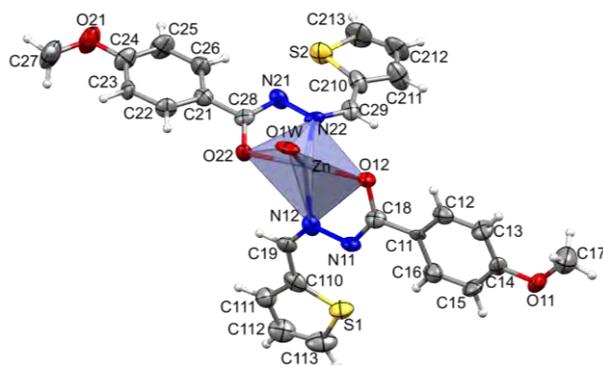


Figura 3.3- 5 Molécula Zn(L3)₂ con la identificación de los átomos.

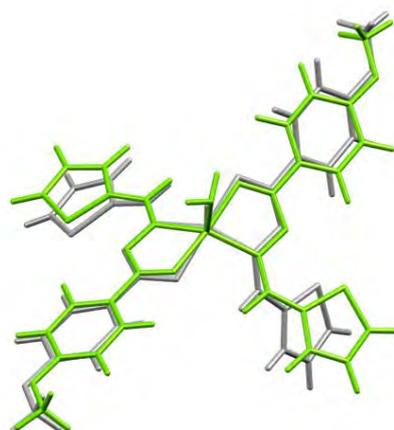


Figura 3.3- 6 Superposición de las geometrías moleculares optimizada (—) y experimental (—) de Zn(L3)₂.

A continuación, se presenta en la **Tabla 3.3- 2**, la comparación entre los principales parámetros geométricos experimentales y calculados para Zn(L3)₂.

Tabla 3.3- 2 Comparación de parámetros geométricos calculados y experimentales para Zn(L3)₂

Distancias de enlaces (Å)		Ángulos de enlaces (°)		Ángulos diedros (°)				
Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.			
Zn-N12	2.021	2.050	N12-Zn-O12	77.42	78.14	S1-C110-C19-N12	-2.09	-0.02
Zn-N22	2.027	2.067	N22-Zn-O22	76.67	78.06	S2-C210-C29-N22	-2.35	0.21
Zn-O12	2.094	2.059	Zn-O12-C18	110.04	110.52	C110-C19-N12-N11	-3.10	0.01
Zn-O22	2.078	2.033	Zn-O22-C28	109.71	111.40	C210-C29-N22-N21	0.72	0.28
Zn-OW1	2.001	2.205	O12-C18-N11	125.16	124.89	C19-N12-N11-C18	169.39	-179.78
C19-N12	1.299	1.295	O22-C28-N21	124.19	124.87	C29-N22-N21-C28	164.08	-179.33
C29-N22	1.294	1.295	C18-N11-N12	110.48	112.24	N12-N11-C18-O12	-5.90	-0.31
N12-N11	1.405	1.363	C28-N21-N22	111.34	111.87	N22-N21-C28-O22	-6.67	0.57
N22-N21	1.366	1.362	N11-N12-Zn	116.65	114.21	N12-N11-C18-C11	174.94	179.69
N11-C18	1.308	1.332	N21-N22-Zn	115.79	113.78	N22-N21-C28-C21	174.09	-179.66
N21-C28	1.310	1.333	O12-C18-C11	116.69	118.28	O12-C18-C11-C12	13.07	-2.33
C18-O12	1.320	1.282	O22-C28-C21	118.94	118.12	O22-C28-C21-C22	16.46	0.37
C28-O22	1.296	1.281	N12-Zn-OW1	125.84	112.49			
			N22-Zn-OW1	117.12	115.39			
			O12-Zn-OW1	93.58	81.93			
			O22-Zn-OW1	91.52	88.05			
			N12-Zn-N22	117.03	131.83			
			N12-Zn-O22	99.44	108.82			
			O12-Zn-O22	174.90	169.51			
			O12-Zn-N22	101.06	103.41			

De acuerdo con los valores experimentales, los ligandos (1) y (2) no son equivalentes entre sí, ya que los valores de las distancias, ángulos de enlace y ángulos de torsión de muestran algunas diferencias entre ambos. Por otra parte, la geometría calculada muestra valores muy similares para algunos parámetros en ambos ligandos.

Comparando las geometrías experimental y calculada, se observa que las diferencias más importantes se encuentran en el ligando identificado como (1). Si se tiene en cuenta que los cálculos de optimización se llevan a cabo sobre la molécula aislada, es posible que la geometría adoptada por la molécula en el sólido no se reproduzca exactamente en el cálculo, debido a que las fuerzas reticulares no se consideran. Sin embargo, las discrepancias observadas no representan diferencias estructuralmente importantes, por lo que resultó válido el empleo de la geometría optimizada para el cálculo de frecuencias vibracionales y posterior asignación del espectro FTIR. Luego, la geometría fue reoptimizada considerando interacciones electrostáticas con el solvente DMSO para, calcular las transiciones electrónicas.

3.3.4 Caracterización espectroscópica

3.3.4.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros FTIR y Raman de la molécula $Zn(L3)_2$ en estado sólido. El espectro infrarrojo se registró en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} y se comparó con el espectro obtenido para el ligando libre en la misma región espectral, mientras el espectro Raman se registró en la región de 1800 a 400 cm^{-1} con radiación de excitación de 785 nm. Los mismos se presentan en la **Figura 3.3- 7**.

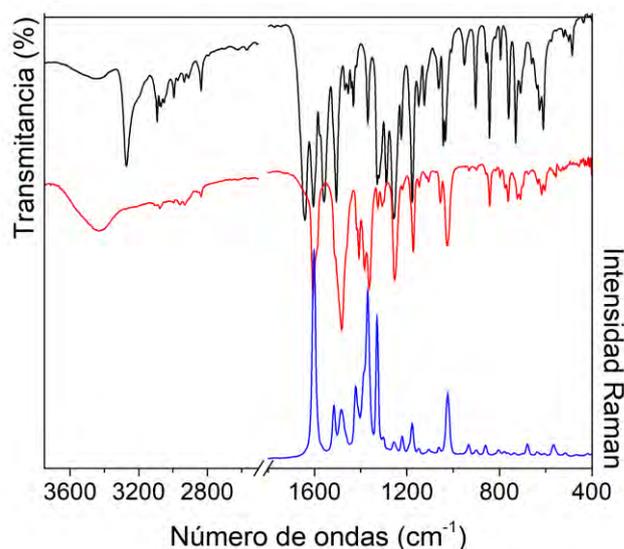


Figura 3.3- 7 Espectros IR de HL3 (—) y $Zn(L3)_2$ (—) en el rango de 3750 - 400 cm^{-1} . Espectro Raman de $Zn(L3)_2$ (—) en el rango de 1700 - 400 cm^{-1} .

En la **Tabla 3.3- 3** se presenta la asignación realizada para los principales modos vibracionales del complejo en forma comparativa con la asignación previamente establecida para el ligando libre HL3 y teniendo en cuenta el resultado de los cálculos computacionales. La asignación completa de los espectros se presenta en la **Tabla S3.3-4** del apéndice.

Tabla 3.3- 3 Asignación de las bandas de los espectros vibracionales más significativas de la molécula Zn(L3)₂.

HL3			Zn(L3) ₂			
IR	Calc.	Asignación	Exp.	Raman	Calc.	Asignación
3467 ^{d, a}		ν [OH] ^{H2O}	3434 ^{m-d, a}		3871	ν [OH] ^{H2O coord}
3271 ^f	3501	ν N-H				
3092 ^m	3195	ν [C-H] ^{TPCOH}	3093 ^{md, a}		3195	ν [C-H] ^{TPCOH}
2995 ^d	3191	ν [C-H] ^{MeBH}	2996 ^{md}		3210	ν [C-H] ^{MeBH}
2935 ^{md}	3133	ν [C-H] ^{CH3}	2932 ^{md}		3131	ν [C-H] ^{CH3}
2836 ^d	3014	ν [C-H] ^{aldh}	2836 ^{md}		3161	ν [C-H] ^{aldh}
1641 ^{mf}	1751	ν C=O + δ NH				
1604 ^f	1664	ν C=N	1607 ^f	1604 ^{mf}	1633	ν (H)C=N
1576 ^m	1646	$[\nu^R]^{MeBH}$	1589 ^h		1647	$[\nu^R]^{MeBH} + \nu$ (H)C=N
					1581	δ H ₂ O
1520 ^h	1570	δ NH + $[\nu^R]^{TPCOH}$	1512 ^h	1516 ^m	1540	$[\nu^R]^{TPCOH}$
1507 ^f	1549	$[\delta$ (CH + CH ₃)] ^{MeBH} + δ NH	1482 ^{mf, a}	1484 ^m	1545	$[\delta$ CH] ^{MeBH}
					1514	ν (O)C=N + δ CH ₃
1418 ^{md}	1478	$[\delta$ C-H] ^{CH3}	1418 ^h	1421 ^m	1477	$[\delta$ C-H] ^{CH3}
	1448	$[\nu^R]^{MeBH} + \delta$ CH + δ NH	1408 ^m		1441	$[\nu^R + \delta$ CH] ^{MeBH} + ν_{as} O-C-N
			1384 ^m	1384 ^h	1384	ν C-C-O + δ [C-H] ^{aldh}
1369 ^m	1399	$[\nu^R]^{TPCOH} + \delta$ [C-H] ^{aldh}	1363 ^f	1371 ^f	1453/1363	$[\nu^R]^{TPCOH} + \delta$ [C-H] ^{aldh}
1289 ^f	1291	ν C-OCH ₃ + $[\nu^R + \delta$ CH] ^{MeBH}	1254 ^{m-f}	1256 ^{md}	1278	ν C-OCH ₃ + $[\nu^R + \delta$ CH] ^{MeBH}
1177 ^f	1205	ρ_r CH ₃	1173 ^m	1179 ^d	1204	ρ_r CH ₃
1149 ^d	1167	ν N-N + $[\delta$ CH] ^{TPCOH+MeBH} + νAr-C(O)}				
			1147 ^{md}	1149 ^{md}	1173	ν Ar-C(O) + $[\delta$ CH] ^{MeBH}
			1107 ^{md}	1106 ^{md}	1055	ν N-N
1043 ^m	952	$[\gamma$ CH] ^{aldh}	1026 ^m	1027 ^m	926	$[\gamma$ CH] ^{aldh} + [\gamma CH]^{TPCOH}}}
953 ^d	985	$[\gamma$ CH] ^{MeBH}	932 ^{md}	934 ^{md}	981	$[\gamma$ CH] ^{MeBH}
858 ^d	910	$[\gamma$ CH] ^{TPCOH}	858 ^{md}	862 ^{md}	913	$[\gamma$ CH] ^{TPCOH} + [\gamma CH]^{aldh}}}
795 ^d	812	$[\delta^R]^{MeBH}$	797 ^{md}		815	$[\delta^R]^{MeBH}$
			775 ^{md}		786	$[\delta^R]^{TPCOH} + [\delta^R]^{coord.}$
760 ^m	775	$[\gamma^R]^{MeBH} + \gamma$ C=O	762 ^d		788	$[\gamma^R]^{MeBH} + \gamma$ C-O
	768	$[\delta^R]^{TPCOH}$	736 ^h		742	$[\delta^R]^{TPCOH} + [\delta^R]^{coord.}$
730 ^m	717	$[\gamma$ CH] ^{TPCOH}	723 ^d		724	$[\gamma$ CH] ^{TPCOH}}
709 ^d	709	$[\gamma^R]^{TPCOH} + \gamma$ C=O	710 ^d		719	$[\gamma^R + \gamma$ CH] ^{MeBH}}
575 ^{md}	596	$[\gamma^R]^{TPCOH}$	563 ^{md}	569 ^{md}	574	$[\gamma^R]^{TPCOH}$
			557 ^{md}		556	ν Zn-O + δ Ar-O-CH ₃ + ρ_r H ₂ O
			533 ^{md}		525	ρ_r H ₂ O
523 ^{md}	541	$[\gamma^R]^{MeBH}$				
511 ^h			512 ^{md}		520	$[\gamma^R]^{MeBH}$
501 ^{md}	488	δ Ar-O-CH ₃ + γ NH				
486 ^d	431	δ Ar-O-CH ₃ + δ Ar-C=O	474 ^h		475	δ Ar-O-CH ₃ + δ N-C(H)-C
			464 ^{d, a}		402	δ Ar-O-CH ₃ + δ Ar-C=O
438 ^{md}	498	γ NH + $[\gamma^R]^{MeBH}$				
			400*		351	ν Zn-N
					376	ρ_w H ₂ O
					240	ν Zn-OH ₂

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

*Límite de detección del equipo.

Como se explicó en el apartado 3.3.3, para la optimización de la geometría, se partió de la estructura cristalina determinada por DRX, con las modificaciones allí detalladas sobre la

molécula de agua coordinada. En consecuencia, se esperan diferencias entre valores calculados y experimentales en las bandas asociadas a los modos vibracionales de dicha molécula. Tal es el caso de la banda a 3434 cm^{-1} , en espectro IR del complejo, asociada al estiramiento de la molécula de agua coordinada, que se calcula a 3871 cm^{-1} .

Análogamente a lo descrito para el complejo de cobre, en este caso, al comparar los espectros FTIR y Raman del complejo $\text{Zn}(\text{L3})_2$ con los del ligando libre, se observa claramente el desplazamiento de las bandas asociadas a los grupos atómicos afectados por la coordinación.

Las bandas observadas en el espectro IR del ligando libre a 3271 y 1641 cm^{-1} debidas a los estiramientos N-H y C=O, respectivamente, desaparecen en el espectro del complejo. En su lugar se observa la presencia de dos nuevas e intensas señales. La banda en 1607 cm^{-1} en el espectro IR y 1604 cm^{-1} en Raman, se asigna a al estiramiento del enlace (H)C=N y la que aparece en 1482 cm^{-1} (IR), 1484 cm^{-1} (Raman), se asocia al estiramiento (O)C=N.

En 1408 y 1384 cm^{-1} también se registraron nuevas bandas y se asignan, según los cálculos, a modos acoplados incluyendo estiramientos O-C-N y C-C-O, que involucran al nuevo enlace C-O, de la forma *enol*. Todos estos cambios entre los espectros del ligando y del complejo se deben a la redistribución electrónica en el ligando generada por la enolización y formación del anión L3^- que coordina al metal.

Para la molécula de agua coordinada se calculan, además, los modos de deformación en el plano a 1581 cm^{-1} y fuera del plano en 525 y 376 cm^{-1} . De éstos, sólo se observa una banda débil a 533 cm^{-1} que se asigna al *rocking* del agua coordinada. La banda calculada a mayor frecuencia podría estar solapada por la intensa señal a 1607 cm^{-1} , debida al estiramiento C=N, mientras que la banda a bajas frecuencias se espera por debajo del rango de medida.

Las bandas correspondientes a los estiramientos metal-ligando se calculan en 556 cm^{-1} para Zn-O(L3), 351 cm^{-1} para Zn-N y 240 cm^{-1} para Zn-O(H₂O). Sin embargo, experimentalmente sólo puede observarse la banda del estiramiento Zn-O(L3) en 557 cm^{-1} y una banda próxima a 400 cm^{-1} , cuyo mínimo no se puede establecer debido al límite de detección del equipo.

3.3.4.2. Espectroscopia electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos del complejo de zinc en solución de DMSO y en estado sólido a través de la técnica de reflectancia difusa. En la **Figura 3.3- 8** se muestra el espectro de absorción UV-Vis de una solución $5.7 \times 10^{-5}\text{ M}$ de $\text{Zn}(\text{L3})_2$ y una solución $3 \times 10^{-5}\text{ M}$ de HL3, en DMSO.

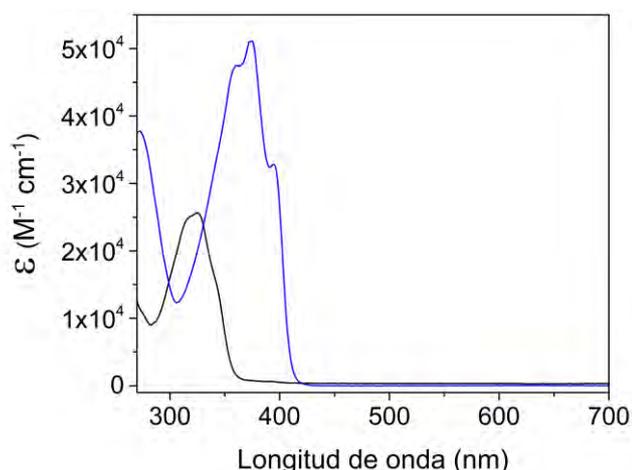


Figura 3.3- 8 Espectro UV-Vis de solución 5.7×10^{-5} M del complejo $Zn(L3)_2$ (—) y solución 3×10^{-5} M del ligando HL3 (—) en DMSO.

En la figura se advierte una importante diferencia en la absorptividad molar de los espectros de los compuestos, además de un desplazamiento en las bandas hacia menores energías en el espectro del complejo.

La asignación del espectro se realizó con la ayuda de los cálculos DFT y se presenta en la **Tabla 3.3- 4**. En la **Figura 3.3- 10** se muestra la representación de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas.

Los cálculos realizados indican que, en el rango espectral registrado, todas las bandas corresponden a transiciones de tipo interligando, ya que todos los OMs involucrados se encuentran deslocalizados sobre ambos ligandos. Se espera que la banda correspondiente a la transferencia de carga de tipo M-L se encuentre a mayores energías, sin poder detectarse en el rango registrado. Los cálculos también predicen el desplazamiento observado de las bandas, respecto a las del ligando libre.

Tabla 3.3- 4 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de $Zn(L3)_2$

Abs. en DMSO (nm) [ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)]*	Abs. por Refl. Dif (nm)	Calculado (F. O.)	Transiciones	Asignaciones
395 (32.84×10^3)	397**	445 (0.02514)	H \rightarrow L	Interligando
375 (51.14×10^3)	360**	345 (0.20901)	H \rightarrow L+1	Interligando
360 (47.51×10^3)		340 (1.34516)	H-1 \rightarrow L+1	Interligando
272 (37.77×10^3)	273**	299 (0.25773)	H α \rightarrow L	Interligando

*Valores aparentes

**Valores determinados por deconvolución.

En el espectro de absorción obtenido a partir del de reflectancia difusa, que se muestra en la **Figura 3.3- 9**, se observa que el complejo no presenta variaciones significativas entre el estado sólido y la solución en DMSO.

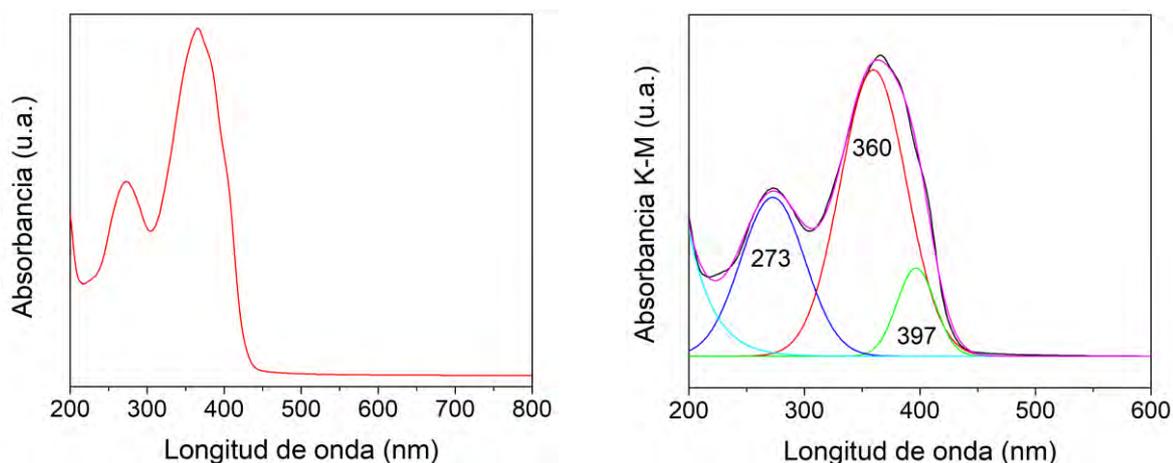


Figura 3.3- 9 Espectro de absorción de $Zn(L3)_2$ obtenido por reflectancia difusa.

El mejor ajuste logrado para la deconvolución de las bandas estima los máximos de absorción en 273, 360 y 397 nm. No se visualiza la banda observada en solución a 375 nm debido a que en esa zona el ajuste de la deconvolución es menos preciso, sin embargo, los resultados permiten inferir que el complejo en solución conserva la coordinación adoptada en el cristal.

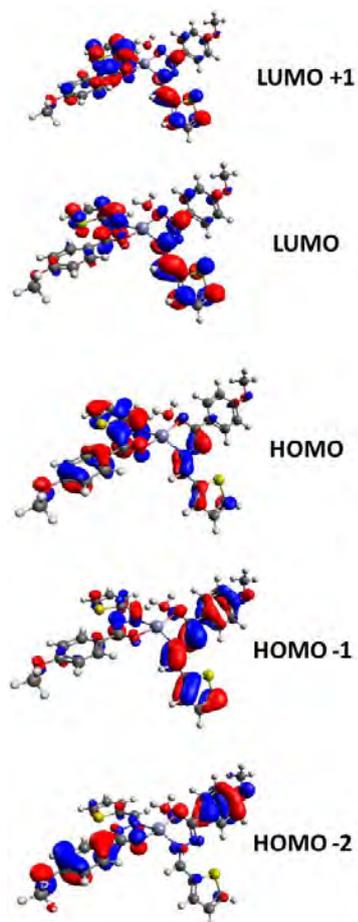


Figura 3.3- 10 Representación de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de $Zn(L3)_2$ según los cálculos DFT.

3.3.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se registraron los espectros RMN de ^1H , ^{13}C , y bidimensionales COSY, NOESY, HSQC y HMBC en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C , estos últimos se presentan en las **Figuras S3.3-1, S3.3-2, S3.3-3 y S3.3-4** del apéndice. En la **Figura 3.3- 11** se presenta el espectro protónico del complejo. Cabe señalar que en ella se ha utilizado una numeración de los átomos simplificada, diferente a la utilizada previamente.

El espectro ^1H registrado presenta señales que integran para los 22 núcleos de H de la molécula, 11 por cada L3^- coordinado. El mismo muestra, en concordancia con lo observado en la estructura cristalina, que los ligandos no son equivalentes entre sí y presentan leves diferencias en sus desplazamientos, generando señales dobles.

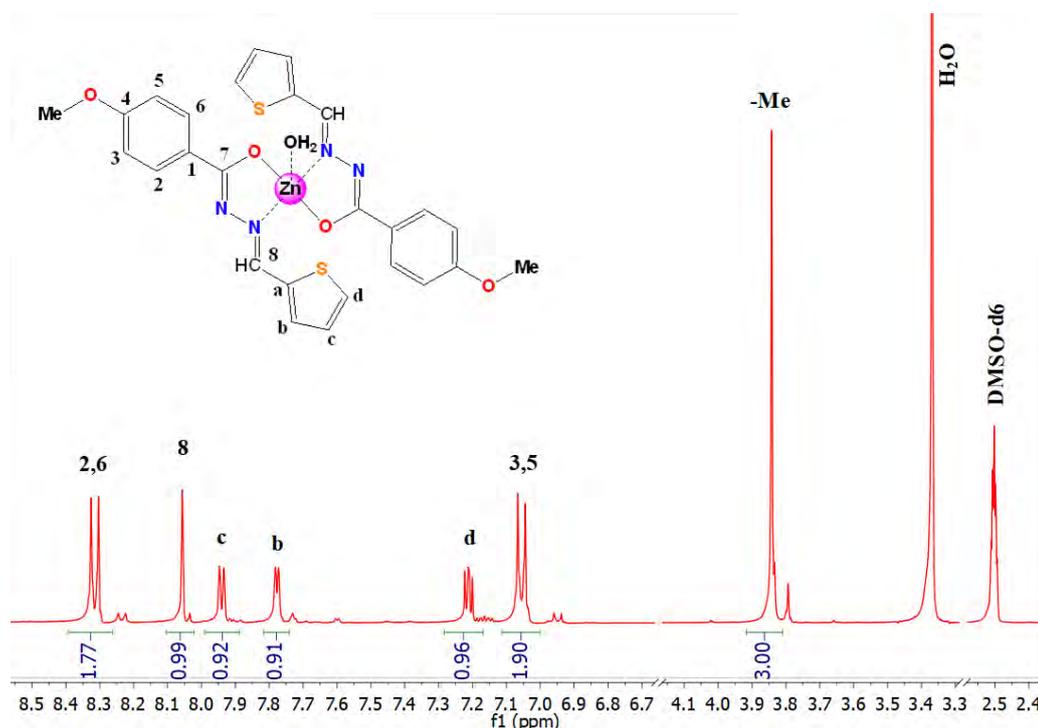


Figura 3.3- 11 Espectro ^1H -RMN de $\text{Zn}(\text{L3})_2$ en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

Los protones que presentan mayor desplazamiento químico son los del anillo del fragmento MeBH. El protón C8-H (proveniente del grupo aldehído en el precursor TPCOH) se ubica como un singlete a 8.01 ppm. Las señales observadas entre 7 y 8 ppm corresponden a los protones restantes de los anillos y la asignada a los tres H del grupo metilo se encuentra a 3.81 ppm. Se observa una importante señal a 3.4 ppm debida a la presencia de agua [17].

El espectro ^{13}C en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, se presenta en la **Figura 3.3- 12**. El complejo tiene 26 átomos de carbono y se esperan 13 señales, debido a que los ligandos resultan equivalentes en cuanto al entorno de sus átomos de carbono. Sin embargo, se identifican 11 señales, ya que dos pares de átomos de carbono ubicados en el anillo bencénico resultan, a su vez, equivalentes en cada ligando (C2/C6 y C3/C5).

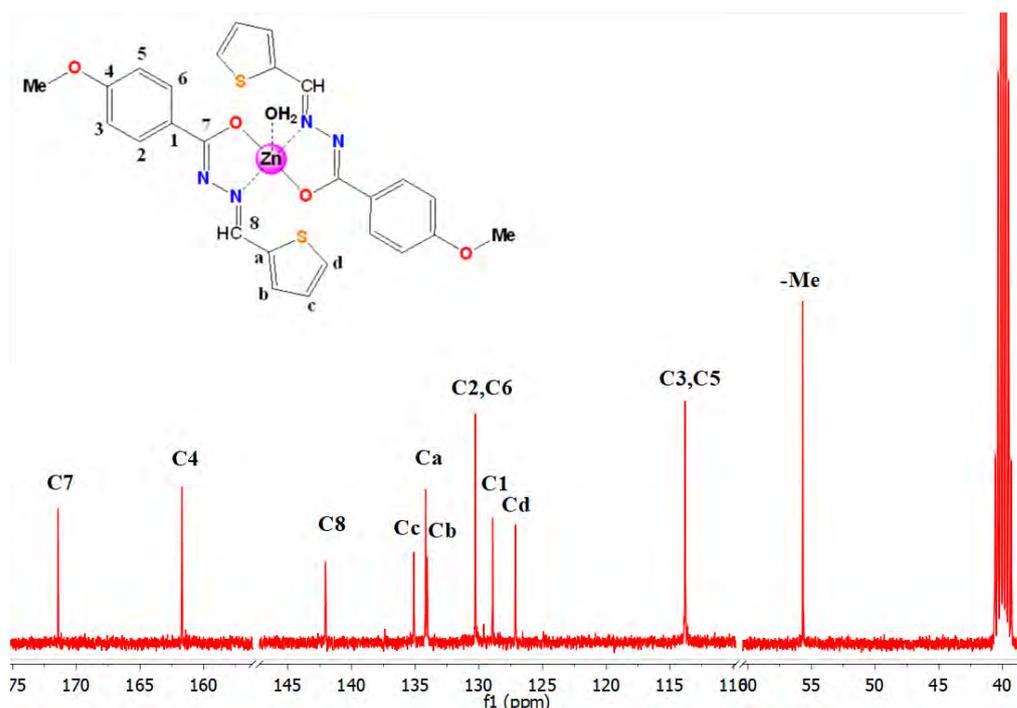


Figura 3.3- 12 Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Zn}(\text{L3})_2$ en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C .

La señal que se registra a mayor desplazamiento (171.42 ppm) es el correspondiente al carbono del grupo $\text{N}=\text{C}7-\text{O}$ enolizado y deprotonado. Luego aparece a 161.69 ppm la señal correspondiente al carbono cuaternario del anillo bencénico unido al grupo metoxi. A 142.04 ppm se encuentra el pico asociado al carbono del grupo imino $\text{N}=\text{C}8-\text{H}$. Las señales correspondientes a los carbonos del anillo tiofeno se ubican entre 135.10 y 113.80 ppm. Finalmente, el pico registrado a 55.68 ppm se asigna al carbono del grupo metilo.

En la **Tabla 3.3- 5** se presenta la asignación completa de las señales observadas en ambos espectros. En ellos también se observan los picos atribuidos al solvente empleado, a 2.5 ppm en el espectro de ^1H y a 40 ppm en el de ^{13}C .

Tabla 3.3- 5 Asignación de espectros ^1H y ^{13}C de $\text{Zn}(\text{L3})_2$ en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

C/H	δ (ppm) ^1H NMR	δ (ppm) ^{13}C NMR
1	-	128.92
2,6	8.31 (m, 2H)	130.28
3,5	7.01 (s, 2H)	113.80
4	-	161.69
7	-	171.42
8	8.01 (s, 1H)	142.04
a	-	134.19
b	7.72(m, 1H)	134.05
c	7.91 (d, $J=5.10$, 1H)	135.10
d	7.18 (m, 1H)	127.14
-OCH ₃	3.81 (s, 3H)	55.68

Referencias: m: multiplete; s: singlete; d: doblete

3.4 Complejo de vanadio con TPCOHMeBH $[(VO)_2(L3)_2(OCH_3)_2(\mu-HOCH_3)_2]$

Se obtuvo un nuevo complejo de vanadio con HL3 como ligando, en adelante nombrado como VL3. Para este complejo no fue posible obtener cristales de calidad adecuada para el refinamiento de su estructura, sin embargo, se propone una estructura en base a los resultados obtenidos por diferentes técnicas espectroscópicas. A continuación, se describe la síntesis del complejo y los resultados mencionados.

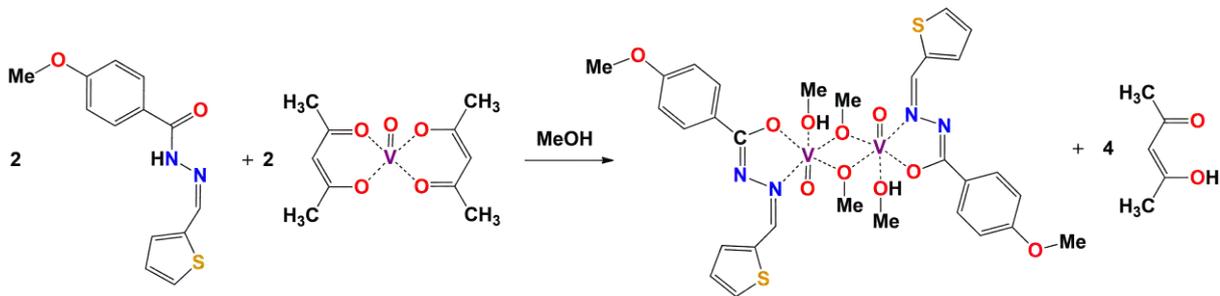
3.4.1 Síntesis

El complejo VL3 se sintetizó a partir de la reacción de 0.1302 g de ligando (0.5 mmol) en 10 ml de metanol y 0.0661 g de acetilacetonato de vanadilo (0.25 mmol) en 5 mL del mismo solvente. Inicialmente se llevó la solución de HL3 a reflujo con agitación. Luego, se agregó por goteo la solución del precursor de vanadilo, manteniendo el sistema en las mismas condiciones durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo, se suspendió el calentamiento hasta que la solución de color rojo violáceo obtenida, alcanzó la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas se observó la formación de un precipitado microcristalino color bordó que resultó ser el complejo esperado, impurificado con el ligando. Se procedió a la separación de los compuestos mediante recristalización en metanol y el complejo puro se separó por filtración en caliente.

En el **Esquema 3.4- 1** se representa la reacción de síntesis del complejo. La estructura propuesta se infiere en base a los resultados espectroscópicos obtenidos, los cuales se presentarán en los sucesivos apartados, y analizando las similitudes y diferencias con el complejo de vanadio obtenido con el ligando HL4, que se presentará en el capítulo siguiente y para el cual se pudo determinar la estructura cristalina.

La estructura se propone como un dímero con doble puente, en el que los centros metálicos se conectan a través de los átomos de oxígeno de sendos grupos metóxido, provenientes del solvente de síntesis, como se ilustra en el **Esquema 3.4- 1**. El complejo resultante es neutro, con los centros de vanadio como iones VO^{2+} , unidos cada uno a un anión $L3^-$, producto de la deprotonación del HL3 en la forma enol, que actúa como ligando bidentado. La coordinación se completa con una molécula de solvente (metanol) unida a cada átomo de vanadio, generando un entorno octaédrico.

Para el compuesto propuesto se calcula un peso molecular de 776.06 g/mol con composición porcentual de C: 46.39%, H: 4.42% y N: 7.22%. Los valores obtenidos experimentalmente para el análisis elemental fueron: C: 46.69%, H: 4.16% y N: 7.34%. El rendimiento de la reacción resultó del 48% (0.0752 g). El complejo se descompone sin fundir a 330°C.



Esquema 3.4- 1 Reacción de síntesis del complejo VL3.

3.4.2 Caracterización espectroscópica

3.4.2.1. Espectroscopia vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros vibracionales IR y Raman para el complejo de VL3, los cuales se muestran en la **Figura 3.4- 1**, junto con el espectro IR del ligando libre. El espectro IR se registró en la región de 4000 a 400 cm^{-1} y el Raman, en el rango de 1800 a 400 cm^{-1} con radiación de excitación de 785 nm.

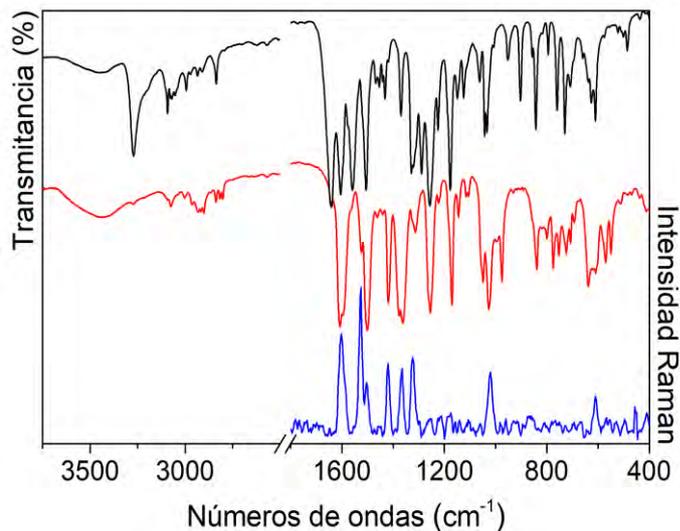


Figura 3.4- 1 Espectros FTIR de HL3 (—) y VL3 (—) y espectro Raman de VL3 (—)

La asignación de las bandas se llevó a cabo en forma comparativa con los resultados obtenidos para los complejos $\text{Cu}(\text{L3})_2$ y $\text{Zn}(\text{L3})_2$, discutidos en las secciones precedentes, y para el complejo VL4, que se presentará en el siguiente capítulo.

Las bandas más significativas del complejo y del ligando se presenta en la **Tabla 3.4- 1**, mientras que la asignación completa se muestra en la **Tabla S3.4-1** del apéndice.

Tabla 3.4- 1 Asignación de las bandas IR y Raman más relevantes para el complejo VL3

HL3			VL3		
IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Asignación
3467 ^{d, a}		[ν OH] ^{H2O}	3432 ^{m, a}		[ν OH] ^{H2O} + [ν OH] ^{MeOH}
3271 ^f	3501	ν N-H			
2935 ^{md}	3133	[ν C-H] ^{CH3}	2930 ^d		[ν CH ₃] ^{MeBH}
			2917 ^d		[ν _{as} CH ₃] ^{MeO + MeOH}
2909 ^{md}	3067	[ν C-H] ^{CH3}	2902 ^d		[ν CH ₃] ^{MeBH}
2860 ^h	3009	[ν C-H] ^{CH3}	2866 ^h		[ν CH ₃] ^{MeBH}
2836 ^d	3014	[ν C-H] ^{aldh}	2838 ^d		[ν C-H] ^{aldh}
			2816 ^d		[ν _{as} CH ₃] ^{MeO + MeOH}
			2802 ^d		[ν _s CH ₃] ^{MeO + MeOH}
1641 ^{mf}	1751	ν C=O + δ NH			
1604 ^f	1664	ν C=N	1608 ^{mf}	1603 ^{mf}	ν (H)C=N
			1597 ^{f, h}		[ν ^R] ^{MeBH} + ν (H)C=N
1576 ^m	1646	[ν ^R] ^{MeBH}			
1559 ^f	1607	[ν ^R] ^{MeBH}			
1520 ^h	1570	δ NH + [ν ^R] ^{TPCOH}	1523 ^{m-d}	1529 ^{mf}	[ν ^R] ^{TPCOH}
1507 ^f	1549	[δ(CH ^R + CH ₃)] ^{MeBH} + δ NH	1501 ^{mf, a}	1502 ^m	[δ CH ^R] ^{MeBH}
					ν (O)C=N + δ CH ₃
1440 ^d	1494	[δ CH] ^{CH3}	1441 ^{md}		[δ CH ₃] ^{MeBH}
1432 ^d	1464	[ν ^R] ^{TPCOH} + δ NH + [δ CH] ^{aldh}			
1418 ^{md}	1478	[δ CH] ^{CH3}	1419 ^{m-f, a}	1420 ^{m-f}	[δ CH ₃] ^{MeBH + MeO + MeOH}
			1376 ^f		ν C-C-O + [δ CH] ^{aldh}
1369 ^m	1399	[ν ^R] ^{TPCOH} + [δ CH] ^{aldh}	1362 ^{mf}	1363 ^{m-f}	[ν ^R] ^{TPCOH} + [δ CH] ^{aldh}
1329 ^f	1347	[δ CH] ^{aldh} + [ν ^R] ^{TPCOH}	1324 ^h	1324 ^{m-f}	[δ CH] ^{aldh}
1320 ^f					
1309 ^h	1341	[ν ^R] ^{MeBH} + [δ CH] ^{aldh} + ρ _r CH ₃	1313 ^d		[ν ^R] ^{MeBH} + ρ _r CH ₃
1289 ^f	1291	ν C-OCH ₃ + [ν ^R + δ CH] ^{MeBH}	1261 ^h		ν C-OCH ₃ + [ν ^R + δ CH] ^{MeBH}
1256 ^{mf, a}	1254	ν _{as} C-C(O)-N+δNH+νC-S+[δCH] ^{TPCOH}	1254 ^f		ν CC-S
1225 ^m	1249	[δ CH] ^{TPCOH + aldh} + ν (S)C-C(N)	1222 ^d		[δ CH] ^{TPCOH + aldh} + ν (S)C-C(N)
1177 ^f	1205	ρ _r CH ₃	1170 ^{m-f}		ρ _r CH ₃
1149 ^d	1167	νN-N+[δCH] ^{TPCOH+MeBH} + νAr-C(O)			
			1145 ^d		ν Ar-C(O) + [δ CH] ^{MeBH}
			1105 ^d		ν N-N
1043 ^m	952	[γ CH] ^{aldh}			
1034 ^m	1058	ν O-CH ₃ + [δ ^R] ^{MeBH}	1026 ^f	1021 ^m	[γ CH] ^{aldh} + [γ CH] ^{TPCOH}
					ν O-CH ₃ + [δ ^R] ^{MeBH}
			976 ^m		V=O
953 ^d	985	[γ CH] ^{MeBH}	931 ^{md}		[γ CH] ^{MeBH}
			776 ^m		[δ ^R] ^{TPCOH + MeBH}
760 ^m	775	[γ ^R] ^{MeBH} + γ C=O	753 ^{m-d}		[δ ^R] ^{TPCOH}
	768	[δ ^R] ^{TPCOH}	734 ^h		[δ ^R] ^{TPCOH + coord}
730 ^m	717	[γ CH] ^{TPCOH}	724 ^{m-d}		[γ CH] ^{TPCOH}
627 ^m	617	δ Ar-O-CH ₃ + [δ ^R] ^{MeBH}	609 ^m	612 ^{m-d}	[δ ^R] ^{MeBH} + δ Ar-C-O
610 ^m	523	γ NH + [γ ^R] ^{TPCOH}			
			602 ^h		[γ ^R] ^{TPCOH}
			583 ^h		ν V-O (Me-O)
575 ^{md}	596	[γ ^R] ^{TPCOH}	571 ^{m-d}		[γ ^R] ^{TPCOH}
			550 ^{m-d}		ν V-O (L3)
523 ^{md}	541	[γ ^R] ^{MeBH}			
511 ^h			514 ^{md}		[γ ^R] ^{MeBH}
438 ^{md}	498	γ NH + [γ ^R] ^{MeBH}			
			411 ^d	409 ^d	ν V-N

Referencias: R: anillo; ν: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ρ_w: wagging; ρ_r: rocking; ρ_t: twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

En la zona de altas frecuencias del espectro se observa una banda ancha y de intensidad media, a 3432 cm^{-1} , que se asocia al estiramiento del enlace O-H del metanol. También se observan las bandas correspondientes a los estiramientos de los puentes metoxido y de las moléculas de metanol coordinado. En dicha zona, se destaca la desaparición de la intensa banda asignada al estiramiento del enlace N-H, observada en el espectro del ligando a 3271 cm^{-1} , como consecuencia de la enolización y posterior deprotonación. Por esta misma causa, desaparece la banda correspondiente al modo de estiramiento del grupo C=O acoplado con el de deformación en el plano del enlace N-H, presente a 1641 cm^{-1} en el ligando libre. Otro efecto de la enolización es la aparición de la banda intensa que se encuentra a 1376 cm^{-1} , asignada a estiramientos de grupos atómicos que involucran al nuevo enlace C-O formado. En el espectro IR del complejo se observa una intensa banda a 1603 cm^{-1} , junto a una señal intensa en Raman a 1603 cm^{-1} , asociada al estiramiento del grupo (H)C=N. La banda en 1501 cm^{-1} muy intensa y ancha en IR y de intensidad media en Raman a 1502 cm^{-1} , se asigna a al estiramiento del grupo (O)C=N acoplada con modos de deformación de los grupos C-H del ligando.

Para este complejo, la banda asignada al estiramiento N-N se ve afectada, desplazándose de 1149 cm^{-1} a 1106 cm^{-1} luego de la coordinación, como consecuencia del debilitamiento del enlace debido a la redistribución electrónica y la interacción con el metal.

El estiramiento del enlace O-CH₃, que se manifiesta como una intensa banda característica a 1026 cm^{-1} en IR y una banda de intensidad media a 1021 cm^{-1} en Raman, puede asignarse a los puentes metoxo, ya que muestra diferencias en la posición e intensidad respecto a la presente en el ligando, asociada a este grupo en el fragmento MeBH.

En el espectro IR del complejo se observa la presencia de una nueva banda de intensidad media a 976 cm^{-1} , característica del estiramiento de los grupos V=O. El hombro a 583 cm^{-1} se asigna al estiramiento V-O (MeO) y la banda de intensidad media-débil a 550 cm^{-1} , al estiramiento V-O (ligando). La señal observada a 411 cm^{-1} en el espectro IR se asocia al estiramiento V-N.

3.4.2.2. Espectroscopia electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos de absorción del complejo en solución de DMSO y en estado sólido por reflectancia difusa.

En la **Figura 3.4- 2** se presentan los espectros electrónicos del complejo VL3 en soluciones $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ y $2 \times 10^{-5}\text{ M}$ en DMSO, junto al espectro registrado para una solución $3 \times 10^{-5}\text{ M}$ del ligando libre en el mismo solvente. El espectro obtenido para la muestra sólida se presenta en la **Figura 3.4- 3** con la resolución de las bandas por deconvolución.

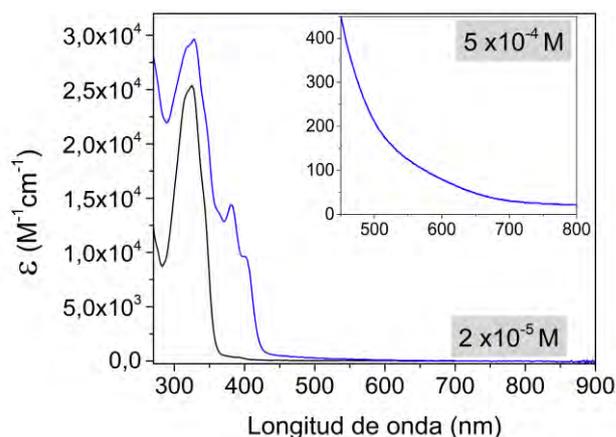


Figura 3.4- 2 Espectro UV-Vis de la solución de VL3 (—) y HL3 (—) en DMSO.

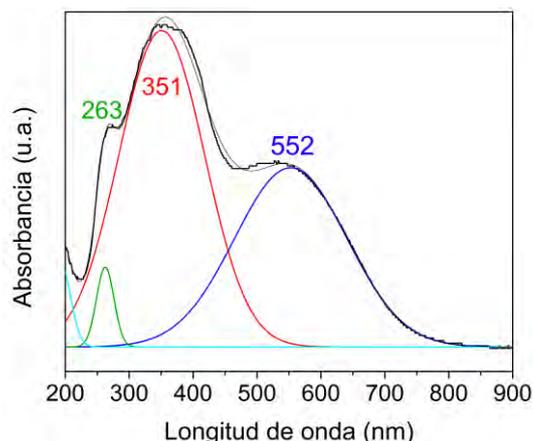


Figura 3.4- 3 Espectro de absorbancia medido por reflectancia difusa para VL3 en estado sólido.

Al comparar el espectro del complejo en solución con el del ligando se observa que las bandas de HL3 se conservan, con leves desplazamientos, luego de la complejación. Además, se observa a mayor longitud de onda, la presencia de un conjunto de bandas que se asocian a la transferencia de carga Ligando-Metal.

Por otro lado, en el espectro obtenido para la muestra sólida se observan las bandas del ligando y una banda ancha que, por deconvolución, se localiza con máximo a 552 nm. Esta banda puede asignarse, por ubicación en el espectro, a una transición d-d, consistente con la presencia del centro metálico de V(IV).

En la **Tabla 3.4- 2** se comparan las bandas observadas para las diferentes muestras de VL3, con la asignación correspondiente. La banda ancha del espectro registrado para el sólido, con máximo a 351 nm se asocia a transiciones de TC L-M, que en solución dan lugar a una serie de bandas con un máximo registrado a 382 nm, e incluiría también las transiciones intra- e interligando de mayor energía, observadas a 327 nm en la solución. Finalmente, la banda registrada a 263 nm en el sólido se asocia a la cola de absorción observada en el espectro en DMSO, cuyo máximo no puede identificarse debido a la absorción del solvente.

La ausencia de bandas de absorción en la región de tránsitos d-d del espectro en solución, junto al desplazamiento hacia menores energías de las bandas asignadas a transferencia de carga L-M, son indicios de que el complejo presente en el sólido se oxida, generando una especie de vanadio V, de configuración $[Ar]3d^0$.

Tabla 3.4- 2 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de VL3

Abs. en DMSO (nm) [ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)]	Abs. por Refl. Dif (nm)	Asignaciones
	552	d-d
401 (h)		
382 (14.3×10^3)		TC L-M
364 (h)	351	
327 (29.8×10^3)		Intra/ Interligando
316 (h)		Intra/ Interligando
270*	263	Intra/ Interligando

*Corte por absorción del solvente

3.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L3

3.5.1 Citotoxicidad

De acuerdo con lo mencionado en los capítulos anteriores, los complejos de cobre generalmente son los más activos dentro cada familia, por lo cual los ensayos de citotoxicidad se realizaron sólo para el complejo de cobre $\text{Cu}(\text{L3})_2$. Los ensayos se realizaron por el método de reducción del MTT descrito previamente sobre las líneas celulares JURKAT (leucemia), MG-63 (osteosarcoma), MCF-7 (adenocarcinoma mamario), MDA-MB-231 (carcinoma mamario triple negativo) y A549 (adenocarcinoma epitelial alveolar).

Los resultados obtenidos indican que para la línea Jurkat el valor de IC_{50} se encuentra por encima de los 25 μM , mientras que para las demás líneas presentó valores de IC_{50} por encima de los 10 μM . En este caso, si bien la actividad antiproliferativa del compuesto $\text{Cu}(\text{L3})_2$ podría ser comparable a la de otros compuestos de este metal, resultó ser marcadamente menor que la observada para el compuesto de cobre de la familia L2, por lo que se decidió no profundizar los estudios, en esta etapa.

Por otra parte, el trabajo publicado por Kumar [2] presenta la evaluación de citotoxicidad de 4 complejos de níquel con ligandos tiofeno-benzahidrazona dentro de los que se incluye el ligando HL3. Los ensayos se realizaron sobre las líneas celulares HeLa (carcinoma de cuello de útero) y MCF-7. Allí se reporta que el IC_{50} del ligando se encuentra por encima de los 100 μM para ambas líneas celulares y que todos los complejos muestran una importante mejora en actividad a pesar de presentar valores de IC_{50} por encima de 18.1 μM para HeLa y por encima de 16.3 para MCF-7, mientras el cisplatino (fármaco de referencia) presenta valores de 16.2 y 13.9 μM para las respectivas líneas celulares. Estos resultados alentarían la continuación del estudio sobre la familia de complejos de HL3, incluyendo otras líneas celulares, en el futuro.

3.5.2 Actividad Antioxidante por el método de decoloración del radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$.

La actividad antioxidante se evaluó por el método ya descrito en los capítulos anteriores. Inicialmente se realizó el ensayo sobre el ligando libre obteniendo un valor de TEAC de 0.19. Este resultado indica que el ligando no presenta actividad antioxidante frente al radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$. Aun considerando que el efecto de la complejación pueda aumentar la actividad del ligando, en la magnitud encontrada para las otras familias, el valor de TEAC obtenido en este caso para HL3 no resultó alentador para continuar con la evaluación de actividad antioxidante para los complejos.

3.6 Conclusiones parciales

La familia de compuestos L3 está conformada por el ligando HL3 y sus complejos de cobre, zinc y vanadio.

Al igual que el ligando HL2, HL3 ($C_{13}H_{12}N_2OS$) es una molécula previamente estudiada por otros autores. Sin embargo, la información reportada resultó muy limitada, por lo que con el presente trabajo se logró una mejor caracterización, incluyendo cálculos DFT.

Los ligandos HL1 y HL2 pertenecen a la familia de derivados de *orto*-hidroxialdehídos, mientras que en este caso el ligando es un derivado de un tiofeno-aldehído. Esta N-acilhidrazona, con grupos donores N y O, se caracteriza, por presentar equilibrio tautomérico en solución. Tanto en el sólido como en solución de DMSO se encuentra en la forma *ceto-amina*, mientras que en solución de MeOH se observa un desplazamiento hacia la forma *enol-imina*.

Los tres complejos obtenidos resultaron ser especies neutras, en las que el ligando actúa como bidentado (a través de los átomos O y N) y monoaniónico ($L3^-$), en la forma *enol-imina* deprotonada. Las diferentes técnicas utilizadas, asociadas a los resultados de cálculos computacionales, han permitido una completa caracterización de las tres especies.

Los complejos de cobre y zinc, de estequiometría ML_2 , se obtuvieron en forma de cristales aptos para la determinación de su estructura por DRX, mostrando características estructurales similares. En ambos, los ligandos generan un entorno plano trans- N_2O_2 alrededor del metal. El átomo de cobre, tetracoordinado, se ubica exactamente en el plano de coordinación, mientras que, para el catión Zn(II), dicho plano conforma la base de su entorno piramidal de base cuadrada, con una molécula de agua en la posición apical.

Para el complejo VL3 no se obtuvieron cristales de calidad suficiente para el estudio cristalográfico y se propuso una estructura dimérica, con dos puentes metóxido y un ligando $L3^-$ bidentado, por cada centro metálico. El vanadio se encuentra como VO^{2+} hexacoordinado, en un entorno octaédrico que se completa con una molécula de metanol.

En solución de DMSO, los complejos de Cu(II) y Zn(II) conservan los entornos presentes en el sólido. En el espectro electrónico de la solución de $Cu(L3)_2$ se identificaron los tránsitos d-d y la banda correspondiente a la transferencia de carga L-M. Para el complejo de Zn no se pudo localizar la banda debida a la transferencia de carga, en este caso M-L, que se espera a energías superiores al rango de medida de acuerdo con los resultados obtenidos en los cálculos DFT. El complejo de VL3 sufre oxidación del centro metálico a V(V) en solución de DMSO, evidenciada por la desaparición de la banda asignada a la transición d-d observada en el espectro obtenido en el sólido y al desplazamiento de las bandas asociadas a transferencia de carga L-M.

La evaluación del comportamiento antioxidante del ligando no muestra una actividad apreciable, en contraste con lo observado para los ligandos anteriormente estudiados. Por otro lado, la evaluación del comportamiento antiproliferativo de $Cu(L3)_2$ sobre diferentes líneas de células tumorales demostraron que el complejo presenta valores de IC_{50} mayores a

10 μM , mostrando una actividad sensiblemente menor a la observada para el complejo CuL₂, por lo que no se profundizó el estudio como agente antitumoral en esta etapa. Sin embargo, estos resultados preliminares son comparable con los reportados para otros compuestos de Cu(II) y complejos de HL3 con otros metales, en diversas líneas celulares, con lo que resultaría interesante ampliar los ensayos de los compuestos de esta familia, en busca de mejores resultados.

3.7 Referencias

- [1] S. Muthumari, R. Ramesh, Highly efficient palladium(II) hydrazone based catalysts for the Suzuki coupling reaction in aqueous medium, *RSC Adv.* 6 (2016) 52101–52112. doi:10.1039/C6RA06734D.
- [2] R.R. Kumar, R. Ramesh, Influence of ligand substitution on DNA / protein interaction, antioxidant activity and cytotoxicity, *RSC Adv.* 5 (2015) 101932–101948. doi:10.1039/C5RA19530F.
- [3] Z.-L. Jing, M. Yu, X. Chen, (E)-4-Hydroxy-N'-(2-thienylmethylene)benzohydrazide, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 63 (2007) o3843–o3843. doi:10.1107/S1600536807040159.
- [4] M.R. Rodríguez, J. Del Plá, O.E. Piro, G.A. Echeverría, G. Espino, R. Pis-Diez, B.S. Parajón-Costa, A.C. González-Baró, Structure, tautomerism, spectroscopic and DFT study of o-vanillin derived Schiff bases containing thiophene ring, *J. Mol. Struct.* 1165 (2018) 381–390. doi:10.1016/j.molstruc.2018.03.120.
- [5] R. Pis-Diez, G. Echeverría, O.E. Piro, J. Jios, B.S. Parajón-Costa, *www.rsc.org/njc*, *New J. Chem.* 40 (2016) 2730–2740. doi:10.1039/C5NJ01039J.
- [6] L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Pelosi, P. Tarasconi, Structural and spectroscopic properties of 2-thiophenecarboxaldehyde 2-thienylhydrazone, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 19 (1989).
- [7] M.A. Affan, S.W. Foo, I. Jusoh, S. Hanapi, E.R.T. Tiekink, Synthesis, characterization and biological studies of organotin(IV) complexes with hydrazone ligand, *Inorganica Chim. Acta.* 362 (2009) 5031–5037. doi:10.1016/j.ica.2009.08.010.
- [8] G.O. Braathen, K. Kveseth, C.J. Nielsen, Molecular Structure and Conformational Equilibrium of Gaseous Thiophene-2-Aldehyde as Studied by Electron Diffraction and Microwave, Infrared, Raman and Matrix Isolation Spectroscopy., *J. Mol. Struct.* 145 (1986) 45–68.
- [9] L. Rhyman, H.H. Abdallah, P. Ramasami, Theoretical study of the structures, conformations, and spectroscopic properties of 2-formylthiophene-N-acetylhydrazone and 2-thiophenecarboxaldehyde-2-thienylhydrazone, *Heteroat. Chem.* 20 (2009) 144–150. doi:10.1002/hc.20526.
- [10] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57. doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [11] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, A long-range-corrected time-dependent density functional theory, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 8425–8433. doi:10.1063/1.1688752.
- [12] R. Raveendran, S. Pal, Synthesis, structure and properties of di- and mononuclear ruthenium(III) complexes with N-(benzoyl)-N'-(salicylidene)hydrazine and its derivatives, *Inorganica Chim. Acta.* 359 (2006) 3212–3220. doi:10.1016/j.ica.2006.04.004.
- [13] R. Raveendran, S. Pal, Ortho-metallated ruthenium(III) complexes with some acid hydrazide based Schiff bases, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 824–830. doi:10.1016/j.jorganchem.2006.10.026.
- [14] S. Das, S. Pal, Cyclopalladated complexes with N-(benzoyl)-N'-(2,4-dimethoxybenzylidene)hydrazine: Syntheses, characterization and structural studies, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 352–360. doi:10.1016/j.jorganchem.2003.10.022.
- [15] S. Pal, S. Pal, Ruthenium(II) complexes containing RuN₄O₂ spheres assembled via pyridine-

- imine-amide coordination. Syntheses, structures, properties and protonation behaviour of coordinated amide, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 2102–2108. doi:10.1039/b110912j.
- [16] J. Peisach, W.E. Blumberg, Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic resonance spectra of natural and artificial copper proteins, *Arch. Biochem. Biophys.* 165 (1974) 691–708. doi:10.1016/0003-9861(74)90298-7.
- [17] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist, *Organometallics*. 29 (2010) 2176–2179. doi:10.1021/om100106e.
- [18] T.S. Smith, R. LoBrutto, V.L. Pecoraro, Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems, *Coord. Chem. Rev.* 228 (2002) 1–18. doi:10.1016/S0010-8545(01)00437-4.

CAPÍTULO 4 Compuestos con ligando TPCOHTPNNH

4.1 Ligando TPCOHTPNNH (HL4)

El compuesto 2-tiofencarboxaldehído-2-tiofenhidrazona (TPCOHTPNNH, HL4), cuya estructura molecular se representa en la **Figura 4.1- 1**, es una hidrazona perteneciente a la familia de las bases de Schiff que se obtiene por condensación de los compuestos 2-tiofenobenzaldehído (TPCOH) y 2-tiofenocarbohidracida (TPNNH). El compuesto HL4 fue sintetizado y caracterizado estructuralmente por Battaglia [1], quien reporta que la molécula cristaliza con una conformación E respecto al doble enlace C=N y con los anillos de tiofeno, ubicados en cada extremo de la molécula, dispuestos sobre un mismo plano. El anillo tiofeno del precursor TPNNH presenta un desorden rotacional de 180°, manteniendo la planaridad de la molécula, en forma similar al observado en la molécula HL1.

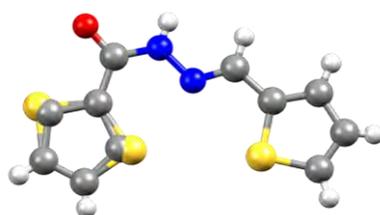


Figura 4.1- 1 Estructura de la molécula HL4 reportada por Battaglia [1].

La disposición de los átomos donores N, S y O en la molécula permite inferir que la misma podría participar en la formación de compuestos de coordinación como ligando tridentado (S,N,S), o como bidentado (N,O), según la conformación que adopte. Esta molécula se empleó en la obtención de complejos de cobre, zinc y vanadio. En este capítulo se describe la síntesis y el estudio de caracterización realizado para HL4 y sus respectivos complejos.

4.1.1. Síntesis

El compuesto HL4 se obtuvo en el laboratorio empleando un procedimiento análogo al que se utilizó para la síntesis de los demás ligandos, de acuerdo con la reacción que se representa en el **Esquema 4.1- 1**. La metodología empleada, que se describe a continuación, resultó más sencilla y rápida que la descrita en la literatura [1].



Esquema 4.1- 1. Reacción de obtención del ligando TPCOHTPNNH (HL4).

Se disolvieron 1.5 mmol (0.2130 g) de TPNNH, en 15 ml de metanol, con agitación y calentamiento suaves. Sobre esta solución se añadió gota a gota, una solución de TPCOH 1,5 mmol (140 μ l) en 10 ml de metanol, manteniendo las condiciones de agitación y calentamiento. Se agregaron gotas de HCl concentrado hasta alcanzar un valor de pH de aproximadamente 4. A los 30 minutos de reacción se formó gran cantidad de precipitado

amarillo pálido, el que se filtró y resultó ser el compuesto esperado. La solución se dejó en reposo a temperatura ambiente y, luego de 5 días, se obtuvieron cristales de coloración ocre que resultaron ser del mismo compuesto. El rendimiento de la reacción fue del 82% (0.2898 g). PM: 236.32 g/mol (C₁₀H₈N₂OS₂). Punto de fusión: 191-192°C.

Los cristales de color ocre se analizaron por cristalografía y se determinó que se trataba del compuesto buscado. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/c con 4 moléculas por celda unidad y presenta interacciones puente de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de oxígeno del grupo carbonilo de una molécula y el grupo NH de la adyacente [1], como puede apreciarse en la **Figura 4.1- 2**.

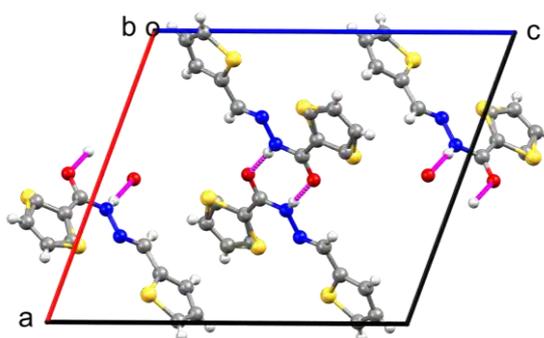


Figura 4.1- 2 Celda unidad de la molécula HL4 [1] dónde se observa el desorden rotacional del anillo de tiofeno y la interacciones puente de hidrógeno (—).

4.1.2. Estudio teórico

La caracterización estructural de la molécula incluyó el cálculo de optimización de la geometría obtenida experimentalmente por Battaglia. Considerando que dicha estructura muestra el desorden sobre el anillo tiofeno, se optimizaron las estructuras de ambos rotámeros, denominados **1** y **2**, los cuales se muestran en la **Figura 4.1- 3**, y se procedió al cálculo de frecuencias vibracionales. Para ello se empleó el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases Def2-tzvp observando que, al igual que en estudios previos [2], la molécula se estabiliza en la conformación *trans* con menor energía que el conformero *cis*, en fase gaseosa.

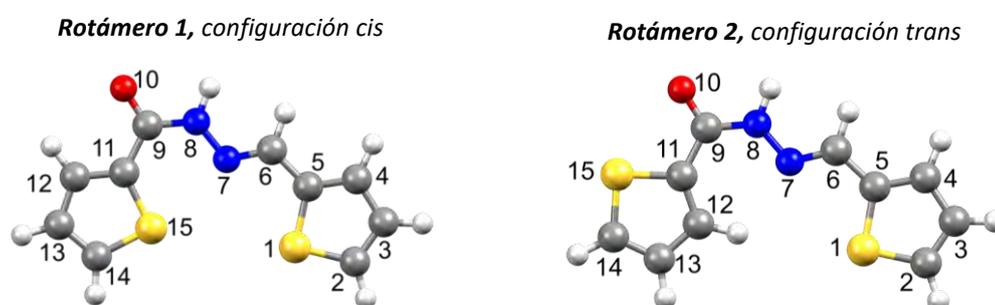


Figura 4.1- 3 Geometría de los rotámeros presentes en el cristal HL4.

En sus estudios, Battaglia determina que la conformación *cis* S-S (**rotámero 1**) representa un 80% de la población en el sólido cristalino. Por otra parte, otros estudios teóricos llevados a cabo por Rhyman [2] establecen que, en fase gaseosa, la conformación estable es la forma *trans* S-S (**rotámero 2**).

Los parámetros geométricos calculados para ambos rotámeros y presentados en la **Tabla 4.1- 1**, muestran buena correlación con los valores experimentales. Este compuesto cristaliza como tautómero *ceto-amina* (**Figura 4.1-3**), lo que está de acuerdo con los valores determinados para las distancias de enlace C9=O10 y C9-N8.

Tabla 4.1- 1 Parámetros geométricos relevantes para los rotámeros de HL4. Comparación entre la geometría optimizada y la obtenida por DRX^(*).

Rotámero 1 (<i>cis</i>)								
Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)			Ángulos diedros (°)		
	Cálc.	DRX ^(*)		Cálculo	DRX ^(*)		Cálculo	DRX ^(*)
S1-C5	1.737	1.713	C2-S1-C5	91.7	91.7	S1-C5-C6-N7	-0.2	-1.5
S1-C2	1.719	1.725	S1-C5-C6	123.6	121.4	C5-C6-N7-N8	-179.9	178.6
C5-C6	1.440	1.469	C5-C6-N7	122.6	120.9	C6-N7-N8-C9	179.5	176.1
C6-N7	1.283	1.278	C6-N7-N8	117.0	117.6	N7-N8-C9-O10	-179.9	-179.2
N7-N8	1.354	1.382	N7-N8-C9	124.3	123.2	N8-C9-C11-S15	0.1	3.57
C9-N8	1.366	1.356	N8-C9-O10	118.3	120.6	O10-C9-C11-S15	-179.9	-176.1
C9-O10	1.234	1.244	O10-C9-C11	121.0	119.7			
C9-C11	1.473	1.476	C9-C11-S15	128.1	126.9			
C11-S15	1.739	1.720	C11-S15-C14	91.8	90.4			
C14-S15	1.712	1.672						

Rotámero 2 (<i>trans</i>)								
Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)			Ángulos diedros (°)		
	Cálculo	DRX ^(*)		Cálculo	DRX ^(*)		Cálculo	DRX ^(*)
S1-C5	1.737	1.713	C2-S1-C5	91.75	91.65	S1-C5-C6-N7	-0.54	-1.46
S1-C2	1.720	1.725	S1-C5-C6	123.36	121.41	C5-C6-N7-N8	179.88	178.60
C5-C6	1.440	1.469	C5-C6-N7	122.39	120.87	C6-N7-N8-C9	179.46	176.06
C6-N7	1.283	1.278	C6-N7-N8	116.37	117.64	N7-N8-C9-O10	179.46	-179.19
N7-N8	1.357	1.382	N7-N8-C9	125.79	123.18	N8-C9-C11-S15	179.52	-172.93
C9-N8	1.366	1.356	N8-C9-O10	117.98	120.56	O10-C9-C11-S15	-0.62	7.43
C9-O10	1.236	1.244	O10-C9-C11	120.52	119.66			
C9-C11	1.469	1.476	C9-C11-S15	115.32	111.54			
C11-S15	1.738	1.758	C11-S15-C14	91.85	86.99			
C14-S15	1.709	1.652						

^(*)Estructura reportada por[1].

Cabe destacar que, durante el proceso de optimización de la geometría, no se observa interconversión entre rotámeros, probablemente debido a la alta barrera energética entre ellos, según lo descrito en los estudios reportados por Rhyman [2]. A partir de la geometría calculada se procedió a un nuevo cálculo de reoptimización, esta vez simulando interacciones electrostáticas con el solvente DMSO, mediante el simulador COSMO. Posteriormente, se calcularon las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares de cada uno de los rotámeros, para asignar el espectro electrónico UV-visible.

4.1.3. Caracterización espectroscópica

4.1.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros FTIR y Raman sobre muestras sólidas del ligando HL4. En la **Figura 4.1- 4** se muestra el espectro FTIR registrado en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , y el espectro Raman en la región de 1800 a 400 cm^{-1} , para el cual se utilizó la radiación de excitación de 785 nm. Los espectros de los precursores TPCOH y TPNNH pueden encontrarse en las **Figuras S3.1-1** y **S2.1-1** respectivamente.

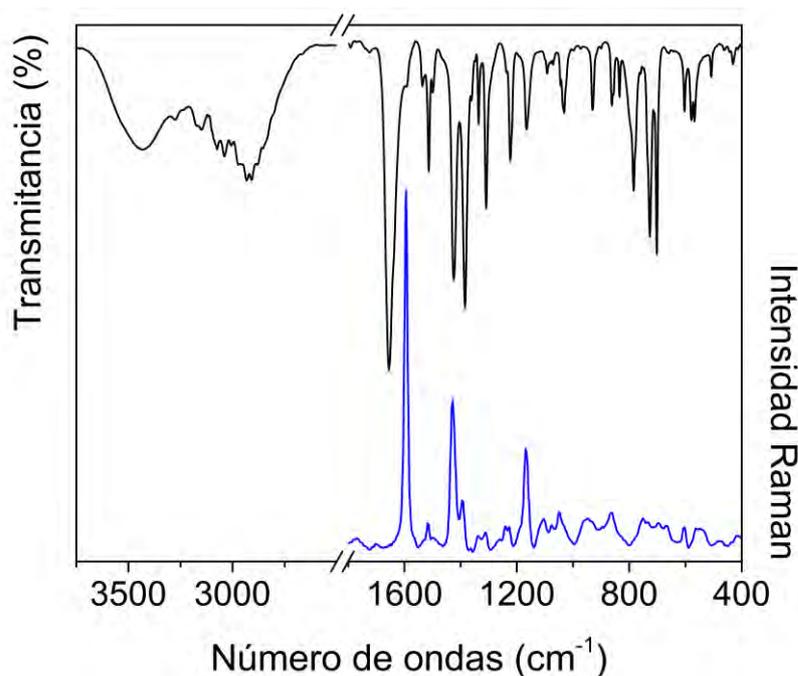


Figura 4.1- 4 Espectros FTIR (—) y Raman (—) de HL4.

En la **Tabla 4.1- 2** se presentan las bandas asignadas a los principales modos vibracionales de la molécula HL4, considerando el rotámero *cis*, el cual se encontraría en mayor proporción en el cristal, según los resultados reportados, previamente expuestos. La asignación completa de los espectros se presenta en la **Tabla S4.1-1** del apéndice. La asignación de los espectros se realizó con ayuda de los cálculos computacionales descritos en el apartado **4.1.2** y mediante el análisis comparativo con los espectros de los precursores. La asignación de estos últimos se realizó a partir de cálculos de optimización y frecuencias vibracionales que se mencionaron en capítulos anteriores (Capítulos 2 y 3) y trabajos reportados [3].

El espectro FTIR de HL4 indica, a diferencia de lo reportado por Battaglia, la presencia de moléculas de agua que probablemente se encuentren dentro de la red cristalina del sólido, debido a la aparición de una banda ancha, de intensidad media, alrededor de 3433 cm^{-1} , característica de los estiramientos O-H del agua.

La formación del ligando HL4 se evidencia a través de la desaparición de las bandas asignadas a las vibraciones del grupo NH_2 del precursor TPNNH y la banda correspondiente al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del aldehído. Debido a la reacción de condensación, aparece una señal muy intensa en el espectro Raman en 1594 cm^{-1} y un hombro a 1591 cm^{-1} en IR, correspondientes al estiramiento del grupo $\text{C}=\text{N}$, característico de la hidrazona. Por otra parte, la banda en el espectro IR, correspondiente al estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ de la hidracida (TPNNH), se observa acoplado con la deformación en el plano del grupo NH como una banda a 1655 cm^{-1} con un hombro a 1635 cm^{-1} , en el espectro de la hidrazona. La banda intensa registrada a 1384 cm^{-1} en IR, con una señal débil en Raman a 1366 cm^{-1} , también característica de la hidrazona, se asigna a los modos $\nu\text{C-N}$ y δNH acoplados.

Tabla 4.1- 2 Asignación de los principales modos vibracionales para la molécula HL4.

TPCOH[3]			TPNNH			TPCOHTPNNH (HL4)			
IR	Calc.	Asignación	IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3615 ^{md}		[vOH] ^{H2O}				3433 ^{m, a}			[vOH] ^{H2O}
3523 ^{md}			3312 ^m	3557	v _{as} NH ₂				
			3236 ^{m-d}	3583	vNH	3174 ^d		3465	vNH
3183 ^h	3237	[vCH ^R ip]				3233 ^h		3242	[vCH ^R ip] ^{TPCOH}
			3198 ^m	3471	v _s NH ₂				
			3148 ^h	3244	[vCH ^R ip]	3149 ^d		3234	[vCH ^R ip] ^{TPNNH}
			3111 ^d	3238	[vCH ^R op]	3074 ^d		3227	[vCH ^R op] ^{TPNNH}
3104 ^d	3211	[vCH ^R op]				3100 ^h		3212	[vCH ^R op] ^{TPCOH}
3089 ^d	3197	[vCH ^R op]				3090 ^h		3196	[vCH ^R op] ^{TPCOH}
2837 ^d	2891	vCH ^{aldh}				2855 ^{md}		3034	vCH ^{aldh}
1690 ^h	1747	vC=O							
1671 ^{mf}		RF (*)							
1660 ^{mf}		RF (*)							
			1627 ^{f,a}	1693	vC=O+ δ(NH ₂ +NH)	1655 ^{mf}		1708	vC=O + δNH
						1635 ^h			
						1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	vC=N
			1542 ^{f,a}	1687	δNH ₂				
1517 ^m	1557	[v ^R + δCH ^{ald}] ^{syn}				1537 ^{md}		1564	[v ^R] ^{TPCOH}
						1513 ^m	1514 ^{md}	1549	[v ^R] ^{TPNNH}
1514 ^h	1552	[v ^R + δCH ^{ald}] ^{anti}	1510 ^h	1461	δNH	1499 ^d		1504	[v ^R] ^{TPCOH} + δNH + δCH ^{ald}
1420 ^f	1453	v ^R + δCH ^{aldh}	1420 ^m	1450	v ^R + δNH	1424 ^f	1431 ^f	1458	[v ^R] ^{TPCOH} + δNH
								1451	[v ^R] ^{TPNNH}
						1384 ^f	1396 ^d	1396	[vC-N + δNH + v ^R] ^{TPNNH}
			1330 ^m	1316	ρ _r NH ₂				
			1313 ^d	1266	δCH ^R	1310 ^m		1258	[v(C)C-S] ^{TPCOH} + [δCH ^R] ^{TPNNH}
			1246 ^m	1215	vN-N	1165 ^m	1165 ^m	1182	vN-N
						1237 ^d		1252	[δCH ^R] ^{TPCOH} + δCH ^{aldh}
1236 ^m	1251	v(C)C-S + δCH ^R				1223 ^{m,a}		1243	[v(C)C-S] ^{TPCOH} + TPNNH + [δCH] ^{TPNNH}
			1102 ^{md}	1113	δCH ^R			1115	[δCH ^R] ^{TPNNH}
1080 ^{md}	1070	vC-C + δCH ^R				1093 ^{md}		1072	[vC-C + δCH ^R] ^{TPCOH}
1047 ^f	1015	γCH ^{aldh}				1033 ^m		948	γCH ^{aldh}
			942 ^m	919	γCH ^R	930 ^m	950 ^d	942	[γCH ^R] ^{TPNNH}
864 ^d	928	γCH ^R				862 ^d		912	[γCH ^R] ^{TPCOH}
847 ^d	876	v(H)C-S	869 ^d	873	v(H)C-S	856 ^d		872	[v(H)C-S] ^{TPCOH} + TPNNH
			838 ^m	827	ρ _w NH ₂				
			751 ^{md}	755	γ(CH + C=O)		750 ^d	745	[γ(CH + C=O)] ^{TPNNH}
			732 ^{m-f}	732	γCH ^R	736 ^h	732 ^d	730	[γCH ^R] ^{TPNNH}
730 ^{m-f, a}	740	γCH ^R				727 ^{m-f}		717	[γCH ^R] ^{TPCOH}
			556 ^{md}	575	γNH + γ ^R	568 ^d		576	[γ(NH + R)] ^{TPNNH}
467 ^m	486	γ ^R				508 ^d		520	[γ ^R] ^{TPCOH}
			447 ^d	472	γ ^R + γNH	432 ^{md}		471	[γ(NH + R)] ^{TPNNH}

Referencias: R: anillo; *RF: Combinación de bandas por Resonancia de Fermi[3]; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; a: ancha; h: hombro.

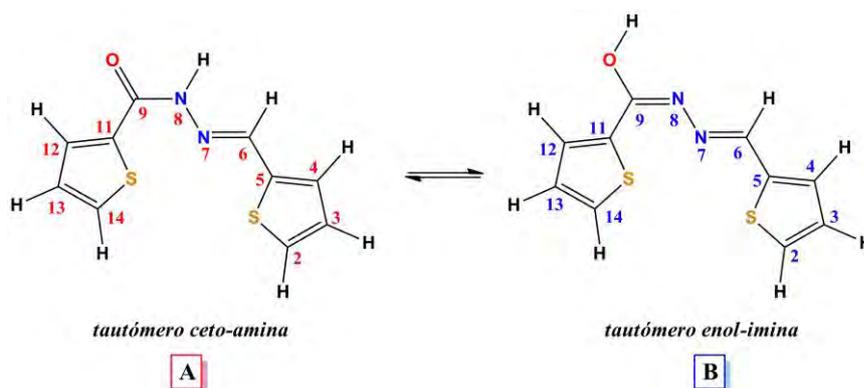
Asimismo, se observan desplazamientos importantes para las bandas relacionadas a los enlaces N-N de la hidrazida y ArC-H (CH^{aldh}) del aldehído precursor TPCOH, lo que es esperable debido al reordenamiento electrónico luego de la condensación.

Análogamente a lo observado en los ligandos previamente estudiados, las bandas asociadas a los modos vibracionales de los anillos no se ven alteradas significativamente por la condensación.

4.1.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La caracterización estructural de la molécula en solución incluyó su estudio por RMN en DMSO, registrando los espectros unidimensionales ^1H y ^{13}C y los bidimensionales COSY, NOESY, HSQC y HMBC a 25°C.

El análisis de los espectros protónico y de carbono, que se muestran en las **Figura 4.1-5** y **Figura 4.1-6**, respectivamente, muestra claramente la presencia de dos formas tautoméricas (**A** y **B**) en solución, las cuales se presentan en el **Esquema 4.1-2**. Algunas de las señales del espectro protónico son accidentalmente isócronas, por lo que en lugar de las 16 señales esperadas se observan 10 señales en total, 6 de las cuales integran para 2 H cada una y los 4 restantes integran a 1 H cada una. Además, se observa una importante señal a 3.4 ppm asignada a la presencia de agua en la solución, que probablemente provenga de la red cristalina del ligando, lo cual se había observado en el espectro FTIR del cristal.



Esquema 4.1-2. Propuesta de equilibrio tautomérico de HL4 en DMSO.

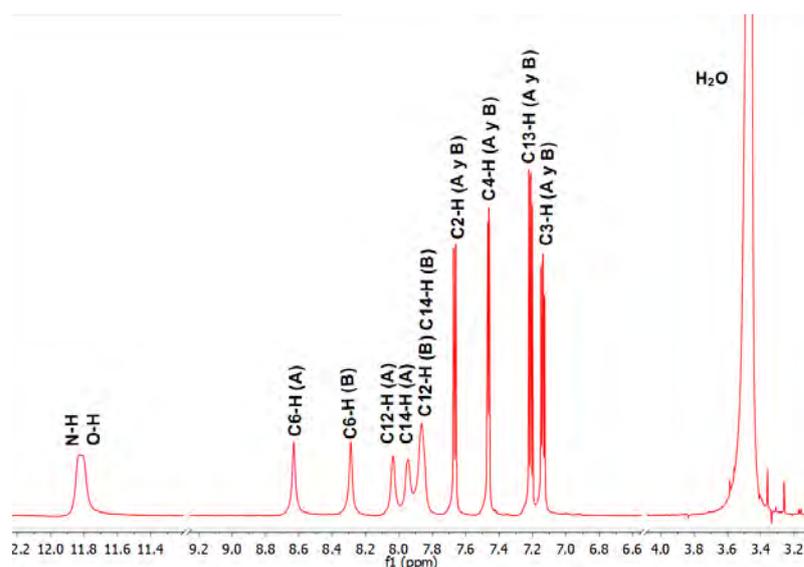


Figura 4.1-5. Espectro ^1H -RMN de HL4 en DMSO- d_6 a 25°C.

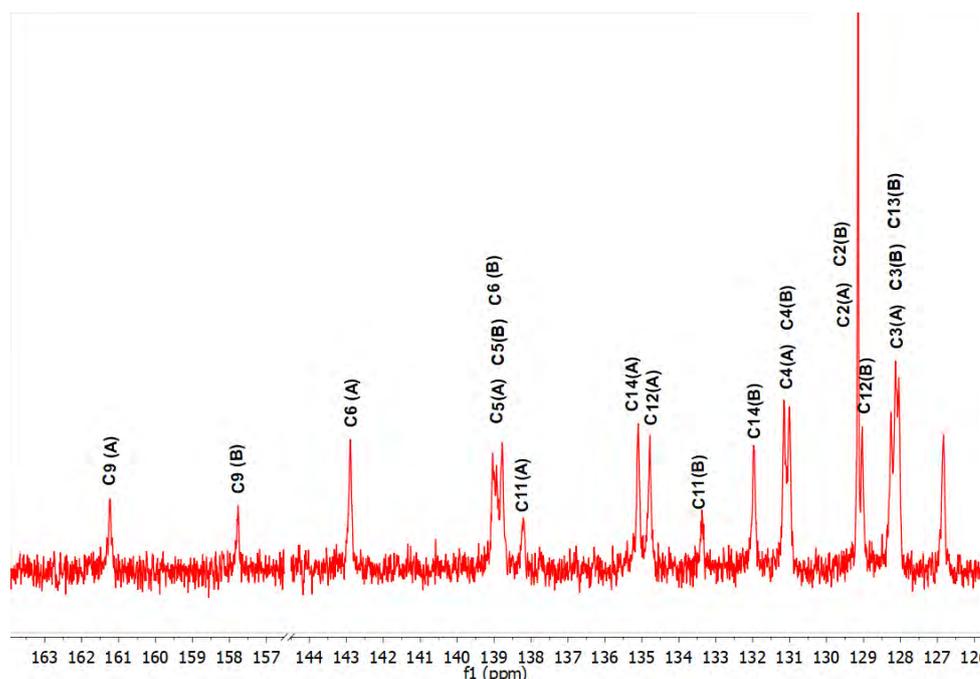


Figura 4.1- 6 Espectro ^{13}C -RMN de HL4 en DMSO-d_6 a 25°C .

El equilibrio tautomérico existente en solución de DMSO se analizó con ayuda de los espectros bidimensionales. En el espectro NOESY (ver **Figura 4.1- 7** y **Figura 4.1- 8**) se observan dos tipos de señales, por un lado, en color azul, se distinguen picos asociados a procesos de intercambio de protones entre tautómeros y, por otro lado, se observan picos correspondientes a interacciones a través del espacio entre protones de un mismo tautómero, identificados en color rojo. Los picos de intercambio químico entre los tautómeros indican que los protones involucrados en dicho proceso son: C6-H del tautómero A (8.63 ppm) con C6-H del tautómero B (6.29 ppm); C12-H del tautómero A (8.63 ppm) con C12-H del tautómero B (6.29 ppm) y C14-H del tautómero A (8.63 ppm) con C14-H del tautómero B (6.29 ppm). Además, la señal azul a 11.82 ppm se asigna al intercambio entre el protón del grupo NH en el tautómero A y el del grupo OH en el tautómero B.

Las señales de acoplamiento entre protones de un mismo tautómero muestran interacciones entre la molécula de agua y las señales de los protones C6-H (A), C6-H(B), C12-H(A) y C12-H(B), lo cual es consistente con las conformaciones representadas en el **Esquema 4.1- 3**. Por lo tanto, el espectro registrado y las evidencias obtenidas en el NOESY están de acuerdo con la presencia de los mencionados tautómeros **A** y **B** en una proporción 1:1, los que se encontrarían en un equilibrio dinámico lento comparado con la escala de tiempo de RMN. Por otra parte, los protones ácidos de ambos tautómeros se intercambiarían entre sí y con los protones de la molécula de agua. Por último, los procesos de intercambio $\text{N-H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ y $\text{O-H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ podrían explicar los picos de cruce observados entre $\text{N-H}\cdots\text{C12-H(A)}$ y $\text{OH}\cdots\text{C6-H(B)}$.

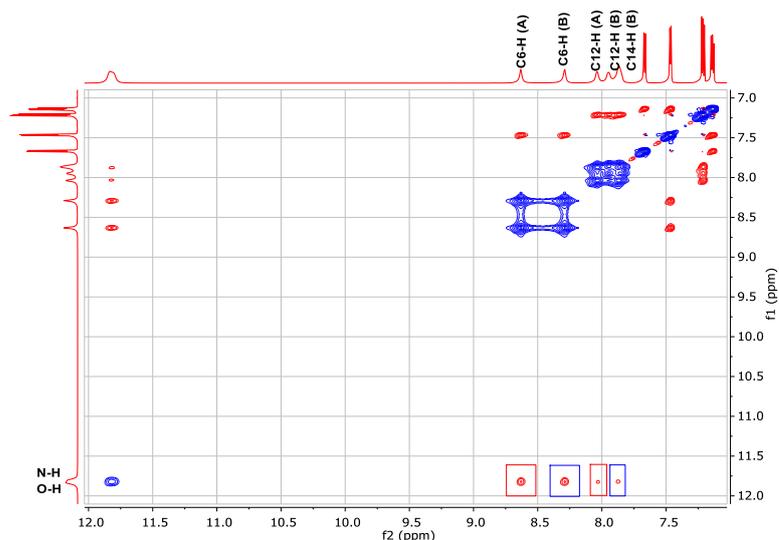
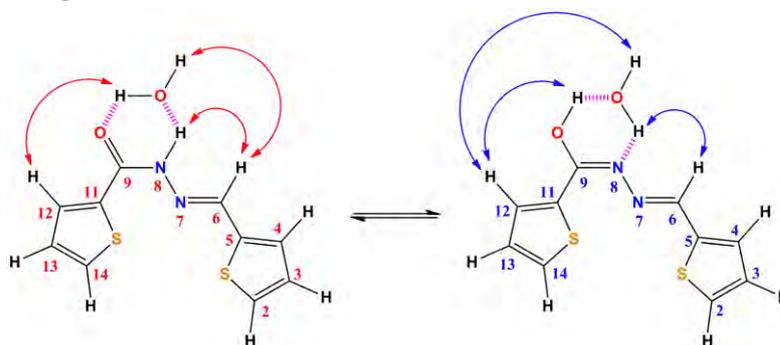


Figura 4.1- 7 Espectro NOESY de HL4 en DMSO- d_6 a 25 °C. Los picos de cruce enmarcados en cuadros rojos se corresponden con las interacciones previstas para el tautómero A (flechas rojas en el esquema 3), mientras que los picos de cruce enmarcados en cuadros azules se corresponden con las interacciones previstas para el tautómero B (flechas azules en el esquema 3).

En el **Esquema 4.1- 3** se puede observar las interacciones propuestas para cada tautómero con la molécula de agua.



Esquema 4.1- 3. Tautómeros A y B del compuesto HL4 y sus respectivas interacciones con la molécula de agua.

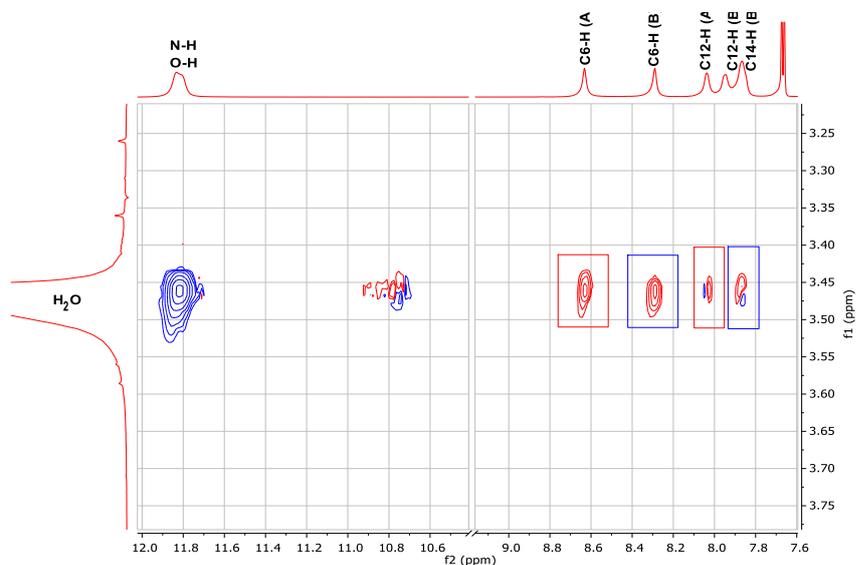


Figura 4.1- 8 Región ampliada del espectro NOESY que muestra el intercambio entre el H_2O y los protones N-H y O-H de las dos formas tautoméricas de HL4, así como las interacciones entre las moléculas de H_2O y los protones C6-H(A), C6-H(B), C12-H(A) y C12-H(B) en DMSO- d_6 a 25 °C.

La asignación de los picos se detalla en la **Tabla 4.1- 3**, la cual pudo confeccionarse con la información obtenida de los demás espectros bidimensionales (COSY, HSQC y HMBC) que se presentan en las **Figuras S4.1-1, S4.1-2 y S4.1-3** del apéndice.

Tabla 4.1- 3 Asignación de las bandas experimentales de los espectros ^1H y ^{13}C RMN de HL4 en DMSO- d_6 .

C/H (A)	^1H (ppm) (A)	^1H (ppm) (B)	^{13}C (ppm) (A)	^{13}C (ppm) (B)
2	7.67 (dt, $J = 5.01, 1.01$ Hz, 2H)	7.67 (dt, $J = 5.01, 1.01$ Hz, 2H)	129.11	129.11
3	7.14 (dd, $J = 5.06, 3.59$ Hz, 2H)	7.14 (dd, $J = 5.06, 3.59$ Hz, 2H)	128.23	128.12
4	7.46 (dd, $J = 3.61, 1.15$ Hz, 2H)	7.46 (dd, $J = 3.61, 1.15$ Hz, 2H)	131.12	130.99
5	-	-	139.04	138.93
6	8.63 (s, 1H)	8.29 (s, 1H)	142.88	138.76
N-H	11.82 (d, $J = 11.4$ Hz, 2H)	-	-	-
C9-O-H	-	11.82 (d, $J = 11.4$ Hz, 2H)	-	157.72
C9=O	-	-	161.23	-
11	-	-	138.18	133.38
12	8.04 (s, 1H)	7.86 (s, 2H)	134.77	129.01
13	7.21 (m, 2H)	7.21 (m, 2H)	126.79	128.02
14	7.95 (d, $J=4.91$ Hz, 1H)	7.86 (s, 2H)	135.08	131.94

Referencias: dt: doble triplete; s: singlete; dd: doble doblete; d: doblete; m: multiplete.

4.1.3.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

La caracterización del compuesto en solución también incluyó el estudio por espectroscopía electrónica. Se registraron los espectros UV-visible para HL4 en soluciones de DMSO a dos concentraciones: 5×10^{-5} M y 1×10^{-3} M, los que se presentan en la **Figura 4.1- 9**. En ella se incluye el espectro registrado para la solución concentrada sólo en la región espectral de 400-500 nm.

Por otro lado, se registró el espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa en una muestra del sólido, que se muestra en la **Figura 4.1- 10**. En el recuadro se observa una imagen ampliada del espectro en la región de 400-500 nm, a fin de compararlo con lo observado en solución.

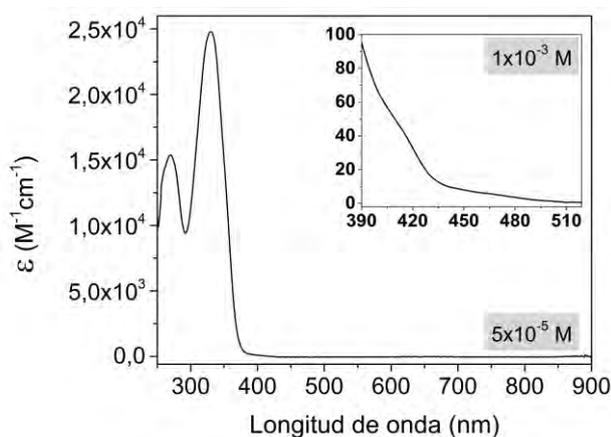


Figura 4.1- 9 Espectros de absorción de HL4 en solución de DMSO 5×10^{-5} M y 1×10^{-3} M.

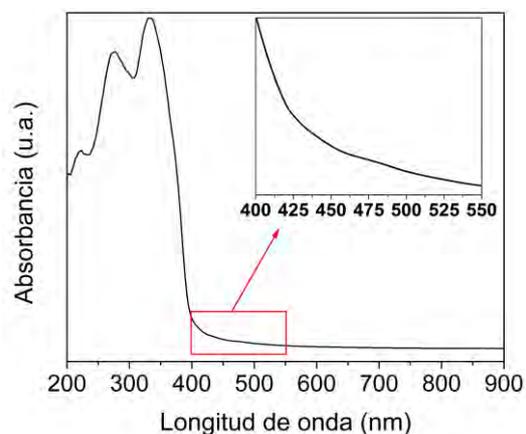


Figura 4.1- 10 Espectro de absorción de HL4 obtenido por reflectancia difusa

En la **Figura 4.1- 11** se presentan los espectros deconvolucionados, en base a los cuales se determinaron los máximos de absorbanza experimentales.

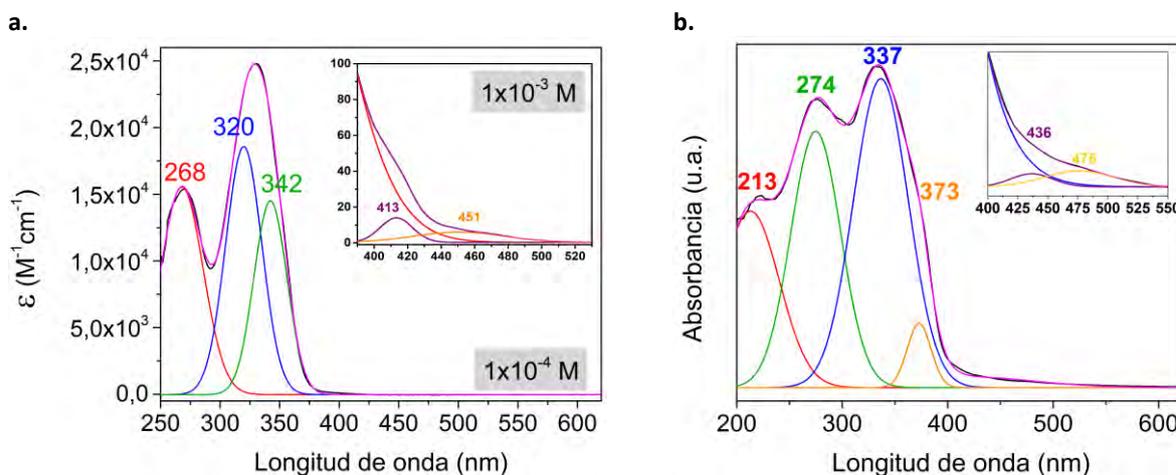


Figura 4.1- 11. Espectros de absorción UV-visible deconvolucionados del compuesto HL4 en solución $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ DMSO (a) y reflectancia difusa (b).

En el espectro de reflectancia difusa se identifican, mediante deconvolución, una banda con máximo en 213 nm, que queda fuera del rango de medida en solución de DMSO, y dos bandas anchas y asimétricas de intensidades comparables. La primera de ambas presenta su máximo en 274 nm, mientras que la segunda se ajusta a la presencia de dos bandas con máximos en 337 y 373 nm, respectivamente. Hacia mayores longitudes de onda, se observan también dos bandas de absorción muy débiles, con máximos determinados a 436 y 476 nm, comparables con las observadas en el espectro registrado para la solución más concentrada (10^{-3} M), en el cual se distinguen a 413 y 451 nm, respectivamente.

Para asignar las bandas se utilizaron los cálculos realizados con el funcional PBE0 para la molécula HL4 en su forma tautomérica *ceto-amina*. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.1- 4**, donde se observa que la predicción teórica no presenta un buen ajuste con los datos experimentales. Por ello se procedió a realizar nuevos cálculos, utilizando es esta oportunidad el funcional por CAM-B3LYP. Sin embargo, tal como sucedió con el ligando HL3, el cambio de funcional no mejoró el resultado, por lo que se decidió conservar los valores obtenidos con PBE0. Nuevamente, es probable que la deficiencia en la descripción de los OMs se deba a la presencia de dos átomos de S en la molécula, cuyos orbitales atómicos se encuentran a energía muy diferente a los del resto de los átomos de la molécula.

Los cálculos no predicen transiciones que puedan asociarse a las bandas observadas a 451 y 413 nm en solución, y a 436 y 476 nm por reflectancia difusa, que se esperan en el caso del tautómero *ceto-amina*, como se ha discutido en los anteriores capítulos. Esta forma tautomérica es la presente en el sólido y participa del equilibrio *ceto-enólico* en solución de DMSO, de acuerdo con lo detallado en la sección **4.1.3.2**. Sin embargo, no fue posible mediante el análisis de los espectros UV-visible, identificar las bandas propias de la forma *enol-imina*, esperadas por debajo de 400 nm, que quedarían superpuestas con las asignadas a la forma *ceto-amina*.

Tabla 4.1- 4 Asignación de bandas de absorción UV-Vis y reflectancia difusa de HL4. Transiciones de energía calculadas.

Abs. en DMSO (nm) [ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)]	Abs. por Refl. Dif (nm)	Cálculos	
		Longitud de onda (nm) (Fuerza del oscilador)	Asignaciones
	213*	218 (0.083)	HOMO – 3 \rightarrow LUMO+1
268* (1.53×10^4)	274*	255 (0.274)	HOMO – 2 \rightarrow LUMO
320* (1.86×10^4)	337*	274 (0.058)	HOMO – 1 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO
342* (1.45×10^4)	373*	327 (0.640)	HOMO \rightarrow LUMO
413* (13.98)	436*	-	-
451* (6.02)	476*	-	-

*Valores determinados por deconvolución.

La descripción correspondiente los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas, que se presentan en la **Figura 4.1- 12**, permite señalar que las transiciones calculadas a 327, 274 y 238 nm muestran contribución mayoritaria de tránsitos entre orbitales π de los anillos tiofenos y n del oxígeno (HOMO y HOMO-1) hacia orbitales π antienlazantes deslocalizados sobre la molécula (LUMO y LUMO+1). Mientras los calculados a 255 y 218 nm corresponden principalmente a tránsitos entre orbitales n de los átomos de azufre (HOMO-2 y HOMO-3) hacia los mismos orbitales de llegada LUMO y LUMO+1.

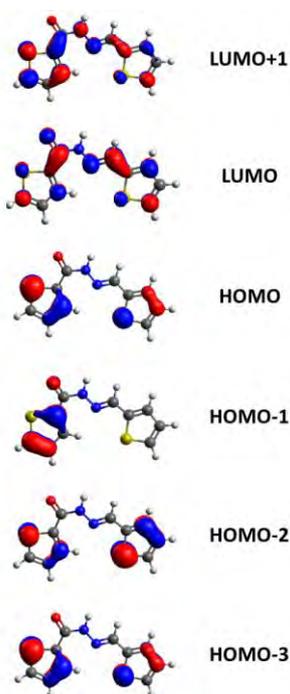


Figura 4.1- 12 Representación de los orbitales moleculares involucrados, con mayor contribución, en las transiciones electrónicas del compuesto HL4.

Compuestos de coordinación con TPCOHTPNNH

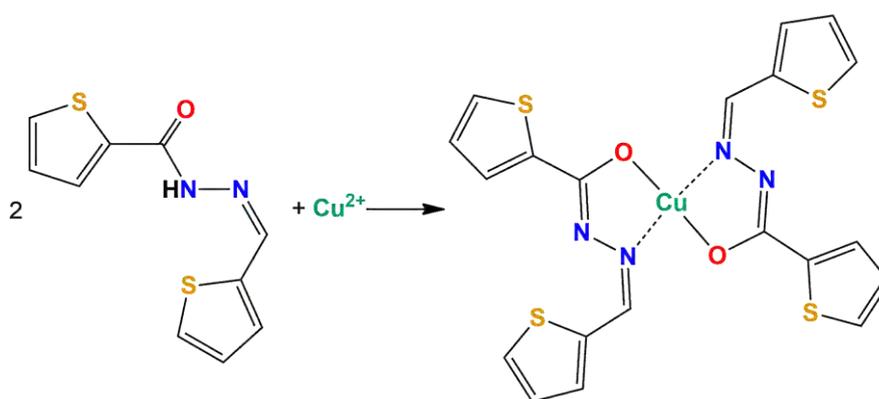
Se propuso la síntesis de compuestos de coordinación de Cu, V y Zn a partir de HL4 como ligando. Teniendo en cuenta sus características estructurales se destaca que la molécula podría actuar como ligando quelante monoaniónico. Se presenta en esta sección la síntesis y caracterización estructural y espectroscópica, complementada con cálculos basados en DFT de los compuestos obtenidos.

4.2 Complejo de cobre con TPCOHTPNNH [Cu(L4)₂]

Se obtuvo un nuevo complejo de Cu(II) empleando HL4 como ligando, al que en adelante se denominará Cu(L4)₂. Del mismo se obtuvieron cristales de calidad óptima para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X. Para completar su caracterización se evaluó el comportamiento de la molécula a través de diferentes técnicas espectroscópicas y cálculos DFT.

4.2.1. Síntesis

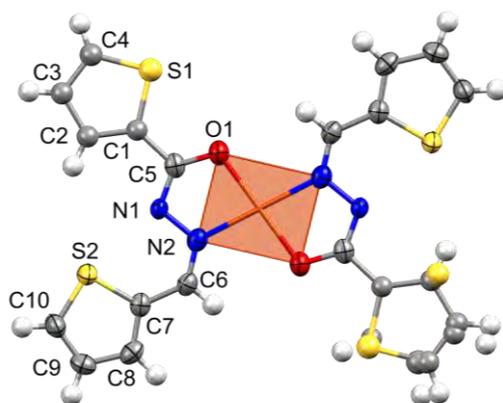
Para llevar a cabo la síntesis del complejo de cobre con HL4 se disolvieron 0.5 mmol de ligando (0.1180 g) en 10 mL de DMF. La solución fue llevada a refluxo y, una vez alcanzado el punto de ebullición, se añadieron gota a gota 0.25 mmol (0.0504 g) de acetato cúprico hidratado disueltos en 10 mL de etanol absoluto, conduciendo a la reacción mostrada en el **Esquema 4.2- 1**. El sistema se mantuvo en refluxo durante 4 horas y posteriormente se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Inmediatamente, se observó la formación de cristales verdes que se filtraron y dejaron secar en desecador. Los cristales obtenidos resultaron de calidad óptima para la determinación de su estructura por difracción de rayos X. La reacción se produjo con un rendimiento del 35% (0.0464 g). Punto de fusión 310-312°C.



Esquema 4.2- 1 Reacción de síntesis de Cu(L4)₂

4.2.2. Determinación de la estructura cristalina

Los resultados del análisis cristalográfico revelan para Cu(L4)₂, la estructura que se muestra en la **Figura 4.2- 1**. Los parámetros geométricos completos del complejo se detallan en las **Tablas S4.2-1, S4.2-2 y S4.2-3** del apéndice y la información cristalográfica más relevante se presenta en la **Tabla 4.2- 1**.

Figura 4.2- 1 ORTEP de Cu(L4)₂

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, con 4 moléculas por celda unidad. La coordinación al Cu²⁺ se produce a través de los átomos donores O1 y N2 de dos ligandos monoaniónicos (L4⁻). La carga del ligando se genera por deprotonación del grupo C-OH, previa enolización del grupo C=O. Como puede observarse en la **Figura 4.2- 3**, el ión Cu(II) se encuentra situado sobre el mismo plano que los átomos coordinantes del ligando, los que forman un entorno trans O₂N₂ de geometría rectangular alrededor del centro metálico como puede apreciarse en las, **Figura 4.2- 4** y **Figura 4.2- 5**.

Tabla 4.2- 1 Información cristalográfica del compuesto Cu(L4)₂

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₄ CuN ₄ O ₂ S ₄
Peso molecular	534.13 g/mol
Grupo espacial	<i>I</i> 2/a
Sistema cristalino	Monoclinico
Dimensiones de celda unidad:	
	a 21.7627(14) Å
	b 5.3766(2) Å
	c 19.9349(13) Å
	α 90°
	β 115.886(8)°
	γ 90°
Volumen	2098.53 Å ³
Z	4
Densidad (calc.)	1.691 mg/m ³
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å

Análogamente a lo que ocurre en el ligando libre, se observa una rotación del anillo tiofeno (proveniente del precursor hidracida), pero a diferencia de lo observado en el ligando libre, en este complejo, la disposición *trans* S-S resulta ser la más estable y, por lo tanto, mayoritaria. Como se observa en la **Figura 4.2- 2**, en el complejo sólo uno de los ligandos presenta el mencionado desorden rotacional.

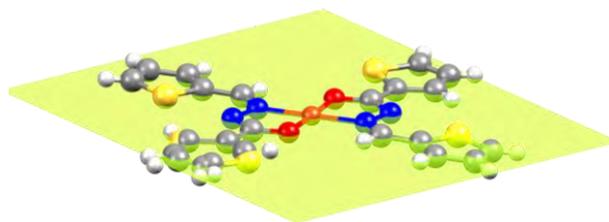


Figura 4.2- 3 Planaridad de la molécula $\text{Cu}(\text{L4})_2$

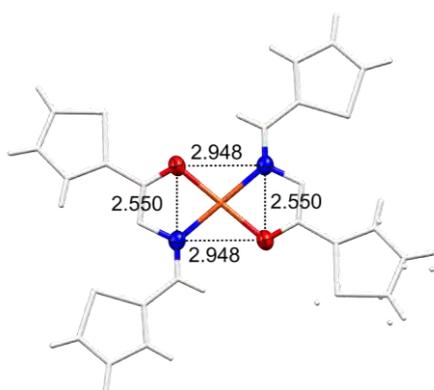


Figura 4.2- 4 Entorno de coordinación del ion Cu^{2+} en $\text{Cu}(\text{L4})_2$

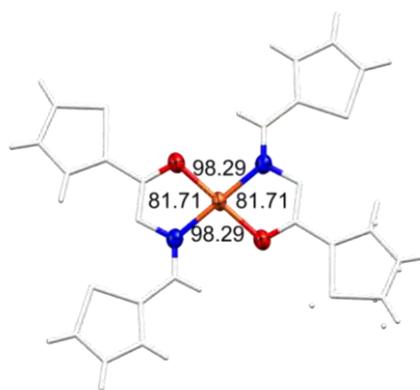


Figura 4.2- 5 Ángulos de enlace de coordinación de $\text{Cu}(\text{L4})_2$

En la **Figura 4.2- 6** puede observarse la disposición de las moléculas dentro de la celda unidad, en diferentes proyecciones, según sus caras.

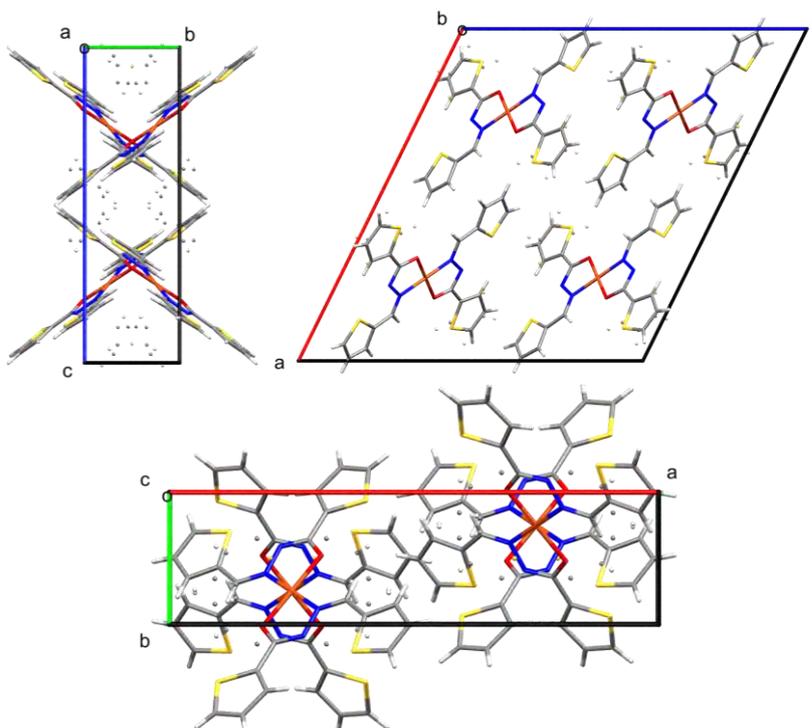


Figura 4.2- 6 Celda unitaria de la red cristalina de $\text{Cu}(\text{L4})_2$.

Las interacciones intermoleculares no son significativas en la celda. Por un lado, no hay formación de puentes de hidrógeno por ausencia de protones capaces de formarlos y por el

otro, los centros metálicos se encuentran a más de 5 Å de distancia entre sí, como se puede apreciar en la **Figura 4.2- 7**, con lo que pueden descartarse interacciones entre ellos.

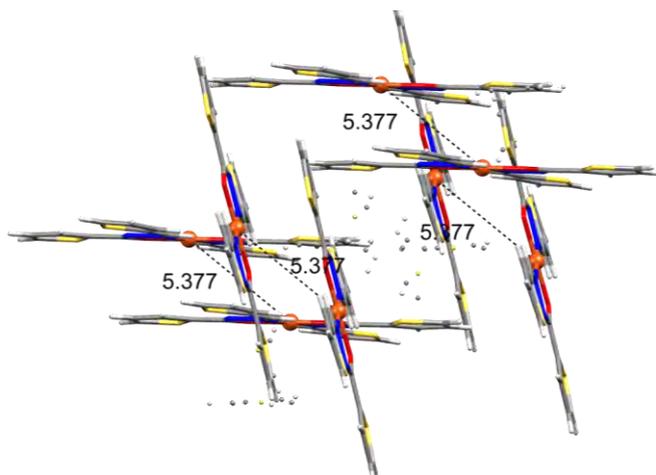


Figura 4.2- 7 Representación de las moléculas en la red cristalina indicando la distancia entre los centros metálico de $\text{Cu(L4)}_2\text{s}$.

4.2.3. Estudio teórico

Se realizaron cálculos DFT de optimización de geometría partiendo de la estructura determinada por difracción de rayos X, para la que no se consideró la mencionada rotación del anillo tiofeno, fijando la estructura con todos los átomos de S en posición *trans*. Los parámetros geométricos más relevantes de la molécula optimizada en fase gaseosa se compararon con los de la geometría experimental y se detallan en la **Tabla 4.2- 2**.

Tabla 4.2- 2 Comparación de parámetros geométricos calculados y experimentales de Cu(L4)_2

Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)		
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
Cu-N2	1.956	1.979	O1-Cu-N2	81.71	80.65
Cu-O1	1.942	1.948	Cu-N2-N1	112.84	113.77
O1-C5	1.283	1.292	N2-N1-C5	110.19	110.50
C5-N1	1.304	1.321	N1-C5-O1	126.04	124.55
N1-N2	1.383	1.366	C5-O1-Cu	109.20	110.53
N2-C6	1.281	1.294	C7-C6-N2	126.64	128.44
S1-C1	1.745	1.731	C6-N2-N1	117.11	119.08
C1-C2	1.390	1.374	N1-C5-C1	113.88	117.67
C2-C3	1.417	1.413	Ángulos diedros (°)		
C3-C4	1.361	1.370		Exp.	Calc.
C4-S1	1.715	1.712	C1-C5-N1-N2	-179.26	179.64
S2-C7	1.732	1.738	C5-N1-N2-C6	-179.27	179.92
C7-C8	1.373	1.385	N1-N2-C6-C7	2.67	-0.20
C8-C9	1.403	1.408	N2-C6-C7-S2	1.22	-0.26
C9-C10	1.347	1.371	S1-C1-C5-O1	-3.71	-0.44
C10-S2	1.699	1.713			

Analizando los valores de los parámetros se observa una muy buena correspondencia entre las geometrías experimental y calculada en fase gaseosa. Esto también puede apreciarse de manera gráfica de la **Figura 4.2- 8**, dónde se muestran superpuestas ambas geometrías.

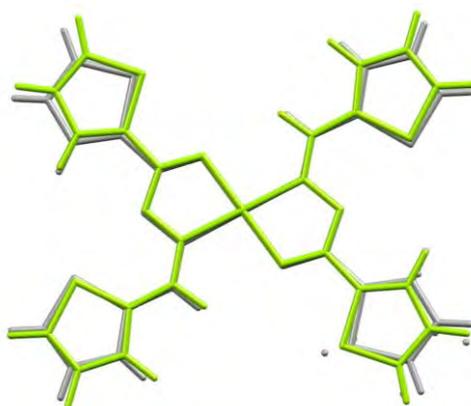


Figura 4.2- 8 Superposición de geometrías experimental (—) y optimizada (---) de $\text{Cu}(\text{L4})_2$.

A partir de la optimización se realizaron cálculos de frecuencias vibracionales y transiciones electrónicas del complejo incluyendo el efecto de solvatación del DMSO a través del simulador COSMO. A partir de los resultados generados, junto con los obtenidos para el ligando libre y datos disponibles para especies relacionadas, se completó la interpretación y posterior asignación de los espectros vibracionales y electrónicos que se discuten en los correspondientes apartados **4.2.4.1** y **4.2.4.3**.

4.2.4. Caracterización espectroscópica

4.2.4.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se determinaron los espectros FTIR y Raman de muestra sólida del complejo los cuales se presentan en la **Figura 4.2- 9**, en los rangos en que fueron registrados, junto al espectro FTIR de HL4, con fines comparativos. La medida del espectro Raman se llevó a cabo con radiación de excitación de 785 nm. En la **Tabla 4.2- 3** se presenta la ubicación de las bandas asignadas a los modos más relevantes, y en la **Tabla S4.2-4** del apéndice se encuentra la asignación completa de los espectros.

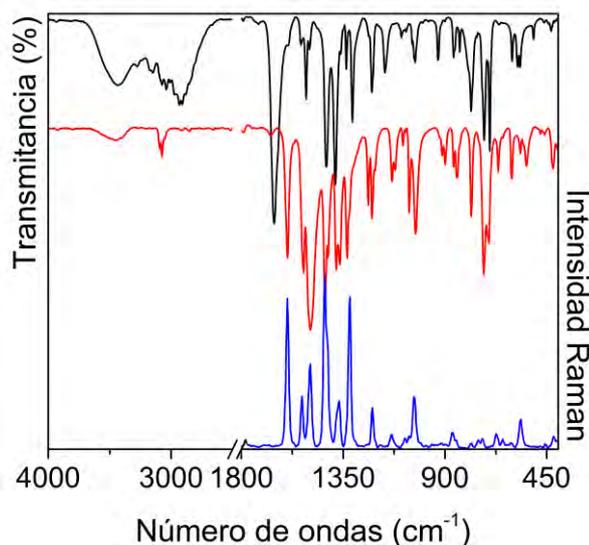


Figura 4.2- 9 Espectros IR de HL4 (—) y $\text{Cu}(\text{L4})_2$ (—) y espectro Raman de $\text{Cu}(\text{L4})_2$ (—).

Tabla 4.2- 3 Asignación de los principales modos vibracionales de Cu(L4)₂.

HL4				Cu(L4) ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3433 ^{m, a}			$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$	3448 ^{d, a}			$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$
3174 ^d			νNH				
3090 ^h		3196	$[\nu\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	3091 ^d		3196	$[\nu\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
3074 ^d		3227	$[\nu\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	3075 ^{m-d}		3225	$[\nu\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
2855 ^{md}		3034	$\nu\text{CH}^{\text{aldh}}$	2850 ^{md}		3173	$\nu\text{CH}^{\text{aldh}}$
1655 ^{mf}							
1635 ^h		1708	$\nu\text{C}=\text{O} + \delta\text{NH}$				
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	$\nu\text{C}=\text{N}$	1596 ^f	1597 ^{mf}	1643	$\nu\text{C}=\text{N}$
1537 ^{md}		1564	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1532 ^h	1532 ^d	1540	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1513 ^m	1514 ^{md}	1549	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1526 ^f		1563	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1499 ^d		1504	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{ald}})$				
				1496 ^{mf, a}	1495 ^m	1508	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{C}=\text{N} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
1424 ^f	1431 ^m	1458	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{NH}$	1430 ^f	1431 ^{mf}	1458	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
		1451	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$			1453	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
	1418 ^h		$\delta\text{CH}^{\text{aldh}}$	1417 ^m	1418 ^h	1422	$\delta\text{CH}^{\text{aldh}}$
1384 ^f	1396 ^d	1396	$[\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}-\text{N} + \text{R}]^{\text{TPNNH}}$	1381 ^m		1400	$\nu[\text{C}-\text{C}(\text{O})+\text{R}]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
				1364 ^m	1369 ^d	1360	$\nu\text{C}-\text{O} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1360 ^h		1392	$\delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{ald}}) + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$				
1336 ^d		1353	$\delta(\text{CH}^{\text{aldh}} + \text{NH})$	1332 ^m		1362	$\delta\text{CH}^{\text{aldh}} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
		1324	$[\nu(\text{C}-\text{N}+\text{R})]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$				
1223 ^{m, a}	1226 ^{md}		$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}} +$	1223 ^d	1221 ^d	1252	$[\nu\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1217 ^h		1243	$[\delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	1209 ^{md}			
1165 ^m	1165 ^m	1182	$\nu\text{N}-\text{N}$	1134 ^d	1136 ^d	1156	$\nu\text{N}-\text{N op} + [\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
				1121 ^d		1153	$\nu\text{N}-\text{N ip} + [\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
				1058 ^m		1045	$\delta\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{O})$
1033 ^m		948	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$	1030 ^{m, a}	1036 ^d	937	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$
930 ^m		942	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	913 ^{md}		923	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
862 ^d	863 ^{md}	912	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	862 ^d	866 ^{md}	917	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
784 ^m		792	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	783 ^m		796	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
727 ^{m-f}		745	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$	729 ^f		758	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}-\text{O})]^{\text{TPNNH}}$
702 ^f		717	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	705 ^m		727	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
603 ^{m-d}	605 ^{md}	674	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	605 ^d		676	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
579 ^d		598	γNH				
568 ^d		576	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	566 ^{md}	566 ^d	585	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \text{TPCOH}$
				539 ^{md}		551	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{Cu}-\text{O} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
				478 ^{mmmd}		473	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \text{TPCOH}$
				460 ^{mmmd}		420	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
432 ^{md}		471	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	423 ^d	420 ^{md}	368	$\nu\text{Cu}-\text{N}$

Referencias: R: anillo; CH^{ald}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; a: ancha; h: hombro.

El espectro FTIR del complejo muestra una banda débil y ancha alrededor de 3448 cm⁻¹ la que se considera como debida a agua absorbida durante la manipulación de la muestra, ya que de acuerdo con las medidas de DRX, cristaliza en forma anhidra. Al analizar los espectros se observa que la deprotonación y el reordenamiento electrónico del ligando en el complejo se manifiestan por la desaparición de las bandas asignadas a los modos característicos de los grupos N-H y C=O, presentes en el ligando libre, lo que está de acuerdo con los resultados

cristalográficos. De esta manera las bandas a 3174, 1655, 1635 y 579 cm^{-1} , registradas en el espectro IR de HL4, no se observan en el del complejo.

Una banda intensa presente en los espectros IR y Raman a 1596 y 1597 cm^{-1} , respectivamente, indica la presencia del grupo C=N en el complejo, mientras que en el ligando libre dicha vibración se encuentra a 1591 cm^{-1} (IR) y 1594 cm^{-1} (Raman). Esto da indicios de que, aún coordinado, el grupo atómico conserva el carácter de doble enlace en el complejo. Por otro lado, se observa una nueva banda intensa debida al estiramiento del grupo (O)C=N, originado por la enolización del ligando ($\text{O}=\text{C}-\text{NH} \leftrightarrow \text{HO}-\text{C}=\text{N}$), en 1496 y 1495 cm^{-1} en IR y Raman, respectivamente.

Otra de las bandas que sufre cambios significativos como consecuencia de la formación del complejo, es la asignada al estiramiento N-N, que aparece como una banda de intensidad media a 1165 cm^{-1} , en el espectro del ligando y como dos bandas débiles a 1134 y 1121 cm^{-1} , en el complejo, correspondientes, de acuerdo a los cálculos DFT, a los estiramientos en fase y fuera de fase de los enlaces N-N en ambos ligandos. Estos modos, a su vez, se calculan acoplados a estiramientos del enlace C-S del tiofeno en el fragmento TPNNH. También asociada a este grupo de átomos, se observa una banda de intensidad media a 1058 cm^{-1} en el complejo que, según los cálculos, puede asignarse a la deformación en el plano del grupo N-N=C(O).

Por otro lado, las bandas a 539 y 423 cm^{-1} se asocian a los estiramientos Cu-O y Cu-N respectivamente y la banda a 460 cm^{-1} , a la deformación del anillo de coordinación (Cu-N-N=C-O).

4.2.4.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Se registró el espectro de EPR a temperatura ambiente sobre una muestra sólida. El compuesto $\text{Cu}(\text{L4})_2$ presenta una intensa señal de EPR axial, propia de iones Cu(II) con estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, con la componente paralela muy ensanchada, tal como puede apreciarse en la **Figura 4.2- 10**.

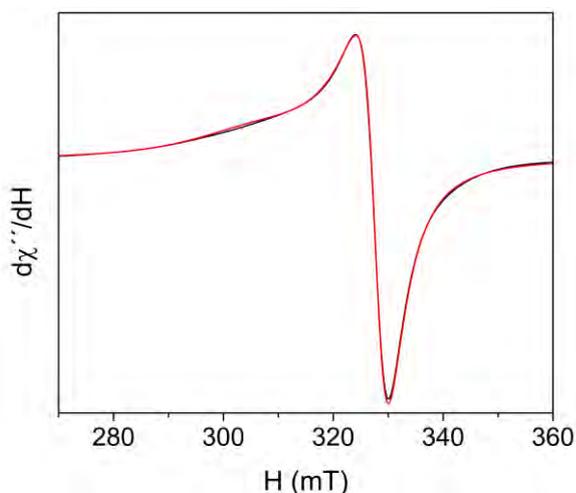


Figura 4.2- 10 Espectro EPR de muestra sólida de $\text{Cu}(\text{L4})_2$. Condiciones experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0.1 mT, constante de tiempo = 81.92 ms, tiempo de conversión = 327.68 ms, ganancia = 6.3×10^3 , potencia = 20 mW, frecuencia de microondas = 9.4254 GHz.

Los valores de parámetros de ajuste dan una señal Lorentziana con tensores $g_{||} = 2.215$ (anchura de línea $H_{||} = 19.0$ mT) y $g_{\perp} = 2.053$ (anchura de línea $H_{\perp} = 4.5$ mT).

El cálculo de G a partir de la **Ecuación 4.2- 1** arroja un resultado mayor a 4.0, lo que sugiere que no hay interacciones significativas de intercambio magnético entre los iones Cu(II) [4], lo cual es consistente con lo observado por DRX.

$$G = (g_{||} - 2) / (g_{\perp} - 2) \quad \text{Ecuación 4.2- 1}$$

4.2.4.3. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos UV-visible de soluciones 2.5×10^{-3} M y 2.5×10^{-5} M en DMSO, y de reflectancia difusa de una muestra sólida del complejo.

En la **Figura 4.2- 11** se muestran los espectros registrados para el complejo en forma comparativa con el obtenido para el ligando libre, mientras que en la **Figura 4.2- 12** se presenta el espectro de absorción obtenido a partir del registrado por reflectancia difusa.

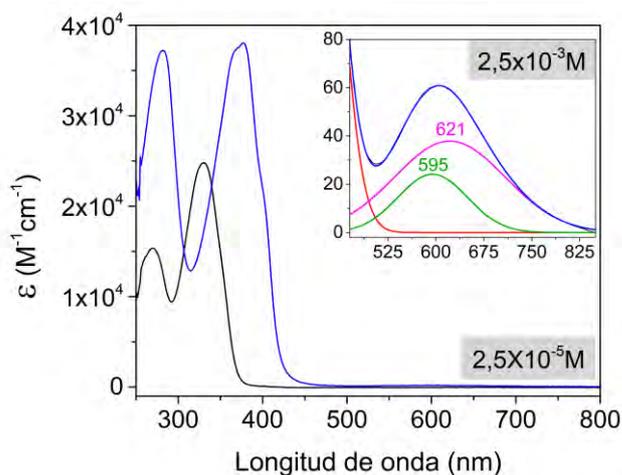


Figura 4.2- 11 Espectros UV-visible del complejo $\text{Cu}(\text{L4})_2$ (—) y el ligando HL4 (—) en solución de DMSO.

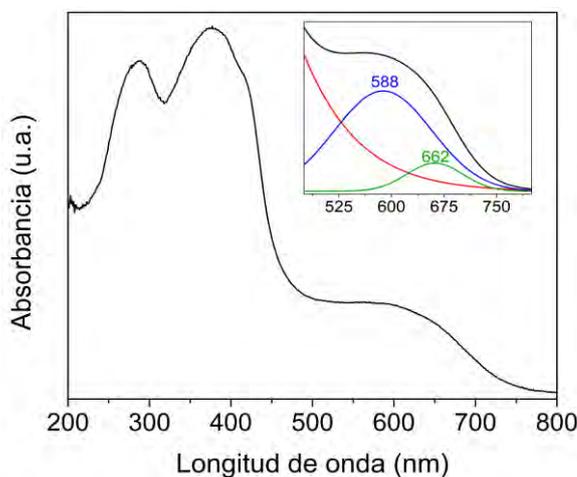


Figura 4.2- 12 Espectro de absorción del complejo $\text{Cu}(\text{L4})_2$ registrado para la muestra sólida por reflectancia difusa.

La estructura cristalina del compuesto indica que el ión Cu(II) se encuentra tetracoordinado en un entorno de geometría rectangular. La teoría indica que complejos con geometría de coordinación plana tetragonal presentan tres bandas de absorción, en la región visible del espectro, debidas a tránsitos electrónicos entre los orbitales *d* del metal. Para este complejo, el espectro en solución muestra una banda ancha con máximo en 600 nm aproximadamente que, por deconvolución, se estima que está conformada por dos bandas con máximos en 621 y 595 nm. En el caso del espectro obtenido por reflectancia difusa, se observa una banda muy ancha también alrededor de 600 nm y cuya deconvolución predice dos bandas en 662 nm y 588, respectivamente. Según el diagrama de energías, mostrado en el capítulo 1, página 44, se espera una tercera banda a menores longitudes de onda que probablemente esté solapada por la intensa banda con máximo en 377 nm, que presenta un hombro a mayores longitudes de onda. La comparación de ambos espectros permite inferir que el complejo conserva en la solución el entorno de coordinación descrito para el sólido, sin alteraciones significativas.

En la **Tabla 4.2- 4** se presenta la asignación de las bandas experimentales teniendo en cuenta los resultados obtenidos por los cálculos DFT y en la **Figura 4.2- 13** se muestra una representación gráfica de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones asignadas a las bandas de absorción.

Tabla 4.2- 4 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de Cu(L4)₂

UV-Vis en DMSO (nm), (ε)	Reflectancia difusa (nm)	Calculado (Fuerza del oscilador)	Transiciones	Asignaciones
623* (37.87)	662*	583 (1.6 x10 ⁻⁸)	H _β -19 → L _β	d-d
595* (24.14)	588*	518 (2.0 x10 ⁻⁸)	H _β -13 → L _β H _β -15 → L _β	d-d
		494 (2.1 x10 ⁻⁸)	H _β -22 → L _β	d-d
402 (hombro)	416 (hombro)	392 (1.6 x10 ⁻⁴)	H _β → L _β	TC ligando → metal
		365 (0.4)	H _β → L _β +1 H _α → L _α	Intra e interligando
377 (19.05 x 10 ³)	378	336 (0.8)	H _β -1 → L _β +2 H _α -1 → L _α +1	Intra e interligando
365 (hombro)		330 (0.4)	H _β -8 → L _β	TC ligando → metal
281 (18.66 x 10 ³)	287	265 (0.3)	H _β → L _β +3	Intra e interligando

* Valores determinados por deconvolución

Como se observa en la **Tabla 4.2- 4** los tránsitos d→d se predicen desde los orbitales HOMO_β-19, HOMO_β-13, HOMO_β-15 y HOMO_β-22 hacia el orbital LUMO_β. Al igual que los resultados obtenidos para otros complejos de cobre, los cálculos no predicen al tránsito HOMO→LUMO como el menos energético. En el apartado **2.2.3.3** del capítulo 2 se presentó la interpretación para este resultado. Especialmente en este caso, el ligando presenta dos átomos de azufre generando aún mayor diferencia de energía entre el ligando y el ion cúprico. Para este complejo, el tránsito HOMO→LUMO se asigna a la transferencia de carga L-M.

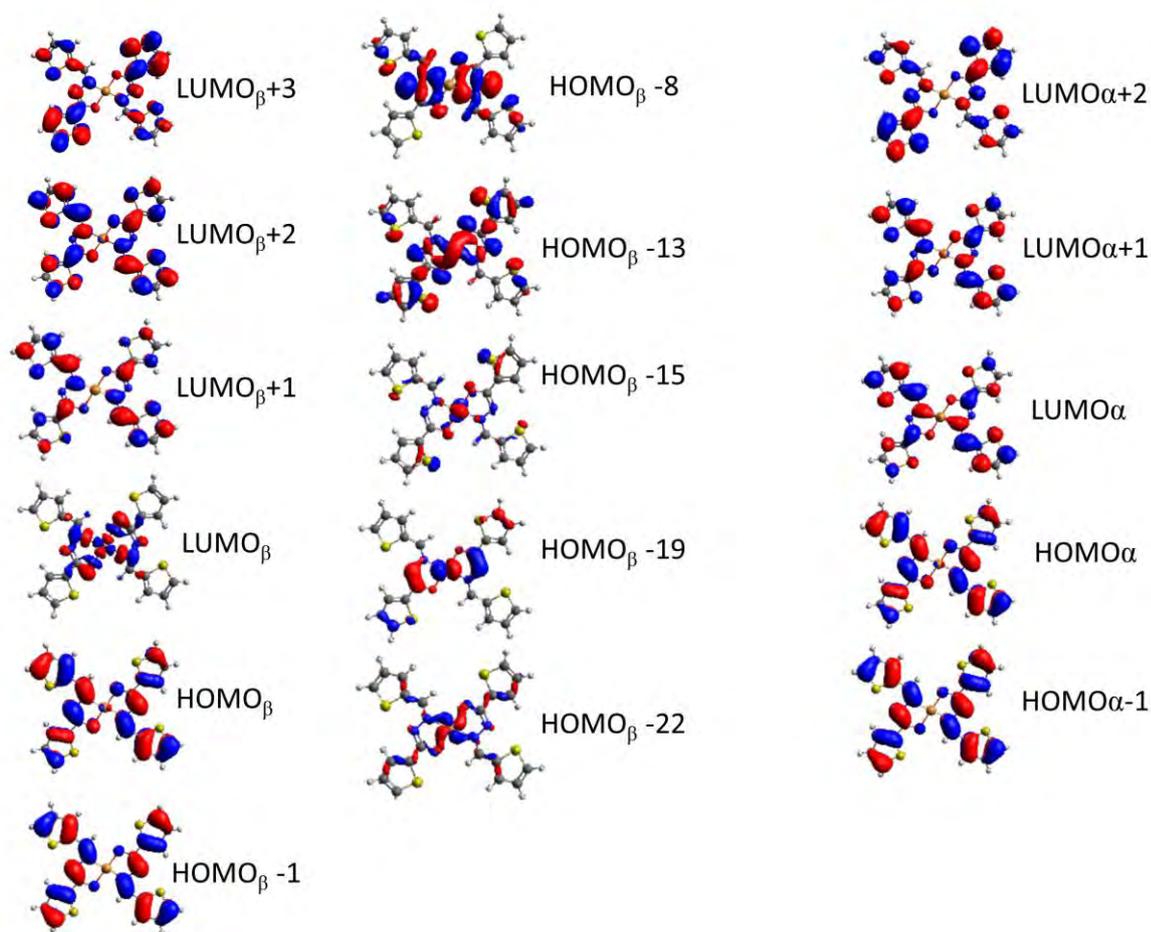


Figura 4.2- 13 Representación de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas con mayor contribución, del compuesto $\text{Cu}(\text{L4})_2$.

Al analizar la representación de los orbitales se observa que los HOMO_β -22, HOMO_β -19, HOMO_β -15, HOMO_β -13 y LUMO_β presentan importante contribución de los orbitales d del metal. El orbital HOMO_β - 8 se distribuye sobre la cadena acilhidrazona, mientras el resto de los orbitales se muestran deslocalizados sobre gran parte de los átomos de los ligandos.

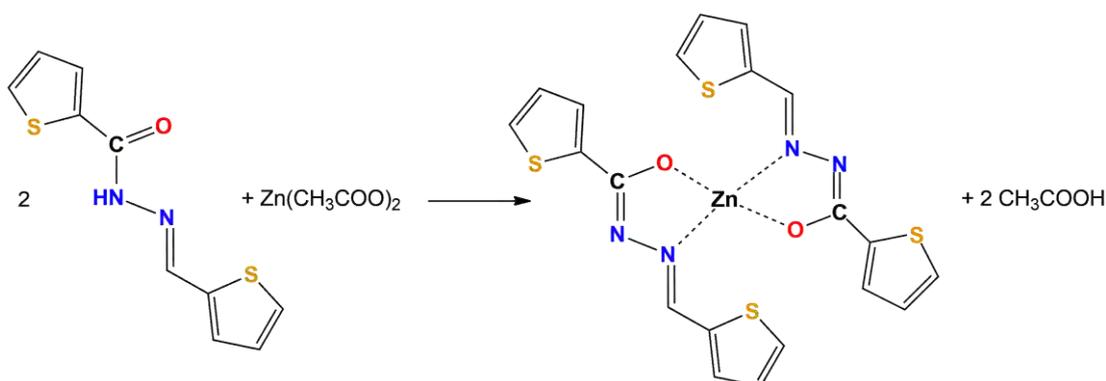
4.3 Complejo de zinc con TPCOHTPNNH [Zn(L4)₂]

Se obtuvo un nuevo complejo de zinc, a partir de la reacción de una sal del metal con el ligando HL4. En este caso los cristales obtenidos no resultaron adecuados para la determinación de la estructura cristalina por DRX. No obstante, a partir del análisis espectroscópico y de los resultados de los cálculos DFT, que se presentan a continuación, fue posible caracterizar estructuralmente al compuesto obtenido.

4.1.4. Síntesis

Para la síntesis del complejo Zn(L4)₂ se preparó una solución con 0.36 mmol de ligando (0.0862 g) en 20 mL de etanol absoluto y se llevó a un balón, procediendo a su calentamiento a ebullición, en manta calefactora. Una vez alcanzado este punto, se añadieron, gota a gota, 0.36 mmol (0.0792 g) de acetato de zinc dihidratado disueltos en 10 mL del mismo solvente y se dejó el sistema en reflujo durante 3 horas. Una vez suspendido el calentamiento, se filtró para separar sólido en suspensión y se calentó la solución a muy baja temperatura sobre platina durante 20 minutos, a fin de favorecer la precipitación por evaporación lenta. Luego de alcanzar la temperatura ambiente y a las 24 hs se observó la formación de un precipitado microcristalino que resultó ser el complejo buscado.

A partir de los resultados espectroscópicos obtenidos, los cuales se describirán en las siguientes secciones, se propone para el complejo de Zn con HL4 la estructura que se presenta en el **Esquema 4.3- 1**. Considerando dicha estructura, se calculó un peso molecular para (C₂₀H₁₄N₄O₂S₄Zn) de 535.98 g/mol y un rendimiento del 11% (0.0208 g) para la reacción. El complejo funde a 215°C.



Esquema 4.3- 1 Reacción de síntesis del complejo Zn(L4)₂

De manera análoga a lo determinado para el complejo de cobre, Cu(L4)₂, se establece que este nuevo compuesto está conformado por dos moléculas de ligando monoaniónico L4⁻, con el ión Zn(II) tetracoordinado por los átomos O y N de cada ligando.

4.1.5. Estudio teórico

Considerando la estructura propuesta, se procedió al cálculo de optimización de la geometría partiendo de una estructura graficada en el programa Avogadro. De la optimización en fase gaseosa se obtuvo una geometría de mínima energía, la que se muestra

en la **Figura 4.3- 1**, para la cual se calcularon las frecuencias vibracionales. Se destaca que se trata de una estructura perfectamente plana con los anillos de tiofeno en posición *trans* entre sus átomos de azufre. En la **Tabla 4.3- 1** se presentan los principales parámetros geométricos del complejo.

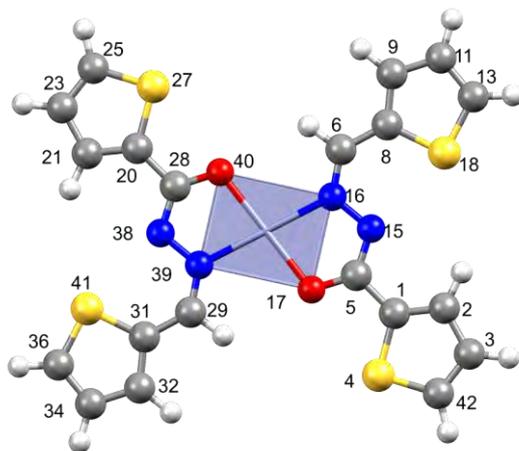


Figura 4.3- 1 Geometría optimizada de la molécula $Zn(L4)_2$

Tabla 4.3- 1 Parámetros geométricos correspondientes a la estructura optimizada $Zn(L4)_2$.

Distancias de enlaces (Å)	Ángulos de enlaces (°)	Ángulos diedros (°)			
Zn-O40	2.015	O40-Zn-O17	179.95	S27-C20-C28-O40	-0.65
Zn-N39	2.047	N39-Zn-N16	179.93	S4-C1-C5-O17	0.65
Zn-O17	2.015	O40-Zn-N39	78.80	S27-C20-C28-N38	179.42
Zn-N16	2.047	O17-Zn-O16	78.81	S4-CC1-C5-N15	-179.41
N38-N39	1.362	O40-Zn-N16	101.20	O40-C28-N38-N39	-0.36
N15-N16	1.362	N39-Zn-O17	101.20	O17-C5-N15-N16	0.37
N39-C29	1.296	Zn-O40-C28	110.70	C28-N38-N39-C29	179.74
N16-C6	1.296	Zn-O17-C5	110.70	C5-N15-N16-C6	-179.72
N38-C28	1.329	O40-C28-N38	125.28	N39-C29-C31-S41	-0.29
N15-C5	1.329	O17-C5-N15	125.28	N16-C6-C8-S18	0.29
C28-O40	1.286	C28-N38-N39	111.46		
C5-O17	1.286	C5-N15-N16	111.46		
		N38-N39-Zn	113.76		
		N15-N16-Zn	113.76		

Tal como se observó para $Cu(L4)_2$, los enlaces entre los átomos de la cadena acilhidrazona se modifican respecto a los del ligando libre. La longitud del enlace C28-O40 aumenta desde 1.234 Å en HL4 a 1.286 Å, mientras que el enlace C28-N38 se acorta de 1.366 a 1.329 Å en el complejo, lo que está de acuerdo con la coordinación del ligando en su forma enol deprotonada. El ión metálico se encuentra en un entorno rectangular, como se puede apreciar en la **Figura 4.3- 2**. En la **Figura 4.3- 3** se muestra la planaridad del complejo, de acuerdo con la geometría resultante de la optimización. Si bien la tetracoordinación es habitual en los complejos de $Zn(II)$, la geometría plana es poco frecuente. Sin embargo, existen ejemplos de compuestos planos con ligandos bidentados, como el aquí presentado [5–7].

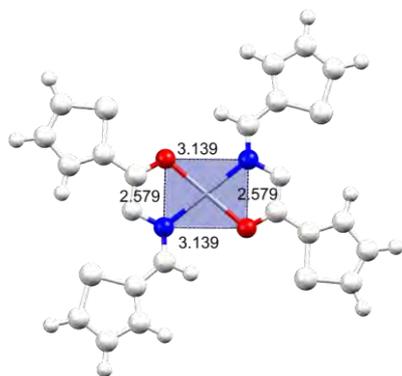


Figura 4.3- 2 Entorno de coordinación del Zn(II) en el complejo Zn(L4)₂.

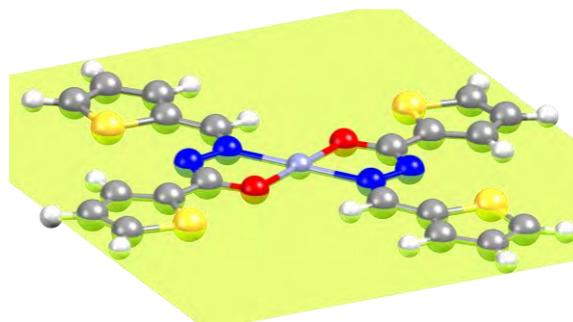


Figura 4.3- 3 Planaridad de la geometría optimizada de Zn(L4)₂.

Partiendo de esta estructura de mínima energía se prosiguió con los cálculos de transiciones electrónicas con el funcional PBE0, incluyendo interacción electrostática con el solvente DMSO. El resultado obtenido se empleó para la asignación de las bandas de absorción registradas por espectroscopía UV-visible.

4.1.6. Caracterización espectroscópica

4.1.3.4. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros FTIR y Raman del complejo Zn(L4)₂ en estado sólido. Los mismos se presentan en la **Figura 4.3- 4** dónde, además, se los compara con el espectro FTIR del ligando libre. Los espectros FTIR se obtuvieron en la región de 4000 a 400 cm⁻¹, mientras que el espectro Raman se registró en la región de 1800 a 400 cm⁻¹ utilizando la línea de 647 nm. En la **Tabla 4.3- 2** se presenta la asignación de las bandas correspondientes a los principales modos vibracionales de la molécula, mientras que la asignación completa de los espectros puede encontrarse en la **Tabla S4.3-1** del apéndice.

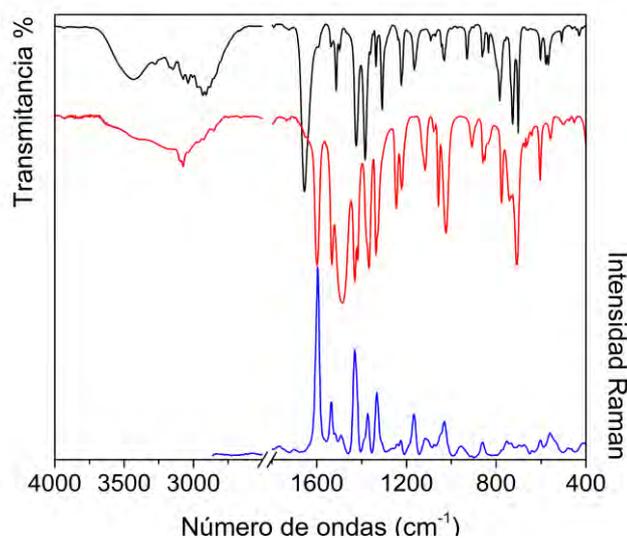


Figura 4.3- 4 Espectros FTIR registrados para el complejo Zn(L4)₂ (—) y para el ligando libre HL4 (—) y espectro Raman del complejo (—).

Tabla 4.3- 2 Asignación de los principales modos vibracionales de Zn(L4)₂.

HL4				Zn(L4) ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Ra.	Calc.	Asignación
3433 ^{m, a}			vOH ^{H2O}	3403 ^{d, a}			vOH ^{H2O}
3174 ^d		3465	vNH				
3090 ^h		3196	[vCH ^R] ^{TPCOH}	3091 ^d		3196	[vCH ^R] ^{TPCOH}
3074 ^d		3227	[vCH ^R] ^{TPNNH}	3075 ^d		3226	[vCH ^R] ^{TPNNH}
2855 ^{md}		3034	vCH ^{aldh}	2854 ^{md}		3167	vCH ^{aldh}
1655 ^{mf}							
1635 ^h		1708	vC=O + δNH				
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	vC=N	1599 ^f	1596 ^{mf}	1634	vC=N
1537 ^{md}		1564	[v ^R] ^{TPCOH}	1532 ^f	1536 ^d	1539	[v ^R] ^{TPCOH}
				1488 ^{mf, a}	1491 ^{md}	1503	v _{as} O-C=N + δCH ^{aldh}
1424 ^f	1431 ^m	1458	[v ^R] ^{TPCOH} + δNH	1431 ^f	1431 ^f	1457	[v ^R] ^{TPNNH} + δCH ^{aldh}
		1451	[v ^R] ^{TPNNH}			1452	[v ^R] ^{TPCOH}
	1418 ^h		δCH ^{aldh}	1418 ^m	1417 ^h	1422	δCH ^{aldh}
1384 ^f	1396 ^d	1396	[v _{as} C-C-N + v ^R] ^{TPNNH}	1379 ^h	1394 ^h	1397	[vC-C(O) + v ^R] ^{TPNNH} + δAr-CH
				1368 ^m	1374 ^d	1365	v(N)C-O + [v ^R] ^{TPNNH}
1360 ^h		1392	δ(NH + CH ^{ald}) + [v ^R] ^{TPCOH}				
1336 ^d		1353	δ(CH ^{aldh} + NH)				
				1336 ^m	1332 ^m	1362	δCH ^{aldh} + [v ^R] ^{TPCOH}
1237 ^d	1241 ^{md}	1252	[δCH ^R] ^{TPCOH} + δCH ^{aldh}	1245 ^d	1247 ^{md}	1249	[δCH ^R] ^{TPCOH} + δCH ^{aldh}
1165 ^m	1165 ^m	1182	vN-N	1133 ^h	1165 ^m	1159	vN-N op + [vC-S] ^{TPNNH}
				1118 ^d	1119 ^d	1155	vN-N ip + [vC-S] ^{TPNNH}
1071 ^{md}	1076 ^{md}	1094	[vC-C + δCH ^R] ^{TPNNH}	1074 ^h	1077 ^{md}	1066	[vC-C + δCH ^R] ^{TPNNH}
				1058 ^m		1049	δN-N-C(O)
1033 ^m		948	γCH ^{aldh}	1024 ^{m, a}	1032 ^d	935	γCH ^{aldh}
834 ^d		880	[γCH ^R] ^{TPNNH}	834 ^d		850	[γCH ^R] ^{TPNNH}
798 ^h		836	[γCH ^R] ^{TPCOH}	799 ^h		839	[γCH ^R] ^{TPCOH}
784 ^m		792	[δ ^R] ^{TPCOH}			790	[δ ^R] ^{TPCOH}
777 ^h		760	[δ ^R] ^{TPNNH}	777 ^m		759	[δ ^R] ^{TPNNH}
736 ^h	750 ^{mm}	730	[γCH ^R] ^{TPNNH}	742 ^m	750 ^{mm}	721	[γCH ^R] ^{TPNNH}
727 ^{m-f}		745	[γ(CH + C=O)] ^{TPNNH}	731 ^h		766	[γ(CH + C=O)] ^{TPNNH}
712 ^h		739	[δ ^R] ^{TPCOH} + TPNNH	710 ^{f, a}		744	[δ ^R] ^{TPCOH} + TPNNH
702 ^f		717	[γCH ^R] ^{TPCOH}			729	[γCH ^R] ^{TPCOH}
				668 ^{md}	673 ^{mm}	677	[δ ^R] ^{TPCOH} + TPNNH
603 ^{m-d}	605 ^{md}	674	[v(C)C-S] ^{TPCOH} + [δ ^R] ^{TPNNH}	605 ^d		671	[δ ^R] ^{TPNNH} [v(C)C-S] ^{TPCOH}
579 ^d		598	γNH				
568 ^d		576	[γ(NH + R)] ^{TPNNH}			584	[γ ^R] ^{TPNNH} + TPCOH
				559 ^{d, a}	563 ^{md}	527	v _{as} O-Zn-O + [δ ^R] ^{TPNNH}
				453 ^{md}		399	[δ ^R] ^{coord}
432 ^{md}		471	[γ(NH + R)] ^{TPNNH}	430 ^{md}		443	[γ(NH + R)] ^{TPNNH}
				402 ^{d *}	412 ^{md, a}	357	vZn-N

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; a: ancha; h: hombro. *Valor aproximado por encontrarse en el límite de detección.

La banda de absorción débil y ancha a 3403 cm⁻¹ en el espectro del complejo se debe, al igual que en el complejo de cobre, a agua ambiental absorbida por la muestra durante su manipulación.

En el espectro FTIR del complejo se encuentran ausentes las bandas asociadas con los estiramientos de los grupos N-H y C=O, característicos de la forma *ceto-amina* de la hidrazona, que en el espectro del ligando se observan a 3174 cm⁻¹ y 1655 cm⁻¹

respectivamente. Por otra parte, debido a la enolización del ligando, se manifiesta una nueva banda IR en 1368 cm^{-1} , la que se asigna al estiramiento, (N)C-O(Zn).

También se observa un leve desplazamiento y un incremento considerable de intensidad en la banda asociada al estiramiento C=N (1599 cm^{-1} IR, 1596 cm^{-1} Ra) junto con la presencia, en el espectro IR, de una nueva banda muy intensa en 1488 cm^{-1} , que se asigna al estiramiento asimétrico del grupo O-C=N. Esto puede atribuirse a la redistribución electrónica sobre el ligando, a causa de la enolización y deprotonación, que conduce a la formación de un nuevo enlace C=N.

Otra banda intensa, tanto en IR como en Raman, es la observada a 1431 cm^{-1} en ambos espectros, que se asigna al estiramiento de los enlaces C-C de los anillos tiofeno y del enlace C-H^{aldh} (C proveniente del grupo aldehído del precursor TPCOH).

La banda asignada al estiramiento del enlace N-N observada a 1165 cm^{-1} en el espectro IR del ligando, se desdobla en el del complejo en dos bandas, desplazadas a menores números de onda (1133 y 1118 cm^{-1} en IR y 1165 y 1119 cm^{-1} en Raman). De acuerdo con los cálculos, se predice este modo acoplado al estiramiento C-S de los anillos, en el complejo. El desplazamiento a menores frecuencias observado es esperable considerando que ambos átomos de N sufren modificaciones en su entorno debido a la redistribución electrónica y la coordinación.

El estiramiento asimétrico O-Zn-O se manifiesta como una banda débil a 559 cm^{-1} , mientras que una señal atribuible al modo de estiramiento Zn-N, que se calcula en 357 cm^{-1} , podría ser una banda débil que aparece 402 cm^{-1} , cuyo mínimo no pudo determinarse, dada su proximidad al límite de detección.

4.1.3.5. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos del complejo de zinc en solución de DMSO y en estado sólido a través de la técnica de reflectancia difusa. En la **Figura 4.3- 5** se muestran los espectros de absorción UV-visible del complejo a $2.5 \times 10^{-5}\text{ M}$, comparativamente con el del ligando y en la **Figura 4.3- 6** el espectro de absorción obtenido para una muestra sólida del mismo.

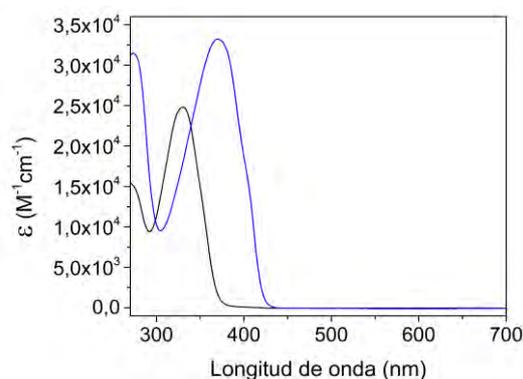


Figura 4.3- 5 Espectros UV-visible de HL4 $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ (—) y $\text{Zn}(\text{L}4)_2$ $2.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ (—) en solución de DMSO.

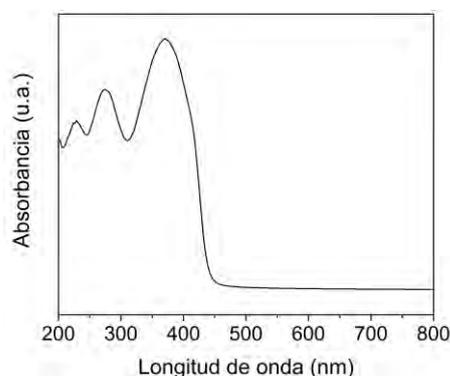


Figura 4.3- 6 Espectro de absorción de $\text{Zn}(\text{L}4)_2$ registrado por reflectancia difusa.

Como puede observarse en la **Figura 4.3- 7**, las bandas registradas para el ligando libre se conservan en el complejo, pero desplazadas hacia menores energías. La asignación de las mismas se llevó a cabo con la ayuda de los cálculos DFT y se presentan en la **Tabla 4.3- 3**.

Tabla 4.3- 3 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de $Zn(L4)_2$

Abs. en DMSO (nm) [ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)]	Abs. por Refl. Dif (nm)	Calculado (F. O.)	Transiciones	Asignaciones
401 (hombro)	416 (hombro)	370 (0.34597)	H \rightarrow L	Interligando
370 (3.3×10^4)	370	338 (1.27022)	H-1 \rightarrow L+1	Interligando
272 (3.4×10^4)	274	290 (0.11860)	H-2 \rightarrow L	Interligando

La semejanza entre los espectros del complejo registrados en solución y por reflectancia difusa permite inferir que el entorno del centro metálico presente en el sólido se conserva en solución.

En la **Figura 4.3- 8** se muestra una representación de los principales OMs involucrados en las transiciones electrónicas según los cálculos. Si bien las transiciones se definen como interligando, cabe destacar que los OMs involucrados presentan contribución de gran parte de los átomos de ambos ligandos.

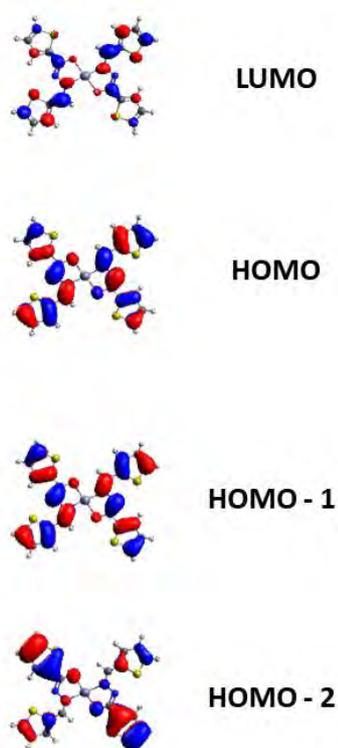


Figura 4.3- 8 Representación de los principales orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de $Zn(L4)_2$.

Al igual que en el complejo $Zn(L3)_2$, se espera que la banda correspondiente a la transferencia de carga de tipo M-L se encuentre a mayores energías, motivo por el cual no podría ser detectada en el rango espectral analizado.

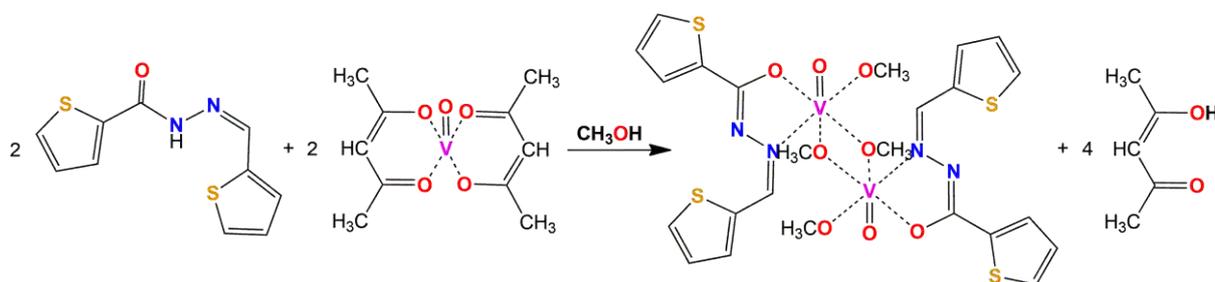
4.4 Complejo de vanadio con TPCOHTPNNH

$[\text{VO}(\text{L4})(\text{OCH}_3)(\mu\text{-OCH}_3)]_2$

Se obtuvo un nuevo complejo de vanadio con HL4, que, en adelante se denominará VL4. El complejo se caracterizó estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal. Se completó su caracterización en estado sólido y en solución a través de diferentes técnicas espectroscópicas cuyos resultados se describen a continuación.

4.4.1. Síntesis

El complejo de vanadio se obtuvo a partir de soluciones de los precursores HL4 y acetilacetonato de vanadilo. La solución del ligando, se preparó con 0.0471 g (0.2 mmol) y 10 mL de metanol, llevando a reflujo, con agitación, hasta disolución total. A esta solución se le agregó, gota a gota, una solución conteniendo 0.0526 g (0.2 mmol) de acetilacetonato de vanadilo en 5 mL del mismo solvente y se mantuvo el reflujo con agitación, durante 6 horas. Finalmente, el sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente luego de lo cual se observó la formación de un precipitado cristalino, de color rojizo, que resultó ser el complejo VL4. El rendimiento de la reacción fue del 36% (0.0262 g). En la determinación del punto de fusión se observó que el compuesto alcanzó el límite de temperatura del fusiómetro (320°C) sin fundir.



Esquema 4.4- 1 Reacción de obtención del complejo VL4.

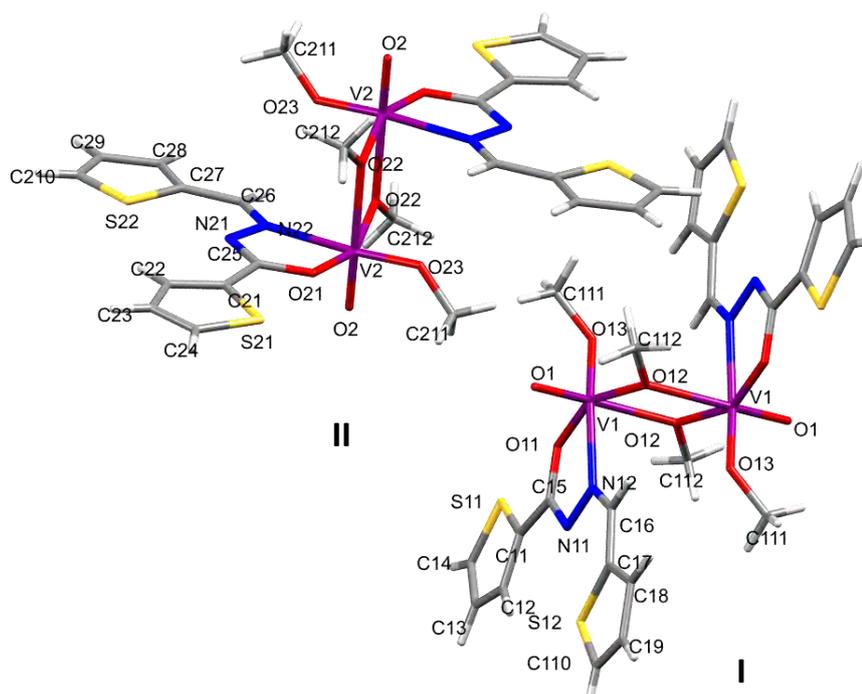
4.4.2. Determinación de la estructura cristalina

Los cristales obtenidos resultaron de calidad apropiada para la determinación de la estructura cristalina del compuesto VL4, por difracción de rayos X. El complejo cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, como un dímero de V(V), con dos moléculas no equivalentes por celda unidad, que se identifican como I y II. En la **Figura 4.4- 1** se muestra una representación de ambas con la numeración de los átomos, donde la primera cifra (1 o 2) indica a cuál de las moléculas pertenece (I o II, respectivamente). En la **Tabla 4.4- 1** se detalla la información cristalográfica más importante.

Tabla 4.4- 1 Información cristalográfica del compuesto VL4

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₈ S ₄ V ₂
Peso molecular	728.61 (g/mol)
Grupo espacial	P-1
Sistema cristalino	Triclínico
Dimensiones de celda unidad:	
	a 9.8062(4) (Å)
	b 12.4705(5) (Å)
	c 13.4323(6) (Å)
	α 95.063(4) (°)
	β 101.624(4) (°)
	γ 100.998(4) (°)
Volumen	1565.60(12) (Å ³)
Z	2
Densidad (calc., mg/m³)	1.546
Temperatura (K)	293(2)°
Longitud de onda	0.71073 Å

Como se observa en la la **Figura 4.4- 1**, en cada unidad dimérica, ambos átomos de V están unidos a un átomo de oxígeno, como oxidovanadio (V), a un ligando que coordina monoanionico (L⁻), a través de los átomos de N2 y O2 y a un grupo metóxido. La coordinación octaédrica se completa con un doble puente metóxido, entre ambos centros metálicos, como puede observarse en la **Figura 4.4- 1** y se esquematiza en la **Figura 4.4- 2**. Al igual que en los compuestos anteriormente presentados, el ligando experimenta, durante la formación del complejo, enolización y posterior deprotonación del grupo OH, por lo que la cadena central de la hidrazona cambia de la forma (H)C=N-N-C=O a la disposición (H)C=N-N=C-O, común entre compuestos de vanadio con ligandos de tipo bases de Schiff [8].

**Figura 4.4- 1** Estructura cristalina del compuesto VL4.

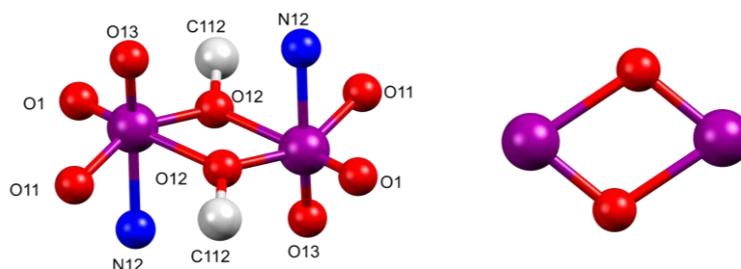


Figura 4.4- 2 Representación del entorno de coordinación de V(V) y el dobe puente metóxido en VL4.

Esta estructura de dos centros de V(V) hexacoordinados y conectados por un puente doble fue descrita en otros compuestos de este metal [7–9].

De manera análoga a lo observado con los demás compuestos de esta familia, el anillo de tiofeno de la fracción TPNNH presenta rotación de 180°, como se muestra en la **Figura 4.4- 3**. Sin embargo, en este caso a fin de simplificar la descripción y visualización de la estructura, se considerará la disposición predominante *trans* S-S, al igual que en el caso del complejo Cu(L4)₂.

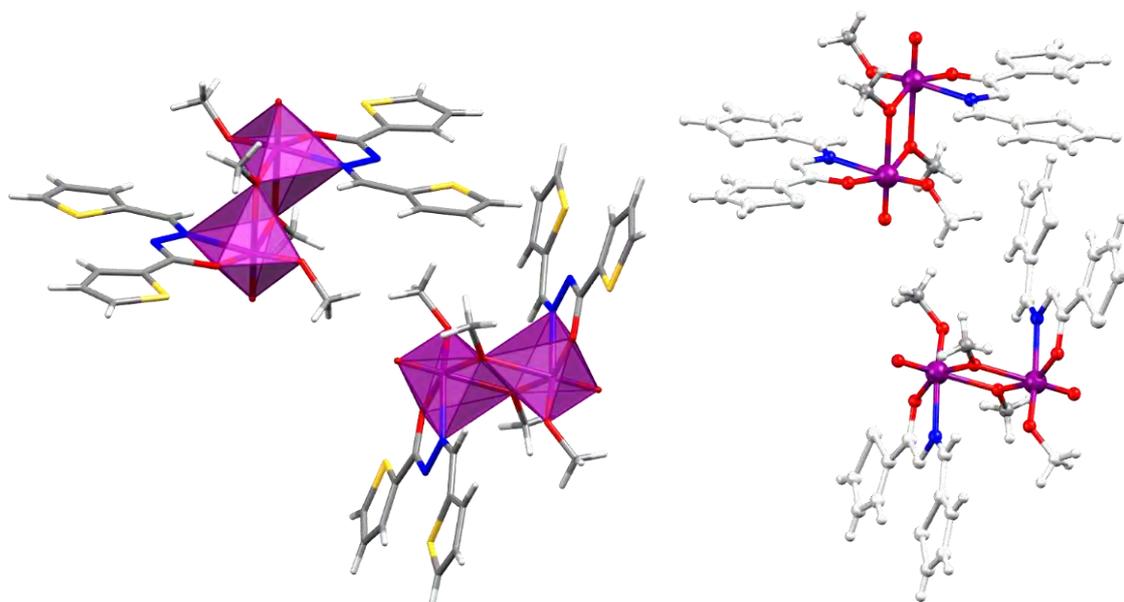


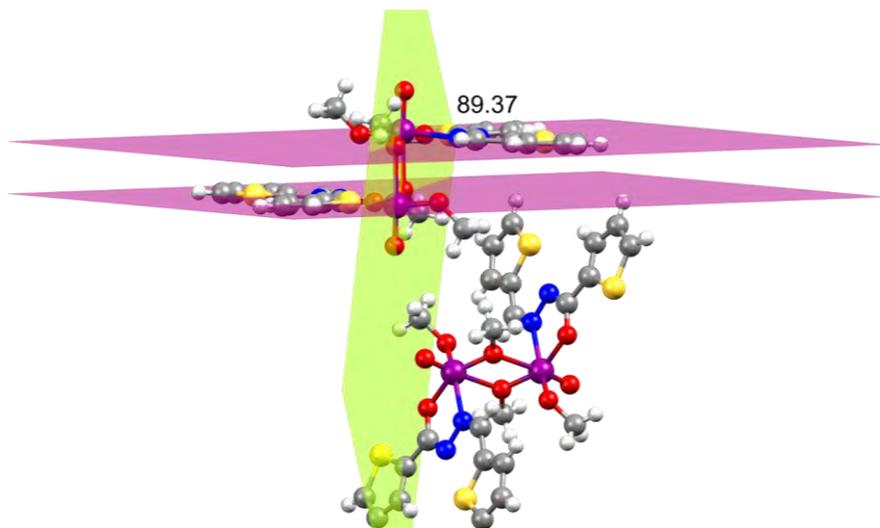
Figura 4.4- 4 Entorno de coordinación del V(V) en el compuesto VL4.

El compuesto binuclear adopta la conformación anticoplanar descrita por Pombeiro y colaboradores [8]. Los ligandos se disponen, como se representa en la **Figura 4.4- 5**, sobre planos perpendiculares al plano conformado por los átomos de vanadio y de oxígeno de los grupos OCH₃ puentes. El grupo V₂O₂ forma un rombo regular, con dimensiones algo diferentes según se trate de la unidad **I** o la unidad **II**, en la celda unidad. La coordinación a través del ligando L4⁻ genera, en las moléculas **I** y **II**, la formación de un anillo de cinco miembros (anillo de coordinación) constituido por los átomos V-N-N-C5-O dispuestos sobre el mismo plano del ligando correspondiente. Por otro lado, se observa que los anillos de tiofeno no participan en interacciones intermoleculares.

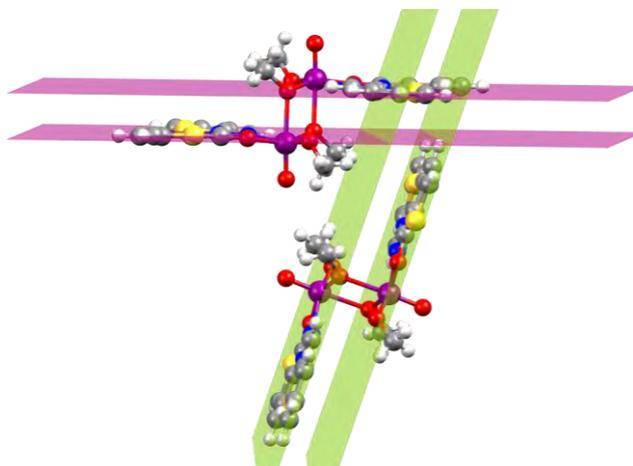
En la **Figura 4.4- 6** se muestran los diferentes planos descriptos para la molécula. En la figura a) se observa que, dentro de una misma unidad (**I** o **II**), el ángulo conformado por los planos

del ligando y el plano del doble puente es de 89.37° , mientras que en la figura b) que el ángulo formado por los planos de los ligandos de las diferentes unidades es de $72,24^\circ$. La figura c) muestra que el ángulo entre los planos de los grupos V_2O_2 de las diferentes unidades I y II es de 81.92° .

a.



b.



c.

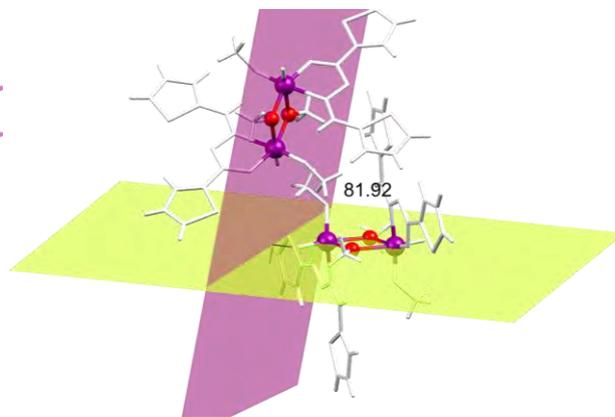


Figura 4.4- 6 Representación de los diferentes planos observados para las unidades I y II del complejo VL4.

En la **Figura 4.4- 7** se muestran proyecciones de la celda unidad, según sus tres caras.

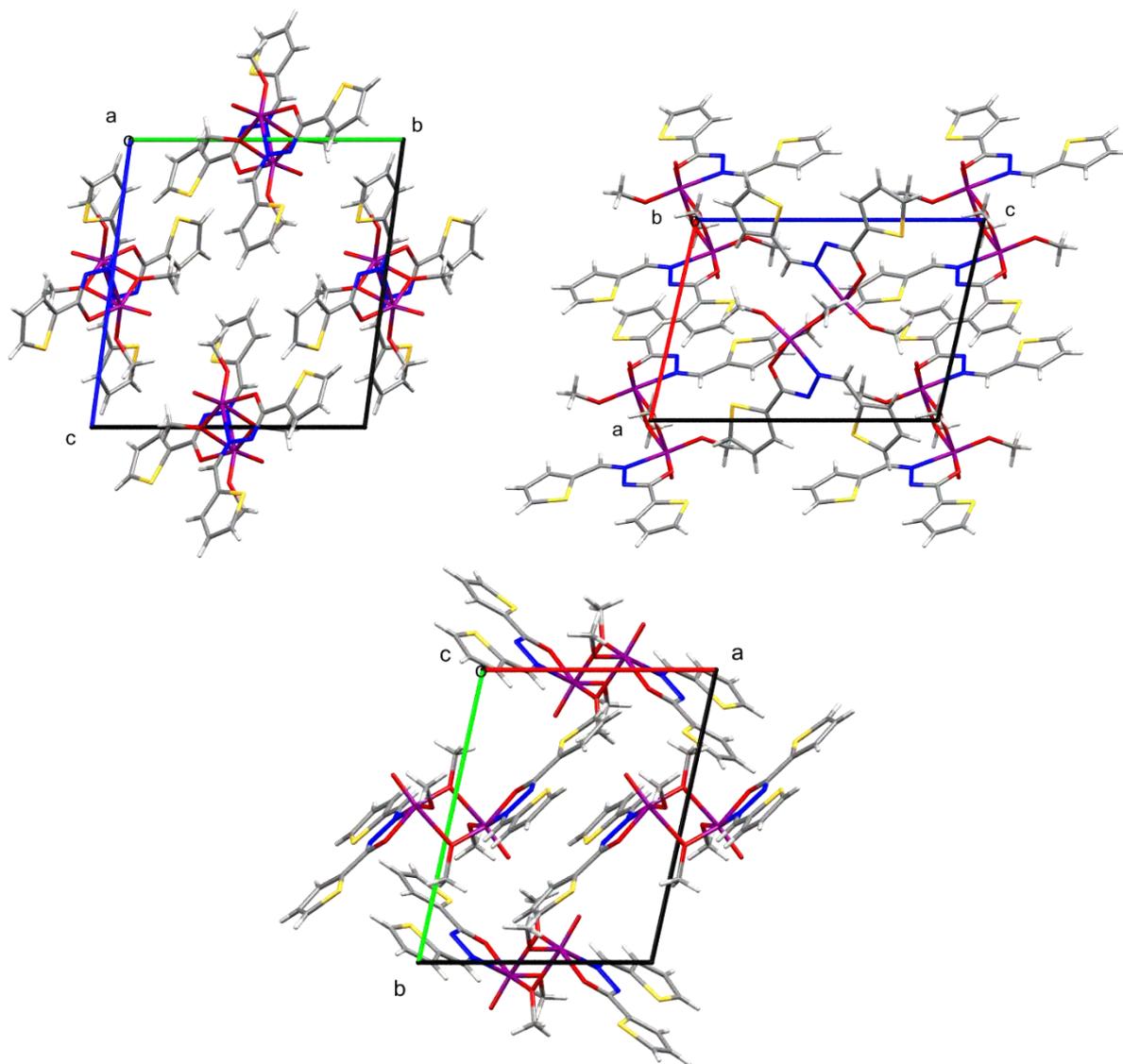


Figura 4.4- 7 Representación de las diferentes caras de la celda unitaria de VL4.

En la **Tabla 4.4- 2** se presentan los valores de los parámetros geométricos más relevantes del compuesto, identificados con la numeración detallada previamente (**Figura 4.4- 1**). Los datos completos, incluyendo los parámetros que involucran a los anillos de tiofeno que presentan rotación, se encuentran en las **Tablas S4.4-1, S4.4-2 y S4.4-3** del apéndice.

Al analizar los parámetros, se observa una muy buena correlación entre los valores de distancias y ángulos de enlace para ambas moléculas I y II. Las diferencias más significativas entre ellas se encuentran en las longitudes de los enlaces O12-V1'/V1-O12' (I) y O22-V2'/V2-O22' (II), respectivamente, lo que indica que los entornos de coordinación de los centros metálicos, de cada unidad no son estrictamente equivalentes.

Tabla 4.4- 2 Comparación de parámetros geométricos calculados y experimentales de VL4.

Distancias de enlace (Å)				Ángulos de enlace (°)			
I		II		I		II	
C15-N11	1.301(3)	C25-N21	1.300(3)	N11-C15-O11	123.8(2)	O21-C25-N21	123.8(2)
C15-O11	1.306(3)	C25-O21	1.300(3)	N11-C15-C11	117.1(3)	N21-C25-C21	117.0(3)
C16-N12	1.295(3)	C26-N22	1.289(3)	O11-C15-C11	119.1(2)	O21-C25-C21	119.1(3)
N11-N12	1.390(3)	N21-N22	1.392(3)	N12-C16-C17	128.7(2)	N22-C26-C27	128.1(2)
N12-V1	2.172(2)	N22-V2	2.170(2)	C15-N11-N12	108.4(2)	C25-N21-N22	108.76(19)
O1-V1	1.5822(17)	O2-V2	1.5814(18)	C16-N12-N11	115.6(2)	C26-N22-N21	114.6(2)
O11-V1	1.9517(16)	O21-V2	1.9625(16)	C16-N12-V1	129.01(17)	C26-N22-V2	130.27(17)
O12-V1	1.8712(15)	O22-V2	1.8708(15)	N11-N12-V1	115.18(13)	N21-N22-V2	115.05(14)
O12-V1'	2.2628(16)	O22-V2'	2.2475(16)	C15-O11-V1	118.64(14)	C25-O21-V2	118.65(14)
O13-V1	1.7733(17)	O23-V2	1.7763(16)	C112-O12-V1	121.80(15)	C212-O22-V2	124.62(16)
V1-O12'	2.2628(16)	V2-O22'	2.2475(16)	C112-O12-V1'	127.22(15)	C212-O22-V2'	126.33(15)
				V1-O12-V1'	107.65(7)	V2-O22-V2'	108.35(7)
				C111-O13-V1	130.2(2)	C211-O23-V2	128.2(2)
				O1-V1-O13	99.81(9)	O2-V2-O23	100.31(9)

Los valores de las distancias de enlaces encontrados para los enlaces C16-N12, C15-N11, y C15-O11 en la molécula I y C26-N22, C25-N21, C25-O21 en la molécula II, varían entre 1.29 y 1.31 Å, que son los valores esperados para ligandos de este tipo que coordinan en forma enol-imina deprotonada.

4.4.3. Caracterización espectroscópica

4.4.3.1. Espectroscopía vibracional IR y Raman

Se registraron los espectros FTIR y Raman en muestras sólidas del complejo en las regiones de 4000 a 400 cm^{-1} y 1800 a 400 cm^{-1} , respectivamente, los que se presentan en la **Figura 4.4- 8**, junto con el espectro IR de HL4. Para la obtención del espectro Raman se utilizó la línea de excitación de 647 nm. La asignación completa se presenta en la **Tabla S4.4-4** del apéndice.

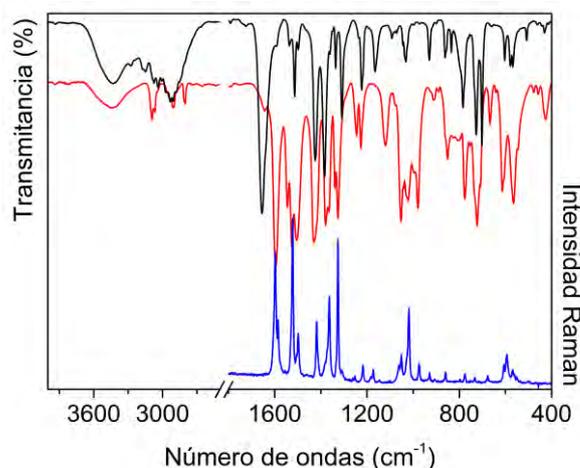


Figura 4.4- 8 Espectros FTIR (—) y Raman (—) de VL4.

La asignación de las bandas observadas se presenta en la **Tabla 4.4- 3**, en comparación con los resultados obtenidos para el ligando libre, ésta se realizó teniendo en cuenta los resultados de los cálculos DFT previamente descritos y datos reportados en la bibliografía [10,11].

El análisis de los espectros de VL4 muestra concordancia con la estructura determinada por cristalografía. Se observa la desaparición de las bandas a 3174, 579 y 432 cm^{-1} , asociadas a los distintos modos vibracionales del enlace N-H del ligando libre, como consecuencia de la enolización y pérdida del protón para la formación del complejo, como L4^- . En consecuencia, tampoco se observa en el espectro IR del complejo la intensa banda característica del estiramiento C=O, a 1655 cm^{-1} , ya que el enlace pierde su carácter doble a causa del reordenamiento electrónico originado por la enolización. En su lugar, aparece una banda intensa a 1506 cm^{-1} en el espectro IR, y a 1500 cm^{-1} en el espectro Raman, asociada con el estiramiento del grupo (N)C-O(V). Por otra parte, en el espectro de IR se distingue una banda muy intensa a 1596 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento C=N, que en Raman aparece como un doblete intenso a 1598 y 1586 cm^{-1} , revelando la presencia de dos grupos C=N no equivalentes, característicos de la forma enol-imina del ligando. Esta asignación se propone por comparación con los espectros de los complejos de este ligando con Cu(II) y Zn(II) y considerando los resultados obtenidos para los cálculos descritos en los apartados 4.2.4.1 y 4.1.3.4, en los respectivos casos.

Otro comportamiento para mencionar, también observado en los complejos con HL4 descritos anteriormente, es el desplazamiento de la banda asignada al estiramiento N-N. En este caso se observa que, como consecuencia de la coordinación, la señal a 1165 cm^{-1} , en el espectro de IR del ligando libre, se desplaza a 1120 cm^{-1} en el espectro del complejo.

Entre las nuevas señales que pueden apreciarse en el espectro IR del complejo se encuentran dos bandas débiles a 2811 y 2801 cm^{-1} que se asignan a los estiramientos C-H de los grupos metóxido coordinados al vanadio. Además, se observa la aparición de una banda de intensidad media a 1022 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-CH₃. También se distingue una banda con un hombro a 997 y 981 cm^{-1} , respectivamente, que se asignan a los estiramientos en fase y fuera de fase de los grupos V=O del dímero.

En el espectro de IR, a 667 cm^{-1} , se aprecia una banda de débil con una componente en Raman a 674 cm^{-1} que, por comparación con los espectros de los demás complejos de esta familia, se puede asignar a la deformación fuera del plano del grupo C-C(H)-N. En la misma zona, a 613 cm^{-1} y 458 cm^{-1} se registraron dos bandas que pueden asignarse al estiramiento del puente V-O-V y a la deformación del anillo de coordinación, respectivamente [12–15]. El estiramiento V-OCH₃, acoplado con deformaciones fuera del plano de los anillos tiofeno, se manifiesta como una banda ancha, de mediana intensidad, en el espectro IR. Finalmente, se asignaron los estiramientos V-O y V-N (ambos átomos coordinantes del ligando) a las bandas observadas a 546 y 478 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 4.4- 3 Asignación de los principales modos vibracionales de la molécula VL4.

HL4				VL4		
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Raman	Asignación
3433 ^{m, a}			$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$	3435 ^{m, a}		$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$
3174 ^d		3465	νNH			
2855 ^{md}		3034	$\nu\text{CH}^{\text{aldh}}$	2876 ^{md}		$\nu\text{CH}^{\text{aldh}}$
				2811 ^d		νCH_3
				2801 ^d		νCH_3
1655 ^{mf}						
1635 ^h		1708	$\nu\text{C}=\text{O} + \delta\text{NH}$			
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	$\nu\text{C}=\text{N}$	1596 ^{mf}	1598 ^f 1586 ^m	$\nu\text{C}=\text{N}$
1499 ^d		1504	$[\nu\text{R}]^{\text{TPCOH}} + \delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{aldh}})$			
				1506 ^{f, a}	1500 ^m	$\nu_{\text{as}}\text{O}=\text{C}=\text{N} + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$
1424 ^f	1431 ^m	1458 1451	$[\nu\text{R}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{NH}$ $[\nu\text{R}]^{\text{TPNNH}}$	1431 ^{f, a}		$[\nu\text{R}]^{\text{TPCOH}}$ $[\nu\text{R}]^{\text{TPNNH}}$
				1423 ^h	1420 ^m	δCH_3
	1418 ^h		$\delta\text{CH}^{\text{aldh}}$	1416 ^h		$\delta\text{CH}^{\text{aldh}}$
1384 ^f	1396 ^d	1396	$[\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}-\text{N} + \text{R}]^{\text{TPNNH}}$	1380 ^m		$\nu[\text{C}-\text{C}(\text{O}) + \text{R}]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$
				1366 ^m	1366 ^m	$\nu[\text{C}-\text{O} + \text{R}]^{\text{TPNNH}}$
1360 ^h		1392	$\delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{aldh}}) + [\nu\text{R}]^{\text{TPCOH}}$			
1336 ^d		1353	$\delta(\text{CH}^{\text{aldh}} + \text{NH})$	1339 ^m		$\delta\text{CH}^{\text{aldh}} + [\nu\text{R}]^{\text{TPCOH}}$
1310 ^m		1258	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1327 ^m	1328 ^f	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1237 ^d	1241 ^{md}	1252	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$	1246 ^d	1252 ^{md}	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$
1223 ^{m, a}	1226 ^{md}			1227 ^d		
1217 ^h		1243	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}} + [\delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	1219 ^h	1218 ^d	$[\nu\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1165 ^m	1165 ^m	1182	$\nu\text{N}-\text{N}$	1120 ^{d, a}		$\nu\text{N}-\text{N op} + [\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
				1053 ^m	1053 ^d	$\delta\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{O})$
1044 ^d	1048 ^{md}	1051	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1042 ^d		$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1033 ^m		948	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$	1030 ^h	1029 ^h	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$
				1022 ^m	1019 ^m	$\nu\text{O}-\text{CH}_3$
				997 ^h		$\text{V}=\text{O op}$
				981 ^m	976 ^d	$\text{V}=\text{O ip}$
930 ^m		942	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	910 ^{md, a}	928 ^{md} 907 ^{md}	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
784 ^m		792	$[\delta\text{R}]^{\text{TPCOH}}$			
777 ^h		760	$[\delta\text{R}]^{\text{TPNNH}}$	777 ^{m, a}	776 ^{md}	$[\delta\text{R}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{R}]^{\text{TPNNH}}$
727 ^{m- f}		745	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$	723 ^f		$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$
702 ^f		717	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	708 ^m		$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
				667 ^d	674 ^{md}	$[\delta\text{R}]^{\text{TPNNH}} + \text{TPCOH}$
				613 ^m	606 ^d	$\text{V}-\text{O}-\text{V}$
603 ^{m- d}	605 ^{md}	674	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{R}]^{\text{TPNNH}}$	605 ^h	597 ^d	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{R}]^{\text{TPNNH}}$
579 ^d		598	γNH			
568 ^d		576	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	566 ^{m, a}	568 ^{md}	$[\gamma\text{R}]^{\text{TPNNH}} + \text{TPCOH}$ $\nu\text{V}-\text{O}(\text{Me}-\text{O})$
				546 ^d		$\nu\text{V}-\text{O}(\text{L4})$
				458 ^{md}		$[\delta\text{R}]^{\text{coord}}$
432 ^{md}		471	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$			
				427 ^d		$\nu\text{V}-\text{N}$

Referencias: R: anillo; CH^{ald}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; a: ancha; h: hombro.

4.4.3.2. Espectroscopía electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros UV-visible en solución de DMSO y de reflectancia difusa de la muestra de VL4 sólida, los que se muestran en las **Figura 4.4- 9** y **Figura 4.4- 10**, respectivamente. Como se espera para compuestos de V(V) con configuración electrónica [Ar]d⁰ [16], no se observan señales en la zona del visible correspondientes a tránsitos de tipo

d-d, de manera que las bandas de absorción registradas corresponden a transiciones electrónicas de transferencia de carga y de tipo intra e interligando.

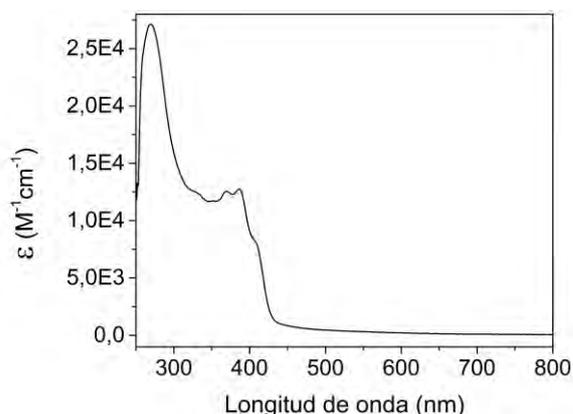


Figura 4.4- 9 Espectro de absorción de una solución de VL4 $5 \times 10^{-5} M$ en DMSO.

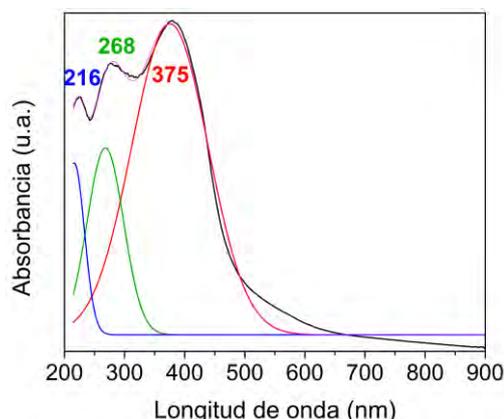


Figura 4.4- 10 Espectro de absorción de una muestra sólida del complejo VL4 registrado por reflectancia difusa.

Al analizar los espectros se observan diferencias significativas entre ellos, lo cual puede asociarse a un reordenamiento estructural del complejo en solución, con cambios en el entorno de coordinación, incluyendo la posibilidad de transformación en una especie monomérica. Es importante señalar la marcada similitud del espectro de VL4 en solución con el registrado para VL3, en el que el complejo originalmente de V(IV) se oxida en solución a V(V).

En la **Figura 4.4- 11** se comparan los espectros en solución de DMSO del ligando y el complejo, dónde se observa un desplazamiento hacia menores longitudes de onda de las bandas asignables a las transiciones propias del ligando. La banda con máximo a 269 nm y el hombro a 333 nm en el espectro en solución, se asignan a transiciones intraligando que se manifiestan en el sólido como una banda con máximo a 268 nm, determinado por deconvolución. Para compuestos similares se describe una banda asociada a una transición de transferencia de carga L-M con un valor de absorptividad molar que varía entre 10^3 y $10^4 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ [17]. En este caso, dicha banda podría identificarse a 410 nm con una absorptividad aparente de $8 \times 10^3 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ aproximadamente, por comparación con lo observado para el complejo CuL4 y para VL3, en esta misma regional espectral.

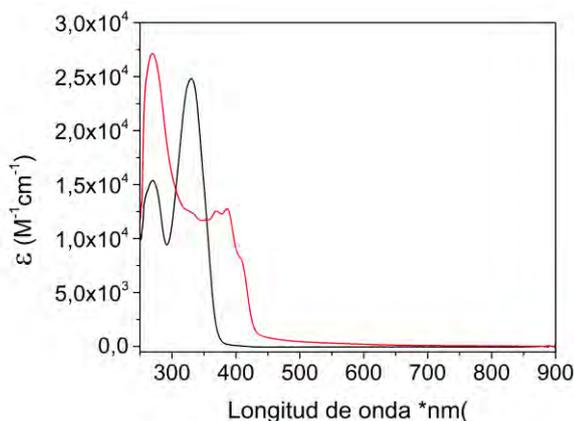


Figura 4.4- 11 Comparación de espectros UV-visible de HL4 y VL4 en soluciones de DMSO $5 \times 10^{-5} M$.

Las bandas observadas a 386 y 368 nm en el espectro en solución y como una banda ancha con máximo a 375 nm en el sólido, también se asocian a transiciones de TC L-M, en forma análoga a lo observado para VL₃. En la **Tabla 4.1- 4** se presenta la asignación completa de los espectros del complejo VL4.

Tabla 4.4- 4 Asignación de las bandas experimentales a las transiciones electrónicas de VL4.

UV-Vis en DMSO (nm), (ε)	Reflectancia difusa (nm)	Asignaciones
410 (hombro)		TC ligando → metal
386 (1.28x10 ⁴)	375*	TC ligando → metal
368 (1.26x10 ⁴)		TC ligando → metal
333 (hombro)		Intra e interligando
269 ((2.72x10 ⁴)	268*	Intra e interligando
-	216*	Intra e interligando

*Valores determinados por deconvolución

4.5 Ensayos de bioactividad de los compuestos de la familia L4

4.5.1. Citotoxicidad

Se realizaron los ensayos de citotoxicidad del complejo de cobre Cu(L4)₂ por el método de reducción del MTT. Al igual que para el complejo Cu(L3)₂, se probó su actividad sobre las líneas Jurkat (leucemia), MG-63 (osteosarcoma), MCF-7 (adenocarcinoma mamario), MDA-MB-231 (carcinoma mamario triple negativo) y A549 (adenocarcinoma epitelial alveolar).

Los resultados obtenidos para las líneas Jurkat y A549 fueron de IC₅₀ > 25 μM y los obtenidos para las otras líneas estuvieron por encima de los 10 μM. Como estos valores son comparables con los observados para el complejo Cu(L3)₂, mostrando una actividad mucho menor que la obtenida para el complejo CuL2, no se profundizó el estudio como agente antitumoral.

Ante estos resultados, y con el antecedente de que en otras familias el complejo de Cu(II) resultó ser el más citotóxico, no se realizaron ensayos para el complejo de Zn(II) ni para el de V(V) que, adicionalmente, mostró limitaciones en la solubilidad y dificultades en identificar la especie presente en la solución.

4.5.2. Actividad Antioxidante por el método de decoloración del radical ABTS^{•+}.

Se evaluó la actividad antioxidante del ligando libre HL4, siguiendo el mismo procedimiento que el descrito para la familia L3. El ensayo realizado arrojó un valor de TEAC de 0.10, el valor más bajo entre los obtenidos para los compuestos estudiados. Al tratarse de un ligando sin capacidad antioxidante, no resultó interesante investigar el efecto de la coordinación a centros metálicos.

4.6 Conclusiones parciales

La familia de compuestos estudiados en este capítulo está constituida por el ligando HL4, y sus complejos de cobre, vanadio y zinc.

Si bien la estructura molecular de HL4 ya había sido reportada, se procedió a completar y profundizar su caracterización tanto en estado sólido como en solución. El compuesto se encuentra en su forma tautomérica *ceto-amina* en el sólido mientras que en solución de DMSO se establece un equilibrio *ceto-amino* \leftrightarrow *enol-imina*, con el consiguiente reordenamiento electrónico sobre la cadena (O)C-N-N=C(H) de la acilhidrazona. Este equilibrio se pudo establecer con bastante precisión mediante RMN.

En la formación de los tres complejos, HL4 actúa como ligando monoaniónico, en la forma *enol-imina*. Coordina al centro metálico como bidentado a través de uno de los átomos de nitrógeno y del átomo de oxígeno del grupo C-OH deprotonado.

Para los complejos de cobre y vanadio se pudo obtener monocristales de calidad adecuada para su determinación estructural mediante DRX. La estructura del complejo de zinc surgió, en cambio, como una propuesta en base a los resultados espectroscópicos obtenidos y con la ayuda de los cálculos computacionales.

Los tres complejos resultaron neutros, siendo los de cobre y zinc, monoméricos, mientras que el de vanadio cristalizó como un dímero de vanadio (V). Los compuestos de cobre y zinc adoptan una disposición plana, impuesta por los ligandos, con el ion metálico tetracoordinado, ubicado en el centro de un entorno trans N₂O₂ de geometría rectangular. En el dímero de vanadio, los dos centros metálicos se encuentran unidos por un doble puente metóxido, con cada unidad monomérica conformando un entorno VO₅N octaédrico.

La espectroscopía vibracional IR y Raman permitió corroborar el modo de coordinación del ligando, a través de las modificaciones observadas en los modos vibracionales que involucran los átomos de la cadena de la hidrazona que interactúan con el metal.

La espectroscopía electrónica, complementada por los cálculos DFT, resultó una herramienta útil para la caracterización de los compuestos en solución, allí se observó que el entorno del centro metálico en los complejos en estado sólido se conserva en las soluciones de DMSO, para las especies de Cu(II) y Zn(II). Se identificaron las bandas asignadas a las transiciones de transferencia de carga L-M para los complejos de cobre y vanadio y se predijo la presencia de la correspondiente a la de TC M-L para el complejo de Zn(II), por debajo del límite de detección del instrumento. Las bandas correspondientes a los tránsitos d-d en el complejo de cobre corroboraron la geometría del entorno. En el caso del complejo de vanadio, la ausencia de bandas asignables a tránsitos d-d permitió determinar la oxidación del complejo en solución, originando una especie de V(V) probablemente monomérica.

Los ensayos de citotoxicidad sobre el complejo de Cu(II) sobre las diferentes líneas celulares, arrojaron resultados preliminares poco alentadores en comparación con los obtenidos para el complejo de cobre con el ligando HL2, por lo que los estudios no se profundizaron en esta etapa.

Como el ligando HL4 presentó una actividad antioxidante frente al radical ABTS⁺ aún menor que la determinada para HL3, tampoco en este caso se continuó con el análisis del efecto de la coordinación a un centro metálico, sobre esta propiedad.

4.7 Referencias

- [1] L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Pelosi, P. Tarasconi, Structural and spectroscopic properties of 2-thiophenecarboxaldehyde 2-thienylhydrazone, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 19 (1989) 93–98. doi:10.1007/BF01160846.
- [2] L. Rhyman, H.H. Abdallah, P. Ramasami, Theoretical study of the structures, conformations, and spectroscopic properties of 2-formylthiophene- N -acetylhydrazone and 2-thiophenecarboxaldehyde-2-thienylhydrazone, *Heteroat. Chem.* 20 (2009) 144–150. doi:10.1002/hc.20526.
- [3] G.O. Braathen, K. Kveseth, C.J. Nielsen, Molecular Structure and Conformational Equilibrium of Gaseous Thiophene-2-Aldehyde as Studied by Electron Diffraction and Microwave, Infrared, Raman and Matrix Isolation Spectroscopy., *J. Mol. Struct.* 145 (1986) 45–68.
- [4] M. Muralisankar, J. Haribabu, N.S.P. Bhuvanesh, R. Karvembu, A. Sreekanth, Synthesis, X-ray crystal structure, DNA/protein binding, DNA cleavage and cytotoxicity studies of N(4) substituted thiosemicarbazone based copper(II)/nickel(II) complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 449 (2016) 82–95. doi:10.1016/j.ica.2016.04.043.
- [5] M. Khorshidifard, H. Amiri Rudbari, Z. Kazemi-Delikani, V. Mirkhani, R. Azadbakht, Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of Vanadium(IV), Cobalt(III), Copper(II) and Zinc(II) complexes derived from an asymmetric bidentate Schiff-base ligand at ambient temperature, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 494–505. doi:10.1016/j.molstruc.2014.10.071.
- [6] E. Ispir, M. Ikiz, A. Inan, A.B. Sünbül, S.E. Tayhan, S. Bilgin, M. Köse, M. Elmastaş, Synthesis, structural characterization, electrochemical, photoluminescence, antiproliferative and antioxidant properties of Co(II), Cu(II) and Zn(II) complexes bearing the azo-azomethine ligands, *J. Mol. Struct.* 1182 (2019) 63–71. doi:10.1016/j.molstruc.2019.01.029.
- [7] Â. de Fátima, C. de P. Pereira, C.R.S.D.G. Olímpio, B.G. de Freitas Oliveira, L.L. Franco, P.H.C. da Silva, Schiff bases and their metal complexes as urease inhibitors – A brief review, *J. Adv. Res.* 13 (2018) 113–126. doi:10.1016/j.jare.2018.03.007.
- [8] M. Sutradhar, A.J.L. Pombeiro, Coordination chemistry of non-oxido, oxido and dioxidovanadium(IV/V) complexes with azine fragment ligands, *Coord. Chem. Rev.* 265 (2014) 89–124. doi:10.1016/j.ccr.2014.01.007.
- [9] A.C. Gonzalez-Baró, E.E. Castellano, O.E. Piro, B.S. Parajón-Costa, Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)–dipicolinic acid complex, *Polyhedron.* 24 (2005) 49–55. doi:10.1016/j.poly.2004.09.032.
- [10] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*, Sixth ed, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [11] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fatley, J.G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.*, Boston., 1999.
- [12] S. Das, S. Pal, Cyclopalladated complexes with N-(benzoyl)-N' -(2,4-dimethoxybenzylidene)hydrazine: Syntheses, characterization and structural studies, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 352–360. doi:10.1016/j.jorganchem.2003.10.022.
- [13] A. Jana, S. Konar, T.N. Mandal, K. Das, S. Ray, A. Sarkar, C.-M. Liu, S.K. Kar, Synthesis and studies of rare acylhydrazine bridged strong antiferromagnetically coupled dicopper(II) and dioxovanadium(V) complexes of a pyridyl-pyrazole derived Schiff base ligand, *Polyhedron.* 46 (2012) 105–112. doi:10.1016/j.poly.2012.07.076.
- [14] M. Kuriakose, M.R. Prathapachandra Kurup, E. Suresh, Synthesis, spectroscopic studies and crystal structures of two new vanadium complexes of 2-benzoylpyridine containing hydrazone ligands, *Polyhedron.* 26 (2007) 2713–2718. doi:10.1016/j.poly.2007.01.008.
- [15] N.A. Mangalam, S. Sivakumar, S.R. Sheeja, M.R. Prathapachandra Kurup, E.R.T. Tiekink, Chemistry of molecular and supramolecular structures of vanadium(IV) and dioxygen-bridged V(V) complexes incorporating tridentate hydrazone ligands, *Inorganica Chim. Acta.* 362 (2009)

- 4191–4197. doi:10.1016/j.ica.2009.06.029.
- [16] A.B.P. Lever, *Inorganic electronic Spectroscopy*, 2nd edn, Elsevier., Amsterdam., 1984.
- [17] E.J. Baran, Review: Spectroscopic Studies of Oxovanadium Coordination Compounds, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 215–238. doi:10.1080/00958970108022636.

Conclusiones

Se obtuvieron cuatro bases de Schiff (BS) derivadas del tiofeno HL1, H₂L2, HL3 y HL4. De ellas, HL1 es una imina y es un compuesto inédito. Para cada uno de estos compuestos logró obtenerse cristales aptos para la determinación de su estructura por difracción de rayos X en monocristal. Los ligandos pertenecientes a la familia de las acilhidrazonas (H₂L2, HL3 y HL4) presentaron equilibrio tautomérico en solución. En el caso de HL3 y HL4 se observó un reordenamiento electrónico previa enolización en solución de DMSO.

Las BS actuaron como ligandos polidentados coordinantes de los metales cobre, vanadio y zinc, formando un total de 12 nuevos compuestos de coordinación. De los complejos sintetizados, se obtuvieron siete estructuras cristalinas. Todos los ligandos mostraron coordinación a través de los átomos N y O y, en ninguno de los casos el anillo de tiofeno participó en la coordinación.

Para los cuatro complejos de cobre se obtuvieron estructuras cristalinas. En todos ellos el metal se encuentra como ion Cu(II). Los complejos Cu(L1)₂, Cu(L3)₂ y Cu(L4)₂ mostraron analogía en su estructura, en los tres casos se obtuvieron complejos neutros de geometría plana cuadrada (o levemente distorsionada) y de estequiometría 2:1 (Ligando:Metal). Mientras que el complejo CuL2 presenta carga +1 que con un contraión nitrato y relación 1:1 L:M.

De entre los complejos de zinc, se obtuvieron dos, Zn(L1)₂ y Zn(L3)₂, para los que pudo resolverse su estructura cristalina. Los compuestos Zn(L1)₂ y Zn(L4)₂ mostraron similar coordinación, ambos resultaron neutros, tetracoordinados, con geometría plana cuadrada levemente distorsionada y relación 2:1 L:M. El complejo ZnL2 también resultó neutro y tetracoordinado con geometría plana cuadrada, pero en este caso la relación ligando:metal fue 1:1 con el ligando tridentado y completando la coordinación con una molécula de agua. El complejo Zn(L3)₂ también resultó neutro y mostró relación 2:1 (L:M), este fue el único caso en el que el zinc resultó pentacoordinado formando una geometría piramidal de base cuadrada. La base de la pirámide quedó establecida por los cuatro átomos coordinantes de las dos unidades de L3⁻ (N y O) y la posición apical quedó ocupada por una molécula de agua.

Los complejos de vanadio sintetizados mostraron mayor heterogeneidad entre sus estructuras. Los compuestos VO(L1)₂, VOL2 y VL3 se obtuvieron como especies de V(IV) en estado sólido, mientras VL4 cristalizó como V(V). En el caso de VL3 el ión central se oxida en solución pasando a VO³⁺. En el complejo VO(L1)₂ resultó pentacoordinado, neutro, relación 2:1 (L:M) y geometría bipirámide trigonal distorsionada. El complejo VOL2 también resultó pentacoordinado en estado sólido, pero en este caso la relación ligando:metal fue 1:1 con el ligando tridentado y una molécula de agua completando la pentacoordinación, en solución, este compuesto sufre modificaciones en el entorno y se propone una geometría octaédrica distorsionada con el metal hexacoordinado debido a la incorporación de una molécula de solvente DMSO en la esfera de coordinación. Los complejos VL3 y VL4 se presentan como dímeros con relación 1:1 ligando:metal, hexacoordinados, donde el V forma parte de un

puente. Los ligandos actúan como bidentados y la esfera de coordinación se completa con la presencia de metanol y/o grupo metoxi.

Respecto a los ensayos de actividad antioxidante realizados, al hacer un análisis de los resultados obtenidos entre los ligandos evaluados, se observa que los dos pertenecientes a la familia de las *orto*-hidroxi iminas (HL1 y H₂L2) son los más activos como agentes antioxidantes. Los compuestos HL3 y HL4 mostraron baja actividad, esto podría atribuirse a la ausencia de grupo OH en su estructura.

Los ensayos de citotoxicidad realizados para los cuatro complejos de cobre, muestran que para los tres complejos de estequiometría 2:1 L:M, Cu(L1)₂, Cu(L3)₂ y Cu(L4)₂, se obtuvieron valores de IC₅₀ mayores a 10 μM. Mientras que el complejo CuL2, cuya coordinación difiere del resto, mostró resultados significativos de IC₅₀ (menores a 10 μM) mejorando la actividad respecto al ligando libre e incluso respecto a la droga de referencia, cisplatino.

Se puede inferir que la actividad citotóxica de los complejos de cobre está influenciada por la geometría y/o la carga de los mismos, mientras que la baja actividad antioxidante del ligando se asocia a la ausencia de grupos funcionales OH capaces de captar y neutralizar radicales libres.

APÉNDICE

Apéndice correspondiente al capítulo 1:

Tabla S1.1- 1 Distancias de enlace entre los átomos de las moléculas de la forma A de HL1.

Atomo1	Atomo2	Distancia (Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia (Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia (Å)
C11	C12	1.562(5)	C19	O12	1.357(5)	H25A	C25	0.96(4)
C12	C11	1.562(5)	O12	C19	1.357(5)	C25	H25B	0.97(2)
C11	C15	1.482(5)	C110	H110	0.93	H25B	C25	0.97(2)
C15	C11	1.482(5)	H110	C110	0.93	C25	N2	1.443(6)
C11	S1	1.682(4)	C110	C111	1.380(6)	N2	C25	1.443(6)
S1	C11	1.682(4)	C111	C110	1.380(6)	C26	H26	0.931
C12	H12	0.93	C111	H111	0.931	H26	C26	0.931
H12	C12	0.93	H111	C111	0.931	C26	C27	1.448(6)
C12	C13	1.428(6)	C111	C112	1.361(6)	C27	C26	1.448(6)
C13	C12	1.428(6)	C112	C111	1.361(6)	C26	N2	1.265(5)
C13	H13	0.93	C112	H112	0.929	N2	C26	1.265(5)
H13	C13	0.93	H112	C112	0.929	C27	C28	1.409(5)
C13	C14	1.324(9)	C113	H11A	0.961	C28	C27	1.409(5)
C14	C13	1.324(9)	H11A	C113	0.961	C27	C212	1.408(6)
C14	H14	0.931	C113	H11B	0.961	C212	C27	1.408(6)
H14	C14	0.931	H11B	C113	0.961	C28	C29	1.388(5)
C14	S1	1.662(7)	C113	H11C	0.96	C29	C28	1.388(5)
S1	C14	1.662(7)	H11C	C113	0.96	C28	O21	1.347(4)
C15	H15A	0.97	C113	O12	1.420(5)	O21	C28	1.347(4)
H15A	C15	0.97	O12	C113	1.420(5)	C29	C210	1.384(5)
C15	H15B	0.969	O11	H11	0.821	C210	C29	1.384(5)
H15B	C15	0.969	H11	O11	0.821	C29	O22	1.372(5)
C15	N1	1.456(5)	C21	C22	1.388(4)	O22	C29	1.372(5)
N1	C15	1.456(5)	C22	C21	1.388(4)	C210	H210	0.929
C16	H16	0.93	C21	S2	1.717(4)	H210	C210	0.929
H16	C16	0.93	S2	C21	1.717(4)	C210	C211	1.377(7)
C16	C17	1.449(5)	C21	C25	1.503(5)	C211	C210	1.377(7)
C17	C16	1.449(5)	C25	C21	1.503(5)	C211	H211	0.929
C16	N1	1.283(4)	C22	H22	0.93	H211	C211	0.929
N1	C16	1.283(4)	H22	C22	0.93	C211	C212	1.347(9)
C17	C18	1.392(5)	C22	C23	1.402(5)	C212	C211	1.347(9)
C18	C17	1.392(5)	C23	C22	1.402(5)	C212	H212	0.93
C17	C112	1.405(5)	C23	H23	0.93	H212	C212	0.93
C112	C17	1.405(5)	H23	C23	0.93	H21A	C213	0.96
C18	C19	1.420(5)	C23	C24	1.352(5)	C213	H21B	0.96
C19	C18	1.420(5)	C24	C23	1.352(5)	H21B	C213	0.96
C18	O11	1.351(4)	C24	H24	0.93	C213	H21C	0.961
O11	C18	1.351(4)	H24	C24	0.93	H21C	C213	0.961
C213	H21A	0.96	C24	S2	1.705(3)	C213	O22	1.408(7)
C19	C110	1.383(5)	S2	C24	1.705(3)	O22	C213	1.408(7)
C110	C19	1.383(5)	C25	H25A	0.96(4)	O21	H21	0.82
						H21	O21	0.82

Tabla S1.1- 2 Ángulos de enlace entre los átomos de las moléculas de la forma A de HL1.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo (°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo (°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo (°)
C12	C11	C15	126.8(3)	O11	C18	C19	118.2(3)	C21	C22	C23	112.2(3)
C15	C11	C12	126.8(3)	C18	C19	C110	118.9(3)	C23	C22	C21	112.2(3)
C12	C11	S1	111.5(3)	C110	C19	C18	118.9(3)	H22	C22	C23	123.9
S1	C11	C12	111.5(3)	C18	C19	O12	115.1(3)	C23	C22	H22	123.9
C15	C11	S1	121.6(3)	O12	C19	C18	115.1(3)	C22	C23	H23	123.4
S1	C11	C15	121.6(3)	C110	C19	O12	126.0(3)	H23	C23	C22	123.4
C11	C12	H12	128.3	O12	C19	C110	126.0(3)	C22	C23	C24	113.3(3)
H12	C12	C11	128.3	C19	C110	H110	119.6	C24	C23	C22	113.3(3)
C11	C12	C13	103.3(3)	H110	C110	C19	119.6	H23	C23	C24	123.4
C13	C12	C11	103.3(3)	C19	C110	C111	121.0(4)	C24	C23	H23	123.4
H12	C12	C13	128.4	C111	C110	C19	121.0(4)	C23	C24	H24	124
C13	C12	H12	128.4	H110	C110	C111	119.4	H24	C24	C23	124
C12	C13	H13	121.1	C111	C110	H110	119.4	C23	C24	S2	112.0(3)
H13	C13	C12	121.1	C110	C111	H111	119.8	S2	C24	C23	112.0(3)
C12	C13	C14	117.8(5)	H111	C111	C110	119.8	H24	C24	S2	124
C14	C13	C12	117.8(5)	C110	C111	C112	120.5(4)	S2	C24	H24	124
H13	C13	C14	121.1	C112	C111	C110	120.5(4)	C21	S2	C24	91.9(2)
C14	C13	H13	121.1	H111	C111	C112	119.8	C24	S2	C21	91.9(2)
C13	C14	H14	123	C112	C111	H111	119.8	C21	C25	H25A	115(3)
H14	C14	C13	123	C17	C112	C111	120.6(4)	H25A	C25	C21	115(3)
C13	C14	S1	114.1(5)	C111	C112	C17	120.6(4)	C21	C25	H25B	108(2)
S1	C14	C13	114.1(5)	C17	C112	H112	119.7	H25B	C25	C21	108(2)
H14	C14	S1	123	H112	C112	C17	119.7	C21	C25	N2	112.5(3)
S1	C14	H14	123	C111	C112	H112	119.7	N2	C25	C21	112.5(3)
C11	C15	H15A	109.4	H112	C112	C111	119.7	H25A	C25	H25B	105(3)
H15A	C15	C11	109.4	H11A	C113	H11B	109.4	H25B	C25	H25A	105(3)
C11	C15	H15B	109.4	H11B	C113	H11A	109.4	H25A	C25	N2	102(3)
H15B	C15	C11	109.4	H11A	C113	H11C	109.4	N2	C25	H25A	102(3)
C11	C15	N1	111.4(4)	H11C	C113	H11A	109.4	H25B	C25	N2	114(2)
N1	C15	C11	111.4(4)	H11A	C113	O12	109.5	N2	C25	H25B	114(2)
H15A	C15	H15B	108	O12	C113	H11A	109.5	H26	C26	C27	118.7
H15B	C15	H15A	108	H11B	C113	H11C	109.6	C27	C26	H26	118.7
H15A	C15	N1	109.3	H11C	C113	H11B	109.6	H26	C26	N2	118.7
N1	C15	H15A	109.3	H11B	C113	O12	109.4	N2	C26	H26	118.7
H15B	C15	N1	109.4	O12	C113	H11B	109.4	C27	C26	N2	122.6(4)
N1	C15	H15B	109.4	H11C	C113	O12	109.6	N2	C26	C27	122.6(4)
H16	C16	C17	118.6	O12	C113	H11C	109.6	C26	C27	C28	121.1(3)
C17	C16	H16	118.6	C15	N1	C16	117.2(3)	C28	C27	C26	121.1(3)
H16	C16	N1	118.6	C16	N1	C15	117.2(3)	C26	C27	C212	120.4(4)
N1	C16	H16	118.6	C18	O11	H11	109.5	C212	C27	C26	120.4(4)
C17	C16	N1	122.7(3)	H11	O11	C18	109.5	C28	C27	C212	118.5(4)
N1	C16	C17	122.7(3)	C19	O12	C113	117.7(3)	C212	C27	C28	118.5(4)
C16	C17	C18	121.1(3)	C113	O12	C19	117.7(3)	C27	C28	C29	119.6(3)
C18	C17	C16	121.1(3)	C11	S1	C14	93.3(3)	C29	C28	C27	119.6(3)
C16	C17	C112	119.4(3)	C14	S1	C11	93.3(3)	C27	C28	O21	121.8(3)
C112	C17	C16	119.4(3)	C22	C21	S2	110.7(2)	O21	C28	C27	121.8(3)
C18	C17	C112	119.4(3)	S2	C21	C22	110.7(2)	C29	C28	O21	118.6(3)
C112	C17	C18	119.4(3)	C22	C21	C25	134.1(3)	O21	C28	C29	118.6(3)
C17	C18	C19	119.5(3)	C25	C21	C22	134.1(3)	C28	C29	C210	119.5(4)
C19	C18	C17	119.5(3)	S2	C21	C25	115.0(3)	C210	C29	C28	119.5(4)
C17	C18	O11	122.2(3)	C25	C21	S2	115.0(3)	C28	C29	O22	115.0(3)
O11	C18	C17	122.2(3)	C21	C22	H22	124	O22	C29	C28	115.0(3)
C19	C18	O11	118.2(3)	H22	C22	C21	124	C210	C29	O22	125.4(4)
O22	C29	C210	125.4(4)	C212	C211	H211	120	O22	C213	H21A	109.4
C29	C210	H210	119.5	C27	C212	C211	121.2(5)	H21B	C213	H21C	109.5
H210	C210	C29	119.5	C211	C212	C27	121.2(5)	H21C	C213	H21B	109.5

Continuación

C29	C210	C211	121.1(4)	C27	C212	H212	119.4	H21B	C213	O22	109.5
C211	C210	C29	121.1(4)	H212	C212	C27	119.4	O22	C213	H21B	109.5
H210	C210	C211	119.4	C211	C212	H212	119.4	H21C	C213	O22	109.5
C211	C210	H210	119.4	H212	C212	C211	119.4	O22	C213	H21C	109.5
C210	C211	H211	120	H21A	C213	H21B	109.5	C25	N2	C26	119.5(4)
H211	C211	C210	120	H21B	C213	H21A	109.5	C26	N2	C25	119.5(4)
C210	C211	C212	120.0(5)	H21A	C213	H21C	109.4	C28	O21	H21	109.5
C212	C211	C210	120.0(5)	H21C	C213	H21A	109.4	H21	O21	C28	109.5
H211	C211	C212	120	H21A	C213	O22	109.4	C29	O22	C213	118.4(4)
								C213	O22	C29	118.4(4)

Tabla S1.1- 3 Torsiones de enlace entre los átomos de las moléculas de la forma A de HL1.

Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsión	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsión
C15	C11	C12	H12	1.4	H13	C13	C14	S1	179
H12	C12	C11	C15	1.4	S1	C14	C13	H13	179
C15	C11	C12	C13	-178.5(4)	C13	C14	S1	C11	-1.1(5)
C13	C12	C11	C15	-178.5(4)	C11	S1	C14	C13	-1.1(5)
S1	C11	C12	H12	176.6	H14	C14	S1	C11	179
H12	C12	C11	S1	176.6	C11	S1	C14	H14	179
S1	C11	C12	C13	-3.3(4)	C11	C15	N1	C16	-120.4(4)
C13	C12	C11	S1	-3.3(4)	C16	N1	C15	C11	-120.4(4)
C12	C11	C15	H15A	-36.7	H15A	C15	N1	C16	118.6
H15A	C15	C11	C12	-36.7	C16	N1	C15	H15A	118.6
C12	C11	C15	H15B	81.3	H15B	C15	N1	C16	0.6
H15B	C15	C11	C12	81.3	C16	N1	C15	H15B	0.6
C12	C11	C15	N1	-157.6(3)	H16	C16	C17	C18	-178.5
N1	C15	C11	C12	-157.6(3)	C18	C17	C16	H16	-178.5
S1	C11	C15	H15A	148.6	H16	C16	C17	C112	0.6
H15A	C15	C11	S1	148.6	C112	C17	C16	H16	0.6
S1	C11	C15	H15B	-93.4	N1	C16	C17	C18	1.5(5)
H15B	C15	C11	S1	-93.4	C18	C17	C16	N1	1.5(5)
S1	C11	C15	N1	27.6(5)	N1	C16	C17	C112	-179.4(4)
N1	C15	C11	S1	27.6(5)	C112	C17	C16	N1	-179.4(4)
C12	C11	S1	C14	2.6(3)	H16	C16	N1	C15	-0.2
C14	S1	C11	C12	2.6(3)	C15	N1	C16	H16	-0.2
C15	C11	S1	C14	178.1(4)	C17	C16	N1	C15	179.8(3)
C14	S1	C11	C15	178.1(4)	C15	N1	C16	C17	179.8(3)
C11	C12	C13	H13	-177.3	C16	C17	C18	C19	177.6(3)
H13	C13	C12	C11	-177.3	C19	C18	C17	C16	177.6(3)
C11	C12	C13	C14	2.7(6)	C16	C17	C18	O11	-1.7(5)
C14	C13	C12	C11	2.7(6)	O11	C18	C17	C16	-1.7(5)
H12	C12	C13	H13	2.8	C112	C17	C18	C19	-1.6(5)
H13	C13	C12	H12	2.8	C19	C18	C17	C112	-1.6(5)
H12	C12	C13	C14	-177.3	C112	C17	C18	O11	179.1(3)
C14	C13	C12	H12	-177.3	O11	C18	C17	C112	179.1(3)
C12	C13	C14	H14	178.9	C16	C17	C112	C111	180.0(4)
H14	C14	C13	C12	178.9	C111	C112	C17	C16	180.0(4)
C12	C13	C14	S1	-1.0(7)	C16	C17	C112	H112	-0.1
S1	C14	C13	C12	-1.0(7)	H112	C112	C17	C16	-0.1
H13	C13	C14	H14	-1	C18	C17	C112	C111	-0.9(6)
H14	C14	C13	H13	-1	C111	C112	C17	C18	-0.9(6)
C18	C17	C112	H112	179.1	S2	C21	C22	C23	0.1(3)
H112	C112	C17	C18	179.1	C23	C22	C21	S2	0.1(3)
C17	C18	C19	C110	3.0(5)	C25	C21	C22	H22	-5.3

Continuación

C110	C19	C18	C17	3.0(5)	H22	C22	C21	C25	-5.3
C17	C18	C19	O12	-177.5(3)	C25	C21	C22	C23	174.8(4)
O12	C19	C18	C17	-177.5(3)	C23	C22	C21	C25	174.8(4)
O11	C18	C19	C110	-177.7(3)	C22	C21	S2	C24	-0.1(3)
C110	C19	C18	O11	-177.7(3)	C24	S2	C21	C22	-0.1(3)
O11	C18	C19	O12	1.8(5)	C22	C21	C25	N2	145.5(4)
O12	C19	C18	O11	1.8(5)	N2	C25	C21	C22	145.5(4)
C17	C18	O11	H11	-9.8	S2	C21	C25	H25A	-156(3)
H11	O11	C18	C17	-9.8	H25A	C25	C21	S2	-156(3)
C19	C18	O11	H11	170.9	S2	C21	C25	H25B	86(2)
H11	O11	C18	C19	170.9	H25B	C25	C21	S2	86(2)
C18	C19	C110	H110	177.9	S2	C21	C25	N2	-40.0(4)
H110	C110	C19	C18	177.9	N2	C25	C21	S2	-40.0(4)
C18	C19	C110	C111	-2.0(6)	C21	C22	C23	H23	-180
C111	C110	C19	C18	-2.0(6)	H23	C23	C22	C21	-180
O12	C19	C110	H110	-1.5	C21	C22	C23	C24	0.0(4)
H110	C110	C19	O12	-1.5	C24	C23	C22	C21	0.0(4)
O12	C19	C110	C111	178.6(4)	H22	C22	C23	H23	0
C111	C110	C19	O12	178.6(4)	H23	C23	C22	H22	0
C18	C19	O12	C113	174.6(3)	H22	C22	C23	C24	-180
C113	O12	C19	C18	174.6(3)	C24	C23	C22	H22	-180
C110	C19	O12	C113	-6.0(6)	C22	C23	C24	H24	179.9
C113	O12	C19	C110	-6.0(6)	H24	C24	C23	C22	179.9
C19	C110	C111	H111	179.6	C22	C23	C24	S2	-0.1(4)
H111	C111	C110	C19	179.6	S2	C24	C23	C22	-0.1(4)
C19	C110	C111	C112	-0.4(6)	H23	C23	C24	H24	-0.1
C112	C111	C110	C19	-0.4(6)	H24	C24	C23	H23	-0.1
H110	C110	C111	H111	-0.3	H23	C23	C24	S2	179.9
H111	C111	C110	H110	-0.3	S2	C24	C23	H23	179.9
H110	C110	C111	C112	179.7	C23	C24	S2	C21	0.1(3)
C112	C111	C110	H110	179.7	C21	S2	C24	C23	0.1(3)
C110	C111	C112	C17	1.9(6)	H24	C24	S2	C21	-179.9
C17	C112	C111	C110	1.9(6)	C21	S2	C24	H24	-179.9
C110	C111	C112	H112	-178.1	C21	C25	N2	C26	125.7(4)
H112	C112	C111	C110	-178.1	C26	N2	C25	C21	125.7(4)
H111	C111	C112	C17	-178.2	H25A	C25	N2	C26	-110(3)
C17	C112	C111	H111	-178.2	C26	N2	C25	H25A	-110(3)
H111	C111	C112	H112	1.9	H25B	C25	N2	C26	2(2)
H112	C112	C111	H111	1.9	C26	N2	C25	H25B	2(2)
H11A	C113	O12	C19	-59.7	H26	C26	C27	C28	-179.7
C19	O12	C113	H11A	-59.7	C28	C27	C26	H26	-179.7
H11B	C113	O12	C19	-179.6	H26	C26	C27	C212	0.4
C19	O12	C113	H11B	-179.6	C212	C27	C26	H26	0.4
H11C	C113	O12	C19	60.3	N2	C26	C27	C28	0.2(6)
C19	O12	C113	H11C	60.3	C28	C27	C26	N2	0.2(6)
S2	C21	C22	H22	-180	N2	C26	C27	C212	-179.6(4)
H22	C22	C21	S2	-180	C212	C27	C26	N2	-179.6(4)
C25	C21	S2	C24	-175.9(3)	H26	C26	N2	C25	2.4
C24	S2	C21	C25	-175.9(3)	C25	N2	C26	H26	2.4
C22	C21	C25	H25A	29(3)	C27	C26	N2	C25	-177.6(4)
H25A	C25	C21	C22	29(3)	C25	N2	C26	C27	-177.6(4)
C22	C21	C25	H25B	-88(2)	C26	C27	C28	C29	-179.8(4)
H25B	C25	C21	C22	-88(2)	C29	C28	C27	C26	-179.8(4)
C26	C27	C28	O21	-0.1(6)	O22	C29	C210	H210	1.9
O21	C28	C27	C26	-0.1(6)	H210	C210	C29	O22	1.9
C212	C27	C28	C29	0.0(6)	O22	C29	C210	C211	-178.2(4)
C29	C28	C27	C212	0.0(6)	C211	C210	C29	O22	-178.2(4)

Continuación

C212	C27	C28	O21	179.7(4)	C28	C29	O22	C213	177.3(4)
O21	C28	C27	C212	179.7(4)	C213	O22	C29	C28	177.3(4)
C26	C27	C212	C211	179.3(5)	C210	C29	O22	C213	-5.0(6)
C211	C212	C27	C26	179.3(5)	C213	O22	C29	C210	-5.0(6)
C26	C27	C212	H212	-0.7	C29	C210	C211	H211	-180
H212	C212	C27	C26	-0.7	H211	C211	C210	C29	-180
C28	C27	C212	C211	-0.5(7)	C29	C210	C211	C212	0.0(8)
C211	C212	C27	C28	-0.5(7)	C212	C211	C210	C29	0.0(8)
C28	C27	C212	H212	179.5	H210	C210	C211	H211	-0.1
H212	C212	C27	C28	179.5	H211	C211	C210	H210	-0.1
C27	C28	C29	C210	0.5(6)	H210	C210	C211	C212	179.9
C210	C29	C28	C27	0.5(6)	C212	C211	C210	H210	179.9
C27	C28	C29	O22	178.4(3)	C210	C211	C212	C27	0.5(8)
O22	C29	C28	C27	178.4(3)	C27	C212	C211	C210	0.5(8)
O21	C28	C29	C210	-179.2(4)	C210	C211	C212	H212	-179.5
C210	C29	C28	O21	-179.2(4)	H212	C212	C211	C210	-179.5
O21	C28	C29	O22	-1.2(5)	H211	C211	C212	C27	-179.5
O22	C29	C28	O21	-1.2(5)	C27	C212	C211	H211	-179.5
C27	C28	O21	H21	-7.1	H211	C211	C212	H212	0.5
H21	O21	C28	C27	-7.1	H212	C212	C211	H211	0.5
C29	C28	O21	H21	172.6	H21A	C213	O22	C29	-58.2
H21	O21	C28	C29	172.6	C29	O22	C213	H21A	-58.2
C28	C29	C210	H210	179.6	H21B	C213	O22	C29	-178.3
H210	C210	C29	C28	179.6	C29	O22	C213	H21B	-178.3
C28	C29	C210	C211	-0.6(7)	H21C	C213	O22	C29	61.7
C211	C210	C29	C28	-0.6(7)	C29	O22	C213	H21C	61.7

Tabla S1.1- 4 Distancias de enlace entre los átomos de las moléculas de la forma B de HL1.

Atomo1	Atomo2	Distancia (Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia (Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia (Å)
C11	C12	1.563(5)	C110	H110	0.929	H25B	C25	0.97(2)
C12	C11	1.563(5)	H110	C110	0.929	C25	N2	1.441(6)
C11	C15	1.481(6)	C110	C111	1.379(6)	N2	C25	1.441(6)
C15	C11	1.481(6)	C111	C110	1.379(6)	C26	H26	0.93
C11	S1	1.679(4)	C111	H111	0.931	H26	C26	0.93
S1	C11	1.679(4)	H111	C111	0.931	C26	C27	1.446(6)
C12	H12	0.93	C111	C112	1.364(6)	C27	C26	1.446(6)
H12	C12	0.93	C112	C111	1.364(6)	C26	N2	1.257(5)
C12	C13	1.420(7)	C112	H112	0.93	N2	C26	1.257(5)
C13	C12	1.420(7)	H112	C112	0.93	C27	C28	1.410(5)
C13	H13	0.93	C113	H11A	0.961	C28	C27	1.410(5)
H13	C13	0.93	H11A	C113	0.961	C27	C212	1.406(6)
C13	C14	1.335(9)	C113	H11B	0.961	C212	C27	1.406(6)
C14	C13	1.335(9)	H11B	C113	0.961	C28	C29	1.388(6)
C14	H14	0.93	C113	H11C	0.96	C29	C28	1.388(6)
H14	C14	0.93	H11C	C113	0.96	C28	O21	1.351(4)
C14	S1	1.657(7)	C113	O12	1.428(6)	O21	C28	1.351(4)
S1	C14	1.657(7)	O12	C113	1.428(6)	C29	C210	1.380(6)
C15	H15A	0.971	N1	H1	0.86	C210	C29	1.380(6)
H15A	C15	0.971	H1	N1	0.86	C29	O22	1.371(5)
C15	H15B	0.97	C21	C22	1.386(4)	O22	C29	1.371(5)
H15B	C15	0.97	C22	C21	1.386(4)	C210	H210	0.93
C15	N1	1.452(5)	C21	S2	1.714(4)	H210	C210	0.93
N1	C15	1.452(5)	S2	C21	1.714(4)	C210	C211	1.383(7)
C16	H16	0.93	C21	C25	1.503(5)	C211	C210	1.383(7)

Continuación

H16	C16	0.93	C25	C21	1.503(5)	C211	H211	0.93
C16	C17	1.446(5)	C22	H22	0.93	H211	C211	0.93
C17	C16	1.446(5)	H22	C22	0.93	C211	C212	1.348(9)
C16	N1	1.280(5)	C22	C23	1.400(5)	C212	C211	1.348(9)
N1	C16	1.280(5)	C23	C22	1.400(5)	C212	H212	0.93
C17	C18	1.391(5)	C23	H23	0.93	H212	C212	0.93
C18	C17	1.391(5)	H23	C23	0.93	C213	H21A	0.961
C17	C112	1.405(5)	C23	C24	1.350(5)	H21A	C213	0.961
C112	C17	1.405(5)	C24	C23	1.350(5)	C213	H21B	0.96
C18	C19	1.419(5)	C24	H24	0.931	H21B	C213	0.96
C19	C18	1.419(5)	H24	C24	0.931	C213	H21C	0.96
C18	O11	1.357(4)	C24	S2	1.702(4)	H21C	C213	0.96
O11	C18	1.357(4)	S2	C24	1.702(4)	C213	O22	1.407(7)
C19	C110	1.384(5)	C25	H25A	0.96(4)	O22	C213	1.407(7)
C110	C19	1.384(5)	H25A	C25	0.96(4)	N2	H2	0.86
C19	O12	1.355(5)	C25	H25B	0.97(2)	H2	N2	0.86
O12	C19	1.355(5)						

Tabla S1.1- 5 Ángulos de enlace entre los átomos de las moléculas de la forma B de HL1.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)
C12	C11	C15	126.8(3)	O11	C18	C17	121.8(3)	C22	C21	C25	134.2(3)
C15	C11	C12	126.8(3)	C19	C18	O11	118.5(3)	C25	C21	C22	134.2(3)
C12	C11	S1	111.5(3)	O11	C18	C19	118.5(3)	S2	C21	C25	114.9(3)
S1	C11	C12	111.5(3)	C18	C19	C110	118.8(3)	C25	C21	S2	114.9(3)
C15	C11	S1	121.6(3)	C110	C19	C18	118.8(3)	C21	C22	H22	123.9
S1	C11	C15	121.6(3)	C18	C19	O12	115.1(3)	H22	C22	C21	123.9
C11	C12	H12	128.4	O12	C19	C18	115.1(3)	C21	C22	C23	112.2(3)
H12	C12	C11	128.4	C110	C19	O12	126.1(3)	C23	C22	C21	112.2(3)
C11	C12	C13	103.3(3)	O12	C19	C110	126.1(3)	H22	C22	C23	123.9
C13	C12	C11	103.3(3)	C19	C110	H110	119.3	C23	C22	H22	123.9
H12	C12	C13	128.3	H110	C110	C19	119.3	C22	C23	H23	123.4
C13	C12	H12	128.3	C19	C110	C111	121.2(4)	H23	C23	C22	123.4
C12	C13	H13	121.1	C111	C110	C19	121.2(4)	C22	C23	C24	113.2(3)
H13	C13	C12	121.1	H110	C110	C111	119.5	C24	C23	C22	113.2(3)
C12	C13	C14	117.9(5)	C111	C110	H110	119.5	H23	C23	C24	123.4
C14	C13	C12	117.9(5)	C110	C111	H111	119.9	C24	C23	H23	123.4
H13	C13	C14	121.1	H111	C111	C110	119.9	C23	C24	H24	124
C14	C13	H13	121.1	C110	C111	C112	120.2(4)	H24	C24	C23	124
C13	C14	H14	123	C112	C111	C110	120.2(4)	C23	C24	S2	112.0(3)
H14	C14	C13	123	H111	C111	C112	119.9	S2	C24	C23	112.0(3)
C13	C14	S1	113.8(5)	C112	C111	H111	119.9	H24	C24	S2	124
S1	C14	C13	113.8(5)	C17	C112	C111	120.7(4)	S2	C24	H24	124
H14	C14	S1	123.2	C111	C112	C17	120.7(4)	C21	S2	C24	91.9(2)
S1	C14	H14	123.2	C17	C112	H112	119.7	C24	S2	C21	91.9(2)
C11	C15	H15A	109.2	H112	C112	C17	119.7	C21	C25	H25A	110(3)
H15A	C15	C11	109.2	C111	C112	H112	119.6	H25A	C25	C21	110(3)
C11	C15	H15B	109.3	H112	C112	C111	119.6	C21	C25	H25B	103(2)
H15B	C15	C11	109.3	H11A	C113	H11B	109.4	H25B	C25	C21	103(2)
C11	C15	N1	111.8(4)	H11B	C113	H11A	109.4	C21	C25	N2	112.6(3)
N1	C15	C11	111.8(4)	H11A	C113	H11C	109.4	N2	C25	C21	112.6(3)
H15A	C15	H15B	108	H11C	C113	H11A	109.4	H25A	C25	H25B	106(3)
H15B	C15	H15A	108	H11A	C113	O12	109.5	H25B	C25	H25A	106(3)
H15A	C15	N1	109.3	O12	C113	H11A	109.5	H25A	C25	N2	105(3)
N1	C15	H15A	109.3	H11B	C113	H11C	109.5	N2	C25	H25A	105(3)
H15B	C15	N1	109.2	H11C	C113	H11B	109.5	H25B	C25	N2	120(2)
N1	C15	H15B	109.2	H11B	C113	O12	109.5	N2	C25	H25B	120(2)

Continuación

H16	C16	C17	118.4	O12	C113	H11B	109.5	H26	C26	C27	118.4
C17	C16	H16	118.4	H11C	C113	O12	109.5	C27	C26	H26	118.4
H16	C16	N1	118.6	O12	C113	H11C	109.5	H26	C26	N2	118.5
N1	C16	H16	118.6	C15	N1	C16	117.9(3)	N2	C26	H26	118.5
C17	C16	N1	123.0(3)	C16	N1	C15	117.9(3)	C27	C26	N2	123.2(4)
N1	C16	C17	123.0(3)	C15	N1	H1	121	N2	C26	C27	123.2(4)
C16	C17	C18	121.3(3)	H1	N1	C15	121	C26	C27	C28	121.0(4)
C18	C17	C16	121.3(3)	C16	N1	H1	121.1	C28	C27	C26	121.0(4)
C16	C17	C112	119.4(3)	H1	N1	C16	121.1	C26	C27	C212	120.5(4)
C112	C17	C16	119.4(3)	C19	O12	C113	117.5(3)	C212	C27	C26	120.5(4)
C18	C17	C112	119.3(3)	C113	O12	C19	117.5(3)	C28	C27	C212	118.5(4)
C112	C17	C18	119.3(3)	C11	S1	C14	93.5(3)	C212	C27	C28	118.5(4)
C17	C18	C19	119.7(3)	C14	S1	C11	93.5(3)	C27	C28	C29	119.7(3)
C19	C18	C17	119.7(3)	C22	C21	S2	110.7(2)	C29	C28	C27	119.7(3)
C17	C18	O11	121.8(3)	S2	C21	C22	110.7(2)	C27	C28	O21	121.3(3)
O21	C28	C27	121.3(3)	H211	C211	C210	120	O22	C213	H21A	109.5
C29	C28	O21	119.0(3)	C210	C211	C212	120.1(5)	H21B	C213	H21C	109.5
O21	C28	C29	119.0(3)	C212	C211	C210	120.1(5)	H21C	C213	H21B	109.5
C28	C29	C210	119.6(4)	H211	C211	C212	119.9	H21B	C213	O22	109.5
C210	C29	C28	119.6(4)	C212	C211	H211	119.9	O22	C213	H21B	109.5
C28	C29	O22	114.9(4)	C27	C212	C211	121.1(5)	H21C	C213	O22	109.4
O22	C29	C28	114.9(4)	C211	C212	C27	121.1(5)	O22	C213	H21C	109.4
C210	C29	O22	125.4(4)	C27	C212	H212	119.3	C25	N2	C26	120.1(4)
O22	C29	C210	125.4(4)	H212	C212	C27	119.3	C26	N2	C25	120.1(4)
C29	C210	H210	119.5	C211	C212	H212	119.5	C25	N2	H2	119.9
H210	C210	C29	119.5	H212	C212	C211	119.5	H2	N2	C25	119.9
C29	C210	C211	120.9(5)	H21A	C213	H21B	109.6	C26	N2	H2	120
C211	C210	C29	120.9(5)	H21B	C213	H21A	109.6	H2	N2	C26	120
H210	C210	C211	119.6	H21A	C213	H21C	109.3	C29	O22	C213	118.3(4)
C211	C210	H210	119.6	H21C	C213	H21A	109.3	C213	O22	C29	118.3(4)
C210	C211	H211	120	H21A	C213	O22	109.5				

Tabla S1.1- 6 Torsiones de enlace entre los átomos de las moléculas de la forma B de HL1.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)
C15	C11	C12	H12	1.2	H13	C13	C12	H12	2.5
H12	C12	C11	C15	1.2	H12	C12	C13	C14	-177.5
C15	C11	C12	C13	-178.8(4)	C14	C13	C12	H12	-177.5
C13	C12	C11	C15	-178.8(4)	C12	C13	C14	H14	179.4
S1	C11	C12	H12	176.8	H14	C14	C13	C12	179.4
H12	C12	C11	S1	176.8	C12	C13	C14	S1	-0.8(7)
S1	C11	C12	C13	-3.2(4)	S1	C14	C13	C12	-0.8(7)
C13	C12	C11	S1	-3.2(4)	H13	C13	C14	H14	-1
C12	C11	C15	H15A	-36.8	H14	C14	C13	H13	-1
H15A	C15	C11	C12	-36.8	H13	C13	C14	S1	179.3
C12	C11	C15	H15B	81.1	S1	C14	C13	H13	179.3
H15B	C15	C11	C12	81.1	C13	C14	S1	C11	-1.2(5)
C12	C11	C15	N1	-157.8(3)	C11	S1	C14	C13	-1.2(5)
N1	C15	C11	C12	-157.8(3)	H14	C14	S1	C11	178.6
S1	C11	C15	H15A	148	C11	S1	C14	H14	178.6
H15A	C15	C11	S1	148	C11	C15	N1	C16	-120.0(4)
S1	C11	C15	H15B	-94.1	C16	N1	C15	C11	-120.0(4)
H15B	C15	C11	S1	-94.1	C11	C15	N1	H1	60.1
S1	C11	C15	N1	27.0(5)	H1	N1	C15	C11	60.1
N1	C15	C11	S1	27.0(5)	H15A	C15	N1	C16	119

Continuación

C12	C11	S1	C14	2.6(3)	C16	N1	C15	H15A	119
C14	S1	C11	C12	2.6(3)	H15A	C15	N1	H1	-61
C15	C11	S1	C14	178.5(4)	H1	N1	C15	H15A	-61
C14	S1	C11	C15	178.5(4)	H15B	C15	N1	C16	1.1
C11	C12	C13	H13	-177.5	C16	N1	C15	H15B	1.1
H13	C13	C12	C11	-177.5	H15B	C15	N1	H1	-178.9
C11	C12	C13	C14	2.5(6)	H1	N1	C15	H15B	-178.9
C14	C13	C12	C11	2.5(6)	H16	C16	C17	C18	-178.2
H12	C12	C13	H13	2.5	C18	C17	C16	H16	-178.2
H16	C16	C17	C112	0.6	H111	C111	C110	C19	-179.6
C112	C17	C16	H16	0.6	C19	C110	C111	C112	0.5(6)
N1	C16	C17	C18	1.8(6)	C112	C111	C110	C19	0.5(6)
C18	C17	C16	N1	1.8(6)	H110	C110	C111	H111	0.4
N1	C16	C17	C112	-179.4(4)	H111	C111	C110	H110	0.4
C112	C17	C16	N1	-179.4(4)	H110	C110	C111	C112	-179.5
H16	C16	N1	C15	-0.6	C112	C111	C110	H110	-179.5
C15	N1	C16	H16	-0.6	C110	C111	C112	C17	1.0(7)
H16	C16	N1	H1	179.4	C17	C112	C111	C110	1.0(7)
H1	N1	C16	H16	179.4	C110	C111	C112	H112	-178.9
C17	C16	N1	C15	179.4(4)	H112	C112	C111	C110	-178.9
C15	N1	C16	C17	179.4(4)	H111	C111	C112	C17	-178.9
C17	C16	N1	H1	-0.6	C17	C112	C111	H111	-178.9
H1	N1	C16	C17	-0.6	H111	C111	C112	H112	1.2
C16	C17	C18	C19	177.3(3)	H112	C112	C111	H111	1.2
C19	C18	C17	C16	177.3(3)	H11A	C113	O12	C19	-60.4
C16	C17	C18	O11	-1.9(5)	C19	O12	C113	H11A	-60.4
O11	C18	C17	C16	-1.9(5)	H11B	C113	O12	C19	179.6
C112	C17	C18	C19	-1.5(5)	C19	O12	C113	H11B	179.6
C19	C18	C17	C112	-1.5(5)	H11C	C113	O12	C19	59.6
C112	C17	C18	O11	179.2(3)	C19	O12	C113	H11C	59.6
O11	C18	C17	C112	179.2(3)	S2	C21	C22	H22	-179.9
C16	C17	C112	C111	-179.4(4)	H22	C22	C21	S2	-179.9
C111	C112	C17	C16	-179.4(4)	S2	C21	C22	C23	0.1(3)
C16	C17	C112	H112	0.5	C23	C22	C21	S2	0.1(3)
H112	C112	C17	C16	0.5	C25	C21	C22	H22	-5.5
C18	C17	C112	C111	-0.5(6)	H22	C22	C21	C25	-5.5
C111	C112	C17	C18	-0.5(6)	C25	C21	C22	C23	174.5(4)
C18	C17	C112	H112	179.4	C23	C22	C21	C25	174.5(4)
H112	C112	C17	C18	179.4	C22	C21	S2	C24	-0.1(3)
C17	C18	C19	C110	3.0(5)	C24	S2	C21	C22	-0.1(3)
C110	C19	C18	C17	3.0(5)	C25	C21	S2	C24	-175.7(3)
C17	C18	C19	O12	-177.8(3)	C24	S2	C21	C25	-175.7(3)
O12	C19	C18	C17	-177.8(3)	C22	C21	C25	H25A	29(3)
O11	C18	C19	C110	-177.7(3)	H25A	C25	C21	C22	29(3)
C110	C19	C18	O11	-177.7(3)	C22	C21	C25	H25B	-83(2)
O11	C18	C19	O12	1.5(5)	H25B	C25	C21	C22	-83(2)
O12	C19	C18	O11	1.5(5)	C22	C21	C25	N2	145.7(4)
C18	C19	C110	H110	177.5	N2	C25	C21	C22	145.7(4)
H110	C110	C19	C18	177.5	S2	C21	C25	H25A	-156(3)
C18	C19	C110	C111	-2.5(6)	H25A	C25	C21	S2	-156(3)
C111	C110	C19	C18	-2.5(6)	S2	C21	C25	H25B	91(2)
O12	C19	C110	H110	-1.6	H25B	C25	C21	S2	91(2)
H110	C110	C19	O12	-1.6	S2	C21	C25	N2	-40.0(4)
O12	C19	C110	C111	178.4(4)	N2	C25	C21	S2	-40.0(4)
C111	C110	C19	O12	178.4(4)	C21	C22	C23	H23	-180
C18	C19	O12	C113	174.4(3)	H23	C23	C22	C21	-180
C113	O12	C19	C18	174.4(3)	C21	C22	C23	C24	0.0(4)

Continuación

C110	C19	O12	C113	-6.4(6)	C24	C23	C22	C21	0.0(4)
C113	O12	C19	C110	-6.4(6)	H22	C22	C23	H23	0
C19	C110	C111	H111	-179.6	H23	C23	C22	H22	0
H22	C22	C23	C24	180	C26	C27	C212	C211	179.0(5)
C24	C23	C22	H22	180	C211	C212	C27	C26	179.0(5)
C22	C23	C24	H24	179.9	C26	C27	C212	H212	-1.1
H24	C24	C23	C22	179.9	H212	C212	C27	C26	-1.1
C22	C23	C24	S2	-0.1(4)	C28	C27	C212	C211	-0.4(7)
S2	C24	C23	C22	-0.1(4)	C211	C212	C27	C28	-0.4(7)
H23	C23	C24	H24	-0.1	C28	C27	C212	H212	179.5
H24	C24	C23	H23	-0.1	H212	C212	C27	C28	179.5
H23	C23	C24	S2	179.9	C27	C28	C29	C210	0.6(6)
S2	C24	C23	H23	179.9	C210	C29	C28	C27	0.6(6)
C23	C24	S2	C21	0.1(3)	C27	C28	C29	O22	178.5(4)
C21	S2	C24	C23	0.1(3)	O22	C29	C28	C27	178.5(4)
H24	C24	S2	C21	-179.9	O21	C28	C29	C210	-178.9(4)
C21	S2	C24	H24	-179.9	C210	C29	C28	O21	-178.9(4)
C21	C25	N2	C26	126.0(4)	O21	C28	C29	O22	-1.1(5)
C26	N2	C25	C21	126.0(4)	O22	C29	C28	O21	-1.1(5)
C21	C25	N2	H2	-54	C28	C29	C210	H210	179.8
H2	N2	C25	C21	-54	H210	C210	C29	C28	179.8
H25A	C25	N2	C26	-114(3)	C28	C29	C210	C211	-0.1(7)
C26	N2	C25	H25A	-114(3)	C211	C210	C29	C28	-0.1(7)
H25A	C25	N2	H2	66	O22	C29	C210	H210	2.2
H2	N2	C25	H25A	66	H210	C210	C29	O22	2.2
H25B	C25	N2	C26	4(3)	O22	C29	C210	C211	-177.7(5)
C26	N2	C25	H25B	4(3)	C211	C210	C29	O22	-177.7(5)
H25B	C25	N2	H2	-176	C28	C29	O22	C213	177.5(4)
H2	N2	C25	H25B	-176	C213	O22	C29	C28	177.5(4)
H26	C26	C27	C28	180	C210	C29	O22	C213	-4.8(7)
C28	C27	C26	H26	180	C213	O22	C29	C210	-4.8(7)
H26	C26	C27	C212	0.6	C29	C210	C211	H211	179.5
C212	C27	C26	H26	0.6	H211	C211	C210	C29	179.5
N2	C26	C27	C28	0.0(6)	C29	C210	C211	C212	-0.7(8)
C28	C27	C26	N2	0.0(6)	C212	C211	C210	C29	-0.7(8)
N2	C26	C27	C212	-179.4(4)	H210	C210	C211	H211	-0.5
C212	C27	C26	N2	-179.4(4)	H211	C211	C210	H210	-0.5
H26	C26	N2	C25	2.5	H210	C210	C211	C212	179.4
C25	N2	C26	H26	2.5	C212	C211	C210	H210	179.4
H26	C26	N2	H2	-177.5	C210	C211	C212	C27	0.9(8)
H2	N2	C26	H26	-177.5	C27	C212	C211	C210	0.9(8)
C27	C26	N2	C25	-177.5(4)	C210	C211	C212	H212	-179
C25	N2	C26	C27	-177.5(4)	H212	C212	C211	C210	-179
C27	C26	N2	H2	2.5	H211	C211	C212	C27	-179.2
H2	N2	C26	C27	2.5	C27	C212	C211	H211	-179.2
C26	C27	C28	C29	-179.8(4)	H211	C211	C212	H212	0.9
C29	C28	C27	C26	-179.8(4)	H212	C212	C211	H211	0.9
C26	C27	C28	O21	-0.2(6)	H21A	C213	O22	C29	-57.2
O21	C28	C27	C26	-0.2(6)	C29	O22	C213	H21A	-57.2
C212	C27	C28	C29	-0.4(6)	H21B	C213	O22	C29	-177.3
C29	C28	C27	C212	-0.4(6)	C29	O22	C213	H21B	-177.3
C212	C27	C28	O21	179.2(4)	H21C	C213	O22	C29	62.7
O21	C28	C27	C212	179.2(4)	C29	O22	C213	H21C	62.7

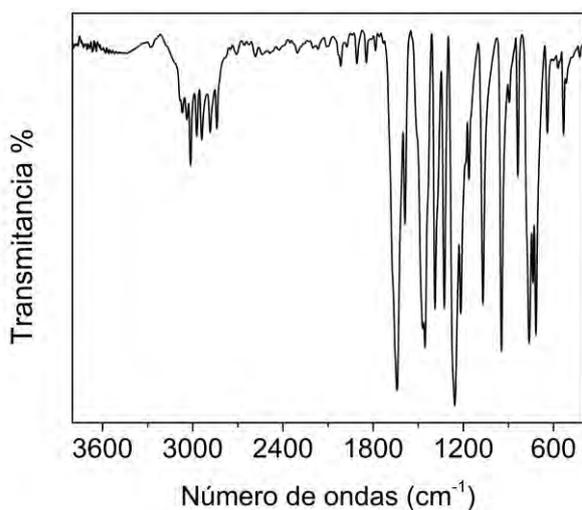


Figura S1.1- 1 Espectro FTIR del precursor o-HVA

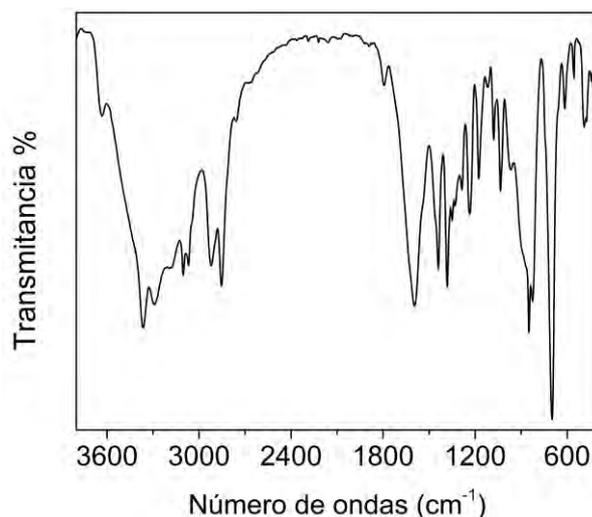


Figura S1.1- 2 Espectro FTIR del precursor TPNH2

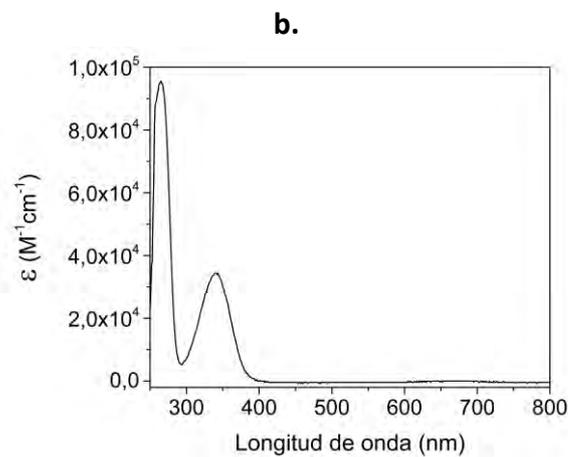
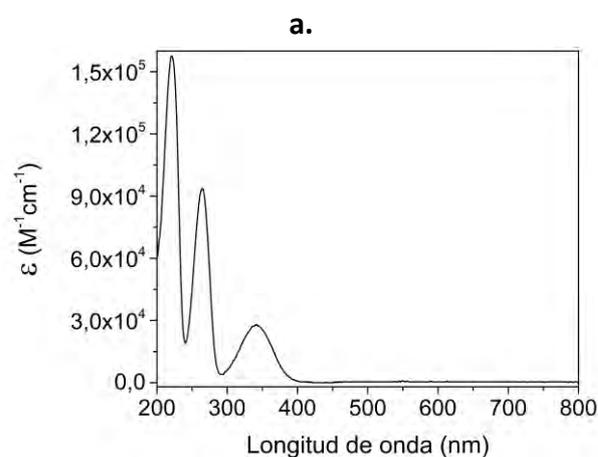


Figura S1.1- 3 Espectros UV-Visible del precursor o-HVA en soluciones
a) 2.5×10^{-5} M en MeOH y b) 2.5×10^{-5} M en DMSO.

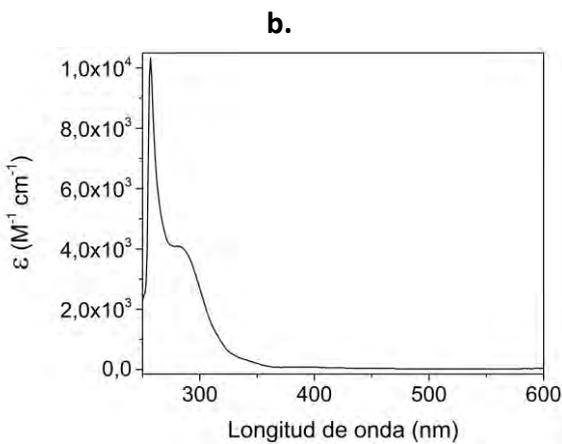
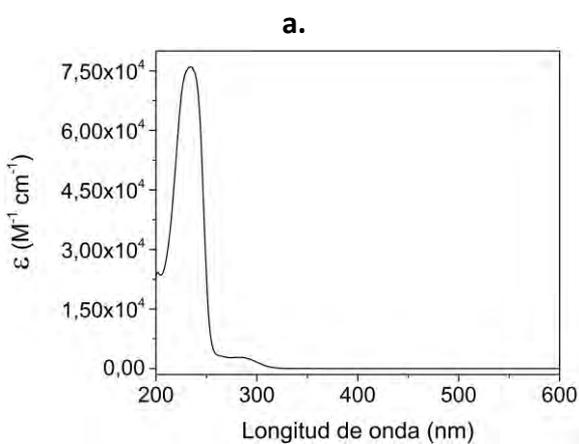


Figura S1.1- 4 Espectros UV-Visible del precursor TPNH2 en soluciones
a) 5×10^{-4} M en MeOH y b) 5×10^{-4} M en DMSO.

Tabla S1.1- 7 Asignación de los espectros vibracionales de HL1 y sus precursores.

o-HVA			TPNH2			o-HVATPNH2 (HL1)			
IR	Calc.	Asignación	IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
			3369 ^{mf}	3551	$\nu_{as}NH_2$				
			3293 ^f	3476	ν_sNH_2				
			3102 ^m	3245	$[\nu C-H ip]^R$	3111 ^{md}	3113 ^d	3245	$[\nu C-H ip]^{TPNH2}$
3088 ^{md}	3199	$[\nu C-H ip]^R$				3096 ^d	3082 ^m	3206	$[\nu C-H ip]^{o-HVA}$
			3068 ^m	3204	$[\nu C-H ip]^R$	3074 ^{md}		3208	$[\nu C-H op]^{TPNH2}$
3069 ^{md}	3184	$[\nu C-H op]^R$				3065 ^h	3064 ^d	3186	$[\nu C-H op]^{o-HVA}$
	3167	$[\nu C-H op]^R$						3164	$[\nu C-H op]^{o-HVA}$
			3041 ^h	3188	$[\nu C-H op]^R$	3041 ^{md}		3193	$[\nu C-H op]^{TPNH2}$
3038 ^{md}	3131	$\nu_{as}CH_3$				3009 ^h		3129	$\nu_{as}CH_3$
3014 ^{md}	3318	νOH				3003 ^{md}	3005 ^d	3153	$\nu N\cdots H\cdots O$
2973 ^d	3095	$\nu_{as}CH_3$				2958 ^{md}		3052	ν_sCH_3
2939 ^d		νCH^{aldh}				2937 ^{md}			νCH^{aldh}
			2919 ^f	3071	$\nu_{as}CH_2$	2923 ^h	2928 ^m	3045	$\nu_{as}CH_2$
2884 ^d	3016	ν_sCH_3				2888 ^{md}	2892 ^d	2998	$\nu_sCH_3 + \nu CH^{aldh}$
			2852 ^{mf}	3036	ν_sCH_2			2965	ν_sCH_2
2839 ^d	2943	νCH^{aldh}				2834 ^d	2838 ^d	3000	νCH^{aldh}
1645 ^{mf}	1704	$\nu C=O$							
						1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	$\nu C=N$
			1598 ^{mf}	1665	δNH_2				
1591 ^m	1649 1622	$\nu^R + \delta OH$				1583 ^h	1587 ^m	1660 1618	$[\nu^R]^{o-HVA} + \delta OH$
			1540 ^h	1570	$[\nu C=C]^R$		1534 ^{md}	1576	$[\nu C=C]^{TPNH2}$
1512 ^h	1516	$\nu^R + \delta OH$						1530	$[\nu^R]^{o-HVA} + \delta OH$
1471 ^m	1510	$\delta_{as}CH_3$				1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	$\delta_{as}CH_3$
1455 ^f	1489	$\delta_{as}CH_3$						1493	$\delta_{as}CH_3$
			1467 ^h	1469	$[\nu CCCC]^R + \nu C-CH_2$			1472	$[\nu CCCC]^{TPNH2} + \nu C-CH_2$
	1480	$\delta_sCH_3 + \delta OH$					1440 ^m	1497	$\delta_sCH_3 + \delta OH + [\nu^R]^{o-HVA}$
1433 ^h	1472	$\delta_sCH_3 + \nu^R$				1433 ^h		1460	$\delta OH + [\delta CH ip]^{o-HVA} + \delta_sCH_3$
			1439 ^f	1483	δCH_2	1415 ^{m,a}		1480	δCH_2
			1381 ^f	1377	$\delta CH^R + \rho_rNH_2$	1378 ^d		1394	$[\delta CH]^{TPNH2}$
1388 ^f	1422	δOH				1361 ^m	1365 ^d	1370	$\delta OH + [\nu^R]^{o-HVA}$
	1341	$\nu^R + \delta OH$							
1367 ^h	1415	$[\delta CH]^{aldh}$						1407	$[\delta CH]^{aldh}$
			1330 ^d	1362	ρ_wCH_2	1333 ^{m-d}	1337 ^f	1355	ρ_wCH_2
1327 ^f	1306	$[\nu C-O]^{ArOH} + \delta CH^R$				1313 ^m		1315	$[\nu C-O]^{ArOH} + [\delta CH]^{o-HVA}$
			1283 ^d	1274	$\delta CH^R + \rho_r[CH_2 + NH_2] ip$			1286	$[\delta CH]^{TPNH2} + \rho_rCH_2$
1270 ^h	1284	$\nu C-OCH_3 + \delta CH^R$				1269 ^f		1282	$\nu C-OCH_3 + [\delta CH]^{o-HVA}$
1257 ^f						1255 ^{mf}	1258 ^{md}		
			1232 ^{m,a}	1193	$\nu C-CH_2 + \rho_r[CH_2 + NH_2] op$	1242 ^h	1229 ^m	1168	$\nu C-CH_2$
1217 ^m	1243	$\delta CH^R + [\delta CH + \nu C-C]^{aldh}$				1213 ^d	1208 ^{m-f}	1251	$[\delta CH]^{o-HVA} + [\delta CH + \nu C-C]^{aldh}$
1185 ^h	1211	ρ_rCH_3				1187 ^d		1213	$\rho_rCH_3 + [\delta CH]^{o-HVA}$
			1176 ^{m,a}	1122	$\delta CH^R + \rho_r[CH_2 + NH_2] op$	1168 ^d		1235	$\delta C-H (Tph) + \rho_rCH_2$
1163 ^{m-d}	1170	ρ_rCH_3				1153 ^h		1171	ρ_rCH_3
			1117 ^{md}	1093	δCH^R	1132 ^{md}		1103	$[\delta CH]^{TPNH2}$
			1079 ^d	1075	$\nu C-N$	1097 ^h		1050	$\nu C-N + [\gamma CH]^{aldh}$
1070 ^f	1061	$\nu O-CH_3 + \delta^R$				1081 ^{m-f}	1088 ^m	1129	$\nu O-CH_3 + [\delta^R]^{o-HVA}$
			1034 ^m			1046 ^f			
			1025 ^h	1056	δCH^R	1037 ^d	1041 ^{md}	1067	$[\delta CH]^{TPNH2}$
	1026	$[\gamma CH]^{aldh}$				992 ^d		1012	$[\gamma CH]^{aldh}$
			965 ^d	911	$[\gamma CH]^R$	973 ^d		911	$[\gamma CH]^{TPNH2}$
947 ^f	980	$[\delta^R]^{o-HVA} + \nu O-CH_3$				943 ^d		995	$[\delta^R]^{o-HVA} + \nu O-CH_3 + \nu C-N$
			900 ^h	888	$\rho_t[NH_2 + CH_2]$	902 ^{md}		958	ρ_tCH_2
895 ^d	958	$[\gamma CH]^R$				884 ^{md}		920	$[\gamma CH]^{o-HVA}$
								882	

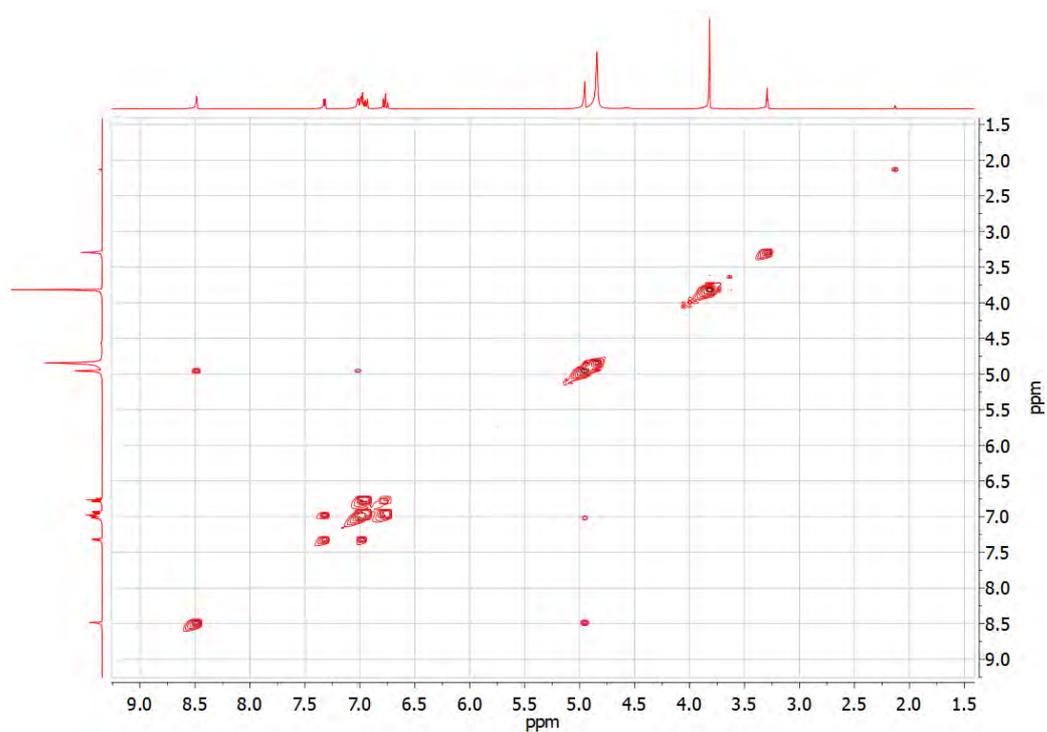


Figura S1.1- 6 Espectro ^1H - ^1H COSY registrado para HL1 en CD_3OD a 25 °C.

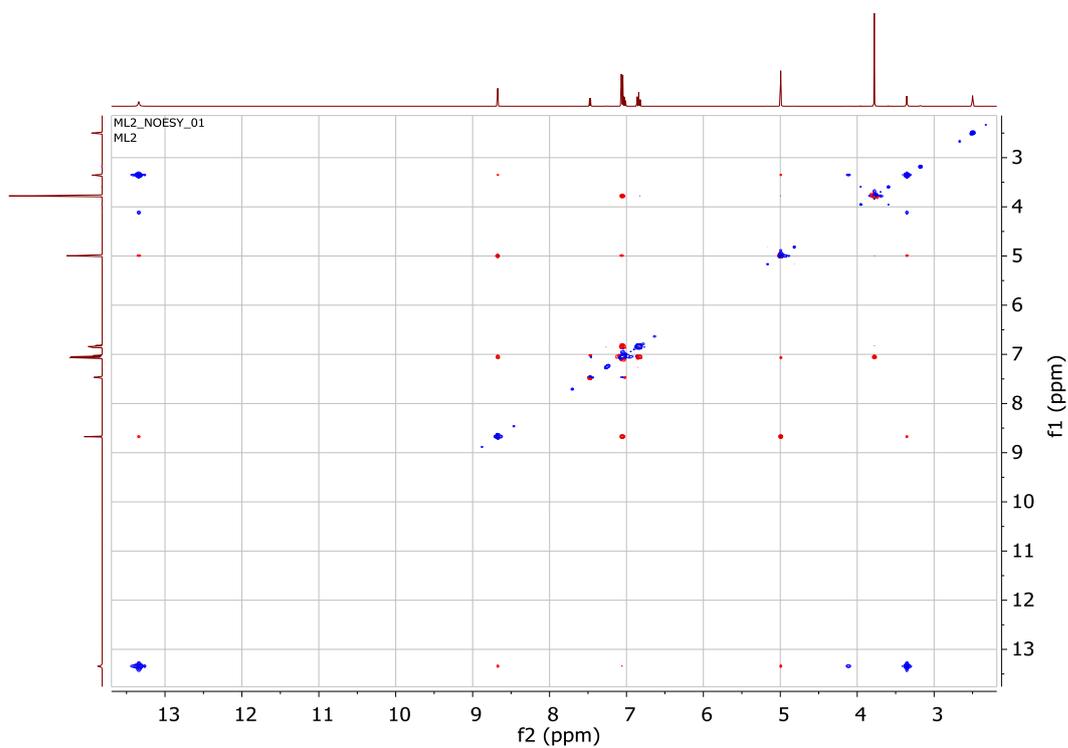


Figura S1.1- 7 Espectro ^1H - ^1H NOESY registrado para HL1 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25 °C.

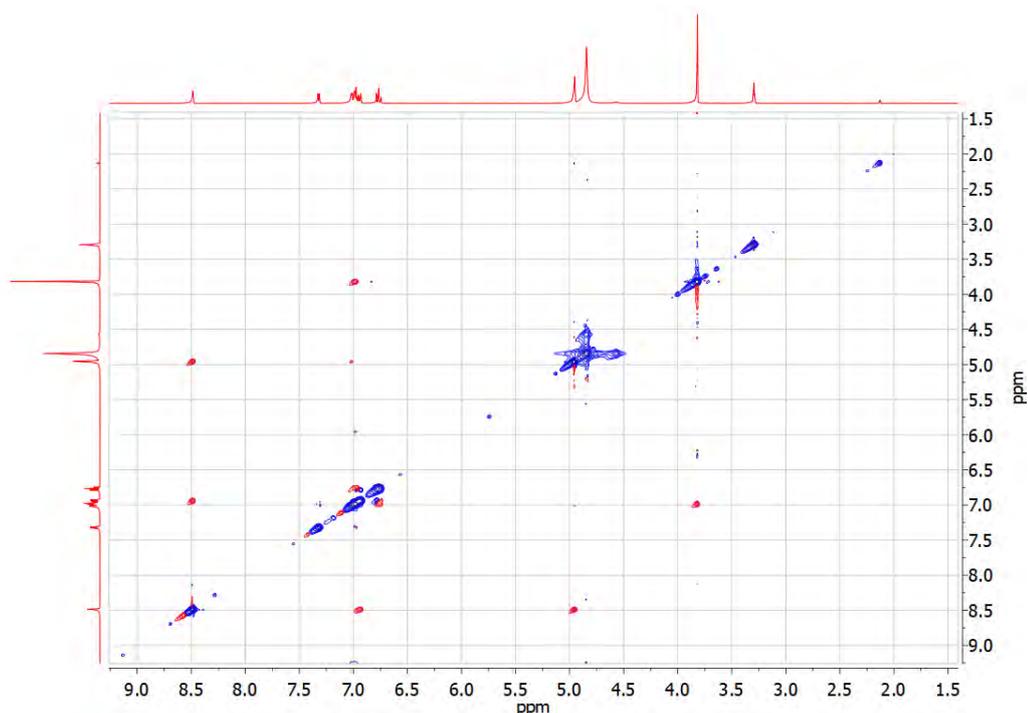


Figura S1.1- 8 Espectro ^1H - ^1H NOESY registrado para HL1 en CD_3OD a 25 °C.

Tabla S1.2- 1 Distancias de enlace entre los átomos de $\text{Cu}(\text{L1})_2$.

Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)
C1	C2	1.527(6)	N	C6	1.294(5)	C13	O2	1.430(7)
C2	C1	1.527(6)	C7	C8	1.411(6)	O2	C13	1.430(7)
C1	C5	1.493(6)	C8	C7	1.411(6)	N	Cu	1.992
C5	C1	1.493(6)	C7	C12	1.419(6)	Cu	N	1.992
C1	S	1.683(4)	C12	C7	1.419(6)	O1	Cu	1.885
S	C1	1.683(4)	C8	C9	1.432(6)	Cu	O1	1.885
C2	H2	0.93	C9	C8	1.432(6)	Cu	N	1.992
H2	C2	0.93	C8	O1	1.301(5)	N	Cu	1.992
C2	C3	1.453(7)	O1	C8	1.301(5)	Cu	O1	1.885
C3	C2	1.453(7)	C9	C10	1.375(6)	O1	Cu	1.885
C3	H3	0.93	C10	C9	1.375(6)	C1	C2	1.527(6)
H3	C3	0.93	C9	O2	1.365(6)	C2	C1	1.527(6)
C3	C4	1.328(8)	O2	C9	1.365(6)	C1	C5	1.493(6)
C4	C3	1.328(8)	C10	H10	0.93	C5	C1	1.493(6)
C4	H4	0.93	H10	C10	0.93	C1	S	1.683(4)
H4	C4	0.93	C10	C11	1.396(8)	S	C1	1.683(4)
C4	S	1.661(7)	C11	C10	1.396(8)	C2	H2	0.93
S	C4	1.661(7)	C11	H11	0.93	H2	C2	0.93
C5	H5A	0.97	H11	C11	0.93	C2	C3	1.453(7)
H5A	C5	0.97	C11	C12	1.362(8)	C3	C2	1.453(7)
C5	H5B	0.97	C12	C11	1.362(8)	C3	H3	0.93
H5B	C5	0.97	C12	H12	0.93	H3	C3	0.93
C5	N	1.476(6)	H12	C12	0.93	C3	C4	1.328(8)
N	C5	1.476(6)	C13	H13A	0.959	C4	C3	1.328(8)
C6	H6	0.93	H13A	C13	0.959	C4	H4	0.93
H6	C6	0.93	C13	H13B	0.961	H4	C4	0.93
C6	C7	1.425(7)	H13B	C13	0.961	C4	S	1.661(7)
C7	C6	1.425(7)	C13	H13C	0.96	S	C4	1.661(7)
C6	N	1.294(5)	H13C	C13	0.96	C5	H5A	0.97

Continuación

H5A	C5	0.97	C12	C7	1.419(6)	H11	C11	0.93
C5	H5B	0.97	C8	C9	1.432(6)	C11	C12	1.362(8)
H5B	C5	0.97	C9	C8	1.432(6)	C12	C11	1.362(8)
C5	N	1.476(6)	C8	O1	1.301(5)	C12	H12	0.93
N	C5	1.476(6)	O1	C8	1.301(5)	H12	C12	0.93
C6	H6	0.93	C9	C10	1.375(6)	C13	H13A	0.959
H6	C6	0.93	C10	C9	1.375(6)	H13A	C13	0.959
C6	C7	1.425(7)	C9	O2	1.365(6)	C13	H13B	0.961
C7	C6	1.425(7)	O2	C9	1.365(6)	H13B	C13	0.961
C6	N	1.294(5)	C10	H10	0.93	C13	H13C	0.96
N	C6	1.294(5)	H10	C10	0.93	H13C	C13	0.96
C7	C8	1.411(6)	C10	C11	1.396(8)	C13	O2	1.430(7)
C8	C7	1.411(6)	C11	C10	1.396(8)	O2	C13	1.430(7)
C7	C12	1.419(6)	C11	H11	0.93			

Tabla S1.2- 2 Ángulos de enlace entre los átomos de Cu(L1)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)
C2	C1	C5	126.9(4)	H6	C6	N	116.4	C11	C12	H12	119.5
C5	C1	C2	126.9(4)	N	C6	H6	116.4	H12	C12	C11	119.5
C2	C1	S	112.2(3)	C7	C6	N	127.1(4)	H13A	C13	H13B	109.4
S	C1	C2	112.2(3)	N	C6	C7	127.1(4)	H13B	C13	H13A	109.4
C5	C1	S	120.8(3)	C6	C7	C8	122.0(4)	H13A	C13	H13C	109.5
S	C1	C5	120.8(3)	C8	C7	C6	122.0(4)	H13C	C13	H13A	109.5
C1	C2	H2	128.2	C6	C7	C12	118.5(4)	H13A	C13	O2	109.5
H2	C2	C1	128.2	C12	C7	C6	118.5(4)	O2	C13	H13A	109.5
C1	C2	C3	103.6(4)	C8	C7	C12	119.6(4)	H13B	C13	H13C	109.5
C3	C2	C1	103.6(4)	C12	C7	C8	119.6(4)	H13C	C13	H13B	109.5
H2	C2	C3	128.3	C7	C8	C9	117.9(4)	H13B	C13	O2	109.5
C3	C2	H2	128.3	C9	C8	C7	117.9(4)	O2	C13	H13B	109.5
C2	C3	H3	121.4	C7	C8	O1	124.0(4)	H13C	C13	O2	109.5
H3	C3	C2	121.4	O1	C8	C7	124.0(4)	O2	C13	H13C	109.5
C2	C3	C4	117.1(5)	C9	C8	O1	118.1(4)	C5	N	C6	115.7(4)
C4	C3	C2	117.1(5)	O1	C8	C9	118.1(4)	C6	N	C5	115.7(4)
H3	C3	C4	121.4	C8	C9	C10	120.6(4)	C5	N	Cu	120.8
C4	C3	H3	121.4	C10	C9	C8	120.6(4)	Cu	N	C5	120.8
C3	C4	H4	123.2	C8	C9	O2	113.8(4)	C6	N	Cu	123.5
H4	C4	C3	123.2	O2	C9	C8	113.8(4)	Cu	N	C6	123.5
C3	C4	S	113.6(5)	C10	C9	O2	125.6(4)	C8	O1	Cu	128.8
S	C4	C3	113.6(5)	O2	C9	C10	125.6(4)	Cu	O1	C8	128.8
H4	C4	S	123.2	C9	C10	H10	119.6	C9	O2	C13	117.1(4)
S	C4	H4	123.2	H10	C10	C9	119.6	C13	O2	C9	117.1(4)
C1	C5	H5A	109.4	C9	C10	C11	120.8(4)	C1	S	C4	93.5(3)
H5A	C5	C1	109.4	C11	C10	C9	120.8(4)	C4	S	C1	93.5(3)
C1	C5	H5B	109.5	H10	C10	C11	119.6	N	Cu	O1	91.5
H5B	C5	C1	109.5	C11	C10	H10	119.6	O1	Cu	N	91.5
C1	C5	N	111.0(3)	C10	C11	H11	120	N	Cu	N	180
N	C5	C1	111.0(3)	H11	C11	C10	120	N	Cu	N	180
H5A	C5	H5B	108.1	C10	C11	C12	120.0(5)	N	Cu	O1	88.5
H5B	C5	H5A	108.1	C12	C11	C10	120.0(5)	O1	Cu	N	88.5
H5A	C5	N	109.4	H11	C11	C12	120	O1	Cu	N	88.5
N	C5	H5A	109.4	C12	C11	H11	120	N	Cu	O1	88.5
H5B	C5	N	109.4	C7	C12	C11	121.1(5)	O1	Cu	O1	180
N	C5	H5B	109.4	C11	C12	C7	121.1(5)	O1	Cu	O1	180
H6	C6	C7	116.5	C7	C12	H12	119.4	N	Cu	O1	91.5
C7	C6	H6	116.5	H12	C12	C7	119.4	O1	Cu	N	91.5

Continuación

C2	C1	C5	126.9(4)	H5B	C5	N	109.4	C10	C11	C12	120.0(5)
C5	C1	C2	126.9(4)	N	C5	H5B	109.4	C12	C11	C10	120.0(5)
C2	C1	S	112.2(3)	H6	C6	C7	116.5	H11	C11	C12	120
S	C1	C2	112.2(3)	C7	C6	H6	116.5	C12	C11	H11	120
C5	C1	S	120.8(3)	H6	C6	N	116.4	C7	C12	C11	121.1(5)
S	C1	C5	120.8(3)	N	C6	H6	116.4	C11	C12	C7	121.1(5)
C1	C2	H2	128.2	C7	C6	N	127.1(4)	C7	C12	H12	119.4
H2	C2	C1	128.2	N	C6	C7	127.1(4)	H12	C12	C7	119.4
C1	C2	C3	103.6(4)	C6	C7	C8	122.0(4)	C11	C12	H12	119.5
C3	C2	C1	103.6(4)	C8	C7	C6	122.0(4)	H12	C12	C11	119.5
H2	C2	C3	128.3	C6	C7	C12	118.5(4)	H13A	C13	H13B	109.4
C3	C2	H2	128.3	C12	C7	C6	118.5(4)	H13B	C13	H13A	109.4
C2	C3	H3	121.4	C8	C7	C12	119.6(4)	H13A	C13	H13C	109.5
H3	C3	C2	121.4	C12	C7	C8	119.6(4)	H13C	C13	H13A	109.5
C2	C3	C4	117.1(5)	C7	C8	C9	117.9(4)	H13A	C13	O2	109.5
C4	C3	C2	117.1(5)	C9	C8	C7	117.9(4)	O2	C13	H13A	109.5
H3	C3	C4	121.4	C7	C8	O1	124.0(4)	H13B	C13	H13C	109.5
C4	C3	H3	121.4	O1	C8	C7	124.0(4)	H13C	C13	H13B	109.5
C3	C4	H4	123.2	C9	C8	O1	118.1(4)	H13B	C13	O2	109.5
H4	C4	C3	123.2	O1	C8	C9	118.1(4)	O2	C13	H13B	109.5
C3	C4	S	113.6(5)	C8	C9	C10	120.6(4)	H13C	C13	O2	109.5
S	C4	C3	113.6(5)	C10	C9	C8	120.6(4)	O2	C13	H13C	109.5
H4	C4	S	123.2	C8	C9	O2	113.8(4)	Cu	N	C5	120.8
S	C4	H4	123.2	O2	C9	C8	113.8(4)	C5	N	Cu	120.8
C1	C5	H5A	109.4	C10	C9	O2	125.6(4)	Cu	N	C6	123.5
H5A	C5	C1	109.4	O2	C9	C10	125.6(4)	C6	N	Cu	123.5
C1	C5	H5B	109.5	C9	C10	H10	119.6	C5	N	C6	115.7(4)
H5B	C5	C1	109.5	H10	C10	C9	119.6	C6	N	C5	115.7(4)
C1	C5	N	111.0(3)	C9	C10	C11	120.8(4)	Cu	O1	C8	128.8
N	C5	C1	111.0(3)	C11	C10	C9	120.8(4)	C8	O1	Cu	128.8
H5A	C5	H5B	108.1	H10	C10	C11	119.6	C9	O2	C13	117.1(4)
H5B	C5	H5A	108.1	C11	C10	H10	119.6	C13	O2	C9	117.1(4)
H5A	C5	N	109.4	C10	C11	H11	120	C1	S	C4	93.5(3)
N	C5	H5A	109.4	H11	C11	C10	120	C4	S	C1	93.5(3)

Tabla S1.2- 3 Torsiones de enlace entre los átomos de Cu(L1)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión
C5	C1	C2	H2	3.7	H5B	C5	C1	S	-80.2
H2	C2	C1	C5	3.7	S	C1	C5	N	40.7(5)
C5	C1	C2	C3	-176.3(4)	N	C5	C1	S	40.7(5)
C3	C2	C1	C5	-176.3(4)	C2	C1	S	C4	-0.9(4)
S	C1	C2	H2	-179.2	C4	S	C1	C2	-0.9(4)
H2	C2	C1	S	-179.2	C5	C1	S	C4	176.4(4)
S	C1	C2	C3	0.8(5)	C4	S	C1	C5	176.4(4)
C3	C2	C1	S	0.8(5)	C1	C2	C3	H3	179.7
C2	C1	C5	H5A	-21.6	H3	C3	C2	C1	179.7
H5A	C5	C1	C2	-21.6	C1	C2	C3	C4	-0.3(7)
C2	C1	C5	H5B	96.7	C4	C3	C2	C1	-0.3(7)
H5B	C5	C1	C2	96.7	H2	C2	C3	H3	0
C2	C1	C5	N	-142.4(4)	H3	C3	C2	H2	0
N	C5	C1	C2	-142.4(4)	H2	C2	C3	C4	179.7
S	C1	C5	H5A	161.5	C4	C3	C2	H2	179.7
H5A	C5	C1	S	161.5	C2	C3	C4	H4	179.7
S	C1	C5	H5B	-80.2	H4	C4	C3	C2	179.7
C2	C3	C4	S	-0.4(8)	C7	C8	C9	O2	178.3(4)

Continuación

S	C4	C3	C2	-0.4(8)	O2	C9	C8	C7	178.3(4)
H3	C3	C4	H4	0	O1	C8	C9	C10	178.6(4)
H4	C4	C3	H3	0	C10	C9	C8	O1	178.6(4)
H3	C3	C4	S	179.7	O1	C8	C9	O2	-1.6(6)
S	C4	C3	H3	179.7	O2	C9	C8	O1	-1.6(6)
C3	C4	S	C1	0.7(5)	C7	C8	O1	Cu	13.9
C1	S	C4	C3	0.7(5)	Cu	O1	C8	C7	13.9
H4	C4	S	C1	-179.3	C9	C8	O1	Cu	-166.3
C1	S	C4	H4	-179.3	Cu	O1	C8	C9	-166.3
C1	C5	N	C6	-97.5(4)	C8	C9	C10	H10	-179.9
C6	N	C5	C1	-97.5(4)	H10	C10	C9	C8	-179.9
C1	C5	N	Cu	84.6	C8	C9	C10	C11	0.2(7)
Cu	N	C5	C1	84.6	C11	C10	C9	C8	0.2(7)
H5A	C5	N	C6	141.7	O2	C9	C10	H10	0.3
C6	N	C5	H5A	141.7	H10	C10	C9	O2	0.3
H5A	C5	N	Cu	-36.3	O2	C9	C10	C11	-179.7(4)
Cu	N	C5	H5A	-36.3	C11	C10	C9	O2	-179.7(4)
H5B	C5	N	C6	23.5	C8	C9	O2	C13	171.2(4)
C6	N	C5	H5B	23.5	C13	O2	C9	C8	171.2(4)
H5B	C5	N	Cu	-154.5	C10	C9	O2	C13	-8.9(7)
Cu	N	C5	H5B	-154.5	C13	O2	C9	C10	-8.9(7)
H6	C6	C7	C8	175.6	C9	C10	C11	H11	-178.7
C8	C7	C6	H6	175.6	H11	C11	C10	C9	-178.7
H6	C6	C7	C12	-4	C9	C10	C11	C12	1.2(8)
C12	C7	C6	H6	-4	C12	C11	C10	C9	1.2(8)
N	C6	C7	C8	-4.3(7)	H10	C10	C11	H11	1.3
C8	C7	C6	N	-4.3(7)	H11	C11	C10	H10	1.3
N	C6	C7	C12	176.0(4)	H10	C10	C11	C12	-178.7
C12	C7	C6	N	176.0(4)	C12	C11	C10	H10	-178.7
H6	C6	N	C5	-5.7	C10	C11	C12	C7	-1.2(8)
C5	N	C6	H6	-5.7	C7	C12	C11	C10	-1.2(8)
H6	C6	N	Cu	172.2	C10	C11	C12	H12	178.8
Cu	N	C6	H6	172.2	H12	C12	C11	C10	178.8
C7	C6	N	C5	174.3(4)	H11	C11	C12	C7	178.8
C5	N	C6	C7	174.3(4)	C7	C12	C11	H11	178.8
C7	C6	N	Cu	-7.8	H11	C11	C12	H12	-1.2
Cu	N	C6	C7	-7.8	H12	C12	C11	H11	-1.2
C6	C7	C8	C9	-178.0(4)	H13A	C13	O2	C9	-56.3
C9	C8	C7	C6	-178.0(4)	C9	O2	C13	H13A	-56.3
C6	C7	C8	O1	1.8(7)	H13B	C13	O2	C9	-176.3
O1	C8	C7	C6	1.8(7)	C9	O2	C13	H13B	-176.3
C12	C7	C8	C9	1.7(6)	H13C	C13	O2	C9	63.7
C9	C8	C7	C12	1.7(6)	C9	O2	C13	H13C	63.7
C12	C7	C8	O1	-178.5(4)	C5	N	Cu	O1	-166.2
O1	C8	C7	C12	-178.5(4)	O1	Cu	N	C5	-166.2
C6	C7	C12	C11	179.4(5)	C5	N	Cu	N	-
C11	C12	C7	C6	179.4(5)	N	Cu	N	C5	-
C6	C7	C12	H12	-0.6	C5	N	Cu	O1	13.8
H12	C12	C7	C6	-0.6	O1	Cu	N	C5	13.8
C8	C7	C12	C11	-0.3(7)	C6	N	Cu	O1	15.9
C11	C12	C7	C8	-0.3(7)	O1	Cu	N	C6	15.9
C8	C7	C12	H12	179.7	C6	N	Cu	N	-
H12	C12	C7	C8	179.7	N	Cu	N	C6	-
C7	C8	C9	C10	-1.6(6)	C6	N	Cu	O1	-164.1
C10	C9	C8	C7	-1.6(6)	O1	Cu	N	C6	-164.1
C8	O1	Cu	N	-19.5	C2	C3	C4	H4	-179.7

Continuación

N	Cu	O1	C8	-19.5	H4	C4	C3	C2	-179.7
C8	O1	Cu	N	160.5	C2	C3	C4	S	0.4(8)
N	Cu	O1	C8	160.5	S	C4	C3	C2	0.4(8)
C8	O1	Cu	O1	-	H3	C3	C4	H4	0
O1	Cu	O1	C8	-	H4	C4	C3	H3	0
N	Cu	N	C5	-	H3	C3	C4	S	-179.7
C5	N	Cu	N	-	S	C4	C3	H3	-179.7
N	Cu	N	C6	-	C3	C4	S	C1	-0.7(5)
C6	N	Cu	N	-	C1	S	C4	C3	-0.7(5)
O1	Cu	N	C5	-13.8	H4	C4	S	C1	179.3
C5	N	Cu	O1	-13.8	C1	S	C4	H4	179.3
O1	Cu	N	C6	164.1	C1	C5	N	Cu	-84.6
C6	N	Cu	O1	164.1	Cu	N	C5	C1	-84.6
O1	Cu	N	C5	166.2	C1	C5	N	C6	97.5(4)
C5	N	Cu	O1	166.2	C6	N	C5	C1	97.5(4)
O1	Cu	N	C6	-15.9	H5A	C5	N	Cu	36.3
C6	N	Cu	O1	-15.9	Cu	N	C5	H5A	36.3
N	Cu	O1	C8	-160.5	H5A	C5	N	C6	-141.7
C8	O1	Cu	N	-160.5	C6	N	C5	H5A	-141.7
O1	Cu	O1	C8	-	H5B	C5	N	Cu	154.5
C8	O1	Cu	O1	-	Cu	N	C5	H5B	154.5
N	Cu	O1	C8	19.5	H5B	C5	N	C6	-23.5
C8	O1	Cu	N	19.5	C6	N	C5	H5B	-23.5
C5	C1	C2	H2	-3.7	H6	C6	C7	C8	-175.6
H2	C2	C1	C5	-3.7	C8	C7	C6	H6	-175.6
C5	C1	C2	C3	176.3(4)	H6	C6	C7	C12	4
C3	C2	C1	C5	176.3(4)	C12	C7	C6	H6	4
S	C1	C2	H2	179.2	N	C6	C7	C8	4.3(7)
H2	C2	C1	S	179.2	C8	C7	C6	N	4.3(7)
S	C1	C2	C3	-0.8(5)	N	C6	C7	C12	-176.0(4)
C3	C2	C1	S	-0.8(5)	C12	C7	C6	N	-176.0(4)
C2	C1	C5	H5A	21.6	H6	C6	N	Cu	-172.2
H5A	C5	C1	C2	21.6	Cu	N	C6	H6	-172.2
C2	C1	C5	H5B	-96.7	H6	C6	N	C5	5.7
H5B	C5	C1	C2	-96.7	C5	N	C6	H6	5.7
C2	C1	C5	N	142.4(4)	C7	C6	N	Cu	7.8
N	C5	C1	C2	142.4(4)	Cu	N	C6	C7	7.8
S	C1	C5	H5A	-161.5	C7	C6	N	C5	-174.3(4)
H5A	C5	C1	S	-161.5	C5	N	C6	C7	-174.3(4)
S	C1	C5	H5B	80.2	C6	C7	C8	C9	178.0(4)
H5B	C5	C1	S	80.2	C9	C8	C7	C6	178.0(4)
S	C1	C5	N	-40.7(5)	C6	C7	C8	O1	-1.8(7)
N	C5	C1	S	-40.7(5)	O1	C8	C7	C6	-1.8(7)
C2	C1	S	C4	0.9(4)	C12	C7	C8	C9	-1.7(6)
C4	S	C1	C2	0.9(4)	C9	C8	C7	C12	-1.7(6)
C5	C1	S	C4	-176.4(4)	C12	C7	C8	O1	178.5(4)
C4	S	C1	C5	-176.4(4)	O1	C8	C7	C12	178.5(4)
C1	C2	C3	H3	-179.7	C6	C7	C12	C11	-179.4(5)
H3	C3	C2	C1	-179.7	C11	C12	C7	C6	-179.4(5)
C1	C2	C3	C4	0.3(7)	C6	C7	C12	H12	0.6
C4	C3	C2	C1	0.3(7)	H12	C12	C7	C6	0.6
H2	C2	C3	H3	0	C8	C7	C12	C11	0.3(7)
H3	C3	C2	H2	0	C11	C12	C7	C8	0.3(7)
H2	C2	C3	C4	-179.7	C8	C7	C12	H12	-179.7
C4	C3	C2	H2	-179.7	H12	C12	C7	C8	-179.7
C7	C8	C9	C10	1.6(6)	C13	O2	C9	C10	8.9(7)
C10	C9	C8	C7	1.6(6)	C9	C10	C11	H11	178.7

Continuación

C7	C8	C9	O2	-178.3(4)	H11	C11	C10	C9	178.7
O2	C9	C8	C7	-178.3(4)	C9	C10	C11	C12	-1.2(8)
O1	C8	C9	C10	-178.6(4)	C12	C11	C10	C9	-1.2(8)
C10	C9	C8	O1	-178.6(4)	H10	C10	C11	H11	-1.3
O1	C8	C9	O2	1.6(6)	H11	C11	C10	H10	-1.3
O2	C9	C8	O1	1.6(6)	H10	C10	C11	C12	178.7
C7	C8	O1	Cu	-13.9	C12	C11	C10	H10	178.7
Cu	O1	C8	C7	-13.9	C10	C11	C12	C7	1.2(8)
C9	C8	O1	Cu	166.3	C7	C12	C11	C10	1.2(8)
Cu	O1	C8	C9	166.3	C10	C11	C12	H12	-178.8
C8	C9	C10	H10	179.9	H12	C12	C11	C10	-178.8
H10	C10	C9	C8	179.9	H11	C11	C12	C7	-178.8
C8	C9	C10	C11	-0.2(7)	C7	C12	C11	H11	-178.8
C11	C10	C9	C8	-0.2(7)	H11	C11	C12	H12	1.2
O2	C9	C10	H10	-0.3	H12	C12	C11	H11	1.2
H10	C10	C9	O2	-0.3	H13A	C13	O2	C9	56.3
O2	C9	C10	C11	179.7(4)	C9	O2	C13	H13A	56.3
C11	C10	C9	O2	179.7(4)	H13B	C13	O2	C9	176.3
C8	C9	O2	C13	-171.2(4)	C9	O2	C13	H13B	176.3
C13	O2	C9	C8	-171.2(4)	H13C	C13	O2	C9	-63.7
C10	C9	O2	C13	8.9(7)	C9	O2	C13	H13C	-63.7

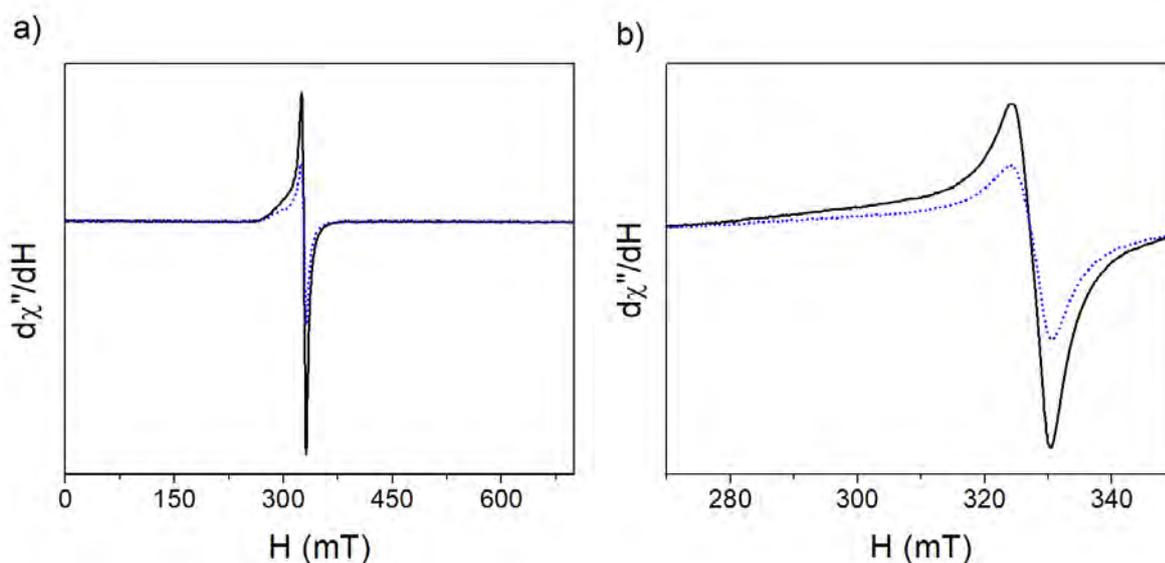


Figura S1.2- 1 Espectros EPR de $\text{Cu}(\text{L1})_2$ registrados a diferentes temperaturas 150 K (—) y 290 K (- - -).

Los espectros fueron registrados con los siguientes parámetros: amplitud de modulación 0.1 mT, constante de tiempo 40.96 ms, tiempo de conversión 327.68 ms, ganancia $1 \cdot 10^3$ (rangos cortos) o $1 \cdot 10^4$ (rango completo 0 – 700 mT) y potencia 20 mW. Frecuencia de microondas: 9.4281 GHz (298 K), 9.4285 GHz (150 K).

Tabla S1.2- 4 Asignación de los espectros vibracionales del complejo Cu(L1)₂.

HL1				Cu(L1) ₂			
IR	Raman	Calc	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
				3448 ^{m, a} 3229 ^h			[v O-H] ^{H2O}
3111 ^{md}	3113 ^d	3245	[v C-H ip] ^{TPNH2}	3100 ^{md}	3101 ^d	3243/3241	[v C-H ip] ^{TPNH2}
3096 ^d	3082 ^m	3206	[v C-H ip] ^{o-HVA}	3091 ^h		3203/3202	[v C-H ip] ^{o-HVA}
3074 ^{md}		3208	[v C-H op] ^{TPNH2}		3070 ^{md}	3222/3215	[v C-H op] ^{TPNH2}
3065 ^h	3064 ^d	3186	[v C-H op] ^{o-HVA}	3065 ^d		3187/3186	[v C-H op] ^{o-HVA}
3041 ^{md}		3193	[v C-H op] ^{TPNH2}	3050 ^d	3056 ^{md}	3198/3197	[v C-H op] ^{TPNH2}
		3164	[v C-H op] ^{o-HVA}			3165/3160	[v C-H op] ^{o-HVA}
3009 ^h		3129	[v _{as} C-H] ^{CH3}	3018 ^{md} 2995 ^d	2999 ^{md}	3129/3125	[v _{as} C-H] ^{CH3}
3003 ^{md}	3005 ^d	3153	vN-H...O				
2958 ^{md}		3052	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2957 ^d		3054/3049	[v _{as} C-H] ^{CH3}
2937 ^{md}			[v C-H] ^{aldh}	2932 ^d		3055/3051	[v C-H] ^{aldh}
2923 ^h	2928 ^m	3045	[v _{as} C-H] ^{CH2}	2907 ^d	2913 ^{md}	3140/3118	[v _{as} C-H] ^{CH2}
2888 ^{md}	2892 ^d	2998	[v _s C-H] ^{CH3} + [vC-H] ^{aldh}	2900 ^h		3000/2997	[v _s C-H] ^{CH3}
		2965	[v _s C-H] ^{CH2}	2847 ^d		3032/3007	[v _s C-H] ^{CH2}
2834 ^d	2838 ^d	3000	[v C-H] ^{aldh}	2833 ^d	2838 ^{md}		[v C-H] ^{aldh}
1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	v C=N	1618 ^{mf}	1624 ^f	1665/1659	v C=N
1583 ^h	1587 ^m	1660	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1599 ^m	1602 ^h		[v ^R] ^{o-HVA}
		1618		1545 ^m	1546 ^m	1640/1639	
	1534 ^{md}	1576	[v C=C] ^{TPNH2}	1529 ^h		1576/1575	[v ^R] ^{o-HVA} + [v C=C] ^{TPNH2}
		1530	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH			1572/1571	[v C=C] ^{TPNH2} + [v ^R] ^{o-HVA}
1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1476 ^f 1466 ^h	1478 ^{mf} 1458 ^{md}	1506/1505	δ _{as} CH ₃
	1440 ^m	1493	δ _{as} CH ₃	1447 ^m	1437 ^f	1494/1491	δ _{as} CH ₃
1433 ^h		1497	δ _s CH ₃ + δOH + [v ^R] ^{o-HVA}	1441 ^h 1432 ^h		1501 1476	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-VA} δ _s CH ₃
1415 ^{m, a}		1480	δ CH ₂	1405 ^d	1404 ^h	1489/1484	δ CH ₂
		1460	δN-H...O+[CH ₃ +CH] ^{o-HVA}			1472	[v ^R] ^{coord} + δCH ₂ + δ _s CH ₃
1361 ^m	1365 ^d	1370	δOH + [v ^R] ^{o-HVA}	1363 ^m	1373 ^m 1370 ^h	1462/1464	[v ^R] ^{o-HVA} + δ _s CH ₃ [v ^R] ^{o-VA+TPNH2}
		1407	[δ CH] ^{aldh}	1357 ^h	1360 ^h	1398/1393	[v ^R] ^{o-VA+TPNH2} + ρ _w CH ₂ + [δ CH] ^{aldh}
1333 ^{m-d}	1337 ^f	1355	ρ _w CH ₂	1342 ^m		1359	ρ _w CH ₂
1313 ^m		1315	[vC-O] ^{ArOH} + [δCH] ^{o-HVA}	1319 ^d	1323 ^d 1317 ^h	1377/1366	[vC-O] ^{ArO} + [δCH] ^{o-VA} + ρ _w CH ₂
1269 ^f		1286	[δCH] ^{TPNH2} + ρ _r CH ₂			1302/1292	[δCH] ^{TPNH2} + ρ _r CH ₂
1255 ^{mf}	1258 ^{md}	1282	vC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}	1245 ^f	1245 ^h	1269/1267	v C-OCH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1242 ^h	1229 ^m	1168	v C-CH ₂	1225 ^{f,a}	1225 ^{m-d}	1165/1158	v C-CH ₂
1213 ^d	1208 ^{m-f}	1251	[δCH] ^{o-HVA} + [δCH + vC-C] ^{Ar-CH}	1211 ^h		1252	[δCH] ^{o-HVA} + [δCH + vC-C] ^{Ar-CH} + [δCH] ^{TPNH2}
1187 ^d		1213	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}	1193 ^{md}		1217/1194	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1168 ^d		1235	ρ _r CH ₂ + [δCH] ^{TPNH2}	1166 ^d		1247/1246	ρ _r CH ₂ + [δCH] ^{TPNH2+o-VA}
1153 ^h		1171	ρ _r CH ₃			1171/1172	ρ _r CH ₃
				1104 ^d	1112 ^d	1107/1108 1039/1014	[δCH] ^{o-VA} + vO-CH ₃ vC-N+vO-CH ₃ + [δCH] ^{TPNH2}
1097 ^h		1050	vC-N + [γ C-H] ^{aldh}				
1081 ^{m-f}	1088 ^m	1129	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1082 ^d 1075 ^d	1079 ^d	1139/1136	vO-CH ₃ + [δCH] ^{o-VA} [δ ^R] ^{o-VA}
1046 ^f 1037 ^d	1041 ^{md}	1067	[δCH] ^{TPNH2}	1047 ^h 1035 ^m		1065/1063	[δCH] ^{TPNH2}
992 ^d		1012	[γ CH] ^{aldh}	987 ^d	989 ^d	1008	[γ CH] ^{aldh}
973 ^d		911	[γ CH] ^{TPNH2}	978 ^d		928/921	[γ CH] ^{TPNH2}
943 ^d		995	[δ ^R] ^{o-HVA} +vO-CH ₃ +vC-N	955 ^d		996/987	vC-N + vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}
902 ^{md}		958	ρ _t CH ₂			968/959	ρ _t CH ₂
884 ^{md}		920 882	[γ CH] ^{o-HVA}	872 ^h		916/913	[γ CH] ^{o-VA}
853 ^{m-d}	856 ^{m-d}	842	[γ C-H] TPNH2	864 ^d 849 ^h	866 ^d 857 ^h	868/857	[γ C-H] TPNH2
832 ^{m-f}	838 ^d	851	γ OH				

a

Continuación

783 ^m		783	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-HVA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$	784 ^{md}		811/809	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{o-VA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$
770 ^h							
750 ^{md}	757 ^d	762	ν S-CH + δ C-C- C(CH ₂)	750 ^h	754 ^d	753/752	ν S-CH + δ ring (oVA)
736 ^f	735 ^m	740	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-HVA}}$	734 ^m		745/744	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-VA}}$
725 ^f		742	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$	703 ^m		763/762	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}} + \text{TPNH}_2$
667 ^{md}	663 ^{mmd}	685	$\nu\text{S-C}(\text{CH}_2)$		672 ^{md}	680	$\nu\text{S-C}(\text{CH}_2)$
642 ^{md}		660	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}} + \text{TPNH}_2$	654 ^{md}	654 ^h	667/650	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}} + \text{TPNH}_2$
615 ^{md}	620 ^m	627	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}} + \text{TPNH}_2$	614 ^{md}	607 ^d	627/621	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}} + \text{TPNH}_2$
						605	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
571 ^d	575 ^d	583	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNH}_2}$	578 ^{mmd}			
557 ^{md}		569		570 ^{md}	564 ^d	575/572	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNH}_2}$
				560 ^{md}			
538 ^{mmd}	515 ^d	550	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$	535 ^{mmd}	536 ^{md}	544/541	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{o-VA}}$
480 ^d	483 ^d	501	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNH}_2}$	485 ^h	493 ^{md}	516/508	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNH}_2}$
				489 ^{md}		565	$\nu_{\text{as}} \text{O-Cu-O}$
				475 ^{md}	471 ^d	559	$\nu_{\text{s}} \text{O-Cu-O}$
				453 ^{md}	454 ^h	420	$\nu_{\text{as}} \text{N-Cu-N}$
				429 ^{md}		401	$\nu_{\text{s}} \text{N-Cu-N}$
					408 ^{md}	370	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{coord}}$

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; coord.: anillo de coordinación; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Tabla S1.3- 1 Distancias de enlace entre los átomos de Zn(L1)₂.

Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)
C1	C2	1.474(5)	C6	H6	0.93	C11	C12	1.350(6)
C2	C1	1.474(5)	H6	C6	0.93	C12	C11	1.350(6)
C1	C5	1.500(5)	C6	C7	1.442(5)	C12	H12	0.93
C5	C1	1.500(5)	C7	C6	1.442(5)	H12	C12	0.93
C1	S	1.711(4)	C6	N	1.290(4)	C13	H13A	0.959
S	C1	1.711(4)	N	C6	1.290(4)	H13A	C13	0.959
C2	H2	0.93	C7	C8	1.416(5)	C13	H13B	0.959
H2	C2	0.93	C8	C7	1.416(5)	H13B	C13	0.959
C2	C3	1.447(6)	C7	C12	1.413(5)	C13	H13C	0.961
C3	C2	1.447(6)	C12	C7	1.413(5)	H13C	C13	0.961
C3	H3	0.932	C8	C9	1.428(5)	C13	O2	1.420(5)
H3	C3	0.932	C9	C8	1.428(5)	O2	C13	1.420(5)
C3	C4	1.342(7)	C8	O1	1.304(4)	N	Zn	2.001
C4	C3	1.342(7)	O1	C8	1.304(4)	Zn	N	2.001
C4	H4	0.931	C9	C10	1.381(5)	O1	Zn	1.924
H4	C4	0.931	C10	C9	1.381(5)	Zn	O1	1.924
C4	S	1.681(5)	C9	O2	1.365(5)	Zn	N	2.001
S	C4	1.681(5)	O2	C9	1.365(5)	N	Zn	2.001
C5	H5A	0.971	C10	H10	0.93	Zn	O1	1.924
H5A	C5	0.971	H10	C10	0.93	O1	Zn	1.924
C5	H5B	0.97	C10	C11	1.404(7)	C1	C2	1.474(5)
H5B	C5	0.97	C11	C10	1.404(7)	C2	C1	1.474(5)
C5	N	1.470(5)	C11	H11	0.93	C1	C5	1.500(5)
N	C5	1.470(5)	H11	C11	0.93	C5	C1	1.500(5)
C1	S	1.711(4)	N	C5	1.470(5)	C10	H10	0.93
S	C1	1.711(4)	C6	H6	0.93	H10	C10	0.93
C2	H2	0.93	H6	C6	0.93	C10	C11	1.404(7)

Continuación

H2	C2	0.93	C6	C7	1.442(5)	C11	C10	1.404(7)
C2	C3	1.447(6)	C7	C6	1.442(5)	C11	H11	0.93
C3	C2	1.447(6)	C6	N	1.290(4)	H11	C11	0.93
C3	H3	0.932	N	C6	1.290(4)	C11	C12	1.350(6)
H3	C3	0.932	C7	C8	1.416(5)	C12	C11	1.350(6)
C3	C4	1.342(7)	C8	C7	1.416(5)	C12	H12	0.93
C4	C3	1.342(7)	C7	C12	1.413(5)	H12	C12	0.93
C4	H4	0.931	C12	C7	1.413(5)	C13	H13A	0.959
H4	C4	0.931	C8	C9	1.428(5)	H13A	C13	0.959
C4	S	1.681(5)	C9	C8	1.428(5)	C13	H13B	0.959
S	C4	1.681(5)	C8	O1	1.304(4)	H13B	C13	0.959
C5	H5A	0.971	O1	C8	1.304(4)	C13	H13C	0.961
H5A	C5	0.971	C9	C10	1.381(5)	H13C	C13	0.961
C5	H5B	0.97	C10	C9	1.381(5)	C13	O2	1.420(5)
H5B	C5	0.97	C9	O2	1.365(5)	O2	C13	1.420(5)
C5	N	1.470(5)	O2	C9	1.365(5)			

Tabla S1.3- 2 Ángulos de enlace entre los átomos de Zn(L1)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)
C2	C1	C5	127.1(3)	H5A	C5	N	109.3	H10	C10	C11	119.6
C5	C1	C2	127.1(3)	N	C5	H5A	109.3	C11	C10	H10	119.6
C2	C1	S	112.4(3)	H5B	C5	N	109.3	C10	C11	H11	120.2
S	C1	C2	112.4(3)	N	C5	H5B	109.3	H11	C11	C10	120.2
C5	C1	S	120.6(3)	H6	C6	C7	116	C10	C11	C12	119.6(4)
S	C1	C5	120.6(3)	C7	C6	H6	116	C12	C11	C10	119.6(4)
C1	C2	H2	127.1	H6	C6	N	115.9	H11	C11	C12	120.2
H2	C2	C1	127.1	N	C6	H6	115.9	C12	C11	H11	120.2
C1	C2	C3	105.8(3)	C7	C6	N	128.1(3)	C7	C12	C11	121.8(4)
C3	C2	C1	105.8(3)	N	C6	C7	128.1(3)	C11	C12	C7	121.8(4)
H2	C2	C3	127.1	C6	C7	C8	124.4(3)	C7	C12	H12	119.1
C3	C2	H2	127.1	C8	C7	C6	124.4(3)	H12	C12	C7	119.1
C2	C3	H3	121.8	C6	C7	C12	116.0(3)	C11	C12	H12	119
H3	C3	C2	121.8	C12	C7	C6	116.0(3)	H12	C12	C11	119
C2	C3	C4	116.4(4)	C8	C7	C12	119.6(3)	H13A	C13	H13B	109.5
C4	C3	C2	116.4(4)	C12	C7	C8	119.6(3)	H13B	C13	H13A	109.5
H3	C3	C4	121.8	C7	C8	C9	117.5(3)	H13A	C13	H13C	109.5
C4	C3	H3	121.8	C9	C8	C7	117.5(3)	H13C	C13	H13A	109.5
C3	C4	H4	123.6	C7	C8	O1	124.6(3)	H13A	C13	O2	109.5
H4	C4	C3	123.6	O1	C8	C7	124.6(3)	O2	C13	H13A	109.5
C3	C4	S	112.8(3)	C9	C8	O1	117.9(3)	H13B	C13	H13C	109.4
S	C4	C3	112.8(3)	O1	C8	C9	117.9(3)	H13C	C13	H13B	109.4
H4	C4	S	123.5	C8	C9	C10	120.8(4)	H13B	C13	O2	109.5
S	C4	H4	123.5	C10	C9	C8	120.8(4)	O2	C13	H13B	109.5
C1	C5	H5A	109.3	C8	C9	O2	115.2(3)	H13C	C13	O2	109.4
H5A	C5	C1	109.3	O2	C9	C8	115.2(3)	O2	C13	H13C	109.4
C1	C5	H5B	109.4	C10	C9	O2	124.1(4)	C5	N	C6	116.7(3)
H5B	C5	C1	109.4	O2	C9	C10	124.1(4)	C6	N	C5	116.7(3)
C1	C5	N	111.4(3)	C9	C10	H10	119.7	C5	N	Zn	122.4
N	C5	C1	111.4(3)	H10	C10	C9	119.7	Zn	N	C5	122.4
H5A	C5	H5B	107.9	C9	C10	C11	120.6(4)	C6	N	Zn	121
H5B	C5	H5A	107.9	C11	C10	C9	120.6(4)	Zn	N	C6	121
C8	O1	Zn	126	H4	C4	S	123.5	C9	C10	C11	120.6(4)
Zn	O1	C8	126	S	C4	H4	123.5	C11	C10	C9	120.6(4)

Continuación

C9	O2	C13	118.0(3)	C1	C5	H5A	109.3	H10	C10	C11	119.6
C13	O2	C9	118.0(3)	H5A	C5	C1	109.3	C11	C10	H10	119.6
C1	S	C4	92.6(2)	C1	C5	H5B	109.4	C10	C11	H11	120.2
C4	S	C1	92.6(2)	H5B	C5	C1	109.4	H11	C11	C10	120.2
N	Zn	O1	95.9	C1	C5	N	111.4(3)	C10	C11	C12	119.6(4)
O1	Zn	N	95.9	N	C5	C1	111.4(3)	C12	C11	C10	119.6(4)
N	Zn	N	115.1	H5A	C5	H5B	107.9	H11	C11	C12	120.2
N	Zn	N	115.1	H5B	C5	H5A	107.9	C12	C11	H11	120.2
N	Zn	O1	120.8	H5A	C5	N	109.3	C7	C12	C11	121.8(4)
O1	Zn	N	120.8	N	C5	H5A	109.3	C11	C12	C7	121.8(4)
O1	Zn	N	120.8	H5B	C5	N	109.3	C7	C12	H12	119.1
N	Zn	O1	120.8	N	C5	H5B	109.3	H12	C12	C7	119.1
O1	Zn	O1	110.2	H6	C6	C7	116	C11	C12	H12	119
O1	Zn	O1	110.2	C7	C6	H6	116	H12	C12	C11	119
N	Zn	O1	95.9	H6	C6	N	115.9	H13A	C13	H13B	109.5
O1	Zn	N	95.9	N	C6	H6	115.9	H13B	C13	H13A	109.5
C2	C1	C5	127.1(3)	C7	C6	N	128.1(3)	H13A	C13	H13C	109.5
C5	C1	C2	127.1(3)	N	C6	C7	128.1(3)	H13C	C13	H13A	109.5
C2	C1	S	112.4(3)	C6	C7	C8	124.4(3)	H13A	C13	O2	109.5
S	C1	C2	112.4(3)	C8	C7	C6	124.4(3)	O2	C13	H13A	109.5
C5	C1	S	120.6(3)	C6	C7	C12	116.0(3)	H13B	C13	H13C	109.4
S	C1	C5	120.6(3)	C12	C7	C6	116.0(3)	H13C	C13	H13B	109.4
C1	C2	H2	127.1	C8	C7	C12	119.6(3)	H13B	C13	O2	109.5
H2	C2	C1	127.1	C12	C7	C8	119.6(3)	O2	C13	H13B	109.5
C1	C2	C3	105.8(3)	C7	C8	C9	117.5(3)	H13C	C13	O2	109.4
C3	C2	C1	105.8(3)	C9	C8	C7	117.5(3)	O2	C13	H13C	109.4
H2	C2	C3	127.1	C7	C8	O1	124.6(3)	Zn	N	C5	122.4
C3	C2	H2	127.1	O1	C8	C7	124.6(3)	C5	N	Zn	122.4
C2	C3	H3	121.8	C9	C8	O1	117.9(3)	Zn	N	C6	121
H3	C3	C2	121.8	O1	C8	C9	117.9(3)	C6	N	Zn	121
C2	C3	C4	116.4(4)	C8	C9	C10	120.8(4)	C5	N	C6	116.7(3)
C4	C3	C2	116.4(4)	C10	C9	C8	120.8(4)	C6	N	C5	116.7(3)
H3	C3	C4	121.8	C8	C9	O2	115.2(3)	Zn	O1	C8	126
C4	C3	H3	121.8	O2	C9	C8	115.2(3)	C8	O1	Zn	126
C3	C4	H4	123.6	C10	C9	O2	124.1(4)	C9	O2	C13	118.0(3)
H4	C4	C3	123.6	O2	C9	C10	124.1(4)	C13	O2	C9	118.0(3)
C3	C4	S	112.8(3)	C9	C10	H10	119.7	C1	S	C4	92.6(2)
S	C4	C3	112.8(3)	H10	C10	C9	119.7	C4	S	C1	92.6(2)

Tabla S1.3- 3 Torsiones de enlace entre los átomos de Zn(L1)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)
C5	C1	C2	H2	1	H5B	C5	C1	C2	4.7
H2	C2	C1	C5	1	C2	C1	C5	N	125.8(4)
C5	C1	C2	C3	-179.1(4)	N	C5	C1	C2	125.8(4)
C3	C2	C1	C5	-179.1(4)	S	C1	C5	H5A	65.9
S	C1	C2	H2	-178.2	H5A	C5	C1	S	65.9
H2	C2	C1	S	-178.2	S	C1	C5	H5B	-176.1
S	C1	C2	C3	1.7(4)	H5B	C5	C1	S	-176.1
C3	C2	C1	S	1.7(4)	S	C1	C5	N	-55.1(4)
C2	C1	C5	H5A	-113.3	N	C5	C1	S	-55.1(4)
H5A	C5	C1	C2	-113.3	C2	C1	S	C4	-1.6(3)
C2	C1	C5	H5B	4.7	C4	S	C1	C2	-1.6(3)
C5	C1	S	C4	179.2(3)	C12	C7	C8	O1	-179.2(4)
C4	S	C1	C5	179.2(3)	O1	C8	C7	C12	-179.2(4)

Continuación

C1	C2	C3	H3	178.8	C6	C7	C12	C11	179.9(4)
H3	C3	C2	C1	178.8	C11	C12	C7	C6	179.9(4)
C1	C2	C3	C4	-1.1(5)	C6	C7	C12	H12	-0.2
C4	C3	C2	C1	-1.1(5)	H12	C12	C7	C6	-0.2
H2	C2	C3	H3	-1.2	C8	C7	C12	C11	-0.4(6)
H3	C3	C2	H2	-1.2	C11	C12	C7	C8	-0.4(6)
H2	C2	C3	C4	178.9	C8	C7	C12	H12	179.5
C4	C3	C2	H2	178.9	H12	C12	C7	C8	179.5
C2	C3	C4	H4	-179.9	C7	C8	C9	C10	0.3(6)
H4	C4	C3	C2	-179.9	C10	C9	C8	C7	0.3(6)
C2	C3	C4	S	-0.0(5)	C7	C8	C9	O2	179.1(3)
S	C4	C3	C2	-0.0(5)	O2	C9	C8	C7	179.1(3)
H3	C3	C4	H4	0.1	O1	C8	C9	C10	179.7(4)
H4	C4	C3	H3	0.1	C10	C9	C8	O1	179.7(4)
H3	C3	C4	S	-180	O1	C8	C9	O2	-1.5(5)
S	C4	C3	H3	-180	O2	C9	C8	O1	-1.5(5)
C3	C4	S	C1	0.9(4)	C7	C8	O1	Zn	-2.1
C1	S	C4	C3	0.9(4)	Zn	O1	C8	C7	-2.1
H4	C4	S	C1	-179.1	C9	C8	O1	Zn	178.5
C1	S	C4	H4	-179.1	Zn	O1	C8	C9	178.5
C1	C5	N	C6	-80.2(4)	C8	C9	C10	H10	179.4
C6	N	C5	C1	-80.2(4)	H10	C10	C9	C8	179.4
C1	C5	N	Zn	100.2	C8	C9	C10	C11	-0.6(6)
Zn	N	C5	C1	100.2	C11	C10	C9	C8	-0.6(6)
H5A	C5	N	C6	158.9	O2	C9	C10	H10	0.7
C6	N	C5	H5A	158.9	H10	C10	C9	O2	0.7
H5A	C5	N	Zn	-20.8	O2	C9	C10	C11	-179.3(4)
Zn	N	C5	H5A	-20.8	C11	C10	C9	O2	-179.3(4)
H5B	C5	N	C6	40.9	C8	C9	O2	C13	-179.9(3)
C6	N	C5	H5B	40.9	C13	O2	C9	C8	-179.9(3)
H5B	C5	N	Zn	-138.8	C10	C9	O2	C13	-1.2(6)
Zn	N	C5	H5B	-138.8	C13	O2	C9	C10	-1.2(6)
H6	C6	C7	C8	-176.8	C9	C10	C11	H11	-179.7
C8	C7	C6	H6	-176.8	H11	C11	C10	C9	-179.7
H6	C6	C7	C12	2.9	C9	C10	C11	C12	0.4(7)
C12	C7	C6	H6	2.9	C12	C11	C10	C9	0.4(7)
N	C6	C7	C8	3.2(6)	H10	C10	C11	H11	0.3
C8	C7	C6	N	3.2(6)	H11	C11	C10	H10	0.3
N	C6	C7	C12	-177.1(4)	H10	C10	C11	C12	-179.6
C12	C7	C6	N	-177.1(4)	C12	C11	C10	H10	-179.6
H6	C6	N	C5	-3.9	C10	C11	C12	C7	0.2(7)
C5	N	C6	H6	-3.9	C7	C12	C11	C10	0.2(7)
H6	C6	N	Zn	175.7	C10	C11	C12	H12	-179.8
Zn	N	C6	H6	175.7	H12	C12	C11	C10	-179.8
C7	C6	N	C5	176.1(4)	H11	C11	C12	C7	-179.8
C5	N	C6	C7	176.1(4)	C7	C12	C11	H11	-179.8
C7	C6	N	Zn	-4.2	H11	C11	C12	H12	0.3
Zn	N	C6	C7	-4.2	H12	C12	C11	H11	0.3
C6	C7	C8	C9	179.8(3)	H13A	C13	O2	C9	-61.7
C9	C8	C7	C6	179.8(3)	C9	O2	C13	H13A	-61.7
C6	C7	C8	O1	0.5(6)	H13B	C13	O2	C9	178.2
O1	C8	C7	C6	0.5(6)	C9	O2	C13	H13B	178.2
C12	C7	C8	C9	0.2(5)	H13C	C13	O2	C9	58.4
C9	C8	C7	C12	0.2(5)	C9	O2	C13	H13C	58.4
C5	N	Zn	O1	-178.3	C2	C1	S	C4	-1.6(3)
O1	Zn	N	C5	-178.3	C4	S	C1	C2	-1.6(3)

Continuación

C5	N	Zn	N	53.7	C5	C1	S	C4	179.2(3)
N	Zn	N	C5	53.7	C4	S	C1	C5	179.2(3)
C5	N	Zn	O1	-60.5	C1	C2	C3	H3	178.8
O1	Zn	N	C5	-60.5	H3	C3	C2	C1	178.8
C6	N	Zn	O1	2.1	C1	C2	C3	C4	-1.1(5)
O1	Zn	N	C6	2.1	C4	C3	C2	C1	-1.1(5)
C6	N	Zn	N	-125.9	H2	C2	C3	H3	-1.2
N	Zn	N	C6	-125.9	H3	C3	C2	H2	-1.2
C6	N	Zn	O1	119.9	H2	C2	C3	C4	178.9
O1	Zn	N	C6	119.9	C4	C3	C2	H2	178.9
C8	O1	Zn	N	0.9	C2	C3	C4	H4	-179.9
N	Zn	O1	C8	0.9	H4	C4	C3	C2	-179.9
C8	O1	Zn	N	124.8	C2	C3	C4	S	-0.0(5)
N	Zn	O1	C8	124.8	S	C4	C3	C2	-0.0(5)
C8	O1	Zn	O1	-125	H3	C3	C4	H4	0.1
O1	Zn	O1	C8	-125	H4	C4	C3	H3	0.1
N	Zn	N	C5	53.7	H3	C3	C4	S	-180
C5	N	Zn	N	53.7	S	C4	C3	H3	-180
N	Zn	N	C6	-125.9	C3	C4	S	C1	0.9(4)
C6	N	Zn	N	-125.9	C1	S	C4	C3	0.9(4)
O1	Zn	N	C5	-60.5	H4	C4	S	C1	-179.1
C5	N	Zn	O1	-60.5	C1	S	C4	H4	-179.1
O1	Zn	N	C6	119.9	C1	C5	N	Zn	100.2
C6	N	Zn	O1	119.9	Zn	N	C5	C1	100.2
O1	Zn	N	C5	-178.3	C1	C5	N	C6	-80.2(4)
C5	N	Zn	O1	-178.3	C6	N	C5	C1	-80.2(4)
O1	Zn	N	C6	2.1	H5A	C5	N	Zn	-20.8
C6	N	Zn	O1	2.1	Zn	N	C5	H5A	-20.8
N	Zn	O1	C8	124.8	H5A	C5	N	C6	158.9
C8	O1	Zn	N	124.8	C6	N	C5	H5A	158.9
O1	Zn	O1	C8	-125	H5B	C5	N	Zn	-138.8
C8	O1	Zn	O1	-125	Zn	N	C5	H5B	-138.8
N	Zn	O1	C8	0.9	H5B	C5	N	C6	40.9
C8	O1	Zn	N	0.9	C6	N	C5	H5B	40.9
C5	C1	C2	H2	1	H6	C6	C7	C8	-176.8
H2	C2	C1	C5	1	C8	C7	C6	H6	-176.8
C5	C1	C2	C3	-179.1(4)	H6	C6	C7	C12	2.9
C3	C2	C1	C5	-179.1(4)	C12	C7	C6	H6	2.9
S	C1	C2	H2	-178.2	N	C6	C7	C8	3.2(6)
H2	C2	C1	S	-178.2	C8	C7	C6	N	3.2(6)
S	C1	C2	C3	1.7(4)	N	C6	C7	C12	-177.1(4)
C3	C2	C1	S	1.7(4)	C12	C7	C6	N	-177.1(4)
C2	C1	C5	H5A	-113.3	H6	C6	N	Zn	175.7
H5A	C5	C1	C2	-113.3	Zn	N	C6	H6	175.7
C2	C1	C5	H5B	4.7	H6	C6	N	C5	-3.9
H5B	C5	C1	C2	4.7	C5	N	C6	H6	-3.9
C2	C1	C5	N	125.8(4)	C7	C6	N	Zn	-4.2
N	C5	C1	C2	125.8(4)	Zn	N	C6	C7	-4.2
S	C1	C5	H5A	65.9	C7	C6	N	C5	176.1(4)
H5A	C5	C1	S	65.9	C5	N	C6	C7	176.1(4)
S	C1	C5	H5B	-176.1	C6	C7	C8	C9	179.8(3)
H5B	C5	C1	S	-176.1	C9	C8	C7	C6	179.8(3)
S	C1	C5	N	-55.1(4)	C6	C7	C8	O1	0.5(6)
N	C5	C1	S	-55.1(4)	O1	C8	C7	C6	0.5(6)
C12	C7	C8	C9	0.2(5)	H10	C10	C9	O2	0.7
C9	C8	C7	C12	0.2(5)	O2	C9	C10	C11	-179.3(4)

Continuación

C12	C7	C8	O1	-179.2(4)	C11	C10	C9	O2	-179.3(4)
O1	C8	C7	C12	-179.2(4)	C8	C9	O2	C13	-179.9(3)
C6	C7	C12	C11	179.9(4)	C13	O2	C9	C8	-179.9(3)
C11	C12	C7	C6	179.9(4)	C10	C9	O2	C13	-1.2(6)
C6	C7	C12	H12	-0.2	C13	O2	C9	C10	-1.2(6)
H12	C12	C7	C6	-0.2	C9	C10	C11	H11	-179.7
C8	C7	C12	C11	-0.4(6)	H11	C11	C10	C9	-179.7
C11	C12	C7	C8	-0.4(6)	C9	C10	C11	C12	0.4(7)
C8	C7	C12	H12	179.5	C12	C11	C10	C9	0.4(7)
H12	C12	C7	C8	179.5	H10	C10	C11	H11	0.3
C7	C8	C9	C10	0.3(6)	H11	C11	C10	H10	0.3
C10	C9	C8	C7	0.3(6)	H10	C10	C11	C12	-179.6
C7	C8	C9	O2	179.1(3)	C12	C11	C10	H10	-179.6
O2	C9	C8	C7	179.1(3)	C10	C11	C12	C7	0.2(7)
O1	C8	C9	C10	179.7(4)	C7	C12	C11	C10	0.2(7)
C10	C9	C8	O1	179.7(4)	C10	C11	C12	H12	-179.8
O1	C8	C9	O2	-1.5(5)	H12	C12	C11	C10	-179.8
O2	C9	C8	O1	-1.5(5)	H11	C11	C12	C7	-179.8
C7	C8	O1	Zn	-2.1	C7	C12	C11	H11	-179.8
Zn	O1	C8	C7	-2.1	H11	C11	C12	H12	0.3
C9	C8	O1	Zn	178.5	H12	C12	C11	H11	0.3
Zn	O1	C8	C9	178.5	H13A	C13	O2	C9	-61.7
C8	C9	C10	H10	179.4	C9	O2	C13	H13A	-61.7
H10	C10	C9	C8	179.4	H13B	C13	O2	C9	178.2
C8	C9	C10	C11	-0.6(6)	C9	O2	C13	H13B	178.2
C11	C10	C9	C8	-0.6(6)	H13C	C13	O2	C9	58.4
O2	C9	C10	H10	0.7	C9	O2	C13	H13C	58.4

Tabla S1.3- 4 Asignación de los espectros vibracionales del complejo Zn(L1)₂.

HL1				Zn(L1) ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3111 ^{md}	3113 ^d	3245	[v C-H ip] ^{TPNH2}	3111 ^m	3112 ^d	3240	[v C-H ip] ^{TPNH2}
3096 ^d	3082 ^m	3206	[v C-H ip] ^{o-HVA}		3098 ^h	3200	[v C-H ip] ^{o-HVA}
3074 ^{md}		3208	[v C-H op] ^{TPNH2}	3072 ^h		3206	[v C-H op] ^{TPNH2}
3065 ^h	3064 ^d	3186	[v C-H op] ^{o-HVA}			3182	[v C-H op] ^{o-HVA}
3041 ^{md}		3193	[v C-H op] ^{TPNH2}	3052 ^{m-d}	3055 ^{md}	3189	[v C-H op] ^{TPNH2}
		3164	[v C-H op] ^{o-HVA}			3158	[v C-H op] ^{o-HVA}
3009 ^h		3129	[v _{as} C-H] ^{CH3}	3008 ^d		3125	[v _{as} C-H] ^{CH3}
				2960 ^d	2962 ^{md}		
3003 ^{md}	3005 ^d	3153	vN-H...O				
2958 ^{md}		3052	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2954 ^h		3046	[v _{as} C-H] ^{CH3}
2937 ^{md}			[v C-H] ^{aldh}	2924 ^m	2928 ^{md}	3047	[v C-H ip] ^{aldh}
						3046	[v C-H op] ^{aldh}
2923 ^h	2928 ^m	3045	[v _{as} C-H] ^{CH2}	2903 ^m		3079	[v _{as} C-H] ^{CH2}
2888 ^{md}	2892 ^d	2998	[v _s C-H] ^{CH3+} [vC-H] ^{aldh}	2887 ^h	2877 ^{md}	2995	[v _s C-H] ^{CH3}
		2965	[v _s C-H] ^{CH2}			3022	[v _s C-H] ^{CH2}
2834 ^d	2838 ^d	3000	[v C-H] ^{aldh}	2831 ^d	2831 ^d		[v C-H] ^{aldh}
1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	v C=N	1615 ^{mf}	1628 ^f	1660	v C=N (ip)
						1651	v C=N (op)
1583 ^h	1587 ^m	1660				1642	
		1618	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1544 ^m	1546 ^m	1640	[v ^R] ^{o-VA}
	1534 ^{md}	1576	[v C=C] ^{TPNH2}	1531 ^h		1576	[v ^R] ^{o-VA} + [v C=C] ^{TPNH2}
		1530	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH			1569	
1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1467 ^f	1467 ^f	1504	δ _{as} CH ₃
	1440 ^m	1493	δ _{as} CH ₃	1441 ^f	1445 ^{mf}	1492	δ _{as} CH ₃
1433 ^h		1497	δ _s CH ₃ + δOH + [v ^R] ^{o-HVA}			1503	δ CH ₂ + δ _{as} CH ₃ + [δ C-H] ^{o-VA} + [v ^R] ^{o-VA}
						1499	

Continuación

1415 ^{m, a}	1480	δ CH ₂	1407 ^m	1420 ^h	1491/1474	δ CH ₂ + δ _s CH ₃	
	1460	δ [OH+CH ₃ +CHip] ^{o-HVA}			1465	[ν ^R] ^{coord} + δ [CH ₂ + CH ₃]	
1361 ^m	1365 ^d	1370	δ OH + [ν ^R] ^{o-HVA}		1470/1470	[ν ^R] ^{TPNH2}	
	1407	[δ CH] ^{aldh}	1353 ^{d, a}	1360 ^f	1393/1394	[ν ^R] ^{o-VA+TPNH2} + [δ CH] ^{aldh} + ρ_w CH ₂	
1333 ^{m-d}	1337 ^f	1355	ρ_w CH ₂	1337 ^m	1350	ρ_w CH ₂	
1313 ^m	1315	[ν C-O] ^{ArOH+} [δ CH] ^{o-HVA}	1325 ^h	1327 ^m	1375/1373	[ν C-O] ^{ArO+} [δ CH] ^{o-VA} + ρ_w CH ₂	
1269 ^f	1286	[δ CH] ^{TPNH2} + ρ_r CH ₂			1289	[δ CH] ^{TPNH2} + ρ_r CH ₂	
1255 ^{mf}	1258 ^{md}	1282	ν C-OCH ₃ + [δ CH] ^{o-HVA}	1241 ^f	1246 ^h	1271	ν C-OCH ₃ + [δ CH] ^{o-VA}
1242 ^h	1229 ^m	1168	ν C-CH ₂	1212 ^{f, a}	1215 ^m	1166	ν C-CH ₂
1213 ^d	1208 ^{m-f}	1251	[δ CH] ^{o-HVA} + [δ CH + ν C-C] ^{aldh}			1243/1241	[δ CH] ^{o-VA} + [δ CH + ν C-C] ^{aldh}
1187 ^d	1213	ρ_r CH ₃ + [δ CH] ^{o-HVA}	1182 ^h		1216/1193	ρ_r CH ₃ + [δ CH] ^{o-VA}	
1168 ^d	1235	ρ_r CH ₂ + [δ CH] ^{TPNH2}	1170 ^{md}		1237/1237	ρ_r CH ₂ + [δ CH] ^{TPNH2} + aldh	
1153 ^h	1171	ρ_r CH ₃	1154 ^{mmd}		1170	ρ_r CH ₃	
			1104 ^{md}	1112 ^h	1101	[δ CH] ^{TPNH2} ν C-N + ν O-CH ₃	
1097 ^h	1050	ν C-N + [γ CH] ^{aldh}			1035		
1081 ^{m-f}	1088 ^m	1129	ν O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1080 ^m	1082 ^d	1139	ν O-CH ₃ + [δ CH] ^{o-VA}
						1107	[δ ^R] ^{o-VA}
1046 ^f	1037 ^d	1067	[δ CH] ^{TPNH2}	1043 ^d		1068	[δ CH] ^{TPNH2}
				1024 ^m			
				1015 ^h			
992 ^d	1012	[γ CH] ^{aldh}	983 ^{md}		1013	[γ CH] ^{aldh}	
973 ^d	911	[γ CH] ^{TPNH2}	975 ^h		909	[γ CH] ^{TPNH2}	
943 ^d	995	[δ ^R] ^{o-HVA} + ν O-CH ₃ + ν C-N	954 ^d	955 ^h	996	ν C-N + ν O-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}	
			935 ^h				
902 ^{md}	958	ρ_t CH ₂		905 ^h	965	ρ_t CH ₂	
884 ^{md}	920	[γ CH] ^{o-HVA}	871 ^h		909/883	[γ CH] ^{o-VA}	
	882						
853 ^{m-d}	856 ^{m-d}	842	[γ CH] ^{TPNH2}	855 ^m	860 ^{md}	841	[γ CH] ^{TPNH2}
832 ^{m-f, a}	838 ^d	851	γ OH				
783 ^m	770 ^h	783	[γ CH] ^{o-HVA} + [γ CH] ^{aldh}	785 ^{md}		798	[γ CH] ^{o-VA} + [γ CH] ^{aldh}
750 ^{md}	757 ^d	762	ν S-CH + δ C-C-C(CH ₂)	746 ^h	751 ^d	753	ν S-CH + [δ ^R] ^{o-VA}
736 ^f	735 ^m	740	[γ CH] ^{o-HVA}	736 ^m		745	[γ CH] ^{o-VA}
725 ^f	742	[δ ^R] ^{o-HVA}	715 ^m		764/762	[δ ^R] ^{o-VA+TPNH2}	
			695 ^h				
667 ^{md}	663 ^{mmd}	685	ν S-C(CH ₂)	671 ^{md}	668 ^{md}	686	ν S-C(CH ₂)
642 ^{md}	660	[δ ^R] ^{o-HVA} + TPNH ₂	657 ^{md}		664/664	[δ ^R] ^{o-VA} + TPNH ₂ + coord	
615 ^{md}	620 ^m	627	[δ ^R] ^{o-HVA} + TPNH ₂	611 ^d	604 ^d	621	[δ ^R] ^{o-VA} + TPNH ₂ + coord
				602 ^h		601	
571 ^d	575 ^d	583	[γ ^R] ^{TPNH2}	577 ^{md}		582/572	[γ ^R] ^{o-HVA} + TPNH ₂
557 ^{md}	569						
			561 ^d	563 ^{md}			
538 ^{mmd}	515 ^d	550	[γ ^R] ^{o-HVA}	529 ^{md}		533	[γ ^R] ^{o-VA}
480 ^d	483 ^d	501	[γ ^R] ^{TPNH2}	504 ^d		515	[γ ^R] ^{TPNH2}
						568	ν_{as} O-Zn-O
			477 ^{mmd}			563	ν_s O-Zn-O
			458 ^{md}	461 ^{md}	461	ν_{as} N-Zn-N	
			443 ^{md}	441 ^h	455	ν_s N-Zn-N	
			408 ^{md}		411	[γ ^R] ^{coord}	

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; coord.: anillo de coordinación; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Tabla S1.4- 1 Asignación de los espectros vibracionales del complejo VO(L1)₂.

HL1				VO(L1) ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
				3435 ^{m, a}			[νO-H] ^{H₂O}
				3225 ^h			
3111 ^{md}	3113 ^d	3245	[ν C-H ip] ^{TPNH₂}	3102 ^d	3105 ^d	3245/3244	[ν C-H ip] ^{TPNH₂}
3096 ^d	3082 ^m	3206	[ν C-H ip] ^{o-HVA}	3082 ^h		3208/3204	[ν C-H ip] ^{o-VA}
3074 ^{md}		3208	[ν C-H op] ^{TPNH₂}			3225/3208	[ν C-H op] ^{TPNH₂}
3065 ^h	3064 ^d	3186	[ν C-H op] ^{o-HVA}	3070 ^h	3066 ^d	3189/3187	[ν C-H op] ^{o-VA}
3041 ^{md}		3193	[ν C-H op] ^{TPNH₂}	3059 ^d		3200/3191	[ν C-H op] ^{TPNH₂}
		3164	[ν C-H op] ^{o-HVA}			3168/3167	[ν C-H op] ^{o-VA}
3009 ^h		3129	[ν _{as} C-H] ^{CH₃}	3030 ^{mmd}	3035 ^{md}	3127/3126	[ν _{as} C-H] ^{CH₃}
				2995 ^{d, a}	2996 ^{md}		
3003 ^{md}	3005 ^d	3153	νN-H...O				
2958 ^{md}		3052	[ν _{as} C-H] ^{CH₃}	2960 ^d		3055/3054	[ν _{as} C-H] ^{CH₃}
2937 ^{md}			[ν C-H] ^{aldh}	2934 ^d	2939 ^d	3098/3057	[ν C-H] ^{aldh}
2923 ^h	2928 ^m	3045	[ν _{as} C-H] ^{CH₂}	2917 ^h		3114/3093	[ν _{as} C-H] ^{CH₂}
2888 ^{md}	2892 ^d	2998	[ν _s C-H] ^{CH₃} + [νC-H] ^{aldh}	2902 ^h		3001/3000	[ν _s C-H] ^{CH₃}
		2965	[ν _s C-H] ^{CH₂}			3049/3030	[ν _s C-H] ^{CH₂}
2834 ^d	2838 ^d	3000	[ν C-H] ^{aldh}	2834 ^d	2840 ^{md}		[ν C-H] ^{aldh}
1631 ^{mf}	1635 ^{mf}	1685	ν C=N	1613 ^{mf}	1621 ^{mf}	1677/1671	ν C=N
1583 ^h	1587 ^m	1660	[ν ^R] ^{o-HVA} + δ OH	1601 ^h		1639/1636	[ν ^R] ^{o-VA}
		1618		1555 ^m	1558 ^f		
	1534 ^{md}	1576	[ν C=C] ^{TPNH₂}	1530 ^h		1588/1587	[ν ^R] ^{o-VA} + [ν C=C] ^{TPNH₂}
		1530	[ν ^R] ^{o-HVA} + δ OH			1572/1567	
1462 ^{mf}	1472 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1469 ^f	1474 ^f	1505	δ _{as} CH ₃
	1440 ^m	1493	δ _{as} CH ₃	1452 ^{f, a}	1444 ^{mf}	1491	δ _{as} CH ₃
		1497	δ _s CH ₃ + δOH + [ν ^R] ^{o-HVA}	1439 ^d		1504/1505	δ _{as} CH ₃ + [ν ^R] ^{o-VA}
						1507	δ CH ₂ + δ _s CH ₃ + [ν ^R] ^{o-VA}
						1493/1492	δ CH ₂ + δ _{as} CH ₃
		1480	δCH ₂			1498	δ CH ₂
1415 ^{m, a}		1460	δOH + [δCH ip] ^{o-HVA} + δ _s CH ₃	1404 ^m		1477/1471	[ν ^R] ^{coord} + δ CH ₂
		1370	δOH + [ν ^R] ^{o-HVA}			1475/1475	δ _s CH ₃
1361 ^m	1365 ^d	1407	[δCH] ^{aldh}	1362 ^{md}	1348 ^f	1464/1461	[ν ^R] ^{TPNH₂}
1333 ^{m-d}	1337 ^f	1355	ρ _w CH ₂	1334 ^{m, a}		1383/1382	[ν ^R] ^{o-VA} + ρ _w CH ₂ + [δCH] ^{aldh}
		1315	[νC-O] ^{ArOH} + [δCH] ^{o-HVA}	1301 ^{f, a}	1312 ^m	1370/1349	[νC-O] ^{ArO} + [δCH] ^{aldh} + ρ _w CH ₂ + [δCH] ^{o-VA}
		1286	[δCH] ^{TPNH₂} + ρ _r CH ₂			1335	[νC-O] ^{ArO} + ρ _w CH ₂
1269 ^f		1282	νC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}		1272 ^{md}	1307/1301	[δCH] ^{TPNH₂} + ρ _r CH ₂
1255 ^{mf}	1258 ^{md}	1168	νC-CH ₂	1247 ^{f, a}		1276/1275	νC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1242 ^h	1229 ^m	1251	[δCH] ^{o-HVA} + [δCH + νC-C] ^{aldh}	1226 ^{m, a}	1229 ^{m-f}	1157/1156	νC-CH ₂
1213 ^d	1208 ^{m-f}	1213	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}	1191 ^d		1249/1247	[δCH] ^{o-VA} + [δCH + νC-C] ^{aldh} + [δCH] ^{TPNH₂} + ρ _r CH ₂
1187 ^d		1235	ρ _r CH ₂ + [δCH] ^{TPNH₂}	1170 ^d		1217/1195	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1168 ^d		1171	ρ _r CH ₃	1156 ^{md}		1254/1252	ρ _r CH ₂ + [δCH] ^{TPNH₂} + o-HVA + aldh
1153 ^h				1104 ^d	1112 ^{md}	1171/1170	ρ _r CH ₃
						1100/1100	[δCH] ^{TPNH₂} + νC-N + νO-CH ₃ + [δ ^R] ^{TPNH₂} + o-HVA
		1050	νC-N + [γCH] ^{aldh}			1019/1006	
1097 ^h		1129	νO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1080 ^m	1083 ^d	1136/1134	νO-CH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
						1112/1109	νO-CH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1046 ^f	1041 ^{md}	1067	[δCH] ^{TPNH₂}	1042 ^{md, a}		1074/1066	[δCH] ^{TPNH₂}
1037 ^d				1009 ^{d, a}			
				993 ^{m, a}	992 ^{m-d}	1054	νV=O
992 ^d		1012	[γCH] ^{aldh}	979 ^h		1023/1011	[γCH] ^{aldh}
973 ^d		911	[γCH] ^{TPNH₂}	969 ^{md}		922/921	[γCH] ^{TPNH₂}
943 ^d		995	[δ ^R] ^{o-HVA} + νO-CH ₃ + νC-N	947 ^{md}		985/964	νC-N + νO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
902 ^{md}		958	ρ _t CH ₂	908 ^{mmd}		961/945	ρ _t CH ₂

Continuación

884 ^{md}	920 882	[γ CH] ^{o-HVA}	885 ^h	921/915	[γ CH] ^{o-VA}		
				888/885	[δ^R] ^{o-VA}		
				885/881	[γ CH op] ^{o-VA}		
853 ^{m-d}	856 ^{md}	842	[γ CH] ^{TPNH2}	865 ^{m-f} 853 ^d	859 ^{m-d}	855	[γ CH] ^{TPNH2}
832 ^{m-f, a}	838 ^d	851	γ OH				
783 ^m		783	[γ CH] ^{o-HVA} + [γ CH] ^{aldh}	787 ^d		806/805	[γ^R] ^{o-VA} + [γ CH] ^{aldh}
770 ^h							
750 ^{md}	757 ^d	762	ν S-CH + δ C-C-C(CH ₂)	757 ^d	760 ^m	751/753	ν S-CH + [δ^R] ^{o-VA}
736 ^f	735 ^m	740	[γ CH] ^{o-HVA}	742 ^m	743 ^d	748	[γ CH] ^{o-VA}
				717 ^m			
725 ^f		742	[δ^R] ^{o-HVA}	694 ^h	695 ^{md}	764	[δ^R] ^{o-VA} + TPNH2
667 ^{md}	663 ^{md}	685	ν S-C(CH ₂)			732/729	ν S-C(CH ₂)
642 ^{md}		660	[δ^R] ^{o-HVA} + TPNH2	662 ^{md}	659 ^d	660/654	[δ^R] ^{o-VA} + TPNH2 + coord
				617 ^d		625	[δ^R] ^{o-VA} + TPNH2 + coord
615 ^{md}	620 ^m	627	[δ^R] ^{o-HVA} + TPNH2	611 ^h	602 ^m	612	[δ^R] ^{coord}
				588 ^{md}		604	[γ^R] ^{TPNH2}
571 ^d	575 ^d	583	[γ^R] ^{TPNH2}	573 ^h		581	[γ^R] ^{TPNH2}
557 ^{md}		569		562 ^{md}			
				537 ^{md}		592	[γ^R] ^{o-VA} + TPNH2
538 ^{md}	515 ^d	550	[γ^R] ^{o-HVA}	506 ^d		522/512	[γ^R] ^{TPNH2}
480 ^d	483 ^d	501	[γ^R] ^{TPNH2}			587	ν_{as} O-V-O + [γ^R] ^{o-VA} + TPNH2
						581	ν_a O-V-O + δ Ar-O-CH ₃ + [γ^R] ^{TPNH2}
				461 ^{d, a}	467 ^h	460/443	ν_{as} N-V-N
					444 ^d	464/455	ν_s N-V-N

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; coord.: anillo de coordinación; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Apéndice correspondiente al capítulo 2:

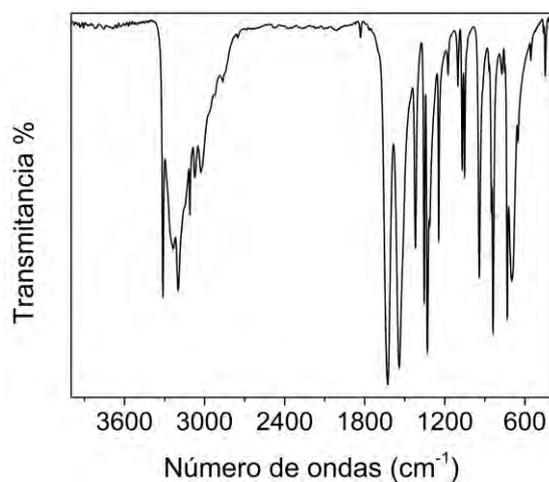


Figura S2.1- 1 Espectro FTIR del precursor TPNNH.

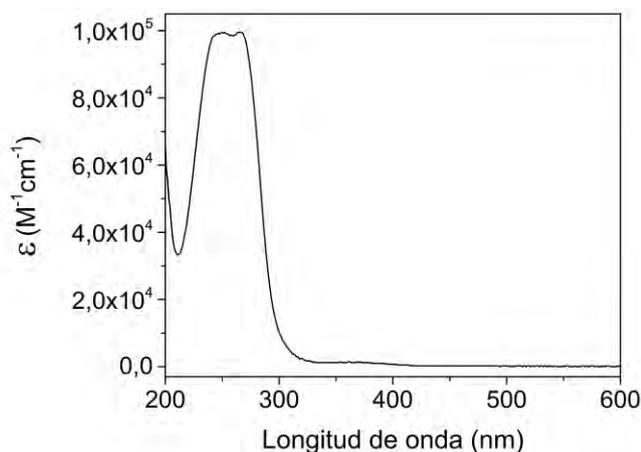


Figura S2.1- 2 Espectro UV-Visible del precursor TPNNH.

Tabla S2.1- 1 Asignación de los espectros vibracionales de H₂L2 y sus precursores.

o-HVA			TPNNH			o-HVATPNNH (H ₂ L2)			
IR	Calc.	Asignaciones	IR	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
						3553 ^f			[v _{as} OH] ^{H₂O}
						3345 ^m			[v _s OH] ^{H₂O}
			3312 ^m	3557	v _{as} NH ₂				
			3258 ^h		2 δNH ₂				
			3236 ^{m-d}	3583	vNH	3219 ^{m, a}		3518	vNH
			3198 ^m	3471	v _s NH ₂				
			3148 ^h	3244	[vCH] ^R ip	3180 ^h		3241	[vCH] ^{TPNNH} ip
3088 ^{md}	3199	[vCH] ^R ip				3078 ^h		3209	[vCH] ^{o-HVA} ip
3069 ^{md}	3184/ 3167	[vCH] ^R op				3054 ^h		3189	[vCH] ^{o-HVA} op
			3111 ^d	3238	[vCH] ^R op	3097 ^h	3099 ^{md}	3212	[vCH] ^{TPNNH} op
			3074 ^d	3204	[vCH] ^R op	3086 ^m		3191	[vCH] ^{TPNNH} op
			3067 ^h						
3038 ^{md}	3131	[v _{as} CH] ^{CH₃}				3033 ^h		3131	[v _{as} CH] ^{CH₃}
			3027 ^{d, a}			3019 ^{md, a}			
3014 ^{md}	3318	vOH				2995 ^{md}		3394	vOH
2973 ^d	3095	[v _{as} CH] ^{CH₃}				2975 ^h		3052	[v _{as} CH] ^{CH₃}
2939 ^d		[vCH] ^{aldh}				2940 ^d		3030	[vCH] ^{aldh}
2884 ^d	3016	[v _s CH] ^{CH₃}				2867 ^d		2999	[v _s CH] ^{CH₃}
2839 ^d	2943	[vCH] ^{aldh}				2840 ^{md}			[vCH] ^{aldh}
1645 ^{mf}	1704	vC=O							
			1627 ^{f, a}	1693	vC=O + δNH ₂ + δNH	1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	[vC=O] ^{TPNNH} + δNH
						1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	vC=N
1591 ^m	1649 1622	v ^R + δOH				1582 ^{f, a}	1577 ^{mf}	1650	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH
			1542 ^{f, a}	1687	δNH ₂				
			1510 ^h	1555	vC=C	1550 ^h		1561	δNH + [vC=C] ^{TPNNH} op
								1548	δNH + vC-N + [vC=C] ^{TPNNH}
1512 ^h	1516	v ^R + δOH				1517 ^{md}		1512	δNH + δ _s CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA} + δOH
1471 ^m	1510	δ _{as} CH ₃				1475 ^{f, a}	1479 ^m	1505	δ _{as} CH ₃
1455 ^f	1489	δ _{as} CH ₃					1473 ^h	1493	δ _{as} CH ₃
1433 ^h	1480 1472	δ _s CH ₃ + δOH δ _s CH ₃ + v ^R				1439 ^{md}		1491	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-HVA} + δOH
								1478	δ _s CH ₃
			1420 ^m	1450	v ^R + δNH	1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	[v ^R] ^{TPNNH}
1388 ^f	1422	δOH				1369 ^m		1432	δOH + [v ^R] ^{o-HVA}
1367 ^h	1415	[vCH] ^{aldh}						1388	[vCH] ^{ald} + [vC=C+δCH] ^{TPNNH}
			1354 ^m	1389/ 1375	vC-N + v ^R				
						1356 ^m	1357 ^m	1382	[v ^R +CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}
	1341	v ^R + δOH						1361	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH + [δCH] ^{aldh}
			1330 ^m	1316	ρ _r NH ₂				
1327 ^f	1306	vC-OH+[δCH] ^R				1320 ^h		1308	vC-OH + [δCH] ^{o-HVA} + [δCH] ^{aldh}
			1313 ^h	1266	[δCH] ^R	1306 ^{f, a}	1306 ^f	1269	[δCH] ^{TPNNH}
1270 ^h	1284	vC-OCH ₃				1264 ^h	1266 ^d	1282	vC-OCH ₃ + δOH + δNH
1257 ^f		+ [δCH] ^R				1251 ^{mf, a}			
			1246 ^m	1215	vN-N				
							1233 ^m	1252	δNH + vC-N + vC-S
1217 ^m	1243	[δCH] ^R + [δCH + vCC] ^{aldh}				1229 ^h	1229 ^h	1249	[δCH] ^{o-HVA} + [δCH + vC-C] ^{aldh}
1185 ^h	1211	ρ _r CH ₃				1189 ^{md}		1213/ 1196	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}
1163 ^{m-d}	1170	ρ _r CH ₃				1172 ^{md}		1172	ρ _r CH ₃
						1146 ^m	1146 ^m	1168	vN-N
			1102 ^d	1113	[δCH] ^R	1106 ^d		1109	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH
	1107	[δCH] ^R				1098 ^h		1106	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH

Continuación

1070 ^f	1061	$\nu\text{O-CH}_3 + \delta^R$			1078 ^m	1083 ^d	1131	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	
			1070 ^{m-d}	1094	$\nu\text{C-C}$		1068 ^m	$[\nu\text{C-C}]^{\text{TPNNH}}$	
			1052 ^{m-d}	1035	$\nu\text{C-N} + \nu(\text{C})\text{C-S} + [\delta\text{C-H}]^R$		1044 ^d	1051	$[\nu\text{C-N} + \nu(\text{C})\text{C-S} + \delta\text{C-H}]^{\text{TPNNH}}$
947 ^f	980	$\delta^R + \nu\text{O-CH}_3$			964 ^m	965 ^d	984	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	
	1026	$[\gamma\text{CH}]^{\text{ald}}$			952 ^h		967	$[\gamma\text{CH}]^{\text{ald}}$	
			942 ^m	919	$[\gamma\text{CH}]^R$	932 ^{md}	909 ^d	913	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
895 ^d	958	$[\gamma\text{CH}]^R$				881 ^{md}		912	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA}}$
			869 ^{md}	873	$\nu\text{HC-S}$	869 ^h		882	$\nu\text{HC-S}$
			851 ^{m-d}	855	$[\gamma\text{CH}]^R$	864 ^d		844	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
			838 ^m	827	$\rho_w\text{NH}_2$				
838 ^m	822	γOH			841 ^m	843 ^d	749	γOH	
779 ^h	803	$[\gamma\text{CH}]^R + \gamma^R + \gamma\text{OH} + [\gamma\text{CH}]^{\text{ald}}$			803 ^h		872	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{ald}}$	
763 ^f					780 ^m		773	$[\gamma\text{CH} + \gamma^R]^{o\text{-HVA}}$	
			772 ^{md}	764	δ^R		764	$[\delta^R]^{\text{TPNNH}}$	
			751 ^{md}	755	$\gamma\text{C=O} + [\gamma\text{CH}]^R$	755 ^{md}	740	$\gamma\text{C=O} + [\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA}} + \text{TPNNH} + \gamma\text{OH}$	
737 ^m	752	$[\gamma\text{CH}]^R$			733 ^{mf}		733	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA}} + \gamma\text{OH}$	
717 ^f	709	δ^R			722 ^h		744	$[\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	
			732 ^{m-f}	732	$[\gamma\text{CH}]^R \text{ ip}$		727	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	
			698 ^{m, a}	700	δ^R	661 ^{md}	663 ^d	670	$[\delta^R]^{\text{TPNNH}}$
			651 ^{md}	608	δ^R				
642 ^m	654	δ^R			629 ^{md}		640	$[\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	
			556 ^{md}	575	$\gamma^R + \gamma\text{NH}$	567 ^{md}	570 ^d	582	$[\gamma^R]^{\text{TPNNH}}$
534 ^{m-d}	536	γ^R			530 ^h		594	$[\gamma^R]^{o\text{-HVA}}$	
515 ^{md}		γ^R			517 ^{d, a}	515 ^{md}	555	$[\gamma^R]^{o\text{-HVA}}$	
			460 ^{md}	472	γ^R	460 ^{md}	439 ^{md}	489	$[\gamma^R]^{\text{TPNNH}} + \gamma\text{NH}$
			447 ^d	599	γNH	478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH

Referencias: R: anillo; CH^{ald} : grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; a: ancha; h: hombro.

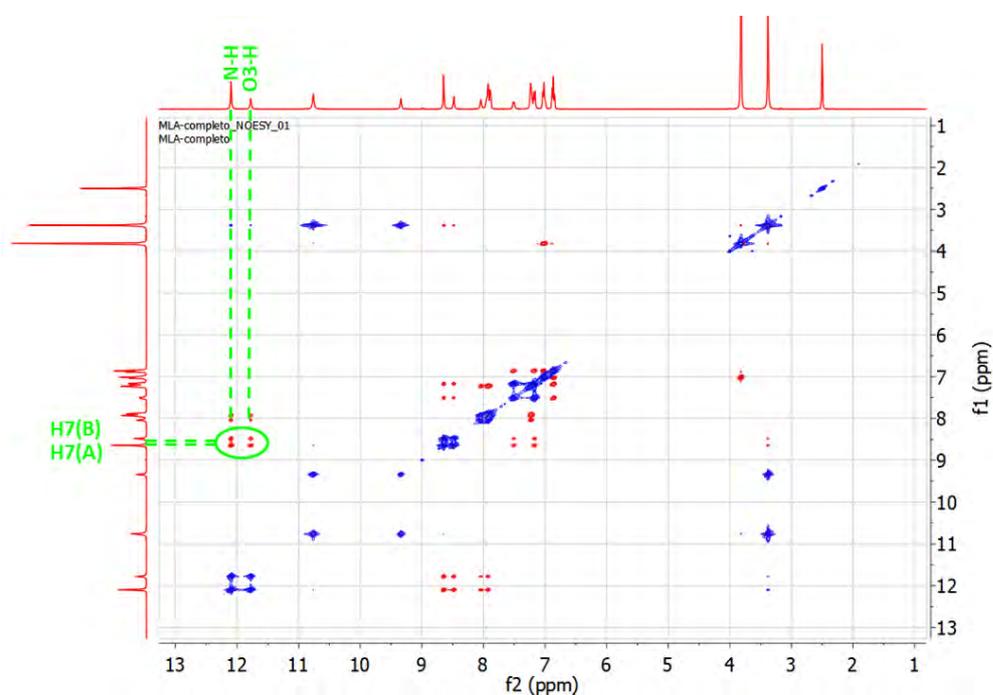


Figura S2.1- 3 Espectro ^1H - ^1H NOESY registrado para H_2L_2 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25 °C.

Tabla S2.2- 1 Distancias de enlace entre los átomos de la molécula CuL2.

Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)
C1	C2	1.429(4)	C9	C8	1.453(5)	N1	N2	1.376(4)
C2	C1	1.429(4)	C8	N2	1.342(4)	N2	N1	1.376(4)
C1	C6	1.417(4)	N2	C8	1.342(4)	N1	Cu	1.927(2)
C6	C1	1.417(4)	C8	O3	1.258(4)	Cu	N1	1.927(2)
C1	O1	1.311(3)	O3	C8	1.258(4)	N2	H2	0.86
O1	C1	1.311(3)	C9	C10	1.467(5)	H2	N2	0.86
C2	C3	1.371(5)	C10	C9	1.467(5)	N3	O31	1.217(7)
C3	C2	1.371(5)	C9	S	1.694(3)	O31	N3	1.217(7)
C2	O2	1.365(4)	S	C9	1.694(3)	N3	O32	1.212(6)
O2	C2	1.365(4)	C10	H10	0.93	O32	N3	1.212(6)
C3	H3	0.93	H10	C10	0.93	N3	O33	1.217(6)
H3	C3	0.93	C10	C11	1.448(6)	O33	N3	1.217(6)
C3	C4	1.403(5)	C11	C10	1.448(6)	O1	Cu	1.885(3)
C4	C3	1.403(5)	C11	H11	0.93	Cu	O1	1.885(3)
C4	H4	0.929	H11	C11	0.93	O1W	H1A	0.85(3)
H4	C4	0.929	C11	C12	1.311(7)	H1A	O1W	0.85(3)
C4	C5	1.369(5)	C12	C11	1.311(7)	O1W	H1B	0.85(6)
C5	C4	1.369(5)	C12	H12	0.93	H1B	O1W	0.85(6)
C5	H5	0.93	H12	C12	0.93	O1W	Cu	1.953(2)
H5	C5	0.93	C12	S	1.689(6)	Cu	O1W	1.953(2)
C5	C6	1.408(4)	S	C12	1.689(6)	O3	Cu	1.978(3)
C6	C5	1.408(4)	C13	H13A	0.96	Cu	O3	1.978(3)
C6	C7	1.430(5)	H13A	C13	0.96	O31	Cu	2.429(5)
C7	C6	1.430(5)	C13	H13B	0.96	Cu	O31	2.429(5)
C7	H7	0.93	H13B	C13	0.96	O2W	H2A	0.85(5)
H7	C7	0.93	C13	H13C	0.96	H2A	O2W	0.85(5)
C7	N1	1.290(4)	H13C	C13	0.96	O2W	H2B	0.85(6)
N1	C7	1.290(4)	C13	O2	1.420(5)	H2B	O2W	0.85(6)
C8	C9	1.453(5)	O2	C13	1.420(5)			

Tabla S2.2- 2 Ángulos de enlace entre los átomos de la molécula CuL2.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulo(°)
C2	C1	C6	117.3(3)	C3	C4	C5	119.7(3)	H7	C7	N1	118.4
C6	C1	C2	117.3(3)	C5	C4	C3	119.7(3)	N1	C7	H7	118.4
C2	C1	O1	117.1(3)	H4	C4	C5	120.1	C9	C8	N2	118.6(3)
O1	C1	C2	117.1(3)	C5	C4	H4	120.1	N2	C8	C9	118.6(3)
C6	C1	O1	125.5(3)	C4	C5	H5	119.3	C9	C8	O3	121.3(3)
O1	C1	C6	125.5(3)	H5	C5	C4	119.3	O3	C8	C9	121.3(3)
C1	C2	C3	121.5(3)	C4	C5	C6	121.4(3)	N2	C8	O3	120.1(3)
C3	C2	C1	121.5(3)	C6	C5	C4	121.4(3)	O3	C8	N2	120.1(3)
C1	C2	O2	112.9(3)	H5	C5	C6	119.3	C8	C9	C10	129.0(3)
O2	C2	C1	112.9(3)	C6	C5	H5	119.3	C10	C9	C8	129.0(3)
C3	C2	O2	125.6(3)	C1	C6	C5	119.8(3)	C8	C9	S	117.4(3)
O2	C2	C3	125.6(3)	C5	C6	C1	119.8(3)	S	C9	C8	117.4(3)
C2	C3	H3	119.9	C1	C6	C7	122.7(3)	C10	C9	S	113.5(3)
H3	C3	C2	119.9	C7	C6	C1	122.7(3)	S	C9	C10	113.5(3)
C2	C3	C4	120.3(3)	C5	C6	C7	117.5(3)	C9	C10	H10	127.5
C4	C3	C2	120.3(3)	C7	C6	C5	117.5(3)	H10	C10	C9	127.5
H3	C3	C4	119.8	C6	C7	H7	118.3	C9	C10	C11	104.9(4)
C4	C3	H3	119.8	H7	C7	C6	118.3	C11	C10	C9	104.9(4)
C3	C4	H4	120.2	C6	C7	N1	123.3(3)	H10	C10	C11	127.5
H4	C4	C3	120.2	N1	C7	C6	123.3(3)	C11	C10	H10	127.5

Continuación

C10	C11	H11	121.8	Cu	N1	C7	128.3(2)	N3	O31	Cu	136.4(4)
H11	C11	C10	121.8	N2	N1	Cu	111.7(2)	Cu	O31	N3	136.4(4)
C10	C11	C12	116.4(5)	Cu	N1	N2	111.7(2)	C9	S	C12	91.4(2)
C12	C11	C10	116.4(5)	C8	N2	N1	114.6(3)	C12	S	C9	91.4(2)
H11	C11	C12	121.8	N1	N2	C8	114.6(3)	N1	Cu	O1	92.8(1)
C12	C11	H11	121.8	C8	N2	H2	122.7	O1	Cu	N1	92.8(1)
C11	C12	H12	123.1	H2	N2	C8	122.7	N1	Cu	O1W	167.8(1)
H12	C12	C11	123.1	N1	N2	H2	122.7	O1W	Cu	N1	167.8(1)
C11	C12	S	113.7(4)	H2	N2	N1	122.7	N1	Cu	O3	81.6(1)
S	C12	C11	113.7(4)	O31	N3	O32	119.1(4)	O3	Cu	N1	81.6(1)
H12	C12	S	123.1	O32	N3	O31	119.1(4)	N1	Cu	O31	98.0(1)
S	C12	H12	123.1	O31	N3	O33	123.0(5)	O31	Cu	N1	98.0(1)
H13A	C13	H13B	109.4	O33	N3	O31	123.0(5)	O1	Cu	O1W	92.4(1)
H13B	C13	H13A	109.4	O32	N3	O33	117.9(4)	O1W	Cu	O1	92.4(1)
H13A	C13	H13C	109.5	O33	N3	O32	117.9(4)	O1	Cu	O3	174.4(1)
H13C	C13	H13A	109.5	C1	O1	Cu	126.9(2)	O3	Cu	O1	174.4(1)
H13A	C13	O2	109.5	Cu	O1	C1	126.9(2)	O1	Cu	O31	84.2(1)
O2	C13	H13A	109.5	C2	O2	C13	118.3(3)	O31	Cu	O1	84.2(1)
H13B	C13	H13C	109.5	C13	O2	C2	118.3(3)	O1W	Cu	O3	93.1(1)
H13C	C13	H13B	109.5	H1A	O1W	H1B	106(4)	O3	Cu	O1W	93.1(1)
H13B	C13	O2	109.5	H1B	O1W	H1A	106(4)	O1W	Cu	O31	93.6(1)
O2	C13	H13B	109.5	H1A	O1W	Cu	112(3)	O31	Cu	O1W	93.6(1)
H13C	C13	O2	109.5	Cu	O1W	H1A	112(3)	O3	Cu	O31	96.6(1)
O2	C13	H13C	109.5	H1B	O1W	Cu	115(3)	O31	Cu	O3	96.6(1)
C7	N1	N2	119.7(3)	Cu	O1W	H1B	115(3)	H2A	O2W	H2B	106(5)
N2	N1	C7	119.7(3)	C8	O3	Cu	111.9(2)	H2B	O2W	H2A	106(5)
C7	N1	Cu	128.3(2)	Cu	O3	C8	111.9(2)				

Tabla S2.2- 3 Torsiones de enlace entre los átomos de la molécula CuL2.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)
C6	C1	C2	C3	0.5(5)	C4	C3	C2	C1	0.8(5)
C3	C2	C1	C6	0.5(5)	O2	C2	C3	H3	0.1
C6	C1	C2	O2	-178.8(3)	H3	C3	C2	O2	0.1
O2	C2	C1	C6	-178.8(3)	O2	C2	C3	C4	-180.0(3)
O1	C1	C2	C3	-179.8(3)	C4	C3	C2	O2	-180.0(3)
C3	C2	C1	O1	-179.8(3)	C1	C2	O2	C13	-178.5(3)
O1	C1	C2	O2	0.9(4)	C13	O2	C2	C1	-178.5(3)
O2	C2	C1	O1	0.9(4)	C3	C2	O2	C13	2.2(5)
C2	C1	C6	C5	-1.6(4)	C13	O2	C2	C3	2.2(5)
C5	C6	C1	C2	-1.6(4)	C2	C3	C4	H4	179
C2	C1	C6	C7	178.4(3)	H4	C4	C3	C2	179
C7	C6	C1	C2	178.4(3)	C2	C3	C4	C5	-1.0(5)
O1	C1	C6	C5	178.7(3)	C5	C4	C3	C2	-1.0(5)
C5	C6	C1	O1	178.7(3)	H3	C3	C4	H4	-1.1
O1	C1	C6	C7	-1.3(5)	H4	C4	C3	H3	-1.1
C7	C6	C1	O1	-1.3(5)	H3	C3	C4	C5	178.9
C2	C1	O1	Cu	177.5(2)	C5	C4	C3	H3	178.9
Cu	O1	C1	C2	177.5(2)	C3	C4	C5	H5	179.9
C6	C1	O1	Cu	-2.8(4)	H5	C5	C4	C3	179.9
Cu	O1	C1	C6	-2.8(4)	C3	C4	C5	C6	-0.1(5)
C1	C2	C3	H3	-179.2	C6	C5	C4	C3	-0.1(5)
H3	C3	C2	C1	-179.2	H4	C4	C5	H5	-0.1
C1	C2	C3	C4	0.8(5)	H5	C5	C4	H4	-0.1

Continuación

H4	C4	C5	C6	179.9	C12	S	C9	C10	-0.3(3)
C6	C5	C4	H4	179.9	C9	C10	C11	H11	-178.8
C4	C5	C6	C1	1.4(5)	H11	C11	C10	C9	-178.8
C1	C6	C5	C4	1.4(5)	C9	C10	C11	C12	1.2(6)
C4	C5	C6	C7	-178.6(3)	C12	C11	C10	C9	1.2(6)
C7	C6	C5	C4	-178.6(3)	H10	C10	C11	H11	1
H5	C5	C6	C1	-178.6	H11	C11	C10	H10	1
C1	C6	C5	H5	-178.6	H10	C10	C11	C12	-179
H5	C5	C6	C7	1.4	C12	C11	C10	H10	-179
C7	C6	C5	H5	1.4	C10	C11	C12	H12	178.5
C1	C6	C7	H7	179.8	H12	C12	C11	C10	178.5
H7	C7	C6	C1	179.8	C10	C11	C12	S	-1.5(7)
C1	C6	C7	N1	-0.2(5)	S	C12	C11	C10	-1.5(7)
N1	C7	C6	C1	-0.2(5)	H11	C11	C12	H12	-1
C5	C6	C7	H7	-0.3	H12	C12	C11	H11	-1
H7	C7	C6	C5	-0.3	H11	C11	C12	S	178.5
C5	C6	C7	N1	179.7(3)	S	C12	C11	H11	178.5
N1	C7	C6	C5	179.7(3)	C11	C12	S	C9	1.0(5)
C6	C7	N1	N2	179.4(3)	C9	S	C12	C11	1.0(5)
N2	N1	C7	C6	179.4(3)	H12	C12	S	C9	-179
C6	C7	N1	Cu	5.7(5)	C9	S	C12	H12	-179
Cu	N1	C7	C6	5.7(5)	H13A	C13	O2	C2	-59.4
H7	C7	N1	N2	-0.5	C2	O2	C13	H13A	-59.4
N2	N1	C7	H7	-0.5	H13B	C13	O2	C2	-179.3
H7	C7	N1	Cu	-174.2	C2	O2	C13	H13B	-179.3
Cu	N1	C7	H7	-174.2	H13C	C13	O2	C2	60.7
N2	C8	C9	C10	6.4(6)	C2	O2	C13	H13C	60.7
C10	C9	C8	N2	6.4(6)	C7	N1	N2	C8	-172.6(3)
N2	C8	C9	S	-174.0(3)	C8	N2	N1	C7	-172.6(3)
S	C9	C8	N2	-174.0(3)	C7	N1	N2	H2	7.5
O3	C8	C9	C10	-174.8(4)	H2	N2	N1	C7	7.5
C10	C9	C8	O3	-174.8(4)	Cu	N1	N2	C8	2.1(3)
O3	C8	C9	S	4.9(5)	C8	N2	N1	Cu	2.1(3)
S	C9	C8	O3	4.9(5)	Cu	N1	N2	H2	-177.8
C9	C8	N2	N1	177.3(3)	H2	N2	N1	Cu	-177.8
N1	N2	C8	C9	177.3(3)	C7	N1	Cu	O1	-7.4(3)
C9	C8	N2	H2	-2.8	O1	Cu	N1	C7	-7.4(3)
H2	N2	C8	C9	-2.8	C7	N1	Cu	O1W	107.6(6)
O3	C8	N2	N1	-1.6(5)	O1W	Cu	N1	C7	107.6(6)
N1	N2	C8	O3	-1.6(5)	C7	N1	Cu	O3	172.6(3)
O3	C8	N2	H2	178.4	O3	Cu	N1	C7	172.6(3)
H2	N2	C8	O3	178.4	C7	N1	Cu	O31	-91.9(3)
C9	C8	O3	Cu	-178.6(3)	O31	Cu	N1	C7	-91.9(3)
Cu	O3	C8	C9	-178.6(3)	N2	N1	Cu	O1	178.5(2)
N2	C8	O3	Cu	0.2(4)	O1	Cu	N1	N2	178.5(2)
Cu	O3	C8	N2	0.2(4)	N2	N1	Cu	O1W	-66.5(6)
C8	C9	C10	H10	-0.6	O1W	Cu	N1	N2	-66.5(6)
H10	C10	C9	C8	-0.6	N2	N1	Cu	O3	-1.5(2)
C8	C9	C10	C11	179.3(4)	O3	Cu	N1	N2	-1.5(2)
C11	C10	C9	C8	179.3(4)	N2	N1	Cu	O31	94.0(2)
S	C9	C10	H10	179.8	O31	Cu	N1	N2	94.0(2)
H10	C10	C9	S	179.8	O32	N3	O31	Cu	-113.0(5)
S	C9	C10	C11	-0.4(4)	Cu	O31	N3	O32	-113.0(5)
C11	C10	C9	S	-0.4(4)	O33	N3	O31	Cu	68.8(7)
C8	C9	S	C12	-180.0(3)	Cu	O31	N3	O33	68.8(7)
C12	S	C9	C8	-180.0(3)	C1	O1	Cu	N1	5.8(2)
C10	C9	S	C12	-0.3(3)	N1	Cu	O1	C1	5.8(2)

Continuación

C1	O1	Cu	O1W	-163.1(2)	O3	Cu	O1W	H1B	83(4)
O1W	Cu	O1	C1	-163.1(2)	H1B	O1W	Cu	O31	-14(4)
C1	O1	Cu	O3	5(1)	O31	Cu	O1W	H1B	-14(4)
O3	Cu	O1	C1	5(1)	C8	O3	Cu	N1	0.8(2)
C1	O1	Cu	O31	103.5(3)	N1	Cu	O3	C8	0.8(2)
O31	Cu	O1	C1	103.5(3)	C8	O3	Cu	O1	1(1)
H1A	O1W	Cu	N1	-92(3)	O1	Cu	O3	C8	1(1)
N1	Cu	O1W	H1A	-92(3)	C8	O3	Cu	O1W	169.7(3)
H1A	O1W	Cu	O1	23(3)	O1W	Cu	O3	C8	169.7(3)
O1	Cu	O1W	H1A	23(3)	C8	O3	Cu	O31	-96.4(3)
H1A	O1W	Cu	O3	-156(3)	O31	Cu	O3	C8	-96.4(3)
O3	Cu	O1W	H1A	-156(3)	N3	O31	Cu	N1	-124.9(5)
H1A	O1W	Cu	O31	107(3)	N1	Cu	O31	N3	-124.9(5)
O31	Cu	O1W	H1A	107(3)	N3	O31	Cu	O1	143.1(5)
H1B	O1W	Cu	N1	146(4)	O1	Cu	O31	N3	143.1(5)
N1	Cu	O1W	H1B	146(4)	N3	O31	Cu	O1W	51.0(5)
H1B	O1W	Cu	O1	-99(4)	O1W	Cu	O31	N3	51.0(5)
O1	Cu	O1W	H1B	-99(4)	N3	O31	Cu	O3	-42.5(5)
H1B	O1W	Cu	O3	83(4)	O3	Cu	O31	N3	-42.5(5)

Tabla S2.2- 4 Asignación de los espectros vibracionales de CuL2 y su ligando precursor.

H ₂ L2				CuL2			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3553 ^f			[v _{as} OH] ^{H₂O crist.}	3429 ^h			[v _{as} OH] ^{H₂O crist.}
						3876	[v _{as} OH] ^{H₂O coord.}
3345 ^m			[v _s OH] ^{H₂O crist.}	3348 ^{f,a}			[v _s OH] ^{H₂O crist.}
				3222 ^h		2496	[v(O)H...O(NO ₂)] ^{H₂O coord.}
3219 ^{m,a}		3518	vNH			3605	vNH
3180 ^h		3241	[vCH ip] ^{TPNNH}			3265	[vCH ip] ^{TPNNH}
3097 ^d	3099 ^{md}	3212	[vCH op] ^{TPNNH}	3104 ^d	3104 ^{md}	3241	[vCH op] ^{TPNNH}
3086 ^m		3191	[vCH op] ^{TPNNH}	3082 ^{md}	3071 ^d	3217	[vCH op] ^{TPNNH}
3078 ^h		3209	[vCH ip] ^{o-HVA}			3223	[vCH ip] ^{o-VA}
3054 ^h		3189	[vCH op] ^{o-HVA}	3056 ^{md}		3208	[vCH op] ^{o-VA}
		3166				3182	
3033 ^h		3131	[v _{as} CH] ^{CH₃}	3032 ^h		3154	[v _{as} CH] ^{CH₃}
3019 ^{m-d,a}				3010 ^h	3008 ^{md}		
2995 ^{m-d}		3394	vOH				
2975 ^h		3052	[v _{as} CH] ^{CH₃}	2964 ^{md}		3074	[v _{as} CH] ^{CH₃}
2940 ^d		3030	[vCH] ^{aldh}	2933 ^d		3099	[vCH] ^{aldh}
2867 ^d		2999	[v _s CH] ^{CH₃}			3012	[v _s CH] ^{CH₃}
2840 ^{md}			[vCH] ^{aldh}	2839 ^d			[vCH] ^{aldh}
				1656 ^h		1690	δH ₂ O
1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	[vC=O] ^{TPNNH} + δNH			1694	vC=O + vC=N
1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	vC=N	1606 ^{mf, a}	1618 ^{mf}	1655	vC=N + vC=O + δH ₂ O
		1650				1669/1601	
1582 ^{f, a}	1577 ^{mf}	1610	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1561 ^f	1565 ^d	1604	[v ^R] ^{o-VA} + δNH + δH ₂ O
1550 ^h		1561	δNH + [vC=Cop] ^{TPNNH}	1544 ^m	1540 ^f	1597/1559	δNH + [vC=C op] ^{TPNNH}
		1548	δNH + vC-N + [vC=C] ^{TPNNH}				
1517 ^{md}		1512	δNH + δ _s CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA} + δOH	1503 ^d		1506	δ _s CH ₃ + [δCH] ^{o-VA} + δNH
1475 ^{f,a}	1479 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1466 ^d	1469 ^d	1497	δ _{as} CH ₃
	1473 ^h	1493	δ _{as} CH ₃			1486	δ _{as} CH ₃
1439 ^{md}		1491	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1445 ^h	1449 ^f	1482	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-VA}
		1478	δ _s CH ₃	1434 ^d	1438 ^f	1474	δ _s CH ₃
1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	[v ^R] ^{TPNNH}	1415 ^m	1421 ^{mf}	1469	[v ^R] ^{TPNNH} + δ _s CH ₃
				1384 ^{mf}		1354	v _{as} NO ₃
						1429	[v ^R] ^{o-VA} + δ _s CH ₃

Continuación

1369 ^m		1432	$\delta\text{OH} + [\nu^R]^{o\text{-HVA}}$				
		1388	$[\nu\text{CH}]^{\text{aldh}} + [\nu\text{C}=\text{C} + \delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$				
1356 ^m	1357 ^m	1382	$[\nu^R + \text{CH}]^{\text{TPNNH}} + [\delta\text{CH}]^{\text{aldh}}$	1360 ^h 1352 ^h	1356 ^f	1401/1390	$[\nu^R + \delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}} + [\delta\text{CH}]^{\text{aldh}}$
		1361	$[\nu^R]^{o\text{-HVA}} + \delta\text{OH} + [\delta\text{CH}]^{\text{aldh}}$				
1320 ^h		1308	$\nu\text{Ar-OH} + [\delta\text{CH}]^{o\text{-HVA}} +$ $[\delta\text{CH}]^{\text{aldh}}$	1317 ^h		1384	$\nu\text{Ar-O} + [\nu^R + \delta\text{CH}]^{o\text{-VA}} +$ $[\delta\text{CH}]^{\text{aldh}}$
1306 ^{f, a}	1306 ^f	1269	$[\delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	1334 ^{m-d}	1340 ^m	1265	$[\delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
						1313	$\delta\text{NH} + \nu(\text{S})\text{C-C}(\text{O})$
1264 ^h 1251 ^{mf, a}	1266 ^d	1282	$\nu\text{C-OCH}_3 + \delta\text{OH} + \delta\text{NH}$	1244 ^m		1300	$\nu\text{C-OCH}_3 + [\delta\text{CH}]^{o\text{-VA}}$
	1233 ^m	1252	$\delta\text{NH} + \nu\text{C-N} + \nu\text{C-S}$				
1229 ^h	1229 ^h	1249	$[\delta\text{CH}]^{o\text{-HVA}} + [\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{aldh}}$	1215 ^{mf}	1219 ^d	1254	$[\delta\text{CH}]^{o\text{-VA}} + [\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{ald}}$
1189 ^{md}		1213/ 1196	$\rho_r\text{CH}_3 + [\delta\text{CH}]^{o\text{-HVA}}$	1198 ^h		1217 1198	$\rho_r\text{CH}_3 + [\delta\text{CH}]^{o\text{-VA}}$
1172 ^{md}		1172	$\rho_r\text{CH}_3$	1176 ^{md}	1180 ^d	1174	$\rho_r\text{CH}_3$
1146 ^m	1146 ^m	1168	$\nu\text{N-N}$	1145 ^d	1152 ^m	1189	$\nu\text{N-N}$
1106 ^d		1109	$[\delta\text{CH}]^{o\text{-HVA} + \text{TPNNH}}$	1119 ^h	1125 ^{md}	1123	$[\delta\text{CH}]^{o\text{-VA} + \text{TPNNH}}$
1098 ^h		1106	$[\delta\text{CH}]^{o\text{-HVA} + \text{TPNNH}}$			1109	$[\delta\text{CH}]^{o\text{-VA} + \text{TPNNH}}$
1078 ^m	1083 ^d	1131	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	1088 ^h	1090 ^h	1160	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^R]^{o\text{-VA}}$
1068 ^m		1087	$[\nu\text{C-C}]^{\text{TPNNH}}$	1075 ^d	1074 ^d	1101	$[\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{TPNNH}}$
				1054 ^{md}		1117	$\nu_s\text{NO}_3$
1044 ^d		1051	$[\nu\text{C-N} + \nu(\text{C})\text{C-S} + \delta\text{C-H}]^{\text{TPNNH}}$	1042 ^{md}		1079	$[\nu\text{C-N} + \nu(\text{C})\text{C-S} + \delta\text{C-H}]^{\text{TPNNH}}$
964 ^m	965 ^d	984	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	970 ^m	980 ^{md}	1019	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^R]^{o\text{-VA}}$
952 ^h		967	$[\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$	960 ^h		967	$[\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$
932 ^{md}	909 ^d	913	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$			930	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
881 ^{md}		912	$[\nu\text{CH}]^{o\text{-HVA}}$	876 ^{md}		917	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-VA}}$
869 ^h		882	$\nu(\text{H})\text{C-S}$	864 ^h		900	$\nu(\text{H})\text{C-S}$
864 ^d		844	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	853 ^m	859 ^d	860	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
841 ^m	843 ^d	749	γOH				
803 ^{h/} 780 ^m		872 773	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$ $[\gamma(\text{CH} + \text{R})]^{o\text{-HVA}}$	782 ^{md}		794	$[\gamma(\text{CH} + \text{R})]^{o\text{-VA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$
755 ^{md}		740	$\gamma\text{C}=\text{O} + [\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA} + \text{TPNNH}} +$ γOH	757 ^d	763 ^d	749	$\gamma\text{C}=\text{O} + [\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
733 ^{mf}		733	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-HVA}} + \gamma\text{OH}$	741 ^m	748 ^d	743	$[\gamma\text{CH}]^{o\text{-VA}}$
722 ^h		744	$[\delta^R]^{o\text{-HVA}}$	721 ^h		762	$[\delta^R]^{o\text{-VA}}$
661 ^{md}	663 ^d	670	$[\delta^R]^{\text{TPNNH}}$	672 ^d	672 ^d	683	$[\delta^R]^{\text{TPNNH}}$
629 ^{md}		640	$[\delta^R]^{o\text{-HVA}}$		627 ^d	645	$[\delta^R]^{o\text{-VA}} + [\delta^R]^{\text{coord}}$
567 ^{md}	570 ^d	582	$[\gamma^R]^{\text{TPNNH}}$	580 ^{md}	577 ^d	587	$[\gamma^R]^{\text{TPNNH}}$
				541 ^d	544 ^{md}	569	$\nu_s\text{O-Cu} + [\delta^R]^{o\text{-VA}} + \delta\text{Ar-O-CH}_3$
						527	$\nu_{\text{as}}\text{O-Cu} + [\delta^R]^{\text{TPNNH}}$
478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH	494 ^{md}		472	$[\gamma^R]^{\text{TPNNH}} + \gamma\text{NH}$
				463 ^h		435	$\nu(\text{H}_2\text{O})\text{O-Cu}$
				456 ^d	459 ^{md}	503	$\nu\text{N-Cu}$

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; coord.: anillo de coordinación; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Tabla S2.3- 1 Asignación de los espectros vibracionales de ZnL2 y su ligando precursor.

H ₂ L2				ZnL2			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3553 ^f			[v _{as} OH] ^{H₂O crist.}				
3345 ^m			[v _s OH] ^{H₂O crist.}	3442 ^{m,a}		3849	[v _{as} OH] ^{H₂O coord.}
3219 ^{m,a}		3518	vNH			3663	[v _s OH] ^{H₂O coord.}
3180 ^h		3241	[vCH ip] ^{TPNNH}	3195 ^d		3240	[vCH ip] ^{TPNNH}
3097 ^d	3099 ^{md}	3212	[vCH op] ^{TPNNH}	3161 ^h		3228	[vCH op] ^{TPNNH}
3086 ^m		3191	[vCH op] ^{TPNNH}	3082 ^{md}		3202	[vCH op] ^{TPNNH}
3078 ^h		3209	[vCH ip] ^{o-HVA}	3070 ^h		3204	[vCH ip] ^{o-VA}
3054 ^h		3189	[vCH op] ^{o-HVA}	3050 ^{md}		3187	[vCH op] ^{o-VA}
		3166				3167	
3033 ^h		3131	[v _{as} CH] ^{CH₃}	3032 ^h		3122	[v _{as} CH] ^{CH₃}
3019 ^{m-d,a}				3011 ^h			
2995 ^{m-d}		3394	vOH				
2975 ^h		3052	[v _{as} CH] ^{CH₃}	2953 ^d		3049	[v _{as} CH] ^{CH₃}
2940 ^d		3030	[vCH] ^{aldh}	2932 ^{d,a}		3096	[vCH] ^{aldh}
2867 ^d		2999	[v _s CH] ^{CH₃}			2997	[v _s CH] ^{CH₃}
2840 ^{md}			[vCH] ^{aldh}	2834 ^d			[vCH] ^{aldh}
1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	[vC=O] ^{TPNNH} + δNH	1614 ^{mf}	1611 ^{mf}	1652	vC=N + [v ^R] ^{o-VA}
1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	vC=N	1602 ^f	1596 ^f	1635	[v ^R] ^{o-VA} + vC=N
		1650				1586	δH ₂ O
1582 ^{f, a}	1577 ^{mf}	1610	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1580 ^{mf}		1579	[v ^R] ^{o-VA}
1550 ^h		1561	δNH + [vC=C op] ^{TPNNH}	1544 ^d	1543 ^{mf}	1564	[vC=C op] ^{TPNNH}
		1548	δNH + vC-N + [vC=C] ^{TPNNH}				
1517 ^{md}		1512	δNH + δ _s CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA} + δOH	1514 ^d		1500	[δCH] ^{o-VA} + δ _s CH ₃
1475 ^{f,a}	1479 ^m	1505	δ _{as} CH ₃	1465 ^m	1464 ^d	1506	δ _{as} CH ₃
	1473 ^h	1493	δ _{as} CH ₃			1491	δ _{as} CH ₃
1439 ^{md}		1491	δ _s CH ₃ + [v ^R] ^{o-HVA} + δOH	1446 ^h	1445 ^f	1483	v _{as} O-C=N + δ _s CH ₃
		1478	δ _s CH ₃	1441 ^f		1473	δ _s CH ₃
1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	[v ^R] ^{TPNNH}	1420 ^m	1420 ^f	1461	[v ^R] ^{TPNNH} + vAr-O
				1389 ^m		1451	[v ^R] ^{o-VA}
1369 ^m		1432	δOH + [v ^R] ^{o-HVA}				
		1388	[vCH] ^{aldh} + [vC=C + δCH] ^{TPNNH}				
1356 ^m	1357 ^m	1382	[v ^R + CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}	1359 ^m	1361 ^m	1410/1395	[v ^R + δCH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}
		1361	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH + [δCH] ^{aldh}			1372	[v ^R] ^{o-VA} + [δCH] ^{aldh}
						1348	v(N)C-O + [v ^R + δCH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}
1320 ^h		1308	vAr-OH + [δCH] ^{o-HVA} + [δCH] ^{aldh}	1313 ^h		1324	vAr-O + [v ^R + δCH] ^{o-VA} + [δCH] ^{aldh}
1306 ^{f, a}	1306 ^f	1269	[δCH] ^{TPNNH}	1324 ^{d, a}	1324 ^{mf}	1250	[δCH] ^{TPNNH}
1264 ^h		1282	vC-OCH ₃ + δOH + δNH	1240 ^m		1269	vC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1251 ^{mf,a}		1233 ^m	δNH + vC-N + vC-S				
1229 ^h	1229 ^h	1249	[δCH] ^{o-HVA} + [δCH + vC-C] ^{aldh}	1211 ^{mf,a}	1211 ^d	1236	[δCH] ^{o-VA} + [δCH + vC-C] ^{aldh}
		1213/1196	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}			1217	
1189 ^{md}						1195	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1172 ^{md}		1172	ρ _r CH ₃	1172 ^{md}	1173 ^{md}	1171	ρ _r CH ₃
1146 ^m	1146 ^m	1168	vN-N	1142 ^{md,a}	1143 ^{mf}	1156	v N-N
1106 ^d		1109	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH	1116 ^{md}		1111	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1098 ^h		1106	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH			1103	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1078 ^m	1083 ^d	1131	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1081 ^d		1136	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
1068 ^m		1087	[vC-C] ^{TPNNH}	1070 ^h		1072	[δCH + vC-C] ^{TPNNH}
1044 ^d		1051	[vC-N + v(C)C-S + δC-H] ^{TPNNH}	1040 ^h		1051	[v ^R] ^{coord} + vS-C(CO) + vO-CH ₃
964 ^m	965 ^d	984	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	968 ^{m,a}		988	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}

Continuación

952 ^h		967	[γ CH] ^{aldh}			989	[γ CH] ^{aldh}
932 ^{md}	909 ^d	913	[γ CH] ^{TPNNH}			927	[γ CH] ^{TPNNH}
881 ^{md}		912	[γ CH] ^{o-HVA}	873 ^{md}		913	[γ CH] ^{o-VA}
869 ^h		882	ν (H)C-S			891/861	ν (H)C-S + δ O-C-N
864 ^d		844	[γ CH] ^{TPNNH}	849 ^d	850 ^d	866	[γ CH] ^{TPNNH}
841 ^m	843 ^d	749	γ OH				
803 ^{h/}		872	[γ CH] ^{o-HVA} + [γ CH] ^{aldh}	782 ^h		805	[γ (CH + R)] ^{o-VA} + [γ CH] ^{aldh}
780 ^m		773	[γ (CH + R)] ^{o-HVA}				
755 ^{md}		740	γ C=O + [γ CH] ^{o-HVA} + TPNNH + γ OH	758 ^h	762 ^{md}	761	γ C=O + [γ CH] ^{TPNNH}
733 ^{mf}		733	[γ CH] ^{o-HVA} + γ OH	736 ^{m,a}	740 ^{md}	746	[γ CH] ^{o-VA}
722 ^h		744	[δ^R] ^{o-HVA}	722 ^h		753	[δ^R] ^{o-VA}
						653	ρ_w H ₂ O
661 ^{md}	663 ^d	670	[δ^R] ^{TPNNH}	664 ^d	666 ^{md}	679	[δ^R] ^{TPNNH}
629 ^{md}		640	[δ^R] ^{o-HVA}	632 ^{md}		644	[δ^R] ^{o-VA}
				601 ^{md}	600 ^{md}	627	[δ^R] ^{coord}
567 ^{md}	570 ^d	582	[γ^R] ^{TPNNH}	562 ^{md}		585	[γ^R] ^{TPNNH}
						579	ν_{as} O-Zn + δ Ar-O-CH ₃
				502 ^d	503 ^{md}	565	ν_s O-Zn + [δ^R] ^{TPNNH}
						464	ν_s O-Zn + [δ^R] ^{coord}
478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γ NH				
				469 ^d		503	ν N-Zn
				433 ^{d,a}		445	ρ_w H ₂ O
						360	ν (H ₂ O)O-Zn

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; coord.: anillo de coordinación; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

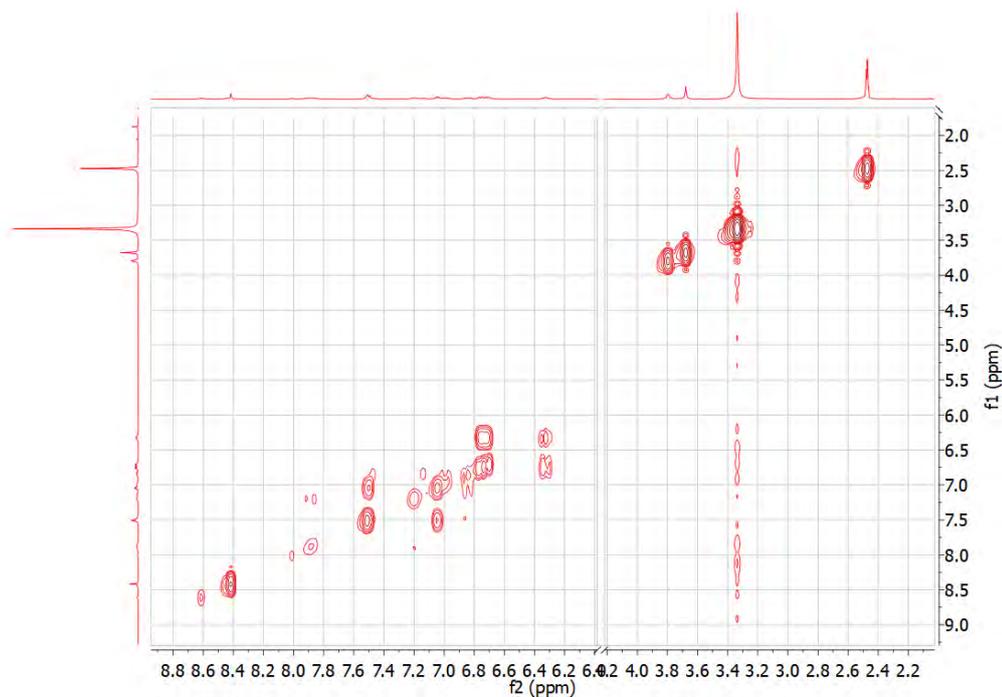


Figura S2.3- 1 Espectro ¹H-¹H COSY registrado para ZnL2 en (CD₃)₂SO a 25 °C.

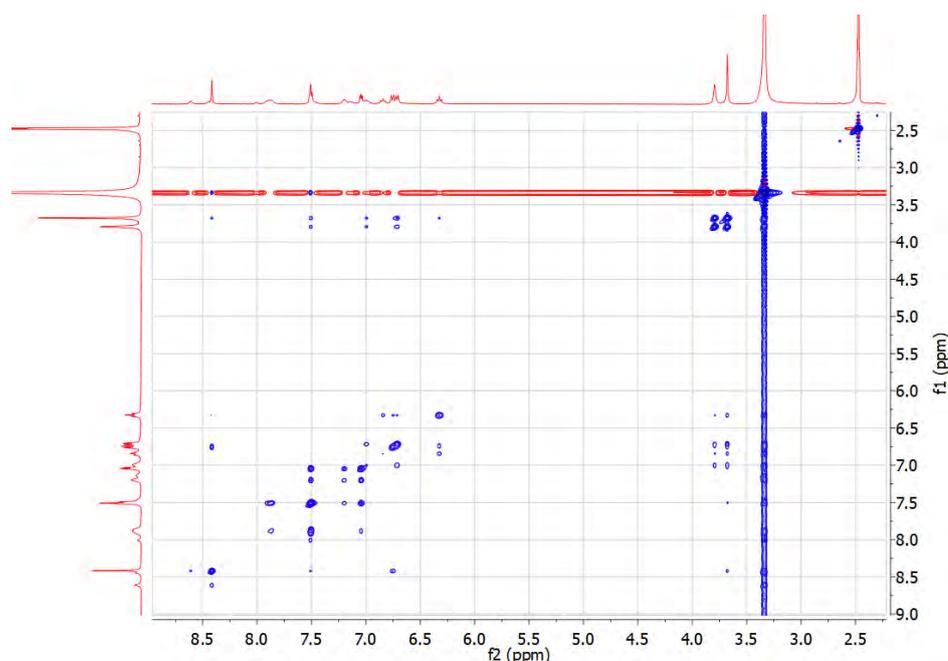


Figura S2.3- 2 Espectro ^1H - ^1H NOESY registrado para ZnL2 en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25 °C.

Tabla S2.4- 1 Asignación de los espectros vibracionales de VOL2 y su ligando precursor.

H ₂ L2				VOL2			
IR	Raman	Calc.	Asignaciones	IR	Raman	Calc.	Asignaciones
3553 ^f			$[\nu_{\text{as}}\text{OH}]^{\text{H}_2\text{O crist.}}$	3440 ^{d, a}		3852	$[\nu_{\text{as}}\text{OH}]^{\text{H}_2\text{O coord.}}$
3345 ^m			$[\nu_{\text{s}}\text{OH}]^{\text{H}_2\text{O crist.}}$			3709	$[\nu_{\text{s}}\text{OH}]^{\text{H}_2\text{O coord.}}$
3219 ^{m, a}		3518	νNH				
3180 ^h		3241	$[\nu\text{CH ip}]^{\text{TPNNH}}$			3244	$[\nu\text{CH ip}]^{\text{TPNNH}}$
3097 ^d	3099 ^{md}	3212	$[\nu\text{CH op}]^{\text{TPNNH}}$	3103 ^h		3224	$[\nu\text{CH op}]^{\text{TPNNH}}$
3086 ^m		3191	$[\nu\text{CH op}]^{\text{TPNNH}}$			3202	$[\nu\text{CH op}]^{\text{TPNNH}}$
3078 ^h		3209	$[\nu\text{CH ip}]^{\text{o-HVA}}$	3075 ^{md}		3205	$[\nu\text{CH ip}]^{\text{o-VA}}$
3054 ^h		3189 3166	$[\nu\text{CH op}]^{\text{o-HVA}}$				
3033 ^h		3131	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}]^{\text{CH}_3}$	3011 ^{md}		3125	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}]^{\text{CH}_3}$
2995 ^{m-d}		3394	νOH				
2975 ^h		3052	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}]^{\text{CH}_3}$	2961 ^{md}		3056	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}]^{\text{CH}_3}$
2940 ^d		3030	$[\nu\text{CH}]^{\text{aldh}}$	2934 ^{md}		3129	$[\nu\text{CH}]^{\text{aldh}}$
2867 ^d		2999	$[\nu_{\text{s}}\text{CH}]^{\text{CH}_3}$			3001	$[\nu_{\text{s}}\text{CH}]^{\text{CH}_3}$
2840 ^{md}			$[\nu\text{CH}]^{\text{aldh}}$	2841 ^d			$[\nu\text{CH}]^{\text{aldh}}$
				1653 ^m		1588	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1640 ^{mf}	1646 ^d	1737	$[\nu\text{C=O}]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{NH}$				
1605 ^f	1603 ^{mf}	1669	$\nu\text{C=N}$	1603 ^f	1590 ^m	1643	$\nu\text{C=N}$
						1636	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{o-VA}} + \nu\text{C=N} + \delta\text{H}_2\text{O}$
1582 ^{f, a}	1577 ^{mf}	1650 1610	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}} + \delta\text{OH}$	1562 ^m	1561 ^{md}	1585	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{o-VA}}$
1550 ^h		1561	$\delta\text{NH} + [\nu\text{C=C op}]^{\text{TPNNH}}$	1539 ^d		1564	$[\nu\text{C=C op}]^{\text{TPNNH}}$
		1548	$\delta\text{NH} + \nu\text{C=N} + [\nu\text{C=C}]^{\text{TPNNH}}$				
1517 ^{md}		1512	$\delta\text{NH} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3 + [\delta\text{CH}]^{\text{o-HVA}} + \delta\text{OH}$	1527 ^{md} 1505 ^h		1502	$[\delta\text{CH}]^{\text{o-VA}}$
1475 ^{f, a}	1479 ^m	1505	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1499 ^m 1471 ^m	1467 ^h	1505	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 + [\delta\text{CH}]^{\text{o-VA}}$
	1473 ^h	1493	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$			1491	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1439 ^{md}		1491	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 + [\nu^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}} + \delta\text{OH}$	1451 ^h	1436 ^f	1476	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{as}}\text{O-C=N}$
		1478	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1442 ^{f, a}			
1416 ^m	1421 ^{mf}	1452	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$			1464	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \nu\text{Ar-O}$

Continuación

				1399 ^{md}	1396 ^{md}	1453	[v ^R] ^{o-VA} + TPNNH
				1385 ^{md}		1415	[v ^R] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}
1369 ^m		1432	δOH + [v ^R] ^{o-HVA}				
		1388	[vCH] ^{aldh} + [vC=C+δCH] ^{TPNNH}				
1356 ^m	1357 ^m	1382	[v ^R +CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}	1361 ^h 1357 ^d		1392	[v ^R +CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}
		1361	[v ^R] ^{o-HVA} + δOH + [δCH] ^{aldh}				
						1343	v (N)C-O + [v ^R + CH] ^{TPNNH} + [δCH] ^{aldh}
1320 ^h		1308	vAr-OH + [δCH] ^{o-HVA} + [δCH] ^{aldh}	1319 ^d		1317	vAr-O + [v ^R + δCH] ^{o-VA} + [δCH] ^{aldh}
1306 ^{f, a}	1306 ^f	1269	[δCH] ^{TPNNH}	1333 ^{m-d}	1326 ^d	1250	[δCH] ^{TPNNH}
1264 ^h	1266 ^d	1282	vC-OCH ₃ + δOH + δNH	1289 ^h	1286 ^h	1277	vC-OCH ₃ + [δCH] ^{o-VA}
1251 ^{mf, a}		1233 ^m	1252	δNH + vC-N + vC-S			
1229 ^h	1229 ^h	1249	[δCH] ^{o-HVA} + [δCH + vC-C] ^{aldh}	1225 ^{m-d}	1230 ^h	1243	[v ^R] ^{o-VA} + [δCH] ^{o-VA} + TPNNH + [δCH+vC-C] ^{aldh}
1189 ^{md}		1213/ 1196	ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{o-HVA}	1194 ^{md}		1217 1196	[δCH] ^{o-VA} + ρ _r CH ₃
1172 ^{md}		1172	ρ _r CH ₃	1173 ^{md}	1173 ^{md}	1171	ρ _r CH ₃
1146 ^m	1146 ^m	1168	vN-N				
				1122 ^h		1145	v[N-N + (N)C-O + S-C(CO)]
1106 ^d		1109	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH	1109 ^w	1104 ^{md, a}	1108	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1098 ^h		1106	[δCH] ^{o-HVA} + TPNNH			1102	[δCH] ^{o-VA} + TPNNH
1078 ^m	1083 ^d	1131	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	1093 ^{md}		1137	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
1068 ^m		1087	[vC-C] ^{TPNNH}	1081 ^d		1069	[δCH + vC-C] ^{TPNNH}
1044 ^d		1051	[vC-N + v(C)C-S + δC-H] ^{TPNNH}	1032 ^{md}		1050	[v ^R] ^{coord} + vS-C(CO) + vO-CH ₃
				980 ^m		1073	vV=O
964 ^m	965 ^d	984	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-HVA}	999 ^{md}		991	vO-CH ₃ + [δ ^R] ^{o-VA}
952 ^h		967	[γCH] ^{aldh}	962 ^{m-d}		984	[γCH] ^{aldh}
932 ^{md}	909 ^d	913	[γCH] ^{TPNNH}	908 ^{md}		928	[γCH] ^R
881 ^{md}		912	[γCH] ^{o-HVA}	881 ^h	883 ^f	883	[γCH] ^{o-VA}
869 ^h		882	v(H)C-S	871 ^{m-d}	865 ^f	893/863	v(H)C-S + O-C-N
864 ^d		844	[γCH] ^{TPNNH}	855 ^d		866	[γCH] ^{TPNNH}
841 ^m	843 ^d	749	γOH				
803 ^{h/}		872	[γCH] ^{o-HVA} + [γCH] ^{aldh}				
780 ^m		773	[γ(CH + R)] ^{o-HVA}	781 ^d		799	[γ(CH + R)] ^{o-VA} + [γCH] ^{aldh}
755 ^{md}		740	γC=O + [γCH] ^{o-HVA+TPNNH} + γOH	759 ^d		753	γC=O + [γCH] ^{TPNNH}
733 ^{mf}		733	[γCH] ^{o-HVA} + γOH	740 ^m	744 ^d	749	[γCH] ^{o-VA}
				721 ^{m-d}			
722 ^h		744	[δ ^R] ^{o-HVA}	710 ^h		758	[δ ^R] ^{o-VA} + TPNNH
				699 ^{md}		663	ρ _w H ₂ O
661 ^{md}	663 ^d	670	[δ ^R] ^{TPNNH}	673 ^{md}	665 ^{mf}	686	[δ ^R] ^{TPNNH} + ρ _w H ₂ O
				649 ^{md}			
629 ^{md}		640	[δ ^R] ^{o-HVA}	627 ^{md}	652 ^{mf}	650	[δ ^R] ^{o-VA} + ρ _w H ₂ O
				608 ^h	606 ^m		
				596 ^d	592 ^m	623	[δ ^R] ^{coord}
567 ^{md}	570 ^d	582	[γ ^R] ^{TPNNH}	581 ^{md}		586	[γ ^R] ^{TPNNH}
				567 ^d		591	v _{as} V-O + δAr-O-CH ₃
					538 ^{md}	579	v _{as} O-V + [δ ^R] ^{TPNNH}
					504 ^{md}	464	v _s O-V + [δ ^R] ^{coord} + ρ _w H ₂ O
478 ^{md}	483 ^{md}	456/ 428	γNH				
				469 ^{md}	464 ^m	508	vN-V
				458 ^{md}		492	ρ _w H ₂ O
				413 ^{md}		401	v (H ₂ O)O-V

Referencias: R: anillo; CH^{aldh}: grupo C-H proveniente originalmente del grupo aldehído del reactivo precursor; coord.: anillo de coordinación; v: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Apéndice correspondiente al capítulo 3:

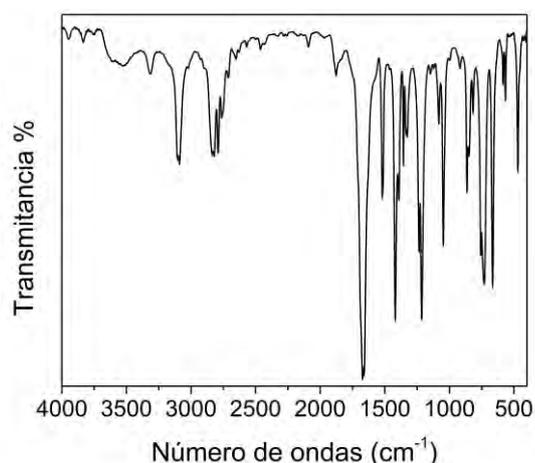


Figura S3.1- 1 Espectro IR del precursor TPCOH.

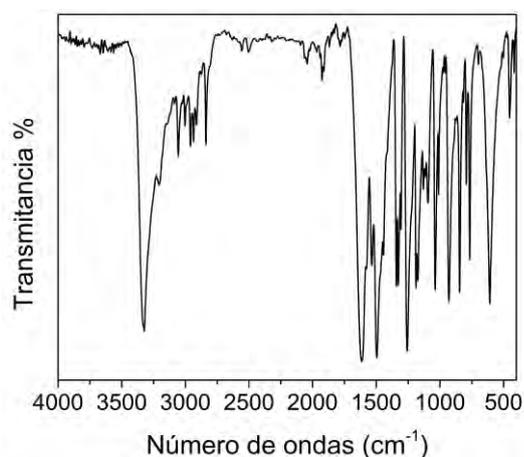


Figura S3.1- 2 Espectro IR del precursor MeBH.

Tabla S3.1- 1 Asignación completa de los espectros vibracionales de HL3 y sus precursores.

TPCOH			MeBH			TPCOHMeBH (HL3)			
IR	Calc.	Asignación	IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3615 ^{md}		[v OH] ^{H2O}				3467 ^{d,a}			[v OH] ^{H2O}
3523 ^{md}			3333 ^h	3605	v NH	3271 ^f		3501	v NH
			3323 ^f	3503	v _{as} NH ₂				
3317 ^d		sobretono v C=O	3204 ^d	3440	v _s NH ₂				
3183 ^h	3237	[v CH ip] ^R				3201 ^h		3241	[v CH ^R ip] ^{TPCOH}
3104 ^d	3211	[v CH op] ^R				3103 ^h		3210	[v CH ^R op] ^{TPCOH}
3089 ^d	3197	[v CH op] ^R				3092 ^m		3195	[v CH ^R op] ^{TPCOH}
			3059 ^d	3210	[v CH ip] ^R	3052 ^d		3211	[v CH ^R ip] ^{MeBH}
			3044 ^h	3203	[v CH ip] ^R	3040 ^h		3193	[v CH ^R op] ^{MeBH}
			3007 ^{md}	3186	[v CH op] ^R	2995 ^d		3191	[v CH ^R op] ^{MeBH}
			2959 ^d	3173	[v CH op] ^R	2973 ^{md}		3166	[v CH ^R op] ^{MeBH}
3022 ^{md}		v C=O + v ^R							
			2940 ^d	3134	v _{as} CH ₃	2935 ^{md}		3133	v _{as} CH ₃
			2917 ^{md}	3066	v _{as} CH ₃	2910 ^{md}		3067	v _{as} CH ₃
			2840 ^d	3008	v _s CH ₃	2860 ^h		3009	v _s CH ₃
2929 ^{md}		Combinac.							
2900 ^{md}		Combinac.							
2837 ^d		Combinac.							
2820 ^d	2891	v C-H ^{aldh}				2836 ^d		3014	v C-H ^{aldh}
2791 ^d		Combinac.							
2762 ^{md}		Combinac.							
2751 ^{md}		Combinac.							
2711 ^{md}		Combinac.							
1879 ^{md}		Combinac.				1905 ^{md}			
1755 ^h		Combinac.							
1690 ^h	1747	vC=O							
1671 ^{mf}		RF (*)							
1660 ^{mf}		RF (*)							
			1614 ^{mf, a}	1724	v C=O + δ[NH + NH ₂]	1641 ^{mf}		1751	v C=O + δ NH
				1703	δ NH ₂				
						1604 ^f	1591 ^f	1664	v C=N
			1577 ^h	1648	v ^R	1578 ^m		1646	[v ^R] ^{MeBH}
			1535 ^{m-d}	1608	v ^R	1559 ^f		1607	[v ^R] ^{MeBH}
1517 ^m	1557	[v ^R +δCH ^{aldh}] ^{syn}				1517 ^h		1570	δ NH + [v ^R] ^{TPCOH}

Continuación

1514 ^h	1552	$[\nu^R + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}]_{\text{anti}}$							
			1548	$\nu(\text{Ar})\text{C-N} + \delta(\text{CH}^R + \text{CH}_3 + \text{NH})$	1507 ^f		1549	$[\delta(\text{CH}^R + \text{CH}_3)]^{\text{MeBH}} + \delta\text{NH}$	
			1496 ^f	1491 $\delta(\text{NH} + \text{CH}^R)$	1469 ^d		1532	$[\delta(\text{NH} + \text{CH}^R + \text{CH}_3)]^{\text{MeBH}}$	
			1465 ^h	1505 $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1454 ^d		1504	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	
			1444 ^d	1494 $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1441 ^d		1494	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	
1420 ^f	1453	$\nu^R + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$			1432 ^d	1431 ^m	1464	$[\nu^R]_{\text{TPCOH}} + \delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{aldh}})$	
			1415 ^{md}	1477 $\delta_s\text{CH}_3$	1419 ^{md}		1478	$\delta_s\text{CH}_3$	
1392 ^d	1426	$[\delta\text{CH}^{\text{aldh}} + \nu^R]_{\text{anti}}$							
1355 ^d	1421	$[\delta\text{CH}^{\text{aldh}} + \nu^R]_{\text{syn}}$							
			1342 ^m	1447 $\nu^R + \delta(\text{CH}^R + \text{NH})$	1369 ^m		1448	$[\nu^R + \delta(\text{CH}^R + \text{NH})]^{\text{MeBH}}$	
							1399	$[\nu^R]_{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}]^{\text{ald}}$	
1340 ^d	1385	$[\nu^R + \delta\text{CH}^{\text{ald}}]_{\text{anti}}$							
1326 ^d	1365	$[\nu^R + \delta\text{CH}^{\text{ald}}]_{\text{syn}}$			1329 ^f		1347	$[\nu^R + \delta\text{CH}^{\text{ald}}]_{\text{TPCOH}}$	
			1327 ^m	1346 $\nu^R + \rho_r(\text{NH}_2 + \text{CH}_3)$	1320 ^f / 1309 ^h	1317 ^d	1341	$[\nu^R]_{\text{MeBH}} + \rho_r\text{CH}_3 + [\delta\text{CH}]^{\text{aldh}}$	
			1307 ^m	1352 $\rho_r\text{NH}_2$					
			1257 ^{f, a}	1283 $\nu(\text{C-OCH}_3 + \text{R}) + \delta\text{CH}^R$	1289 ^f	1290 ^m	1291	$[\nu(\text{C-OCH}_3 + \text{R}) + \delta\text{CH}^R]^{\text{MeBH}}$	
1236 ^m	1251	$\nu\text{C-S} + \delta\text{CH}^R$			1256 ^{mf, a}	1251 ^d	1254	$\nu_{\text{as}}\text{C-C(O)-N} + \delta\text{NH} + [\nu\text{C-S} + \delta\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
1214 ^{f, a}	1228	$\nu\text{C-C(O)}$			1224 ^m		1249	$[\delta\text{CH}^R + \text{CH}^{\text{aldh}}]_{\text{TPCOH}} + \nu(\text{S})\text{C-C(N)}$	
			1174 ^m	1205 $\rho_r\text{CH}_3 + \delta\text{CH}^R$	1177 ^f	1175 ^d	1205	$\rho_r\text{CH}_3$	
			1188 ^m	1216 $\nu[\text{N-N} + \text{Ar-C(O)}] + \delta\text{CH}^R$	1149 ^d	1060	1167	$\nu\text{N-N} + \delta[\text{CH}^R + \text{Ar-C(O)}]^{\text{MeBH}}$	
			1130 ^d	1195 δCH^R	1125 ^d		1195	$[\delta\text{CH}^R]^{\text{MeBH}}$	
			1113 ^d	1137 δCH^R					
			1094 ^m	1105 $\nu\text{CN} + \delta\text{CH}^R$	1102 ^h		1140	$[\delta\text{CH}^R]^{\text{MeBH}}$	
1080 ^{md}	1070	$\nu\text{C-C} + \delta\text{CH}^R$			1081 ^h		1105	$[\delta\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
1047 ^f	1015	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$			1063 ^{d, a}		1080	$\nu\text{CN} + [\nu\text{C-C} + \delta\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
					1043 ^m		952	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$	
							1067	$[\delta\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
			1037 ^f	1059 $\nu\text{O-CH}_3 + \delta^R(\text{breath})$	1034 ^m		1058	$\nu\text{O-CH}_3 + \delta^R(\text{breath})^{\text{MeBH}}$	
			1010 ^m	1028 δ^R	1007 ^{md}		1026	$[\delta^R]_{\text{MeBH}}$	
			974 ^{md}	993 γCH^R	953 ^d	951 ^d	985	$[\gamma\text{CH}^R]^{\text{MeBH}}$	
			959 ^{md}	958 $\gamma\text{CH}^R + \rho_r\text{NH}_2$	949 ^h		958	$[\gamma\text{CH}^R]^{\text{MeBH}}$	
				947 $\gamma\text{CH}^R + \rho_r\text{NH}_2$					
			930 ^m	891 $\delta^R(\text{breath}) + \delta(\text{O})\text{C-N-N}$	904 ^{m-d}		922	$[\delta^R(\text{breath})]^{\text{MeBH}} + \delta(\text{O})\text{C-N-N}$	
864 ^d	928	γCH^R			857 ^d		910	$[\gamma\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
847 ^d	876	$\nu(\text{H})\text{C-S}$					869	$\nu\text{S-CH}$	
			845 ^m	870 $\gamma(\text{CH}^R + \text{R})$	844 ^m		862	$[\gamma\text{CH}^R + \text{R}]^{\text{MeBH}}$	
816 ^d	855	γCH^R					834	$[\gamma\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
			816 ^d	827 γCH^R	817 ^h		830	$[\gamma\text{CH}^R]^{\text{MeBH}}$	
			793 ^m	807 δ^R	796 ^d		812	$[\delta^R]_{\text{MeBH}}$	
			766 ^m	784 $\gamma^R + \gamma\text{C=O}$	760 ^m		775	$[\gamma^R]_{\text{MeBH}} + \gamma\text{C=O}$	
757 ^m	766	δ^R					768	$[\delta^R]_{\text{TPCOH}}$	
730 ^{m-f, a}	740	γCH^R			730 ^m		717	$[\gamma\text{CH}^R]_{\text{TPCOH}}$	
			698 ^d	714 $\gamma(\text{CH}^R + \text{C=O})$	709 ^d		709	$[\gamma(\text{CH}^R + \text{C=O})]^{\text{MeBH}}$	
	663	$\nu\text{S-C(CO)}$			694 ^{md}		702	$\nu\text{S-C(CN)}$	
666 ^f	680	δ^R			661 ^{md}		671	$[\delta^R]_{\text{TPCOH}}$	
			634 ^h	651 $\delta^R + \gamma\text{NH}$	638 ^{d, a}		648	$[\delta^R]_{\text{MeBH}} + \gamma\text{NH}$	
			624 ^h	624 $\delta(\text{Ar-O-CH}_3 + \text{R})$	627 ^m		617	$[\delta(\text{Ar-O-CH}_3 + \text{R})]^{\text{MeBH}}$	
584 ^d	583	γ^R	608 ^{m, a}	535 $\gamma\text{NH} + \rho_t\text{NH}_2$	610 ^m		523	$\gamma\text{NH} + [\gamma^R]_{\text{TPCOH}}$	
567 ^d					576 ^{md}		596	$[\gamma^R]_{\text{TPCOH}}$	
			517 ^{md}	532 γ^R	523 ^{md}		541	$[\gamma^R]_{\text{MeBH}}$	
			502 ^{md}	493 $\delta\text{Ar-O-CH}_3$	501 ^{md}		488	$\delta\text{Ar-O-CH}_3 + \gamma\text{NH}$	
			453 ^d	468 $\delta(\text{Ar-O-CH}_3 + \text{Ar-C=O})$	486 ^d		431	$\delta(\text{Ar-O-CH}_3 + \text{Ar-C=O})$	
467 ^m	486	γ^R							
			418 ^d	426 γ^R	438 ^{md}		498	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{MeBH}}$	

Referencias: RF: Combinación de bandas por Resonancia de Fermi [3]; R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico; breath: deformación del anillo en fase y en el plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

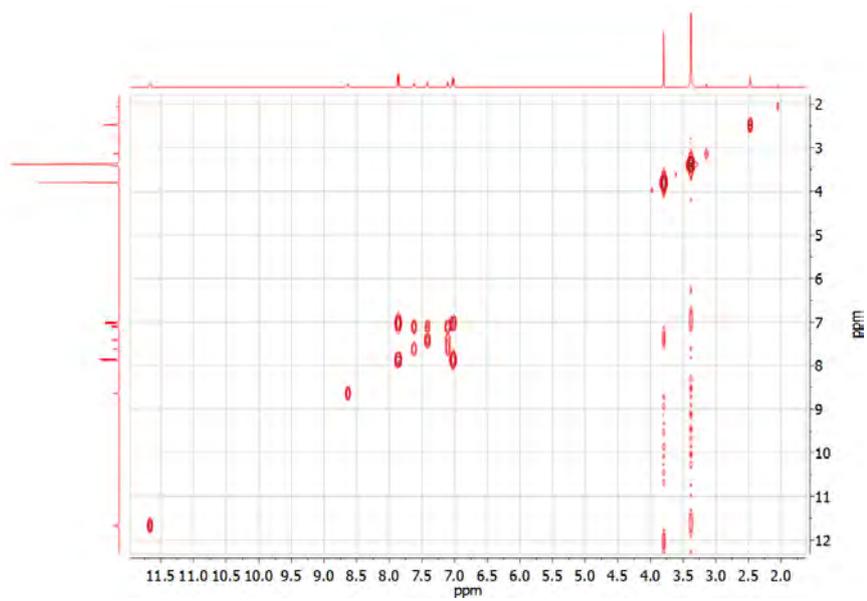


Figura S3.1- 3 Espectro COSY del compuesto HL3 en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

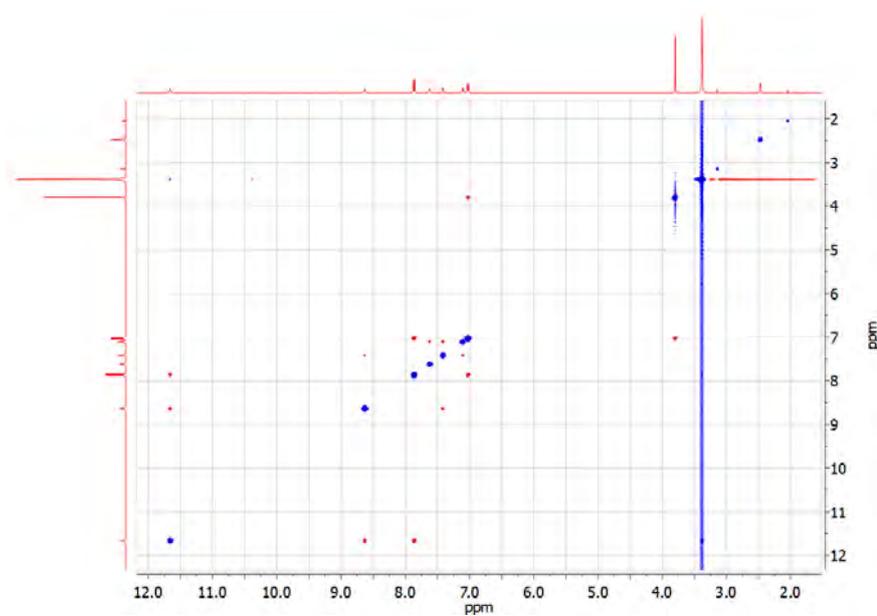


Figura S3.1- 4 Espectro NOESY del compuesto HL3 en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

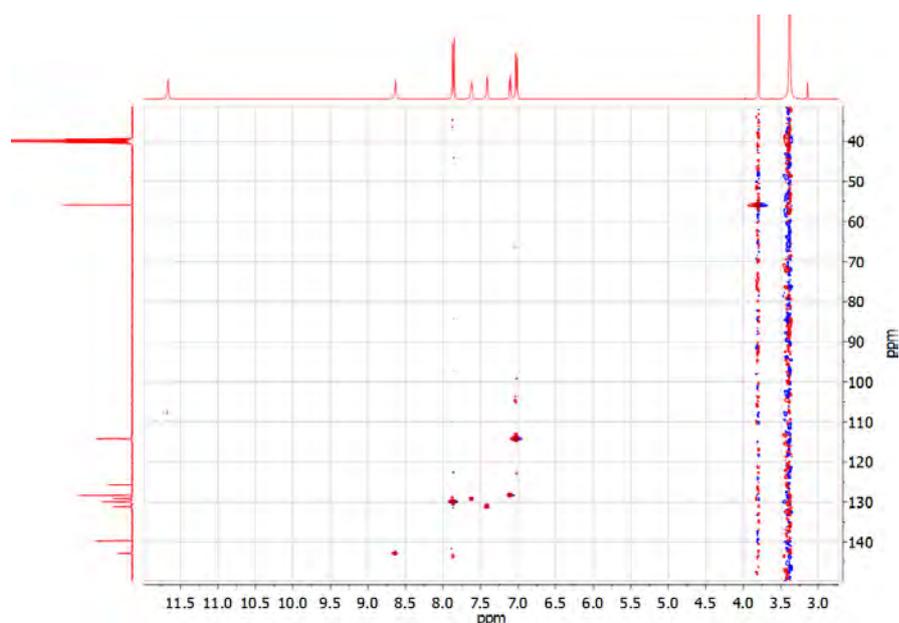


Figura S3.1- 5 Espectro HSQC del compuesto HL3 en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

Tabla S3.2- 1 Distancias de enlaces de la estructura cristalina de $Cu(L3)_2$.

Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancia(Å)
C1	C2	1.391(4)	O1	C7	1.421(5)	O2	Cu	1.924
C2	C1	1.391(4)	C8	N1	1.316(4)	Cu	O2	1.924
C1	C6	1.381(5)	N1	C8	1.316(4)	Cu	N2	1.935
C6	C1	1.381(5)	C8	O2	1.290(4)	N2	Cu	1.935
C1	C8	1.484(5)	O2	C8	1.290(4)	Cu	O2	1.924
C8	C1	1.484(5)	C9	H9	0.93	O2	Cu	1.924
C2	H2	0.93	H9	C9	0.93	C1	C2	1.391(4)
H2	C2	0.93	C9	C10	1.434(5)	C2	C1	1.391(4)
C2	C3	1.368(5)	C10	C9	1.434(5)	C1	C6	1.381(5)
C3	C2	1.368(5)	C9	N2	1.283(4)	C6	C1	1.381(5)
C3	H3	0.93	N2	C9	1.283(4)	C1	C8	1.484(5)
H3	C3	0.93	C10	C11	1.368(4)	C8	C1	1.484(5)
C3	C4	1.380(5)	C11	C10	1.368(4)	C2	H2	0.93
C4	C3	1.380(5)	C10	S	1.724(3)	H2	C2	0.93
C4	C5	1.380(5)	S	C10	1.724(3)	C2	C3	1.368(5)
C5	C4	1.380(5)	C11	H11	0.93	C3	C2	1.368(5)
C4	O1	1.362(4)	H11	C11	0.93	C3	H3	0.93
O1	C4	1.362(4)	C11	C12	1.397(5)	H3	C3	0.93
C5	H5	0.93	C12	C11	1.397(5)	C3	C4	1.380(5)
H5	C5	0.93	C12	H12	0.93	C4	C3	1.380(5)
C5	C6	1.371(5)	H12	C12	0.93	C4	C5	1.380(5)
C6	C5	1.371(5)	C12	C13	1.345(5)	C5	C4	1.380(5)
C6	H6	0.93	C13	C12	1.345(5)	C4	O1	1.362(4)
H6	C6	0.93	C13	H13	0.931	O1	C4	1.362(4)
C7	H7A	0.96	H13	C13	0.931	C5	H5	0.93
H7A	C7	0.96	C13	S	1.705(3)	H5	C5	0.93
C7	H7B	0.961	S	C13	1.705(3)	C5	C6	1.371(5)
H7B	C7	0.961	N1	N2	1.387(4)	C6	C5	1.371(5)
C7	H7C	0.961	N2	N1	1.387(4)	C6	H6	0.93
H7C	C7	0.961	N2	Cu	1.935	H6	C6	0.93
C7	O1	1.421(5)	Cu	N2	1.935	C7	H7A	0.96

Continuación

H7A	C7	0.96	H9	C9	0.93	C12	C11	1.397(5)
C7	H7B	0.961	C9	C10	1.434(5)	C12	H12	0.93
H7B	C7	0.961	C10	C9	1.434(5)	H12	C12	0.93
C7	H7C	0.961	C9	N2	1.283(4)	C12	C13	1.345(5)
H7C	C7	0.961	N2	C9	1.283(4)	C13	C12	1.345(5)
C7	O1	1.421(5)	C10	C11	1.368(4)	C13	H13	0.931
O1	C7	1.421(5)	C11	C10	1.368(4)	H13	C13	0.931
C8	N1	1.316(4)	C10	S	1.724(3)	C13	S	1.705(3)
N1	C8	1.316(4)	S	C10	1.724(3)	S	C13	1.705(3)
C8	O2	1.290(4)	C11	H11	0.93	N1	N2	1.387(4)
O2	C8	1.290(4)	H11	C11	0.93	N2	N1	1.387(4)
C9	H9	0.93	C11	C12	1.397(5)			

Tabla S3.2- 2 Ángulos de enlaces de la estructura cristalina de Cu(L3)₂.

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulos (°)	Átomo 1	Átomo 2	átomo 3	Ángulos (°)	átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulos (°)
C2	C1	C6	118.0(3)	H7C	C7	H7A	109.5	C12	C13	H13	123.5
C6	C1	C2	118.0(3)	H7A	C7	O1	109.5	H13	C13	C12	123.5
C2	C1	C8	119.9(3)	O1	C7	H7A	109.5	C12	C13	S	113.2(3)
C8	C1	C2	119.9(3)	H7B	C7	H7C	109.5	S	C13	C12	113.2(3)
C6	C1	C8	122.1(3)	H7C	C7	H7B	109.5	H13	C13	S	123.3
C8	C1	C6	122.1(3)	H7B	C7	O1	109.4	S	C13	H13	123.3
C1	C2	H2	119.5	O1	C7	H7B	109.4	C8	N1	N2	109.3(3)
H2	C2	C1	119.5	H7C	C7	O1	109.5	N2	N1	C8	109.3(3)
C1	C2	C3	120.9(3)	O1	C7	H7C	109.5	C9	N2	N1	117.3(3)
C3	C2	C1	120.9(3)	C1	C8	N1	116.8(3)	N1	N2	C9	117.3(3)
H2	C2	C3	119.7	N1	C8	C1	116.8(3)	C9	N2	Cu	128.7
C3	C2	H2	119.7	C1	C8	O2	118.4(3)	Cu	N2	C9	128.7
C2	C3	H3	119.8	O2	C8	C1	118.4(3)	N1	N2	Cu	114
H3	C3	C2	119.8	N1	C8	O2	124.8(3)	Cu	N2	N1	114
C2	C3	C4	120.6(4)	O2	C8	N1	124.8(3)	C4	O1	C7	117.9(3)
C4	C3	C2	120.6(4)	H9	C9	C10	115.9	C7	O1	C4	117.9(3)
H3	C3	C4	119.7	C10	C9	H9	115.9	C8	O2	Cu	110.2
C4	C3	H3	119.7	H9	C9	N2	115.9	Cu	O2	C8	110.2
C3	C4	C5	119.0(3)	N2	C9	H9	115.9	C10	S	C13	91.0(2)
C5	C4	C3	119.0(3)	C10	C9	N2	128.2(3)	C13	S	C10	91.0(2)
C3	C4	O1	115.8(3)	N2	C9	C10	128.2(3)	N2	Cu	O2	81.6
O1	C4	C3	115.8(3)	C9	C10	C11	124.7(3)	O2	Cu	N2	81.6
C5	C4	O1	125.1(3)	C11	C10	C9	124.7(3)	N2	Cu	N2	180
O1	C4	C5	125.1(3)	C9	C10	S	125.0(3)	N2	Cu	N2	180
C4	C5	H5	119.9	S	C10	C9	125.0(3)	N2	Cu	O2	98.4
H5	C5	C4	119.9	C11	C10	S	110.3(3)	O2	Cu	N2	98.4
C4	C5	C6	120.3(3)	S	C10	C11	110.3(3)	O2	Cu	N2	98.4
C6	C5	C4	120.3(3)	C10	C11	H11	123	N2	Cu	O2	98.4
H5	C5	C6	119.9	H11	C11	C10	123	O2	Cu	O2	180
C6	C5	H5	119.9	C10	C11	C12	113.8(3)	O2	Cu	O2	180
C1	C6	C5	121.3(3)	C12	C11	C10	113.8(3)	N2	Cu	O2	81.6
C5	C6	C1	121.3(3)	H11	C11	C12	123.1	O2	Cu	N2	81.6
C1	C6	H6	119.3	C12	C11	H11	123.1	C2	C1	C6	118.0(3)
H6	C6	C1	119.3	C11	C12	H12	124.2	C6	C1	C2	118.0(3)
C5	C6	H6	119.4	H12	C12	C11	124.2	C2	C1	C8	119.9(3)
H6	C6	C5	119.4	C11	C12	C13	111.6(3)	C8	C1	C2	119.9(3)
H7A	C7	H7B	109.4	C13	C12	C11	111.6(3)	C6	C1	C8	122.1(3)
H7B	C7	H7A	109.4	H12	C12	C13	124.2	C8	C1	C6	122.1(3)
H7A	C7	H7C	109.5	C13	C12	H12	124.2	C1	C2	H2	119.5

Continuación

H2	C2	C1	119.5	H7A	C7	H7C	109.5	C10	C11	C12	113.8(3)
C1	C2	C3	120.9(3)	H7C	C7	H7A	109.5	C12	C11	C10	113.8(3)
C3	C2	C1	120.9(3)	H7A	C7	O1	109.5	H11	C11	C12	123.1
H2	C2	C3	119.7	O1	C7	H7A	109.5	C12	C11	H11	123.1
C3	C2	H2	119.7	H7B	C7	H7C	109.5	C11	C12	H12	124.2
C2	C3	H3	119.8	H7C	C7	H7B	109.5	H12	C12	C11	124.2
H3	C3	C2	119.8	H7B	C7	O1	109.4	C11	C12	C13	111.6(3)
C2	C3	C4	120.6(4)	O1	C7	H7B	109.4	C13	C12	C11	111.6(3)
C4	C3	C2	120.6(4)	H7C	C7	O1	109.5	H12	C12	C13	124.2
H3	C3	C4	119.7	O1	C7	H7C	109.5	C13	C12	H12	124.2
C4	C3	H3	119.7	C1	C8	N1	116.8(3)	C12	C13	H13	123.5
C3	C4	C5	119.0(3)	N1	C8	C1	116.8(3)	H13	C13	C12	123.5
C5	C4	C3	119.0(3)	C1	C8	O2	118.4(3)	C12	C13	S	113.2(3)
C3	C4	O1	115.8(3)	O2	C8	C1	118.4(3)	S	C13	C12	113.2(3)
O1	C4	C3	115.8(3)	N1	C8	O2	124.8(3)	H13	C13	S	123.3
C5	C4	O1	125.1(3)	O2	C8	N1	124.8(3)	S	C13	H13	123.3
O1	C4	C5	125.1(3)	H9	C9	C10	115.9	C8	N1	N2	109.3(3)
C4	C5	H5	119.9	C10	C9	H9	115.9	N2	N1	C8	109.3(3)
H5	C5	C4	119.9	H9	C9	N2	115.9	Cu	N2	C9	128.7
C4	C5	C6	120.3(3)	N2	C9	H9	115.9	C9	N2	Cu	128.7
C6	C5	C4	120.3(3)	C10	C9	N2	128.2(3)	Cu	N2	N1	114
H5	C5	C6	119.9	N2	C9	C10	128.2(3)	N1	N2	Cu	114
C6	C5	H5	119.9	C9	C10	C11	124.7(3)	C9	N2	N1	117.3(3)
C1	C6	C5	121.3(3)	C11	C10	C9	124.7(3)	N1	N2	C9	117.3(3)
C5	C6	C1	121.3(3)	C9	C10	S	125.0(3)	C4	O1	C7	117.9(3)
C1	C6	H6	119.3	S	C10	C9	125.0(3)	C7	O1	C4	117.9(3)
H6	C6	C1	119.3	C11	C10	S	110.3(3)	Cu	O2	C8	110.2
C5	C6	H6	119.4	S	C10	C11	110.3(3)	C8	O2	Cu	110.2
H6	C6	C5	119.4	C10	C11	H11	123	C10	S	C13	91.0(2)
H7A	C7	H7B	109.4	H11	C11	C10	123	C13	S	C10	91.0(2)
H7B	C7	H7A	109.4								

Tabla S3.2- 3 Torsiones de la estructura cristalina de Cu(L3)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión(°)
C6	C1	C2	H2	-179.6	C2	C1	C8	O2	5.8(5)
H2	C2	C1	C6	-179.6	O2	C8	C1	C2	5.8(5)
C6	C1	C2	C3	0.5(5)	C6	C1	C8	N1	7.2(5)
C3	C2	C1	C6	0.5(5)	N1	C8	C1	C6	7.2(5)
C8	C1	C2	H2	-0.3	C6	C1	C8	O2	-175.0(3)
H2	C2	C1	C8	-0.3	O2	C8	C1	C6	-175.0(3)
C8	C1	C2	C3	179.8(3)	C1	C2	C3	H3	179.8
C3	C2	C1	C8	179.8(3)	H3	C3	C2	C1	179.8
C2	C1	C6	C5	0.1(5)	C1	C2	C3	C4	-0.3(6)
C5	C6	C1	C2	0.1(5)	C4	C3	C2	C1	-0.3(6)
C2	C1	C6	H6	-179.9	H2	C2	C3	H3	-0.1
H6	C6	C1	C2	-179.9	H3	C3	C2	H2	-0.1
C8	C1	C6	C5	-179.1(3)	H2	C2	C3	C4	179.8
C5	C6	C1	C8	-179.1(3)	C4	C3	C2	H2	179.8
C8	C1	C6	H6	0.9	C2	C3	C4	C5	-0.6(6)
H6	C6	C1	C8	0.9	C5	C4	C3	C2	-0.6(6)
C2	C1	C8	N1	-172.0(3)	C2	C3	C4	O1	178.4(3)
N1	C8	C1	C2	-172.0(3)	O1	C4	C3	C2	178.4(3)

Continuación

H3	C3	C4	C5	179.4	C9	C10	C11	C12	-179.5(3)
C5	C4	C3	H3	179.4	C12	C11	C10	C9	-179.5(3)
H3	C3	C4	O1	-1.6	S	C10	C11	H11	179.6
O1	C4	C3	H3	-1.6	H11	C11	C10	S	179.6
C3	C4	C5	H5	-178.7	S	C10	C11	C12	-0.5(4)
H5	C5	C4	C3	-178.7	C12	C11	C10	S	-0.5(4)
C3	C4	C5	C6	1.2(5)	C9	C10	S	C13	179.3(3)
C6	C5	C4	C3	1.2(5)	C13	S	C10	C9	179.3(3)
O1	C4	C5	H5	2.4	C11	C10	S	C13	0.4(3)
H5	C5	C4	O1	2.4	C13	S	C10	C11	0.4(3)
O1	C4	C5	C6	-177.7(3)	C10	C11	C12	H12	-179.7
C6	C5	C4	O1	-177.7(3)	H12	C12	C11	C10	-179.7
C3	C4	O1	C7	-163.7(3)	C10	C11	C12	C13	0.4(5)
C7	O1	C4	C3	-163.7(3)	C13	C12	C11	C10	0.4(5)
C5	C4	O1	C7	15.2(5)	H11	C11	C12	H12	0.2
C7	O1	C4	C5	15.2(5)	H12	C12	C11	H11	0.2
C4	C5	C6	C1	-1.0(5)	H11	C11	C12	C13	-179.7
C1	C6	C5	C4	-1.0(5)	C13	C12	C11	H11	-179.7
C4	C5	C6	H6	179	C11	C12	C13	H13	179.9
H6	C6	C5	C4	179	H13	C13	C12	C11	179.9
H5	C5	C6	C1	178.9	C11	C12	C13	S	-0.1(4)
C1	C6	C5	H5	178.9	S	C13	C12	C11	-0.1(4)
H5	C5	C6	H6	-1.1	H12	C12	C13	H13	0
H6	C6	C5	H5	-1.1	H13	C13	C12	H12	0
H7A	C7	O1	C4	-71.1	H12	C12	C13	S	179.9
C4	O1	C7	H7A	-71.1	S	C13	C12	H12	179.9
H7B	C7	O1	C4	169	C12	C13	S	C10	-0.1(3)
C4	O1	C7	H7B	169	C10	S	C13	C12	-0.1(3)
H7C	C7	O1	C4	48.9	H13	C13	S	C10	179.8
C4	O1	C7	H7C	48.9	C10	S	C13	H13	179.8
C1	C8	N1	N2	179.2(3)	C8	N1	N2	C9	-176.8(3)
N2	N1	C8	C1	179.2(3)	C9	N2	N1	C8	-176.8(3)
O2	C8	N1	N2	1.5(4)	C8	N1	N2	Cu	0.8
N2	N1	C8	O2	1.5(4)	Cu	N2	N1	C8	0.8
C1	C8	O2	Cu	179.3	C9	N2	Cu	O2	175.4
Cu	O2	C8	C1	179.3	O2	Cu	N2	C9	175.4
N1	C8	O2	Cu	-3.1	C9	N2	Cu	N2	Undefined
Cu	O2	C8	N1	-3.1	N2	Cu	N2	C9	Undefined
H9	C9	C10	C11	-3	C9	N2	Cu	O2	-4.6
C11	C10	C9	H9	-3	O2	Cu	N2	C9	-4.6
H9	C9	C10	S	178.1	N1	N2	Cu	O2	-1.9
S	C10	C9	H9	178.1	O2	Cu	N2	N1	-1.9
N2	C9	C10	C11	177.0(3)	N1	N2	Cu	N2	Undefined
C11	C10	C9	N2	177.0(3)	N2	Cu	N2	N1	Undefined
N2	C9	C10	S	-1.8(5)	N1	N2	Cu	O2	178.1
S	C10	C9	N2	-1.8(5)	O2	Cu	N2	N1	178.1
H9	C9	N2	N1	179.6	C8	O2	Cu	N2	2.5
N1	N2	C9	H9	179.6	N2	Cu	O2	C8	2.5
H9	C9	N2	Cu	2.4	C8	O2	Cu	N2	-177.5
Cu	N2	C9	H9	2.4	N2	Cu	O2	C8	-177.5
C10	C9	N2	N1	-0.4(5)	C8	O2	Cu	O2	Undefined
N1	N2	C9	C10	-0.4(5)	O2	Cu	O2	C8	Undefined
C10	C9	N2	Cu	-177.6	N2	Cu	N2	C9	Undefined
Cu	N2	C9	C10	-177.6	C9	N2	Cu	N2	Undefined
C9	C10	C11	H11	0.6	N2	Cu	N2	N1	Undefined
H11	C11	C10	C9	0.6	N1	N2	Cu	N2	Undefined

Continuación

O2	Cu	N2	C9	4.6	C6	C5	C4	C3	-1.2(5)
C9	N2	Cu	O2	4.6	O1	C4	C5	H5	-2.4
O2	Cu	N2	N1	-178.1	H5	C5	C4	O1	-2.4
N1	N2	Cu	O2	-178.1	O1	C4	C5	C6	177.7(3)
O2	Cu	N2	C9	-175.4	C6	C5	C4	O1	177.7(3)
C9	N2	Cu	O2	-175.4	C3	C4	O1	C7	163.7(3)
O2	Cu	N2	N1	1.9	C7	O1	C4	C3	163.7(3)
N1	N2	Cu	O2	1.9	C5	C4	O1	C7	-15.2(5)
N2	Cu	O2	C8	177.5	C7	O1	C4	C5	-15.2(5)
C8	O2	Cu	N2	177.5	C4	C5	C6	C1	1.0(5)
O2	Cu	O2	C8	Undefined	C1	C6	C5	C4	1.0(5)
C8	O2	Cu	O2	Undefined	C4	C5	C6	H6	-179
N2	Cu	O2	C8	-2.5	H6	C6	C5	C4	-179
C8	O2	Cu	N2	-2.5	H5	C5	C6	C1	-178.9
C6	C1	C2	H2	179.6	C1	C6	C5	H5	-178.9
H2	C2	C1	C6	179.6	H5	C5	C6	H6	1.1
C6	C1	C2	C3	-0.5(5)	H6	C6	C5	H5	1.1
C3	C2	C1	C6	-0.5(5)	H7A	C7	O1	C4	71.1
C8	C1	C2	H2	0.3	C4	O1	C7	H7A	71.1
H2	C2	C1	C8	0.3	H7B	C7	O1	C4	-169
C8	C1	C2	C3	-179.8(3)	C4	O1	C7	H7B	-169
C3	C2	C1	C8	-179.8(3)	H7C	C7	O1	C4	-48.9
C2	C1	C6	C5	-0.1(5)	C4	O1	C7	H7C	-48.9
C5	C6	C1	C2	-0.1(5)	C1	C8	N1	N2	-179.2(3)
C2	C1	C6	H6	179.9	N2	N1	C8	C1	-179.2(3)
H6	C6	C1	C2	179.9	O2	C8	N1	N2	-1.5(4)
C8	C1	C6	C5	179.1(3)	N2	N1	C8	O2	-1.5(4)
C5	C6	C1	C8	179.1(3)	C1	C8	O2	Cu	-179.3
C8	C1	C6	H6	-0.9	Cu	O2	C8	C1	-179.3
H6	C6	C1	C8	-0.9	N1	C8	O2	Cu	3.1
C2	C1	C8	N1	172.0(3)	Cu	O2	C8	N1	3.1
N1	C8	C1	C2	172.0(3)	H9	C9	C10	C11	3
C2	C1	C8	O2	-5.8(5)	C11	C10	C9	H9	3
O2	C8	C1	C2	-5.8(5)	H9	C9	C10	S	-178.1
C6	C1	C8	N1	-7.2(5)	S	C10	C9	H9	-178.1
N1	C8	C1	C6	-7.2(5)	N2	C9	C10	C11	-177.0(3)
C6	C1	C8	O2	175.0(3)	C11	C10	C9	N2	-177.0(3)
O2	C8	C1	C6	175.0(3)	N2	C9	C10	S	1.8(5)
C1	C2	C3	H3	-179.8	S	C10	C9	N2	1.8(5)
H3	C3	C2	C1	-179.8	H9	C9	N2	Cu	-2.4
C1	C2	C3	C4	0.3(6)	Cu	N2	C9	H9	-2.4
C4	C3	C2	C1	0.3(6)	H9	C9	N2	N1	-179.6
H2	C2	C3	H3	0.1	N1	N2	C9	H9	-179.6
H3	C3	C2	H2	0.1	C10	C9	N2	Cu	177.6
H2	C2	C3	C4	-179.8	Cu	N2	C9	C10	177.6
C4	C3	C2	H2	-179.8	C10	C9	N2	N1	0.4(5)
C2	C3	C4	C5	0.6(6)	N1	N2	C9	C10	0.4(5)
C5	C4	C3	C2	0.6(6)	C9	C10	C11	H11	-0.6
C2	C3	C4	O1	-178.4(3)	H11	C11	C10	C9	-0.6
O1	C4	C3	C2	-178.4(3)	C9	C10	C11	C12	179.5(3)
H3	C3	C4	C5	-179.4	C12	C11	C10	C9	179.5(3)
C5	C4	C3	H3	-179.4	S	C10	C11	H11	-179.6
H3	C3	C4	O1	1.6	H11	C11	C10	S	-179.6
O1	C4	C3	H3	1.6	S	C10	C11	C12	0.5(4)
C3	C4	C5	H5	178.7	C12	C11	C10	S	0.5(4)
H5	C5	C4	C3	178.7	C9	C10	S	C13	-179.3(3)
C3	C4	C5	C6	-1.2(5)	C13	S	C10	C9	-179.3(3)

Continuación

C11	C10	S	C13	-0.4(3)	S	C13	C12	C11	0.1(4)
C13	S	C10	C11	-0.4(3)	H12	C12	C13	H13	0
C10	C11	C12	H12	179.7	H13	C13	C12	H12	0
H12	C12	C11	C10	179.7	H12	C12	C13	S	-179.9
C10	C11	C12	C13	-0.4(5)	S	C13	C12	H12	-179.9
C13	C12	C11	C10	-0.4(5)	C12	C13	S	C10	0.1(3)
H11	C11	C12	H12	-0.2	C10	S	C13	C12	0.1(3)
H12	C12	C11	H11	-0.2	H13	C13	S	C10	-179.8
H11	C11	C12	C13	179.7	C10	S	C13	H13	-179.8
C13	C12	C11	H11	179.7	C8	N1	N2	Cu	-0.8
C11	C12	C13	H13	-179.9	Cu	N2	N1	C8	-0.8
H13	C13	C12	C11	-179.9	C8	N1	N2	C9	176.8(3)
C11	C12	C13	S	0.1(4)	C9	N2	N1	C8	176.8(3)

Tabla S3.2- 4 Asignación completa de los espectros vibracionales de Cu(L3)₂

HL3				Cu(L3) ₂			
Exp.	Calc.	Asignación	Exp.	Raman	Calc.	Asignación	
3467 ^{d,a}		[v OH] ^{H2O}	3449 ^{d, a}			[v OH] ^{H2O}	
3271 ^f	3501	v NH					
3201 ^h	3241	[v CHR ip] ^{TPCOH}			3236	[v CH ip] ^{TPCOH}	
3103 ^h	3210	[v CHR op] ^{TPCOH}			3212	[v CH op] ^{TPCOH}	
3092 ^m	3195	[v CHR op] ^{TPCOH}	3090 ^{md}		3197	[v CH op] ^{TPCOH}	
3053 ^d	3211	[v CHR ip] ^{MeBH}			3218	[v CH ip] ^{MeBH}	
3039 ^h	3193	[v CHR op] ^{MeBH}	3039 ^{md}		3210	[v CH op] ^{MeBH}	
2995 ^d	3191	[v CHR op] ^{MeBH}	3012 ^{mmd}		3203	[v CH op] ^{MeBH}	
2973 ^{md}	3166	[v CHR op] ^{MeBH}	2994 ^h		3188	[v CH op] ^{MeBH}	
2935 ^{md}	3133	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2930 ^{md}		3131	[v _{as} C-H] ^{CH3}	
2909 ^{md}	3067	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2906 ^{mmd}		3065	[v _{as} C-H] ^{CH3}	
2860 ^h	3009	[v _s C-H] ^{CH3}			3008	[v _s C-H] ^{CH3}	
2836 ^d	3014	[vC-H] ^{aldh}	2835 ^{md}		3175	[vC-H] ^{aldh}	
1641 ^{mf}	1751	v C=O + δ NH					
1604 ^f	1664	v C=N	1609 ^f		1613	[v ^R] ^{MeBH}	
			1599 ^f	1594 ^{f,a}	1648/1639	v(H)C=N + [v ^R] ^{MeBH}	
1576 ^m	1646	[v ^R] ^{MeBH}					
1559 ^f	1607	[v ^R] ^{MeBH}					
1520 ^h	1570	δ NH + [v ^R] ^{TPCOH}	1513 ^h	1511 ^d	1540	[v ^R] ^{TPCOH}	
1507 ^f	1549	[δ (CHR + CH ₃)] ^{MeBH} + δ NH	1490 ^{mf,a}	1485 ^d	1547	[δ CHR] ^{MeBH}	
					1510	v (O)C=N + δ CH ₃	
1468 ^d	1532	[δ (NH + CHR + CH ₃)] ^{MeBH}	1462 ^d				
1453 ^d	1504	δ _{as} CH ₃	1453 ^h		1503	δ _{as} CH ₃	
1440 ^d	1494	δ _{as} CH ₃	1441 ^h		1493	δ _{as} CH ₃	
1432 ^d	1464	[v ^R] ^{TPCOH} + δ (NH + CH ^{aldh})					
1418 ^{md}	1478	δ _s CH ₃	1415 ^h	1415 ^m	1477	δ _s CH ₃	
	1448	[v ^R + δ (CHR + NH)] ^{MeBH}	1406 ^m		1440	[v ^R + δ CH] ^{MeBH} + v _{as} O-C-N	
			1392 ^f	1385 ^m	1388	vC-C-O + [δC-H] ^{aldh}	
1369 ^m	1399	[v ^R] ^{TPCOH} + [δ CH] ^{aldh}	1366 ^m	1371 ^m	1453/1361	[v ^R] ^{TPCOH} + [δ CH] ^{aldh}	
1329 ^f	1347	[v ^R + δCH ^{aldh}] ^{TPCOH}	1324 ^d	1325 ^m	1421	[δ CH] ^{aldh}	
1320 ^f			1304 ^{md}				
1309 ^h	1341	[v ^R] ^{MeBH} + ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{aldh}	1296 ^h		1340	[v ^R] ^{MeBH} + ρ _r CH ₃	
1289 ^f	1291	[v(C-OCH ₃ + R) + δ CHR] ^{MeBH}	1254 ^h		1282	vC-OCH ₃ + [v ^R + δCH] ^{MeBH}	
1256 ^{mf, a}	1254	v _{as} C-C(O)-N + δ NH + [v C-S + δCHR] ^{TPCOH}	1246 ^{f, a}		1257	v CC-S	
1225 ^m	1249	[δCHR + CH ^{aldh}] ^{TPCOH} + v(S)C-C(N)	1221 ^{md}	1217 ^{md}	1249	[δCHR + CH ^{aldh}] ^{TPCOH} + v(S)C-C(N)	
1177 ^f	1205	ρ _r CH ₃	1171 ^{m-f}	1174 ^{md}	1204	ρ _r CH ₃	
1149 ^d	1167	vN-N+ δ[CHR + Ar-C(O)] ^{MeBH}					
			1149 ^h		1175	vAr-C(O) + [δC-H] ^{MeBH}	
1125 ^d	1195	[δCHR] ^{MeBH}	1112 ^h		1196	[δ CH] ^{MeBH}	

Continuación

1102 ^h	1140	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$		1133		$[\delta\text{CH}]^{\text{MeBH}}$
			1100 ^d	1050		v N-N
1063 ^{d,a}	1080	$\nu\text{CN} + [\nu\text{C-C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1060 ^h	1081		$[\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{TPCOH}}$
			1054 ^d			
1043 ^m	952	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$				
	1067	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1029 ^m	1025 ^d	928	$[\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{TPCOH}}$
1034 ^m	1058	$\nu\text{O-CH}_3 + \delta^{\text{R}}(\text{breath})^{\text{MeBH}}$			1060	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
1007 ^{md}	1026	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			1027	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
953 ^d	985	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	935 ^{md}	930 ^{md}	973	$[\gamma\text{CH}]^{\text{MeBH}}$
950 ^h	958	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			956	$[\gamma\text{CH}]^{\text{MeBH}}$
903 ^m	922	$[\delta^{\text{R}}(\text{breath})]^{\text{MeBH}} + \delta(\text{O})\text{C-N-N}$	908 ^{md}		957	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{coord.}}$
			898 ^{md}			
858 ^d	910	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	859 ^{md}	857 ^{md}	915	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPCOH}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$
843 ^m	869	$\nu\text{S-CH}$			870	$\nu\text{S-CH}$
	862	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}} + \text{R}]^{\text{MeBH}}$	840 ^m		868	$[\gamma\text{CH}]^{\text{MeBH}}$
817 ^h	834	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	822 ^{md}		834	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$
	830	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			825	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
795 ^d	812	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	798 ^d		815	$[\delta^{\text{R}}(\text{breathing})]^{\text{MeBH}}$
			782 ^{md}		793	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
760 ^m	775	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \gamma\text{C=O}$	756 ^{m-d}		783	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
	768	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	738 ^h		746	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
730 ^m	717	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	719 ^m		726	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
709 ^d	709	$[\gamma(\text{CH}^{\text{R}} + \text{C=O})]^{\text{MeBH}}$	707 ^h		714	$[\gamma(\text{CH}^{\text{R}} + \text{R})]^{\text{MeBH}}$
694 ^{md}	702	$\nu\text{S-C}(\text{CN})$	695 ^d		678	$\nu\text{S-C}(\text{CN}) + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
661 ^{md}	671	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	675 ^h	676 ^{mmd}	654	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
638 ^d	648	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \gamma\text{NH}$	645 ^{m-d}		581	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
627 ^m	617	$[\delta(\text{Ar-O-CH}_3 + \text{R})]^{\text{MeBH}}$	630 ^d		642	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \delta\text{Ar-C-O}$
610 ^m	523	$\gamma\text{NH} + [\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$				
			598 ^{m-d}		623	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
575 ^{md}	596	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	574 ^{md}	571 ^{md}	575	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
			556 ^d		554	$\nu_{\text{as}}\text{O-Cu-O} + \delta\text{Ar-O-CH}_3$
523 ^{md}	541	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$				
511 ^h			509 ^{md,a}		522	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
501 ^{md}	488	$\delta\text{Ar-O-CH}_3 + \gamma\text{NH}$				
486 ^d	431	$\delta(\text{Ar-O-CH}_3 + \text{Ar-C=O})$				
			466 ^{md}		403	$\delta\text{Ar-O-CH}_3 + \delta\text{N-C(H)-C}$
438 ^{md}	498	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{MeBH}}$				
			409 ^d		406	$\nu_{\text{as}}\text{N-Cu-N}$

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Tabla S3.3- 1 Distancias de enlaces de la estructura cristalina de Zn(L3)_2 .

Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)
C11	C12	1.36(2)	C14	C15	1.36(2)	C17	H17C	0.96
C12	C11	1.36(2)	C15	C14	1.36(2)	H17C	C17	0.96
C11	C16	1.42(2)	C14	O11	1.37(2)	C17	O11	1.40(2)
C16	C11	1.42(2)	O11	C14	1.37(2)	O11	C17	1.40(2)
C11	C18	1.47(2)	C15	H15	0.93	C18	N11	1.31(2)
C18	C11	1.47(2)	H15	C15	0.93	N11	C18	1.31(2)
C12	H12	0.93	C15	C16	1.38(2)	C18	O12	1.32(1)
H12	C12	0.93	C16	C15	1.38(2)	O12	C18	1.32(1)
C12	C13	1.38(2)	C16	H16	0.93	C19	H19	0.93
C13	C12	1.38(2)	H16	C16	0.93	H19	C19	0.93
C13	H13	0.93	C17	H17A	0.96	C19	C110	1.44(2)
H13	C13	0.93	H17A	C17	0.96	C110	C19	1.44(2)
C13	C14	1.39(2)	C17	H17B	0.96	C19	N12	1.30(1)
C14	C13	1.39(2)	H17B	C17	0.96	N12	C19	1.30(1)

Continuación

C21	C22	1.40(2)	C27	O21	1.42(2)	C211	C210	1.40(2)
C22	C21	1.40(2)	O21	C27	1.42(2)	C210	S2	1.71(1)
C21	C26	1.39(2)	C28	N21	1.31(2)	S2	C210	1.71(1)
C26	C21	1.39(2)	N21	C28	1.31(2)	C211	H211	0.93
C21	C28	1.48(2)	C28	O22	1.30(1)	H211	C211	0.93
C28	C21	1.48(2)	O22	C28	1.30(1)	C211	C212	1.41(2)
C22	H22	0.93	C29	H29	0.93	C212	C211	1.41(2)
H22	C22	0.93	H29	C29	0.93	C212	H212	0.93
C22	C23	1.37(2)	C29	C210	1.44(2)	H212	C212	0.93
C23	C22	1.37(2)	C210	C29	1.44(2)	C212	C213	1.30(2)
C23	H23	0.93	C29	N22	1.29(1)	C213	C212	1.30(2)
H23	C23	0.93	N22	C29	1.29(1)	C213	H213	0.93
C23	C24	1.37(2)	C110	C111	1.37(2)	H213	C213	0.93
C24	C23	1.37(2)	C111	C110	1.37(2)	C213	S2	1.71(2)
C24	C25	1.39(2)	C110	S1	1.70(2)	S2	C213	1.71(2)
C25	C24	1.39(2)	S1	C110	1.70(2)	N11	N12	1.41(2)
C24	O21	1.36(2)	C111	H111	0.93	N12	N11	1.41(2)
O21	C24	1.36(2)	H111	C111	0.93	N12	Zn	2.02(1)
C25	H25	0.93	C111	C112	1.38(2)	Zn	N12	2.02(1)
H25	C25	0.93	C112	C111	1.38(2)	N21	N22	1.37(1)
C25	C26	1.40(2)	C112	H112	0.93	N22	N21	1.37(1)
C26	C25	1.40(2)	H112	C112	0.93	N22	Zn	2.027(8)
C26	H26	0.93	C112	C113	1.34(2)	Zn	N22	2.027(8)
H26	C26	0.93	C113	C112	1.34(2)	O1W	Zn	2.001(7)
C27	H27A	0.96	C113	H113	0.93	Zn	O1W	2.001(7)
H27A	C27	0.96	H113	C113	0.93	O12	Zn	2.094(8)
C27	H27B	0.96	C113	S1	1.70(1)	Zn	O12	2.094(8)
H27B	C27	0.96	S1	C113	1.70(1)	O22	Zn	2.078(8)
C27	H27C	0.96	C210	C211	1.40(2)	Zn	O22	2.078(8)
H27C	C27	0.96						

Tabla S3.3- 2 Ángulos de enlaces de la estructura cristalina de Zn(L3)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulos (°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulos (°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Ángulos (°)
C12	C11	C16	117(1)	O11	C14	C13	124(1)	H17B	C17	H17C	109
C16	C11	C12	117(1)	C15	C14	O11	117(1)	H17C	C17	H17B	109
C12	C11	C18	124(1)	O11	C14	C15	117(1)	H17B	C17	O11	109
C18	C11	C12	124(1)	C14	C15	H15	120	O11	C17	H17B	109
C16	C11	C18	119(1)	H15	C15	C14	120	H17C	C17	O11	110
C18	C11	C16	119(1)	C14	C15	C16	121(1)	O11	C17	H17C	110
C11	C12	H12	119	C16	C15	C14	121(1)	C11	C18	N11	118(1)
H12	C12	C11	119	H15	C15	C16	120	N11	C18	C11	118(1)
C11	C12	C13	123(1)	C16	C15	H15	120	C11	C18	O12	117(1)
C13	C12	C11	123(1)	C11	C16	C15	120(1)	O12	C18	C11	117(1)
H12	C12	C13	119	C15	C16	C11	120(1)	N11	C18	O12	125(1)
C13	C12	H12	119	C11	C16	H16	120	O12	C18	N11	125(1)
C12	C13	H13	120	H16	C16	C11	120	H19	C19	C110	115
H13	C13	C12	120	C15	C16	H16	120	C110	C19	H19	115
C12	C13	C14	119(1)	H16	C16	C15	120	H19	C19	N12	115
C14	C13	C12	119(1)	H17A	C17	H17B	109	N12	C19	H19	115
H13	C13	C14	121	H17B	C17	H17A	109	C110	C19	N12	129(1)
C14	C13	H13	121	H17A	C17	H17C	110	N12	C19	C110	129(1)
C13	C14	C15	120(1)	H17C	C17	H17A	110	C22	C21	C26	117(1)
C15	C14	C13	120(1)	H17A	C17	O11	110	C26	C21	C22	117(1)
C13	C14	O11	124(1)	O11	C17	H17A	110	C22	C21	C28	121(1)

Continuación

C28	C21	C22	121(1)	H29	C29	C210	116	S2	C213	C212	113(1)
C26	C21	C28	121(1)	C210	C29	H29	116	H213	C213	S2	123
C28	C21	C26	121(1)	H29	C29	N22	116	S2	C213	H213	123
C21	C22	H22	119	N22	C29	H29	116	C18	N11	N12	110.5(9)
H22	C22	C21	119	C210	C29	N22	128(1)	N12	N11	C18	110.5(9)
C21	C22	C23	123(1)	N22	C29	C210	128(1)	C19	N12	N11	115(1)
C23	C22	C21	123(1)	C19	C110	C111	121(1)	N11	N12	C19	115(1)
H22	C22	C23	119	C111	C110	C19	121(1)	C19	N12	Zn	126.7(8)
C23	C22	H22	119	C19	C110	S1	127(1)	Zn	N12	C19	126.7(8)
C22	C23	H23	120	S1	C110	C19	127(1)	N11	N12	Zn	116.7(7)
H23	C23	C22	120	C111	C110	S1	111(1)	Zn	N12	N11	116.7(7)
C22	C23	C24	120(1)	S1	C110	C111	111(1)	C28	N21	N22	111.3(9)
C24	C23	C22	120(1)	C110	C111	H111	124	N22	N21	C28	111.3(9)
H23	C23	C24	120	H111	C111	C110	124	C29	N22	N21	118.2(9)
C24	C23	H23	120	C110	C111	C112	112(1)	N21	N22	C29	118.2(9)
C23	C24	C25	119(1)	C112	C111	C110	112(1)	C29	N22	Zn	125.2(7)
C25	C24	C23	119(1)	H111	C111	C112	124	Zn	N22	C29	125.2(7)
C23	C24	O21	126(1)	C112	C111	H111	124	N21	N22	Zn	115.8(6)
O21	C24	C23	126(1)	C111	C112	H112	123	Zn	N22	N21	115.8(6)
C25	C24	O21	115(1)	H112	C112	C111	123	C14	O11	C17	119(1)
O21	C24	C25	115(1)	C111	C112	C113	114(1)	C17	O11	C14	119(1)
C24	C25	H25	120	C113	C112	C111	114(1)	C18	O12	Zn	110.0(7)
H25	C25	C24	120	H112	C112	C113	123	Zn	O12	C18	110.0(7)
C24	C25	C26	120(1)	C113	C112	H112	123	C24	O21	C27	117(1)
C26	C25	C24	120(1)	C112	C113	H113	124	C27	O21	C24	117(1)
H25	C25	C26	120	H113	C113	C112	124	C28	O22	Zn	109.7(7)
C26	C25	H25	120	C112	C113	S1	111(1)	Zn	O22	C28	109.7(7)
C21	C26	C25	121(1)	S1	C113	C112	111(1)	C110	S1	C113	91.5(7)
C25	C26	C21	121(1)	H113	C113	S1	124	C113	S1	C110	91.5(7)
C21	C26	H26	120	S1	C113	H113	124	C210	S2	C213	91.6(7)
H26	C26	C21	120	C29	C210	C211	123(1)	C213	S2	C210	91.6(7)
C25	C26	H26	120	C211	C210	C29	123(1)	N12	Zn	N22	117.0(4)
H26	C26	C25	120	C29	C210	S2	127.2(9)	N22	Zn	N12	117.0(4)
H27A	C27	H27B	109	S2	C210	C29	127.2(9)	N12	Zn	O1W	125.8(4)
H27B	C27	H27A	109	C211	C210	S2	110(1)	O1W	Zn	N12	125.8(4)
H27A	C27	H27C	109	S2	C210	C211	110(1)	N12	Zn	O12	77.4(4)
H27C	C27	H27A	109	C210	C211	H211	124	O12	Zn	N12	77.4(4)
H27A	C27	O21	109	H211	C211	C210	124	N12	Zn	O22	99.4(4)
O21	C27	H27A	109	C210	C211	C212	112(1)	O22	Zn	N12	99.4(4)
H27B	C27	H27C	109	C212	C211	C210	112(1)	N22	Zn	O1W	117.1(3)
H27C	C27	H27B	109	H211	C211	C212	124	O1W	Zn	N22	117.1(3)
H27B	C27	O21	110	C212	C211	H211	124	N22	Zn	O12	101.1(3)
O21	C27	H27B	110	C211	C212	H212	123	O12	Zn	N22	101.1(3)
H27C	C27	O21	110	H212	C212	C211	123	N22	Zn	O22	76.7(3)
O21	C27	H27C	110	C211	C212	C213	113(1)	O22	Zn	N22	76.7(3)
C21	C28	N21	117(1)	C213	C212	C211	113(1)	O1W	Zn	O12	93.6(3)
N21	C28	C21	117(1)	H212	C212	C213	123	O12	Zn	O1W	93.6(3)
C21	C28	O22	119(1)	C213	C212	H212	123	O1W	Zn	O22	91.5(3)
O22	C28	C21	119(1)	C212	C213	H213	123	O22	Zn	O1W	91.5(3)
N21	C28	O22	124(1)	H213	C213	C212	123	O12	Zn	O22	174.9(3)
O22	C28	N21	124(1)	C212	C213	S2	113(1)	O22	Zn	O12	174.9(3)

Tabla S3.3- 3 Torsiones de la estructura cristalina de Zn(L3)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión (°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión (°)
C16	C11	C12	H12	-180	H15	C15	C16	C11	179
H12	C12	C11	C16	-180	C11	C16	C15	H15	179
C16	C11	C12	C13	0(2)	H15	C15	C16	H16	-1
C13	C12	C11	C16	0(2)	H16	C16	C15	H15	-1
C18	C11	C12	H12	1	H17A	C17	O11	C14	-57
H12	C12	C11	C18	1	C14	O11	C17	H17A	-57
C18	C11	C12	C13	-179(1)	H17B	C17	O11	C14	-177
C13	C12	C11	C18	-179(1)	C14	O11	C17	H17B	-177
C12	C11	C16	C15	-1(2)	H17C	C17	O11	C14	63
C15	C16	C11	C12	-1(2)	C14	O11	C17	H17C	63
C12	C11	C16	H16	179	C11	C18	N11	N12	174.9(9)
H16	C16	C11	C12	179	N12	N11	C18	C11	174.9(9)
C18	C11	C16	C15	178(1)	O12	C18	N11	N12	-6(2)
C15	C16	C11	C18	178(1)	N12	N11	C18	O12	-6(2)
C18	C11	C16	H16	-2	C11	C18	O12	Zn	-175.8(8)
H16	C16	C11	C18	-2	Zn	O12	C18	C11	-175.8(8)
C12	C11	C18	N11	-168(1)	N11	C18	O12	Zn	5(1)
N11	C18	C11	C12	-168(1)	Zn	O12	C18	N11	5(1)
C12	C11	C18	O12	13(2)	H19	C19	C110	C111	2
O12	C18	C11	C12	13(2)	C111	C110	C19	H19	2
C16	C11	C18	N11	14(2)	H19	C19	C110	S1	178
N11	C18	C11	C16	14(2)	S1	C110	C19	H19	178
C16	C11	C18	O12	-166(1)	N12	C19	C110	C111	-178(1)
O12	C18	C11	C16	-166(1)	C111	C110	C19	N12	-178(1)
C11	C12	C13	H13	-177	N12	C19	C110	S1	-2(2)
H13	C13	C12	C11	-177	S1	C110	C19	N12	-2(2)
C11	C12	C13	C14	3(2)	H19	C19	N12	N11	177
C14	C13	C12	C11	3(2)	N11	N12	C19	H19	177
H12	C12	C13	H13	3	H19	C19	N12	Zn	-19
H13	C13	C12	H12	3	Zn	N12	C19	H19	-19
H12	C12	C13	C14	-177	C110	C19	N12	N11	-3(2)
C14	C13	C12	H12	-177	N11	N12	C19	C110	-3(2)
C12	C13	C14	C15	-5(2)	C110	C19	N12	Zn	161(1)
C15	C14	C13	C12	-5(2)	Zn	N12	C19	C110	161(1)
C12	C13	C14	O11	178(1)	C26	C21	C22	H22	-179
O11	C14	C13	C12	178(1)	H22	C22	C21	C26	-179
H13	C13	C14	C15	175	C26	C21	C22	C23	1(2)
C15	C14	C13	H13	175	C23	C22	C21	C26	1(2)
H13	C13	C14	O11	-2	C28	C21	C22	H22	1
O11	C14	C13	H13	-2	H22	C22	C21	C28	1
C13	C14	C15	H15	-176	C28	C21	C22	C23	-179(1)
H15	C15	C14	C13	-176	C23	C22	C21	C28	-179(1)
C13	C14	C15	C16	4(2)	C22	C21	C26	C25	0(2)
C16	C15	C14	C13	4(2)	C25	C26	C21	C22	0(2)
O11	C14	C15	H15	2	C22	C21	C26	H26	-179
H15	C15	C14	O11	2	H26	C26	C21	C22	-179
O11	C14	C15	C16	-178(1)	C28	C21	C26	C25	-180(1)
C16	C15	C14	O11	-178(1)	C25	C26	C21	C28	-180(1)
C13	C14	O11	C17	-7(2)	C28	C21	C26	H26	1
C17	O11	C14	C13	-7(2)	H26	C26	C21	C28	1
C15	C14	O11	C17	175(1)	C22	C21	C28	N21	-164(1)
C17	O11	C14	C15	175(1)	N21	C28	C21	C22	-164(1)
C14	C15	C16	C11	-1(2)	C22	C21	C28	O22	16(2)
C11	C16	C15	C14	-1(2)	O22	C28	C21	C22	16(2)
C14	C15	C16	H16	179	C26	C21	C28	N21	16(2)
H16	C16	C15	C14	179	N21	C28	C21	C26	16(2)

Continuación

C26	C21	C28	O22	-164(1)	N22	C29	C210	C211	-179(1)
O22	C28	C21	C26	-164(1)	C211	C210	C29	N22	-179(1)
C21	C22	C23	H23	179	N22	C29	C210	S2	-2(2)
H23	C23	C22	C21	179	S2	C210	C29	N22	-2(2)
C21	C22	C23	C24	-1(2)	H29	C29	N22	N21	-179
C24	C23	C22	C21	-1(2)	N21	N22	C29	H29	-179
H22	C22	C23	H23	-1	H29	C29	N22	Zn	-10
H23	C23	C22	H22	-1	Zn	N22	C29	H29	-10
H22	C22	C23	C24	179	C210	C29	N22	N21	1(2)
C24	C23	C22	H22	179	N21	N22	C29	C210	1(2)
C22	C23	C24	C25	1(2)	C210	C29	N22	Zn	170.2(9)
C25	C24	C23	C22	1(2)	Zn	N22	C29	C210	170.2(9)
C22	C23	C24	O21	177(1)	C19	C110	C111	H111	-6
O21	C24	C23	C22	177(1)	H111	C111	C110	C19	-6
H23	C23	C24	C25	-180	C19	C110	C111	C112	174(1)
C25	C24	C23	H23	-180	C112	C111	C110	C19	174(1)
H23	C23	C24	O21	-3	S1	C110	C111	H111	178
O21	C24	C23	H23	-3	H111	C111	C110	S1	178
C23	C24	C25	H25	-179	S1	C110	C111	C112	-2(2)
H25	C25	C24	C23	-179	C112	C111	C110	S1	-2(2)
C23	C24	C25	C26	1(2)	C19	C110	S1	C113	-176(1)
C26	C25	C24	C23	1(2)	C113	S1	C110	C19	-176(1)
O21	C24	C25	H25	4	C111	C110	S1	C113	0(1)
H25	C25	C24	O21	4	C113	S1	C110	C111	0(1)
O21	C24	C25	C26	-176(1)	C110	C111	C112	H112	-177
C26	C25	C24	O21	-176(1)	H112	C112	C111	C110	-177
C23	C24	O21	C27	-4(2)	C110	C111	C112	C113	3(2)
C27	O21	C24	C23	-4(2)	C113	C112	C111	C110	3(2)
C25	C24	O21	C27	173(1)	H111	C111	C112	H112	3
C27	O21	C24	C25	173(1)	H112	C112	C111	H111	3
C24	C25	C26	C21	-1(2)	H111	C111	C112	C113	-176
C21	C26	C25	C24	-1(2)	C113	C112	C111	H111	-176
C24	C25	C26	H26	178	C111	C112	C113	H113	177
H26	C26	C25	C24	178	H113	C113	C112	C111	177
H25	C25	C26	C21	178	C111	C112	C113	S1	-3(2)
C21	C26	C25	H25	178	S1	C113	C112	C111	-3(2)
H25	C25	C26	H26	-2	H112	C112	C113	H113	-3
H26	C26	C25	H25	-2	H113	C113	C112	H112	-3
H27A	C27	O21	C24	-60	H112	C112	C113	S1	177
C24	O21	C27	H27A	-60	S1	C113	C112	H112	177
H27B	C27	O21	C24	-180	C112	C113	S1	C110	2(1)
C24	O21	C27	H27B	-180	C110	S1	C113	C112	2(1)
H27C	C27	O21	C24	60	H113	C113	S1	C110	-178
C24	O21	C27	H27C	60	C110	S1	C113	H113	-178
C21	C28	N21	N22	174.1(9)	C29	C210	C211	H211	-4
N22	N21	C28	C21	174.1(9)	H211	C211	C210	C29	-4
O22	C28	N21	N22	-7(2)	C29	C210	C211	C212	176(1)
N22	N21	C28	O22	-7(2)	C212	C211	C210	C29	176(1)
C21	C28	O22	Zn	-165.3(8)	S2	C210	C211	H211	179
Zn	O22	C28	C21	-165.3(8)	H211	C211	C210	S2	179
N21	C28	O22	Zn	15(1)	S2	C210	C211	C212	-1(2)
Zn	O22	C28	N21	15(1)	C212	C211	C210	S2	-1(2)
H29	C29	C210	C211	1	C29	C210	S2	C213	-176(1)
C211	C210	C29	H29	1	C213	S2	C210	C29	-176(1)
H29	C29	C210	S2	177.9	C211	C210	S2	C213	1(1)
S2	C210	C29	H29	177.9	C213	S2	C210	C211	1(1)

Continuación

C210	C211	C212	H212	-179	N11	N12	Zn	O22	174.8(7)
H212	C212	C211	C210	-179	O22	Zn	N12	N11	174.8(7)
C210	C211	C212	C213	1(2)	C28	N21	N22	C29	164(1)
C213	C212	C211	C210	1(2)	C29	N22	N21	C28	164(1)
H211	C211	C212	H212	1	C28	N21	N22	Zn	-6(1)
H212	C212	C211	H211	1	Zn	N22	N21	C28	-6(1)
H211	C211	C212	C213	-179	C29	N22	Zn	N12	-65(1)
C213	C212	C211	H211	-179	N12	Zn	N22	C29	-65(1)
C211	C212	C213	H213	180	C29	N22	Zn	O1W	116.3(9)
H213	C213	C212	C211	180	O1W	Zn	N22	C29	116.3(9)
C211	C212	C213	S2	-0(2)	C29	N22	Zn	O12	16.4(9)
S2	C213	C212	C211	-0(2)	O12	Zn	N22	C29	16.4(9)
H212	C212	C213	H213	0	C29	N22	Zn	O22	-158.9(9)
H213	C213	C212	H212	0	O22	Zn	N22	C29	-158.9(9)
H212	C212	C213	S2	180	N21	N22	Zn	N12	104.7(7)
S2	C213	C212	H212	180	N12	Zn	N22	N21	104.7(7)
C212	C213	S2	C210	-1(1)	N21	N22	Zn	O1W	-74.1(7)
C210	S2	C213	C212	-1(1)	O1W	Zn	N22	N21	-74.1(7)
H213	C213	S2	C210	179	N21	N22	Zn	O12	-173.9(7)
C210	S2	C213	H213	179	O12	Zn	N22	N21	-173.9(7)
C18	N11	N12	C19	169(1)	N21	N22	Zn	O22	10.7(7)
C19	N12	N11	C18	169(1)	O22	Zn	N22	N21	10.7(7)
C18	N11	N12	Zn	4(1)	C18	O12	Zn	N12	-1.7(8)
Zn	N12	N11	C18	4(1)	N12	Zn	O12	C18	-1.7(8)
C19	N12	Zn	N22	-69(1)	C18	O12	Zn	N22	-117.3(8)
N22	Zn	N12	C19	-69(1)	N22	Zn	O12	C18	-117.3(8)
C19	N12	Zn	O1W	110(1)	C18	O12	Zn	O1W	124.2(8)
O1W	Zn	N12	C19	110(1)	O1W	Zn	O12	C18	124.2(8)
C19	N12	Zn	O12	-165(1)	C18	O12	Zn	O22	-54(4)
O12	Zn	N12	C19	-165(1)	O22	Zn	O12	C18	-54(4)
C19	N12	Zn	O22	11(1)	C28	O22	Zn	N12	-128.7(7)
O22	Zn	N12	C19	11(1)	N12	Zn	O22	C28	-128.7(7)
N11	N12	Zn	N22	95.1(8)	C28	O22	Zn	N22	-13.0(7)
N22	Zn	N12	N11	95.1(8)	N22	Zn	O22	C28	-13.0(7)
N11	N12	Zn	O1W	-86.3(8)	C28	O22	Zn	O1W	104.5(7)
O1W	Zn	N12	N11	-86.3(8)	O1W	Zn	O22	C28	104.5(7)
N11	N12	Zn	O12	-1.1(7)	C28	O22	Zn	O12	-77(4)
O12	Zn	N12	N11	-1.1(7)	O12	Zn	O22	C28	-77(4)

Tabla S3.3- 4 Asignación completa de los espectros vibracionales de Zn(L3)₂

HL3				Zn(L3) ₂			
Exp.	Calc.	Asignación	Exp.	Raman	Calc.	Asignación	
3467 ^{d,a}		[v OH] ^{H2O}	3434 ^{md,a}		3871	[v OH] ^{H2O} coord	
3271 ^f	3501	v NH					
3201 ^h	3241	[v CH ^R ip] ^{TPCOH}			3236	[v CH ^R ip] ^{TPCOH}	
3103 ^h	3210	[v CH ^R op] ^{TPCOH}	3104 ^{md,a}		3210	[v CH ^R op] ^{TPCOH}	
3092 ^m	3195	[v CH ^R op] ^{TPCOH}	3093 ^{md,a}		3195	[v CH ^R op] ^{TPCOH}	
3053 ^d	3211	[v CH ^R ip] ^{MeBH}			3221	[v CH ^R ip] ^{MeBH}	
3039 ^h	3193	[v CH ^R op] ^{MeBH}			3211	[v CH ^R op] ^{MeBH}	
2995 ^d	3191	[v CH ^R op] ^{MeBH}	2996 ^{md}		3210	[v CH ^R op] ^{MeBH}	
2973 ^{md}	3166	[v CH ^R op] ^{MeBH}	2959 ^{md,a}		3186	[v CH ^R op] ^{MeBH}	
2935 ^{md}	3133	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2932 ^{md}		3131	[v _{as} C-H] ^{CH3}	
2909 ^{md}	3067	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2901 ^h		3061	[v _{as} C-H] ^{CH3}	
2860 ^h	3009	[v _s C-H] ^{CH3}	2855 ^{mmd}		3005	[v _s C-H] ^{CH3}	

Continuación

2836 ^d	3014	[vC-H] ^{aldh}	2836 ^{md}	3161	[vC-H] ^{aldh}	
1641 ^{mf}	1751	v C=O + δ NH				
1604 ^f	1664	v C=N	1607 ^f	1604 ^{mf}	1633	v(H)C=N
			1589 ^h		1647	[v ^R] ^{MeBH} + v(H)C=N
1576 ^m	1646	[v ^R] ^{MeBH}			1581	δ H ₂ O
1559 ^f	1607	[v ^R] ^{MeBH}				
1520 ^h	1570	δ NH + [v ^R] ^{TPCOH}	1512 ^h	1516 ^m	1540	[v ^R] ^{TPCOH}
1507 ^f	1549	[δ (CH ^R + CH ₃)] ^{MeBH} + δ NH	1482 ^{mf,a}	1484 ^m	1545	[δCH] ^{MeBH}
					1514	v (O)C=N + δ CH ₃
1468 ^d	1532	[δ (NH + CH ^R + CH ₃)] ^{MeBH}	1462 ^h			
1453 ^d	1504	δ _{as} CH ₃			1508	δ _{as} CH ₃
1440 ^d	1494	δ _{as} CH ₃	1441 ^h		1493	δ _{as} CH ₃
1432 ^d	1464	[v ^R] ^{TPCOH} + δ (NH + CH ^{aldh})				
1418 ^{md}	1478	[δ C-H] ^{CH₃}	1418 ^h	1421 ^m	1477	[δ C-H] ^{CH₃}
	1448	[v ^R + δ (CH ^R + NH)] ^{MeBH}	1408 ^m		1441	[v ^R + δ CH] ^{MeBH} + v _{as} O-C-N
			1384 ^m	1384 ^h	1384	v C-C-O + δ [C-H] ^{aldh}
1369 ^m	1399	[v ^R] ^{TPCOH} + [δ CH] ^{aldh}	1363 ^f	1371 ^f	1453/1363	[v ^R] ^{TPCOH} + δ [C-H] ^{aldh}
1329 ^f	1347	[v ^R + δCH ^{aldh}] ^{TPCOH}	1325 ^d	1334 ^f	1421	δ [C-H] ^{aldh}
1320 ^f	1341	[v ^R] ^{MeBH} + ρ _r CH ₃ + [δCH] ^{aldh}	1307 ^d	1304 ^{md}	1343	[v ^R] ^{MeBH} + ρ _r CH ₃
1309 ^h						
1289 ^f	1291	[v(C-OCH ₃ + R) + δ CH ^R] ^{MeBH}	1254 ^{m-f}	1256 ^{md}	1278	v C-OCH ₃ + [v ^R + δ CH] ^{MeBH}
1256 ^{mf, a}	1254	v _{as} C-C(O)-N + δ NH + [v C-S + δCH ^R] ^{TPCOH}	1246 ^h		1256	[v CC-S] ^{TPCOH}
1225 ^m	1249	[δCH ^R + CH ^{aldh}] ^{TPCOH} + v(S)C-C(N)	1219 ^{md}	1221 ^{md}	1248	[δCH ^R + CH ^{aldh}] ^{TPCOH} + v(S)C-C(N)
1177 ^f	1205	ρ _r CH ₃	1173 ^m	1179 ^d	1204	ρ _r CH ₃
1149 ^d	1167	vN-N + δ[CH ^R + Ar-C(O)] ^{MeBH}				
			1147 ^{md}	1149 ^{md}	1173	v Ar-C(O) + [δCH] ^{MeBH}
1125 ^d	1195	[δCH ^R] ^{MeBH}	1117 ^{mmd}		1196	[δCH ^R] ^{MeBH}
1102 ^h	1140	[δCH ^R] ^{MeBH}			1132	[δCH ^R] ^{MeBH}
			1107 ^{md}	1106 ^{md}	1055	v N-N
1063 ^{d,a}	1080	vCN + [vC-C + δCH ^R] ^{TPCOH}	1056 ^{d,a}	1061 ^{mmd}	1081	[vC-C + δCH] ^{TPCOH}
1043 ^m	952	γCH ^{aldh}				
	1067	[δCH ^R] ^{TPCOH}	1026 ^m	1027 ^m	926	[γ CH] ^{aldh} + [γ CH] ^{TPCOH}
1034 ^m	1058	vO-CH ₃ + δ ^R (breath) ^{MeBH}			1063	vO-CH ₃ + δ ^R (breath) ^{MeBH}
1007 ^{md}	1026	[δ ^R] ^{MeBH}			1027	[δ ^R] ^{MeBH}
953 ^d	985	[γ CH ^R] ^{MeBH}	932 ^{md}	934 ^{md}	981	[γ CH] ^{MeBH}
950 ^h	958	[γ CH ^R] ^{MeBH}			968	[γ CH] ^{MeBH}
903 ^m	922	[δ ^R (breath)] ^{MeBH} + δ(O)C-N-N	899 ^{md}	899 ^{md}	955	[δ ^R] coord.
858 ^d	910	[γCH ^R] ^{TPCOH}	858 ^{md}	862 ^{md}	913	[γ CH] ^{TPCOH} + [γ CH] ^{aldh}
843 ^m	869	v S-CH			869	v S-CH
	862	[γ CH ^R + R] ^{MeBH}	842 ^d		870	[γ CH] ^{MeBH}
817 ^h	834	[γCH ^R] ^{TPCOH}	816 ^{md}		834	[γ CH] ^{TPCOH} + [γ CH] ^{aldh}
	830	[γCH ^R] ^{MeBH}			826	[γ CH] ^{MeBH}
795 ^d	812	[δ ^R] ^{MeBH}	797 ^{md}		815	[δ ^R] ^{MeBH}
			775 ^{md}		786	[δ ^R] ^{TPCOH} + [δ ^R] coord.
760 ^m	775	[γ ^R] ^{MeBH} + γC=O	762 ^d		788	[γ ^R] ^{MeBH} + γ C-O
	768	[δ ^R] ^{TPCOH}	736 ^h		742	[δ ^R] ^{TPCOH} + [δ ^R] coord.
730 ^m	717	[γCH ^R] ^{TPCOH}	723 ^d		724	[γ CH] ^{TPCOH}
709 ^d	709	[γ (CH ^R + C=O)] ^{MeBH}	710 ^d		719	[γ ^R + γ CH] ^{MeBH}
694 ^{md}	702	v S-C(CN)	699 ^{mmd}		677	v S-C(CN) + [δ ^R] ^{TPCOH}
661 ^{md}	671	[δ ^R] ^{TPCOH}	675 ^{md}	682 ^{md}		
638 ^d	648	[δ ^R] ^{MeBH} + γNH	635 ^{md}		650	[δ ^R] ^{MeBH}
627 ^m	617	[δ (Ar-O-CH ₃ + R)] ^{MeBH}	618 ^d		628	[δ (Ar-O-CH ₃ + R)] ^{MeBH}

Continuación

610 ^m	523	γ NH + $[\gamma^R]$ ^{TPCOH}	604 ^{md}	630	γ ring (TPCOH)
575 ^{md}	596	$[\gamma^R]$ ^{TPCOH}	563 ^{md}	569 ^{md}	$[\gamma^R]$ ^{TPCOH}
				575	$[\delta^R]$ ^{coord.}
			557 ^{md}	556	ν Zn-O + δ Ar-O-CH ₃ + ρ_r H ₂ O
			533 ^{md}	525	ρ_r H ₂ O
523 ^{md}	541	$[\gamma^R]$ ^{MeBH}			
511 ^h			512 ^{md}	520	$[\gamma^R]$ ^{MeBH}
501 ^{md}	488	δ Ar-O-CH ₃ + γ NH			
486 ^d	431	δ (Ar-O-CH ₃ + Ar-C=O)			
			474 ^h	475	δ Ar-O-CH ₃ + δ N-C(H)-C
438 ^{md}	498	$[\gamma$ (NH + R)] ^{MeBH}	464 ^{d, a}	402	δ Ar-O-CH ₃ + δ Ar-C=O
			400 [*]	351	ν Zn-N
				376	ρ_w H ₂ O

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

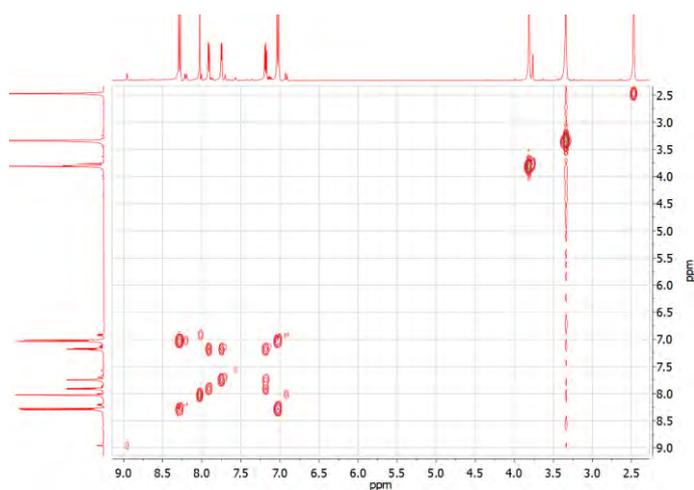


Figura S3.3- 1 Espectro COSY del compuesto Zn(L3)₂ en solución de (CD₃)₂SO a 25°C.

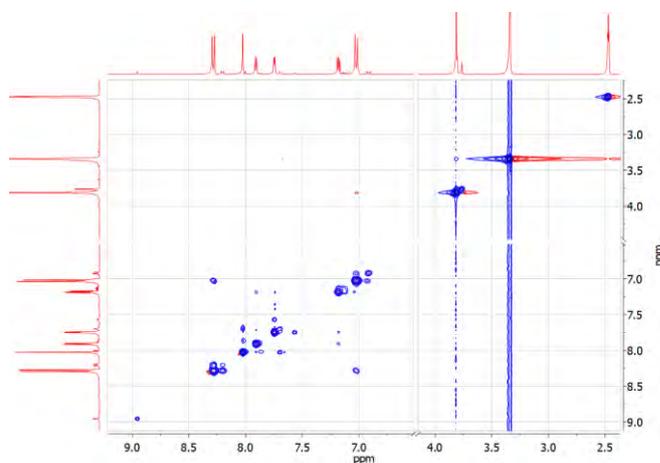


Figura S3.3- 2 Espectro NOESY del compuesto Zn(L3)₂ en solución de (CD₃)₂SO a 25°C.

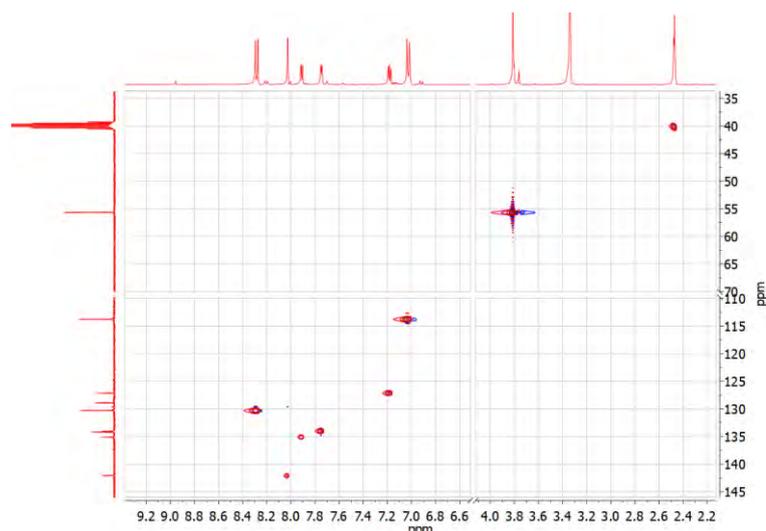


Figura S3.3- 3 Espectro HSQC del compuesto $Zn(L3)_2$ en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

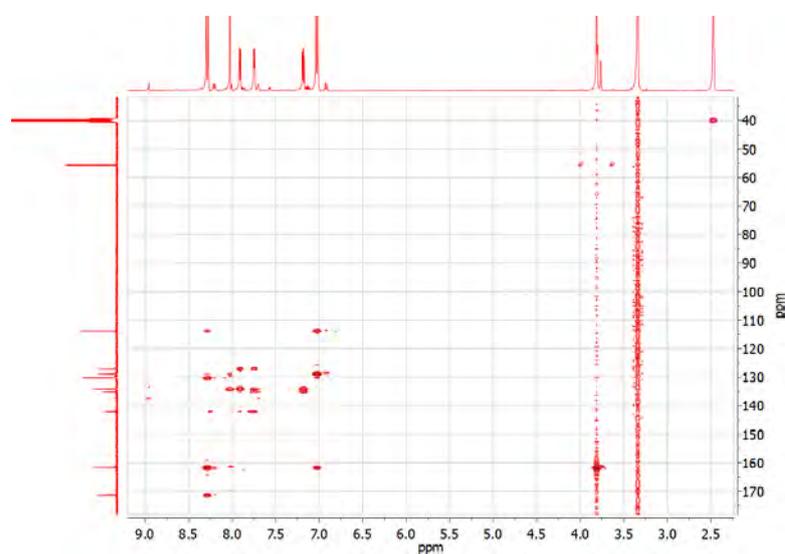


Figura S3.3- 4 Espectro HMBC del compuesto $Zn(L3)_2$ en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

Tabla S3.4- 1 Asignación completa de los espectros vibracionales de VL3.

HL3			VL3		
Exp.	Calc.	Asignación	Exp.	Raman	Asignación
3467 ^{d,a}		[v OH] ^{H2O}	3432 ^{m,a}		[v OH] ^{H2O} + [v OH] ^{MeOH}
3271 ^f	3501	v NH			
3201 ^h	3241	[v CH ^R ip] ^{TPCOH}			
3103 ^h	3210	[v CH ^R op] ^{TPCOH}			
3092 ^m	3195	[v CH ^R op] ^{TPCOH}	3095 ^{md}		[v CH ^R op] ^{TPCOH}
3053 ^d	3211	[v CH ^R ip] ^{MeBH}			
3039 ^h	3193	[v CH ^R op] ^{MeBH}	3039 ^h		[v CH ^R op] ^{MeBH}
2995 ^d	3191	[v CH ^R op] ^{MeBH}	3004 ^{md}		[v CH ^R op] ^{MeBH}
2973 ^{md}	3166	[v CH ^R op] ^{MeBH}	2964 ^d		[v CH ^R op] ^{MeBH}
2935 ^{md}	3133	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2930 ^d		[v _{as} CH ₃] ^{MeBH}
			2917 ^d		[v _{as} CH ₃] ^{MeO + MeOH}
2909 ^{md}	3067	[v _{as} C-H] ^{CH3}	2902 ^d		[v CH ₃] ^{MeBH}
2860 ^h	3009	[v _s C-H] ^{CH3}	2866 ^h		[v CH ₃] ^{MeBH}
2836 ^d	3014	[v C-H] ^{aldh}	2838 ^d		[v C-H] ^{aldh}
			2816 ^d		[v _{as} CH ₃] ^{MeO + MeOH}

Continuación

			2802 ^d		$[\nu_s \text{CH}_3]^{\text{MeO} + \text{MeOH}}$
1641 ^{mf}	1751	$\nu \text{C}=\text{O} + \delta \text{NH}$			
1604 ^f	1664	$\nu \text{C}=\text{N}$	1608 ^{mf} 1597 ^{f, h}	1603 ^{mf}	$\nu (\text{H})\text{C}=\text{N}$ $[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \nu (\text{H})\text{C}=\text{N}$
1576 ^m	1646	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			
1559 ^f	1607	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			
1520 ^h	1570	$\delta \text{NH} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1523 ^{m-d}	1529 ^{mf}	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$ $[\delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
1507 ^f	1549	$[\delta (\text{CH}^{\text{R}} + \text{CH}_3)]^{\text{MeBH}} + \delta \text{NH}$	1501 ^{mf, a}	1502 ^m	$\nu (\text{O})\text{C}=\text{N} + \delta \text{CH}_3$
1468 ^d	1532	$[\delta (\text{NH} + \text{CH}^{\text{R}} + \text{CH}_3)]^{\text{MeBH}}$	1462 ^{md}		
1453 ^d	1504	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$			
1440 ^d	1494	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	1441 ^{md}		$[\delta \text{CH}_3]^{\text{MeBH}}$
1432 ^d	1464	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta (\text{NH} + \text{CH}^{\text{aldh}})$			
1418 ^{md}	1478	$[\delta \text{C}-\text{H}]^{\text{CH}_3}$	1419 ^{m-f, a}	1420 ^{m-f}	$[\delta \text{CH}_3]^{\text{MeBH}} + \text{MeO} + \text{MeOH}$
	1448	$[\nu^{\text{R}} + \delta (\text{CH}^{\text{R}} + \text{NH})]^{\text{MeBH}}$			
			1376 ^f		$\nu \text{C}-\text{C}-\text{O} + [\delta \text{CH}]^{\text{aldh}}$
1369 ^m	1399	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta \text{CH}]^{\text{aldh}}$	1362 ^{mf}	1363 ^{m-f}	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta \text{CH}]^{\text{aldh}}$
1329 ^f	1347	$[\nu^{\text{R}} + \delta \text{CH}^{\text{aldh}}]^{\text{TPCOH}}$	1324 ^h	1324 ^{m-f}	$[\delta \text{CH}]^{\text{aldh}}$
1320 ^f 1309 ^h	1341	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \rho_r \text{CH}_3 + [\delta \text{CH}]^{\text{aldh}}$	1313 ^d		$[\nu^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \rho_r \text{CH}_3$
1289 ^f	1291	$[\nu (\text{C}-\text{OCH}_3 + \text{R}) + \delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	1261 ^h		$\nu \text{C}-\text{OCH}_3 + [\nu^{\text{R}} + \delta \text{CH}]^{\text{MeBH}}$
1256 ^{mf, a}	1254	$\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N} + \delta \text{NH} +$ $[\nu \text{C}-\text{S} + \delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1254 ^f		$\nu \text{CC}-\text{S}$
1225 ^m	1249	$[\delta \text{CH}^{\text{R}} + \text{CH}^{\text{aldh}}]^{\text{TPCOH}} + \nu (\text{S})\text{C}-\text{C}(\text{N})$	1222 ^d		$[\delta \text{CH}]^{\text{TPCOH}} + \text{aldh} + \nu (\text{S})\text{C}-\text{C}(\text{N})$
1177 ^f	1205	$\rho_r \text{CH}_3$	1170 ^{m-f}		$\rho_r \text{CH}_3$
1149 ^d	1167	$\nu \text{N}-\text{N} + \delta [\text{CH}^{\text{R}} + \text{Ar}-\text{C}(\text{O})]^{\text{MeBH}}$			
			1145 ^d		$\nu \text{Ar}-\text{C}(\text{O}) + [\delta \text{CH}]^{\text{MeBH}}$
1125 ^d	1195	$[\delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	1115 ^d		$[\delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
1102 ^h	1140	$[\delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	1105 ^d		$\nu \text{N}-\text{N}$
			1057 ^h		$[\nu \text{C}-\text{C} + \delta \text{CH}]^{\text{TPCOH}}$
1063 ^{d, a}	1080	$\nu \text{CN} + [\nu \text{C}-\text{C} + \delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1049 ^m		
1043 ^m	952	$\gamma \text{CH}^{\text{aldh}}$			
	1067	$[\delta \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$			
1034 ^m	1058	$\nu \text{O}-\text{CH}_3 + \delta^{\text{R}}(\text{breath})^{\text{MeBH}}$	1026 ^f	1021 ^m	$[\gamma \text{CH}]^{\text{aldh}} + [\gamma \text{CH}]^{\text{TPCOH}}$ $\nu \text{O}-\text{CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
1007 ^{md}	1026	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			
			976 ^m		$\text{V}=\text{O}$
953 ^d	985	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	931 ^{md}		$[\gamma \text{CH}]^{\text{MeBH}}$
950 ^h	958	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			
903 ^m	922	$[\delta^{\text{R}}(\text{breath})]^{\text{MeBH}} + \delta (\text{O})\text{C}-\text{N}-\text{N}$			
858 ^d	910	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	857 ^h		$[\gamma \text{CH}]^{\text{TPCOH}} + [\gamma \text{CH}]^{\text{aldh}}$
843 ^m	869	$\nu \text{S}-\text{CH}$			$\nu \text{S}-\text{CH}$
	862	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}} + \text{R}]^{\text{MeBH}}$	839 ^m		$[\gamma \text{CH}]^{\text{MeBH}}$
817 ^h	834	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$			
	830	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$			
795 ^d	812	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$	800 ^d		$[\delta^{\text{R}}(\text{breathing})]^{\text{MeBH}}$
			776 ^m		$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \text{MeBH}$
760 ^m	775	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \gamma \text{C}=\text{O}$	753 ^{m-d}		$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
	768	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	734 ^h		$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \text{coord}$
730 ^m	717	$[\gamma \text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	724 ^{m-d}		$[\gamma \text{CH}]^{\text{TPCOH}}$
709 ^d	709	$[\gamma (\text{CH}^{\text{R}} + \text{C}=\text{O})]^{\text{MeBH}}$	708 ^d		$[\gamma (\text{CH}^{\text{R}} + \text{R})]^{\text{MeBH}}$
694 ^{md}	702	$\nu \text{S}-\text{C}(\text{CN})$	694 ^d		$\nu \text{S}-\text{C}(\text{CN}) + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
661 ^{md}	671	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	675 ^{mmd}		
638 ^d	648	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \gamma \text{NH}$	639 ^m		$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}}$
627 ^m	617	$[\delta (\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{R})]^{\text{MeBH}}$	609 ^m	612 ^{m-d}	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{MeBH}} + \delta \text{Ar}-\text{C}-\text{O}$
610 ^m	523	$\gamma \text{NH} + [\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$			
			602 ^h		$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
			583 ^h		$\nu \text{V}-\text{O} (\text{Me}-\text{O})$
575 ^{md}	596	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	571 ^{m-d}		$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
			550 ^{m-d}		$\nu \text{V}-\text{O} (\text{L3})$

Continuación

523 ^{md}	541	[γ^R] ^{MeBH}		514 ^{md}		[γ^R] ^{MeBH}
511 ^h						
501 ^{md}	488	δ Ar-O-CH ₃ + γ NH				
486 ^d	431	δ (Ar-O-CH ₃ + Ar-C=O)				
438 ^{md}	498	[γ (NH + R)] ^{MeBH}				
				411 ^d	409 ^d	ν V-N

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Apéndice correspondiente al capítulo 4:

Tabla S4.1- 1 Asignación de los espectros vibracionales de HL4 y sus precursores.

TPCOH			TPNNH			TPCOHTPNNH			
IR	Calc.	Asignación	IR	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3615 ^{md}		[ν OH] ^{H2O}				3433 ^{m, a}			[ν OH] ^{H2O}
3523 ^{md}									
3317 ^d		2 ν C=O							
			3312 ^m	3557	ν_{as} NH ₂				
			3258 ^h		2 δ NH ₂				
			3236 ^{m-d}	3583	ν NH	3174 ^d		3465	ν NH
3183 ^h	3237	[ν CH ^R ip] ^R				3233 ^h		3242	[ν CH ^R ip] ^{TPCOH}
			3198 ^m	3471	ν_s NH ₂				
			3148 ^h	3244	[ν CH ^R ip] ^R	3149 ^d		3234	[ν CH ^R ip] ^{TPNNH}
			3111 ^d	3238	[ν CH ^R op] ^R	3074 ^d		3227	[ν CH ^R op] ^{TPNNH}
3104 ^d	3211	[ν CH ^R op] ^R				3100 ^h		3212	[ν CH ^R op] ^{TPCOH}
3089 ^d	3197	[ν CH ^R op] ^R				3090 ^h		3196	[ν CH ^R op] ^{TPCOH}
			3074 ^d	3204	[ν CH ^R op] ^R	3039 ^d		3205	[ν CH ^R op] ^{TPNNH}
3022 ^{md}		ν C=O + ν^R				3007 ^{md}			
2929 ^{md}		Comb.				2972 ^d			
2900 ^{md}		Comb.	2955 ^h			2955 ^h			
2837 ^d	2891	ν CH ^{aldh}				2855 ^{md}		3034	ν CH ^{aldh}
2820 ^d		ν CH ^{aldh}							
2791 ^d		Comb.							
2762 ^{md}		Comb.							
2751 ^{md}		Comb.							
2711 ^{md}		Comb.							
1879 ^{md}		Comb.				1856 ^{md}			
1755 ^h		Comb.				1727 ^{md}			
1690 ^h	1747	ν C=O							
1671 ^{mf}		RF (*)							
1660 ^{mf}		RF (*)							
			1627 ^{f, a}	1693	ν C=O + δ (NH ₂ + NH)	1655 ^{mf}		1708	ν C=O + δ NH
						1635 ^h			
						1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	ν C=N
			1542 ^{f, a}	1687	δ NH ₂				
1517 ^m	1557	[ν^R op + δ CH ^{ald}] ^{syn}				1537 ^{md}		1564	[ν^R] ^{TPCOH}
						1513 ^m	1514 ^{md}	1549	[ν^R] ^{TPNNH}
1514 ^h	1552	[ν^R op + δ CH ^{ald}] ^{anti}	1510 ^h	1461	δ NH	1499 ^d		1504	[ν^R] ^{TPCOH} + δ NH + δ CH ^{ald}
1420 ^f	1453	ν^R ip + δ CH ^{aldh}	1420 ^m	1450	ν^R + δ NH	1424 ^f	1431 ^f	1458	[ν^R] ^{TPCOH} + δ NH
								1451	[ν^R] ^{TPNNH}
1392 ^d	1426	[δ CH ^{ald} + ν^R] ^{anti}							
						1384 ^f	1396 ^d	1396	[ν C-N + δ NH + ν^R] ^{TPNNH}
1355 ^d	1421	[δ CH ^{ald} + ν^R] ^{syn}				1360 ^{md}		1392	δ NH + δ CH ^{ald} + ν^R] ^{TPCOH}
1340 ^d	1385	[ν^R + δ CH ^{ald}] ^{anti}						1353	δ (CH ^{aldh} + NH)
			1354 ^m	1389	ν C-N + ν^R				
				1375					
1326 ^d	1365	[ν^R + δ CH ^{ald}] ^{syn}	1330 ^m	1316	ρ_r NH ₂	1336 ^d		1324	[ν (C-N + R)] ^{TPNNH} + δ CH ^{ald}

Continuación

			1313 ^d	1266	$\delta\text{CH}^{\text{R}}$	1310 ^m	1258	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
			1246 ^m	1215	$\nu\text{N}-\text{N}$	1165 ^m	1165 ^m	$\nu\text{N}-\text{N}$	
1236 ^m	1251	$\nu\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}$				1237 ^d	1252	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{aldh}}$	
						1223 ^{m,a}	1243	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}} + [\delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	
1214 ^{f, a}	1228	$\nu\text{C}-\text{C}(\text{O})$							
			1102 ^{md}	1113	$\delta\text{CH}^{\text{R}}$		1115	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
1080 ^{md}	1070	$\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}$				1093 ^{md}	1072	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
			1070 ^d	1094	$\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}$	1071 ^{md}	1094	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
			1052 ^d	1035	$\nu\text{C}-\text{N} + \nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}$	1044 ^d	1051	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
1047 ^f	1015	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$				1033 ^m	948	$\gamma\text{CH}^{\text{aldh}}$	
			942 ^m	919	$\gamma\text{CH}^{\text{R}}$	930 ^m	950 ^d	942	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
864 ^d	928	$\gamma\text{CH}^{\text{R}}$				862 ^d	912	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
847 ^d	876	$\nu(\text{H})\text{C}-\text{S}$	869 ^d	873	$\nu(\text{H})\text{C}-\text{S}$	856 ^d	872	$[\nu(\text{H})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}}$	
			851 ^d	855	$\gamma\text{CH}^{\text{R}}$	834 ^d	880	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
816 ^d	855	$\gamma\text{CH}^{\text{R}}$				798 ^h	836	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
			838 ^m	827	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2$				
757 ^m	766	δ^{R}				784 ^m	792	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
							739	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
			772 ^{md}	764	δ^{R}	777 ^h	760	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
			751 ^{md}	755	$\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})$		750 ^d	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$	
730 ^{m-f, a}	740	$\gamma\text{CH}^{\text{R}}$				727 ^{m-f}	717	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
			732 ^{m-f}	732	$\gamma\text{CH}^{\text{R}}$	736 ^h	732 ^d	730	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
			697 ^{m-f}	700	δ^{R}	702 ^f	739	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}}$	
666 ^f	680	δ^{R}					698	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
			651 ^{md}	608	δ^{R}		566	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
584 ^d	663	$\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}$				603 ^{m-d}	674	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	
				599	$\gamma\text{NH} + \gamma^{\text{R}}$				
567 ^d	583	γ^{R}				579 ^d	598	γNH	
			556 ^{md}	575	$\gamma\text{NH} + \gamma^{\text{R}}$	568 ^d	576	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	
467 ^m	486	γ^{R}				508 ^d	520	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	
			447 ^d	472	$\gamma^{\text{R}} + \gamma\text{NH}$	432 ^{md}	471	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_{w} : wagging; ρ_{r} : rocking; ρ_{t} : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

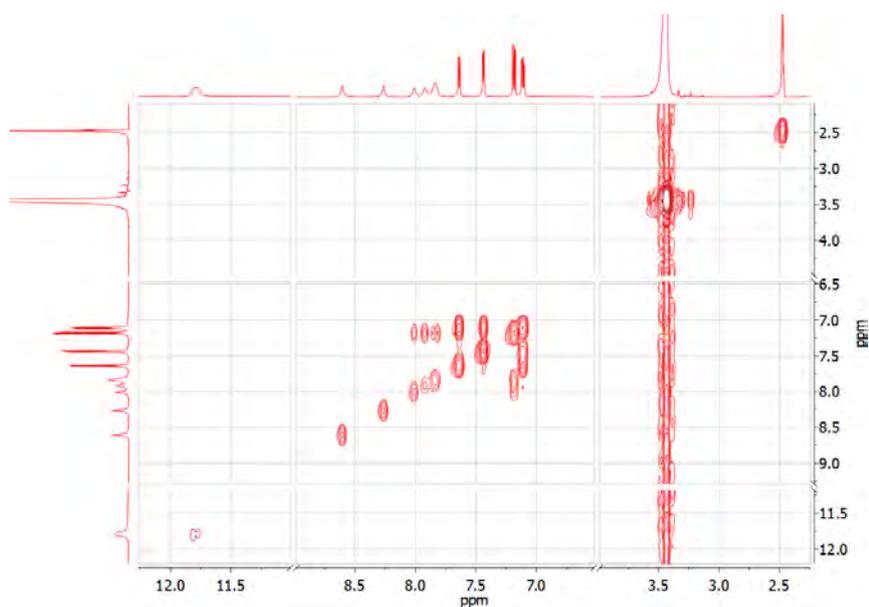


Figura S4.1- 1 Espectro COSY del compuesto HL4 en solución de $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 25°C.

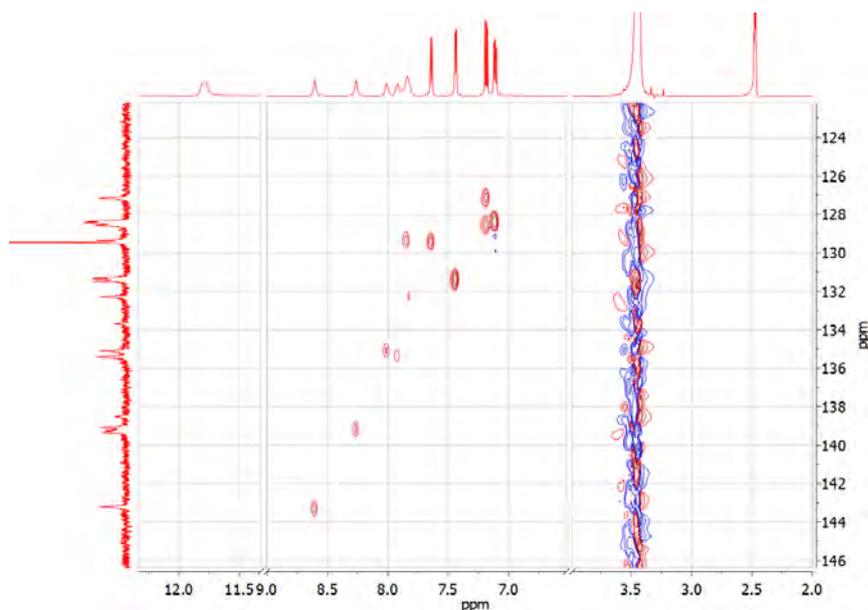


Figura S4.1- 2 Espectro HSQC del compuesto HL4 en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

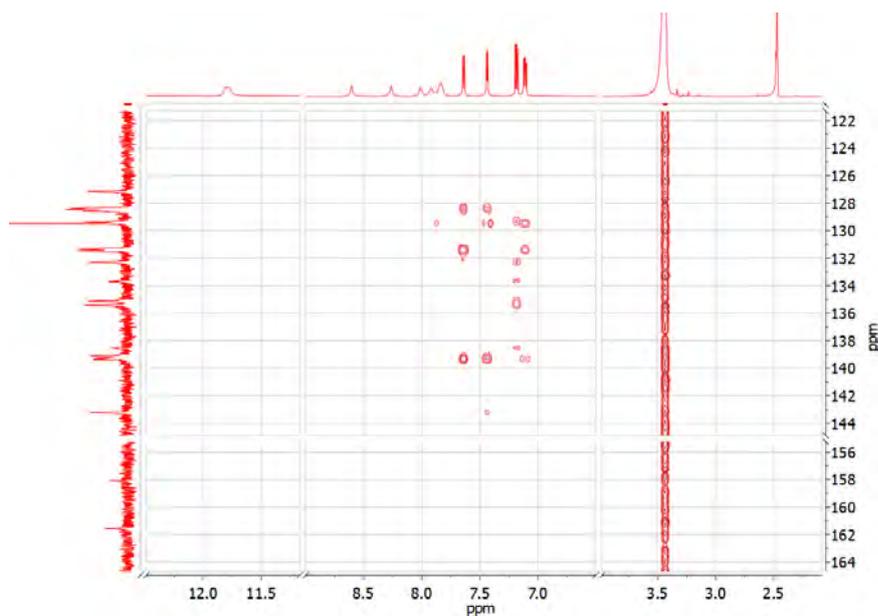


Figura S4.1- 3 Espectro HMBC del compuesto HL4 en solución de $(CD_3)_2SO$ a 25°C.

Tabla S4.2- 1 Distancias de enlaces de la estructura cristalina de $Cu(L4)_2$.

Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)
C1	C2	1.390(6)	C3	H3	0.93	C5	O1	1.283(5)
C2	C1	1.390(6)	H3	C3	0.93	O1	C5	1.283(5)
C1	S1	1.745(4)	C3	C4	1.361(7)	C6	H6	0.93
S1	C1	1.745(4)	C4	C3	1.361(7)	H6	C6	0.93
C1	C5	1.460(4)	C4	H4	0.93	C6	C7	1.438(6)
C5	C1	1.460(4)	H4	C4	0.93	C7	C6	1.438(6)
C2	H2	0.93	C4	S1	1.715(4)	C6	N2	1.281(6)
H2	C2	0.93	S1	C4	1.715(4)	N2	C6	1.281(6)
C2	C3	1.417(5)	C5	N1	1.304(5)	C7	C8	1.373(6)
C3	C2	1.417(5)	N1	C5	1.304(5)	C8	C7	1.373(6)

Continuación

C7	S2	1.732(3)	C1	C2	1.390(6)	H6	C6	0.93
S2	C7	1.732(3)	C2	C1	1.390(6)	C6	C7	1.438(6)
C8	H8	0.93	C1	S1	1.745(4)	C7	C6	1.438(6)
H8	C8	0.93	S1	C1	1.745(4)	C6	N2	1.281(6)
C8	C9	1.403(6)	C1	C5	1.460(4)	N2	C6	1.281(6)
C9	C8	1.403(6)	C5	C1	1.460(4)	C7	C8	1.373(6)
C9	H9	0.931	C2	H2	0.93	C8	C7	1.373(6)
H9	C9	0.931	H2	C2	0.93	C7	S2	1.732(3)
C9	C10	1.347(5)	C2	C3	1.417(5)	S2	C7	1.732(3)
C10	C9	1.347(5)	C3	C2	1.417(5)	C8	H8	0.93
C10	H10	0.929	C3	H3	0.93	H8	C8	0.93
H10	C10	0.929	H3	C3	0.93	C8	C9	1.403(6)
C10	S2	1.699(5)	C3	C4	1.361(7)	C9	C8	1.403(6)
S2	C10	1.699(5)	C4	C3	1.361(7)	C9	H9	0.931
N1	N2	1.383(4)	C4	H4	0.93	H9	C9	0.931
N2	N1	1.383(4)	H4	C4	0.93	C9	C10	1.347(5)
N2	Cu	1.956	C4	S1	1.715(4)	C10	C9	1.347(5)
Cu	N2	1.956	S1	C4	1.715(4)	C10	H10	0.929
O1	Cu	1.942	C5	N1	1.304(5)	H10	C10	0.929
Cu	O1	1.942	N1	C5	1.304(5)	C10	S2	1.699(5)
Cu	N2	1.956	C5	O1	1.283(5)	S2	C10	1.699(5)
N2	Cu	1.956	O1	C5	1.283(5)	N1	N2	1.383(4)
Cu	O1	1.942	C6	H6	0.93	N2	N1	1.383(4)
O1	Cu	1.942						

Tabla S4.2- 2 Ángulos de enlaces de la estructura cristalina de Cu(L4)₂.

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Ángulo (°)	Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Ángulo (°)	Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Ángulo (°)
C2	C1	S1	110.1(2)	C1	C5	N1	113.9(3)	C8	C9	C10	112.4(4)
S1	C1	C2	110.1(2)	N1	C5	C1	113.9(3)	C10	C9	C8	112.4(4)
C2	C1	C5	129.0(3)	C1	C5	O1	120.1(3)	H9	C9	C10	123.8
C5	C1	C2	129.0(3)	O1	C5	C1	120.1(3)	C10	C9	H9	123.8
S1	C1	C5	120.9(2)	N1	C5	O1	126.0(3)	C9	C10	H10	123.5
C5	C1	S1	120.9(2)	O1	C5	N1	126.0(3)	H10	C10	C9	123.5
C1	C2	H2	123.6	H6	C6	C7	116.6	C9	C10	S2	113.1(3)
H2	C2	C1	123.6	C7	C6	H6	116.6	S2	C10	C9	113.1(3)
C1	C2	C3	112.8(4)	H6	C6	N2	116.7	H10	C10	S2	123.4
C3	C2	C1	112.8(4)	N2	C6	H6	116.7	S2	C10	H10	123.4
H2	C2	C3	123.6	C7	C6	N2	126.6(4)	C5	N1	N2	110.2(3)
C3	C2	H2	123.6	N2	C6	C7	126.6(4)	N2	N1	C5	110.2(3)
C2	C3	H3	123.6	C6	C7	C8	123.8(3)	C6	N2	N1	117.1(3)
H3	C3	C2	123.6	C8	C7	C6	123.8(3)	N1	N2	C6	117.1(3)
C2	C3	C4	113.0(4)	C6	C7	S2	125.5(3)	C6	N2	Cu	130
C4	C3	C2	113.0(4)	S2	C7	C6	125.5(3)	Cu	N2	C6	130
H3	C3	C4	123.4	C8	C7	S2	110.6(3)	N1	N2	Cu	112.8
C4	C3	H3	123.4	S2	C7	C8	110.6(3)	Cu	N2	N1	112.8
C3	C4	H4	123.9	C7	C8	H8	123.5	C5	O1	Cu	109.2
H4	C4	C3	123.9	H8	C8	C7	123.5	Cu	O1	C5	109.2
C3	C4	S1	112.2(3)	C7	C8	C9	112.8(4)	C7	S2	C10	91.1(2)
S1	C4	C3	112.2(3)	C9	C8	C7	112.8(4)	C10	S2	C7	91.1(2)
H4	C4	S1	123.9	H8	C8	C9	123.6	N2	Cu	O1	81.7
S1	C4	H4	123.9	C9	C8	H8	123.6	O1	Cu	N2	81.7
C1	S1	C4	91.9(2)	C8	C9	H9	123.8	N2	Cu	N2	180
C4	S1	C1	91.9(2)	H9	C9	C8	123.8	N2	Cu	N2	180

Continuación

N2	Cu	O1	98.3	C3	C4	S1	112.2(3)	C9	C8	C7	112.8(4)
O1	Cu	N2	98.3	S1	C4	C3	112.2(3)	H8	C8	C9	123.6
O1	Cu	N2	98.3	H4	C4	S1	123.9	C9	C8	H8	123.6
N2	Cu	O1	98.3	S1	C4	H4	123.9	C8	C9	H9	123.8
O1	Cu	O1	180	C1	S1	C4	91.9(2)	H9	C9	C8	123.8
O1	Cu	O1	180	C4	S1	C1	91.9(2)	C8	C9	C10	112.4(4)
N2	Cu	O1	81.7	C1	C5	N1	113.9(3)	C10	C9	C8	112.4(4)
O1	Cu	N2	81.7	N1	C5	C1	113.9(3)	H9	C9	C10	123.8
C2	C1	S1	110.1(2)	C1	C5	O1	120.1(3)	C10	C9	H9	123.8
S1	C1	C2	110.1(2)	O1	C5	C1	120.1(3)	C9	C10	H10	123.5
C2	C1	C5	129.0(3)	N1	C5	O1	126.0(3)	H10	C10	C9	123.5
C5	C1	C2	129.0(3)	O1	C5	N1	126.0(3)	C9	C10	S2	113.1(3)
S1	C1	C5	120.9(2)	H6	C6	C7	116.6	S2	C10	C9	113.1(3)
C5	C1	S1	120.9(2)	C7	C6	H6	116.6	H10	C10	S2	123.4
C1	C2	H2	123.6	H6	C6	N2	116.7	S2	C10	H10	123.4
H2	C2	C1	123.6	N2	C6	H6	116.7	C5	N1	N2	110.2(3)
C1	C2	C3	112.8(4)	C7	C6	N2	126.6(4)	N2	N1	C5	110.2(3)
C3	C2	C1	112.8(4)	N2	C6	C7	126.6(4)	Cu	N2	C6	130
H2	C2	C3	123.6	C6	C7	C8	123.8(3)	C6	N2	Cu	130
C3	C2	H2	123.6	C8	C7	C6	123.8(3)	Cu	N2	N1	112.8
C2	C3	H3	123.6	C6	C7	S2	125.5(3)	N1	N2	Cu	112.8
H3	C3	C2	123.6	S2	C7	C6	125.5(3)	C6	N2	N1	117.1(3)
C2	C3	C4	113.0(4)	C8	C7	S2	110.6(3)	N1	N2	C6	117.1(3)
C4	C3	C2	113.0(4)	S2	C7	C8	110.6(3)	Cu	O1	C5	109.2
H3	C3	C4	123.4	C7	C8	H8	123.5	C5	O1	Cu	109.2
C4	C3	H3	123.4	H8	C8	C7	123.5	C7	S2	C10	91.1(2)
C3	C4	H4	123.9	C7	C8	C9	112.8(4)	C10	S2	C7	91.1(2)
H4	C4	C3	123.9								

Tabla S4.2- 3 Torsiones de enlaces de la estructura cristalina de Cu(L4)₂.

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión (°)	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Atomo4	Torsión (°)
S1	C1	C2	H2	-179.7	H2	C2	C3	C4	179.6
H2	C2	C1	S1	-179.7	C4	C3	C2	H2	179.6
S1	C1	C2	C3	0.3(4)	C2	C3	C4	H4	-179.7
C3	C2	C1	S1	0.3(4)	H4	C4	C3	C2	-179.7
C5	C1	C2	H2	-1.5	C2	C3	C4	S1	0.4(5)
H2	C2	C1	C5	-1.5	S1	C4	C3	C2	0.4(5)
C5	C1	C2	C3	178.5(4)	H3	C3	C4	H4	0.1
C3	C2	C1	C5	178.5(4)	H4	C4	C3	H3	0.1
C2	C1	S1	C4	-0.1(3)	H3	C3	C4	S1	-179.8
C4	S1	C1	C2	-0.1(3)	S1	C4	C3	H3	-179.8
C5	C1	S1	C4	-178.4(3)	C3	C4	S1	C1	-0.2(3)
C4	S1	C1	C5	-178.4(3)	C1	S1	C4	C3	-0.2(3)
C2	C1	C5	N1	-1.0(5)	H4	C4	S1	C1	179.9
N1	C5	C1	C2	-1.0(5)	C1	S1	C4	H4	179.9
C2	C1	C5	O1	178.3(3)	C1	C5	N1	N2	-179.3(3)
O1	C5	C1	C2	178.3(3)	N2	N1	C5	C1	-179.3(3)
S1	C1	C5	N1	177.1(3)	O1	C5	N1	N2	1.6(5)
N1	C5	C1	S1	177.1(3)	N2	N1	C5	O1	1.6(5)
S1	C1	C5	O1	-3.7(5)	C1	C5	O1	Cu	179.4
O1	C5	C1	S1	-3.7(5)	Cu	O1	C5	C1	179.4
C1	C2	C3	H3	179.7	N1	C5	O1	Cu	-1.4
H3	C3	C2	C1	179.7	Cu	O1	C5	N1	-1.4
C1	C2	C3	C4	-0.4(5)	H6	C6	C7	C8	0.1
C4	C3	C2	C1	-0.4(5)	C8	C7	C6	H6	0.1
H2	C2	C3	H3	-0.3	H6	C6	C7	S2	-178.8
H3	C3	C2	H2	-0.3	S2	C7	C6	H6	-178.8

Continuación

N2	C6	C7	C8	-179.9(4)	N2	Cu	N2	N1	Undefined
C8	C7	C6	N2	-179.9(4)	N1	N2	Cu	O1	-179.9
N2	C6	C7	S2	1.2(6)	O1	Cu	N2	N1	-179.9
S2	C7	C6	N2	1.2(6)	C5	O1	Cu	N2	0.6
H6	C6	N2	N1	-177.3	N2	Cu	O1	C5	0.6
N1	N2	C6	H6	-177.3	C5	O1	Cu	N2	-179.4
H6	C6	N2	Cu	4.6	N2	Cu	O1	C5	-179.4
Cu	N2	C6	H6	4.6	C5	O1	Cu	O1	Undefined
C7	C6	N2	N1	2.7(6)	O1	Cu	O1	C5	Undefined
N1	N2	C6	C7	2.7(6)	N2	Cu	N2	C6	Undefined
C7	C6	N2	Cu	-175.5	C6	N2	Cu	N2	Undefined
Cu	N2	C6	C7	-175.5	N2	Cu	N2	N1	Undefined
C6	C7	C8	H8	1.8	N1	N2	Cu	N2	Undefined
H8	C8	C7	C6	1.8	O1	Cu	N2	C6	1.7
C6	C7	C8	C9	-178.2(4)	C6	N2	Cu	O1	1.7
C9	C8	C7	C6	-178.2(4)	O1	Cu	N2	N1	179.9
S2	C7	C8	H8	-179.1	N1	N2	Cu	O1	179.9
H8	C8	C7	S2	-179.1	O1	Cu	N2	C6	-178.3
S2	C7	C8	C9	0.9(4)	C6	N2	Cu	O1	-178.3
C9	C8	C7	S2	0.9(4)	O1	Cu	N2	N1	-0.1
C6	C7	S2	C10	178.5(4)	N1	N2	Cu	O1	-0.1
C10	S2	C7	C6	178.5(4)	N2	Cu	O1	C5	179.4
C8	C7	S2	C10	-0.5(3)	C5	O1	Cu	N2	179.4
C10	S2	C7	C8	-0.5(3)	O1	Cu	O1	C5	Undefined
C7	C8	C9	H9	179.1	C5	O1	Cu	O1	Undefined
H9	C9	C8	C7	179.1	N2	Cu	O1	C5	-0.6
C7	C8	C9	C10	-0.8(5)	C5	O1	Cu	N2	-0.6
C10	C9	C8	C7	-0.8(5)	S1	C1	C2	H2	179.7
H8	C8	C9	H9	-0.9	H2	C2	C1	S1	179.7
H9	C9	C8	H8	-0.9	S1	C1	C2	C3	-0.3(4)
H8	C8	C9	C10	179.2	C3	C2	C1	S1	-0.3(4)
C10	C9	C8	H8	179.2	C5	C1	C2	H2	1.5
C8	C9	C10	H10	-179.5	H2	C2	C1	C5	1.5
H10	C10	C9	C8	-179.5	C5	C1	C2	C3	-178.5(4)
C8	C9	C10	S2	0.4(5)	C3	C2	C1	C5	-178.5(4)
S2	C10	C9	C8	0.4(5)	C2	C1	S1	C4	0.1(3)
H9	C9	C10	H10	0.6	C4	S1	C1	C2	0.1(3)
H10	C10	C9	H9	0.6	C5	C1	S1	C4	178.4(3)
H9	C9	C10	S2	-179.5	C4	S1	C1	C5	178.4(3)
S2	C10	C9	H9	-179.5	C2	C1	C5	N1	1.0(5)
C9	C10	S2	C7	0.1(3)	N1	C5	C1	C2	1.0(5)
C7	S2	C10	C9	0.1(3)	C2	C1	C5	O1	-178.3(3)
H10	C10	S2	C7	180	O1	C5	C1	C2	-178.3(3)
C7	S2	C10	H10	180	S1	C1	C5	N1	-177.1(3)
C5	N1	N2	C6	-179.3(3)	N1	C5	C1	S1	-177.1(3)
C6	N2	N1	C5	-179.3(3)	S1	C1	C5	O1	3.7(5)
C5	N1	N2	Cu	-0.8	O1	C5	C1	S1	3.7(5)
Cu	N2	N1	C5	-0.8	C1	C2	C3	H3	-179.7
C6	N2	Cu	O1	178.3	H3	C3	C2	C1	-179.7
O1	Cu	N2	C6	178.3	C1	C2	C3	C4	0.4(5)
C6	N2	Cu	N2	Undefined	C4	C3	C2	C1	0.4(5)
N2	Cu	N2	C6	Undefined	H2	C2	C3	H3	0.3
C6	N2	Cu	O1	-1.7	H3	C3	C2	H2	0.3
O1	Cu	N2	C6	-1.7	H2	C2	C3	C4	-179.6
N1	N2	Cu	O1	0.1	C4	C3	C2	H2	-179.6
O1	Cu	N2	N1	0.1	C2	C3	C4	H4	179.7
N1	N2	Cu	N2	Undefined	H4	C4	C3	C2	179.7

Continuación

C2	C3	C4	S1	-0.4(5)	H8	C8	C7	C6	-1.8
S1	C4	C3	C2	-0.4(5)	C6	C7	C8	C9	178.2(4)
H3	C3	C4	H4	-0.1	C9	C8	C7	C6	178.2(4)
H4	C4	C3	H3	-0.1	S2	C7	C8	H8	179.1
H3	C3	C4	S1	179.8	H8	C8	C7	S2	179.1
S1	C4	C3	H3	179.8	S2	C7	C8	C9	-0.9(4)
C3	C4	S1	C1	0.2(3)	C9	C8	C7	S2	-0.9(4)
C1	S1	C4	C3	0.2(3)	C6	C7	S2	C10	-178.5(4)
H4	C4	S1	C1	-179.9	C10	S2	C7	C6	-178.5(4)
C1	S1	C4	H4	-179.9	C8	C7	S2	C10	0.5(3)
C1	C5	N1	N2	179.3(3)	C10	S2	C7	C8	0.5(3)
N2	N1	C5	C1	179.3(3)	C7	C8	C9	H9	-179.1
O1	C5	N1	N2	-1.6(5)	H9	C9	C8	C7	-179.1
N2	N1	C5	O1	-1.6(5)	C7	C8	C9	C10	0.8(5)
C1	C5	O1	Cu	-179.4	C10	C9	C8	C7	0.8(5)
Cu	O1	C5	C1	-179.4	H8	C8	C9	H9	0.9
N1	C5	O1	Cu	1.4	H9	C9	C8	H8	0.9
Cu	O1	C5	N1	1.4	H8	C8	C9	C10	-179.2
H6	C6	C7	C8	-0.1	C10	C9	C8	H8	-179.2
C8	C7	C6	H6	-0.1	C8	C9	C10	H10	179.5
H6	C6	C7	S2	178.8	H10	C10	C9	C8	179.5
S2	C7	C6	H6	178.8	C8	C9	C10	S2	-0.4(5)
N2	C6	C7	C8	179.9(4)	S2	C10	C9	C8	-0.4(5)
C8	C7	C6	N2	179.9(4)	H9	C9	C10	H10	-0.6
N2	C6	C7	S2	-1.2(6)	H10	C10	C9	H9	-0.6
S2	C7	C6	N2	-1.2(6)	H9	C9	C10	S2	179.5
H6	C6	N2	Cu	-4.6	S2	C10	C9	H9	179.5
Cu	N2	C6	H6	-4.6	C9	C10	S2	C7	-0.1(3)
H6	C6	N2	N1	177.3	C7	S2	C10	C9	-0.1(3)
N1	N2	C6	H6	177.3	H10	C10	S2	C7	-180
C7	C6	N2	Cu	175.5	C7	S2	C10	H10	-180
Cu	N2	C6	C7	175.5	C5	N1	N2	Cu	0.8
C7	C6	N2	N1	-2.7(6)	Cu	N2	N1	C5	0.8
N1	N2	C6	C7	-2.7(6)	C5	N1	N2	C6	179.3(3)
C6	C7	C8	H8	-1.8	C6	N2	N1	C5	179.3(3)

Tabla S4.2- 4 Asignación completa de los espectros vibracionales de Cu(L4)₂.

HL4				Cu(L4) ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Raman	Calc.	Asignación
3433 ^{m, a}			vOH ^{H2O}	3448 ^{m, a}			vOH ^{H2O}
3233 ^h		3242	[vCH ^R ip] ^{TPCOH}			3234	[vCH ^R ip] ^{TPCOH}
3174 ^d		3465	vNH				
3149 ^d		3234	[vCH ^R ip] ^{TPNNH}			3241	[vCH ^R ip] ^{TPNNH}
3100 ^h		3212	[vCH ^R op] ^{TPCOH}	3100 ^h		3210	[vCH ^R op] ^{TPCOH}
3090 ^h		3196	[vCH ^R op] ^{TPCOH}	3091 ^d		3196	[vCH ^R op] ^{TPCOH}
3074 ^d		3227	[vCH ^R op] ^{TPNNH}	3075 ^{m-d}		3225	[vCH ^R op] ^{TPNNH}
3039 ^d		3205	[vCH ^R op] ^{TPNNH}	3053 ^d		3200	[vCH ^R op] ^{TPNNH}
3007 ^{md}			[vC=O+v ^R TPCOH]				
2972 ^d							
2932 ^{m-d}							
2910 ^{md}							
2879 ^{md}							
2855 ^{md}		3034	vCH ^{aldh}	2850 ^{md}		3173	vCH ^{aldh}
1655 ^{mf}		1708	vC=O + δNH				
1635 ^h							
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	vC=N	1596 ^f	1597 ^{mf}	1643	vC=N
1537 ^{md}		1564	[v ^R] ^{TPCOH}	1532 ^h	1532 ^d	1540	[v ^R] ^{TPCOH}
1513 ^m	1514 ^{md}	1549	[v ^R] ^{TPNNH}	1526 ^f		1563	[v ^R] ^{TPNNH}
1499 ^d		1504	[v ^R] ^{TPCOH} + δ(NH + CH ^{ald})				

Continuación

				1496 ^{mf, a}	1495 ^m	1508	$v_{as}O-C=N + \delta CH^{aldh}$
1424 ^f	1431 ^m	1458	$[v^R]^{TPCOH} + \delta NH$	1430 ^f	1431 ^{mf}	1457	$[v^R]^{TPNNH} + \delta CH^{ald}$
		1451	$[v^R]^{TPNNH}$			1453	$[v^R]^{TPCOH}$
	1418 ^h		δCH^{aldh}	1417 ^m	1418 ^h	1422	δCH^{aldh}
1384 ^f	1396 ^d	1396	$[v_{as}C-C-N + R]^{TPNNH}$	1381 ^m		1400	$v[C-C(O)+R]^{TPNNH} + \delta Ar-CH$
				1364 ^m	1369 ^d	1360	$vC-O + [v^R]^{TPNNH}$
1360 ^h		1392	$\delta(NH + CH^{ald}) + [v^R]^{TPCOH}$				
1336 ^d		1353	$\delta(CH^{aldh} + NH)$				
				1332 ^m		1362	$\delta CH^{aldh} + [v^R]^{TPCOH}$
		1324	$[v(C-N+R)]^{TPNNH} + \delta CH^{aldh}$				
1310 ^m		1258	$[vC-S]^{TPCOH} + [\delta CH^R]^{TPNNH}$	1322 ^h	1321 ^f	1259	$[vC-S]^{TPCOH} + [\delta CH^R]^{TPNNH}$
1237 ^d	1241 ^{md}	1252	$[\delta CH^R]^{TPCOH} + \delta CH^{aldh}$	1240 ^d		1250	$[\delta CH^R]^{TPCOH} + \delta CH^{aldh}$
1223 ^{m,a}	1226 ^{md}			1223 ^d	1221 ^d		
1217 ^h		1243	$[vC-S]^{TPCOH + TPNNH} + [\delta CH]^{TPNNH}$	1209 ^{md}		1252	$[vC-S + \delta CH^R]^{TPNNH}$
1165 ^m	1165 ^m	1182	$vN-N$	1134 ^d	1136 ^d	1156	$vN-N op + [vC-S]^{TPNNH}$
				1121 ^d		1153	$vN-N ip + [vC-S]^{TPNNH}$
	1106 ^d	1115	$[\delta CH^R]^{TPNNH}$			1103/110	$[\delta CH^R]^{TPNNH} + TPCOH$
1093 ^{md}		1072	$[vC-C + \delta CH^R]^{TPCOH}$	1086 ^{md}		1081	$[vC-C + \delta CH^R]^{TPCOH}$
1071 ^{md}	1076 ^{md}	1094	$[vC-C + \delta CH^R]^{TPNNH}$	1076 ^{md}	1077 ^{md}	1067	$[vC-C + \delta CH^R]^{TPNNH}$
				1058 ^m		1045	$\delta N-N-C(O)$
1044 ^d	1048 ^{md}	1051	$[v(C)C-S + \delta CH^R]^{TPNNH}$				
1033 ^m		948	γCH^{ald}	1030 ^{m, a}	1036 ^d	937	γCH^{ald}
930 ^m		942	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$	913 ^{md}		923	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$
				899 ^{md}		922	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$
862 ^d	863 ^{md}	912	$[\gamma CH^R]^{TPCOH}$	862 ^d	866 ^{md}	917	$[\gamma CH^R]^{TPCOH}$
				850 ^h		871	$[v(H)C-S]^{TPCOH}$
856 ^d		872	$[v(H)C-S]^{TPCOH + TPNNH}$	845 ^d		863	$[v(H)C-S]^{TPNNH}$
				834 ^d		866	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$
834 ^d		880	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$			838	$[\gamma CH^R]^{TPCOH}$
798 ^h		836	$[\gamma CH^R]^{TPCOH}$			796	$[\delta^R]^{TPCOH}$
784 ^m		792	$[\delta^R]^{TPCOH}$	783 ^m		761	$[\delta^R]^{TPNNH}$
777 ^h		760	$[\delta^R]^{TPNNH}$			722	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$
736 ^h	750 ^{mmd}	730	$[\gamma CH^R]^{TPNNH}$			758	$[\gamma(CH + C=O)]^{TPNNH}$
727 ^{m-f}		745	$[\gamma(CH + C=O)]^{TPNNH}$	729 ^f		746	$[\delta^R]^{TPCOH + TPNNH}$
712 ^h		739	$[\delta^R]^{TPCOH + TPNNH}$	712 ^h		727	$[\gamma CH^R]^{TPCOH}$
702 ^f		717	$[\gamma CH^R]^{TPCOH}$	705 ^m		679	$[\delta^R]^{TPCOH + TPNNH}$
				664 ^d	673 ^{md}	623	$\gamma C-C(H)-N$
						580	$[\delta^R]^{coord + TPCOH}$
				644 ^{mmd}		676	$[v(C)C-S]^{TPCOH} + [\delta^R]^{TPNNH}$
603 ^{m-d}	605 ^{md}	674	$[v(C)C-S]^{TPCOH} + [\delta^R]^{TPNNH}$	605 ^d			
579 ^d		598	γNH				
568 ^d		576	$[\gamma(NH + R)]^{TPNNH}$	566 ^{md}	566 ^d	585	$[\gamma^R]^{TPNNH} + TPCOH$
				539 ^{md}		551	$v_{as}O-Cu-O + [\delta^R]^{TPNNH}$
508 ^d		520	$[\gamma^R]^{TPCOH}$				
				478 ^{mmd}		473	$[\gamma^R]^{TPNNH} + TPCOH$
				460 ^{mmd}		420	$[\delta^R]^{coord}$
432 ^{md}		471	$[\gamma(NH + R)]^{TPNNH}$				
				423 ^d	420 ^{md}	368	$vCu-N$
				406 ^{md}			

Referencias: R: anillo; v: estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Tabla S4.3- 1 Asignación completa de los espectros vibracionales de Zn(L4)₂.

HL4				Zn(L4) ₂			
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Ra.	Calc.	Asignación
3433 ^{m, a}			$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$	3403 ^{d, a}			$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$
3233 ^h		3242	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ ip}]^{\text{TPCOH}}$			3235	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ ip}]^{\text{TPCOH}}$
3174 ^d		3465	νNH				
3149 ^d		3234	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ ip}]^{\text{TPNNH}}$			3242	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ ip}]^{\text{TPNNH}}$
3100 ^h		3212	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$	3102 ^h		3210	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$
3090 ^h		3196	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$	3091 ^d		3196	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$
3074 ^d		3227	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$	3075 ^d		3226	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$
3039 ^d		3205	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$			3200	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$
3007 ^{md}			$[\nu\text{C}=\text{O} + \nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$				
2855 ^{md}		3034	$\nu\text{CH}^{\text{ald}}$	2854 ^{md}		3167	$\nu\text{CH}^{\text{ald}}$
1655 ^{mf}		1708	$\nu\text{C}=\text{O} + \delta\text{NH}$				
1635 ^h							
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	$\nu\text{C}=\text{N}$	1599 ^f	1596 ^{mf}	1634	$\nu\text{C}=\text{N}$
1537 ^{md}		1564	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1532 ^f	1536 ^d	1539	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1513 ^m	1514 ^{md}	1549	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$		1516 ^{md}	1564	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1499 ^d		1504	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{ald}})$				
				1488 ^{mf, a}	1491 ^{md}	1503	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{C}=\text{N} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
1424 ^f	1431 ^m	1458	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{NH}$	1431 ^f	1431 ^f	1457	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
		1451	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$			1452	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
	1418 ^h		$\delta\text{CH}^{\text{ald}}$	1418 ^m	1417 ^h	1422	$\delta\text{CH}^{\text{ald}}$
1384 ^f	1396 ^d	1396	$[\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}-\text{N} + \text{R}]^{\text{TPNNH}}$	1379 ^h	1394 ^h	1397	$\nu[\text{C}-\text{C}(\text{O})+\text{R}]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
				1368 ^m	1374 ^d	1365	$\nu(\text{N})\text{C}-\text{O} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1360 ^h		1392	$\delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{ald}}) + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$				
1336 ^d		1353	$\delta(\text{CH}^{\text{ald}} + \text{NH})$				
				1336 ^m	1332 ^m	1362	$\delta\text{CH}^{\text{ald}} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
		1324	$[\nu(\text{C}-\text{N}+\text{R})]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$				
1310 ^m		1258	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1328 ^h		1259	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1237 ^d	1241 ^{md}	1252	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$	1245 ^d	1247 ^{md}	1249	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
1223 ^{m, a}	1226 ^{md}		$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + \text{TPNNH}$	1222 ^{d, a}	1225 ^{md}	1252	$[\nu\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1217 ^h		1243	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$				
1165 ^m	1165 ^m	1182	$\nu\text{N}-\text{N}$	1133 ^h	1165 ^m	1159	$\nu\text{N}-\text{N op} + [\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
				1118 ^d	1119 ^d	1155	$\nu\text{N}-\text{N ip} + [\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
	1106 ^d	1115	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$		1104 ^d	1103/ 1101	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \text{TPCOH}$
1093 ^{md}		1072	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1080 ^{md}		1081	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1071 ^{md}	1076 ^{md}	1094	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1074 ^h	1077 ^{md}	1066	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
				1058 ^m		1049	$\delta\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{O})$
1044 ^d	1048 ^{md}	1051	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$				
1033 ^m		948	$\gamma\text{CH}^{\text{ald}}$	1024 ^{m, a}	1032 ^d	935	$\gamma\text{CH}^{\text{ald}}$
930 ^m		942	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	909 ^{md} ,		925	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
				888 ^h		924	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
862 ^d	863 ^{md}	912	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	859 ^d	861 ^d	919	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
856 ^d		872	$[\nu(\text{H})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + \text{TPNNH}$	851 ^d		870	$[\nu(\text{H})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}}$
						862	$[\nu(\text{H})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
834 ^d		880	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	834 ^d		850	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
798 ^h		836	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	799 ^h		839	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
784 ^m		792	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$			790	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
777 ^h		760	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	777 ^m		759	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
736 ^h	750 ^{mmd}	730	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	742 ^m	750 ^{mmd}	721	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
727 ^{m-f}		745	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$	731 ^h		766	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$
712 ^h		739	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \text{TPNNH}$	710 ^{f, a}		744	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \text{TPNNH}$
702 ^f		717	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$			729	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
				668 ^{md}	673 ^{mmd}	677	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \text{TPNNH}$
				661 ^{md}		630	$\gamma\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{N}$
				642 ^{mmd}		578	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}} + \text{TPCOH}$
603 ^{m-d}	605 ^{md}	674	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	605 ^d		671	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$ $[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}}$
579 ^d		598	γNH				
568 ^d		576	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	559 ^{d, a}	563 ^{md}	584	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{Zn}-\text{O} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
				500 ^{mmd}		527	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \text{TPCOH}$
508 ^d		520	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$				

			475 ^{mmd}	471	$[\gamma^R]^{TPNNH + TPCOH}$	
			453 ^{md}	399	$[\delta^R]^{coord}$	
432 ^{md}	471	$[\gamma(NH + R)]^{TPNNH}$	430 ^{md}	443	$[\gamma(NH + R)]^{TPNNH}$	
			402 ^{d**}	412 ^{md,a}	357	vZn-N

Referencias: R: anillo; v: estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.

Tabla S4.4- 1 Distancias de enlaces de la estructura cristalina de VL4.

Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)	Atomo1	Atomo2	Distancias(Å)
C11	C12	1.3558	C110	S12	1.7014	C12	C13	1.3895
C12	C11	1.3558	S12	C110	1.7014	C13	C12	1.3895
C11	S11	1.7165	C111	H11A	0.96	C13	H13	0.93
S11	C11	1.7165	H11A	C111	0.96	H13	C13	0.93
C11	C15	1.4664	C111	H11B	0.96	C13	C14	1.3502
C15	C11	1.4664	H11B	C111	0.96	C14	C13	1.3502
C12	H12	0.93	C111	H11C	0.96	C14	H14	0.93
H12	C12	0.93	H11C	C111	0.96	H14	C14	0.93
C12	C13	1.3895	C111	O13	1.4076	C14	S11	1.7099
C13	C12	1.3895	O13	C111	1.4076	S11	C14	1.7099
C13	H13	0.93	C112	H11D	0.96	C15	N11	1.3008
H13	C13	0.93	H11D	C112	0.96	N11	C15	1.3008
C13	C14	1.3502	C112	H11E	0.96	C15	O11	1.3059
C14	C13	1.3502	H11E	C112	0.96	O11	C15	1.3059
C14	H14	0.93	C112	H11F	0.96	C16	H16	0.93
H14	C14	0.93	H11F	C112	0.96	H16	C16	0.93
C14	S11	1.7099	C112	O12	1.4189	C16	C17	1.4306
S11	C14	1.7099	O12	C112	1.4189	C17	C16	1.4306
C15	N11	1.3008	N11	N12	1.3897	C16	N12	1.2949
N11	C15	1.3008	N12	N11	1.3897	N12	C16	1.2949
C15	O11	1.3059	N12	V1	2.1716	C17	C18	1.38
O11	C15	1.3059	V1	N12	2.1716	C18	C17	1.38
C16	H16	0.93	O1	V1	1.5822	C17	S12	1.7153
H16	C16	0.93	V1	O1	1.5822	S12	C17	1.7153
C16	C17	1.4306	O11	V1	1.9517	C18	H18	0.93
C17	C16	1.4306	V1	O11	1.9517	H18	C18	0.93
C16	N12	1.2949	O12	V1	1.8712	C18	C19	1.3944
N12	C16	1.2949	V1	O12	1.8712	C19	C18	1.3944
C17	C18	1.38	O12	V1	2.2628	C19	H19	0.93
C18	C17	1.38	V1	O12	2.2628	H19	C19	0.93
C17	S12	1.7153	O13	V1	1.7733	C19	C110	1.3474
S12	C17	1.7153	V1	O13	1.7733	C110	C19	1.3474
C18	H18	0.93	V1	O12	2.2628	C110	H110	0.93
H18	C18	0.93	O12	V1	2.2628	H110	C110	0.93
C18	C19	1.3944	C11	C12	1.3558	C110	S12	1.7014
C19	C18	1.3944	C12	C11	1.3558	S12	C110	1.7014
C19	H19	0.93	C11	S11	1.7165	C111	H11A	0.96
H19	C19	0.93	S11	C11	1.7165	H11A	C111	0.96
C19	C110	1.3474	C11	C15	1.4664	C111	H11B	0.96
C110	C19	1.3474	C15	C11	1.4664	H11B	C111	0.96
C110	H110	0.93	C12	H12	0.93	C111	H11C	0.96
H110	C110	0.93	H12	C12	0.93	H11C	C111	0.96
C111	O13	1.4076	C28	C29	1.3995	C24	H24	0.93

Continuación

O13	C111	1.4076	C29	H29	0.93	S21	C24	1.7395
C112	H11D	0.96	H29	C29	0.93	C25	N21	1.3
H11D	C112	0.96	C29	C210	1.3552	N21	C25	1.3
C112	H11E	0.96	C210	C29	1.3552	C25	O21	1.2996
H11E	C112	0.96	C210	H210	0.93	O21	C25	1.2996
C112	H11F	0.96	H210	C210	0.93	C26	H26	0.93
H11F	C112	0.96	C210	S22	1.6962	H26	C26	0.93
C112	O12	1.4189	S22	C210	1.6962	C26	C27	1.4405
O12	C112	1.4189	C211	H21A	0.96	C27	C26	1.4405
N11	N12	1.3897	H21A	C211	0.96	C26	N22	1.2886
N12	N11	1.3897	C211	H21B	0.96	N22	C26	1.2886
N12	V1	2.1716	H21B	C211	0.96	C27	C28	1.3821
V1	N12	2.1716	C211	H21C	0.96	C28	C27	1.3821
O1	V1	1.5822	H21C	C211	0.96	C27	S22	1.7206
V1	O1	1.5822	C211	O23	1.4011	S22	C27	1.7206
O11	V1	1.9517	O23	C211	1.4011	C28	H28	0.93
V1	O11	1.9517	C212	H21D	0.96	H28	C28	0.93
O12	V1	1.8712	H21D	C212	0.96	C28	C29	1.3995
V1	O12	1.8712	C212	H21E	0.96	C29	C28	1.3995
O13	V1	1.7733	H21E	C212	0.96	C29	H29	0.93
V1	O13	1.7733	C212	H21F	0.96	H29	C29	0.93
C21	C22	1.3596	H21F	C212	0.96	C29	C210	1.3552
C22	C21	1.3596	C212	O22	1.4213	C210	C29	1.3552
C21	S21	1.6958	O22	C212	1.4213	C210	H210	0.93
S21	C21	1.6958	N21	N22	1.3915	H210	C210	0.93
C21	C25	1.4925	N22	N21	1.3915	C210	S22	1.6962
C25	C21	1.4925	N22	V2	2.1705	S22	C210	1.6962
C22	H22	0.93	V2	N22	2.1705	C211	H21A	0.96
H22	C22	0.93	O2	V2	1.5814	H21A	C211	0.96
C22	C23	1.3672	V2	O2	1.5814	C211	H21B	0.96
C23	C22	1.3672	O21	V2	1.9625	H21B	C211	0.96
C23	H23	0.93	V2	O21	1.9625	C211	H21C	0.96
H23	C23	0.93	O22	V2	1.8708	H21C	C211	0.96
C23	C24	1.3214	V2	O22	1.8708	C211	O23	1.4011
C24	C23	1.3214	O22	V2	2.2475	O23	C211	1.4011
C24	H24	0.93	V2	O22	2.2475	C212	H21D	0.96
H24	C24	0.93	O23	V2	1.7763	H21D	C212	0.96
C24	S21	1.7395	V2	O23	1.7763	C212	H21E	0.96
S21	C24	1.7395	V2	O22	2.2475	H21E	C212	0.96
C25	N21	1.3	O22	V2	2.2475	C212	H21F	0.96
N21	C25	1.3	C21	C22	1.3596	H21F	C212	0.96
C25	O21	1.2996	C22	C21	1.3596	C212	O22	1.4213
O21	C25	1.2996	C21	S21	1.6958	O22	C212	1.4213
C26	H26	0.93	S21	C21	1.6958	N21	N22	1.3915
H26	C26	0.93	C21	C25	1.4925	N22	N21	1.3915
C26	C27	1.4405	C25	C21	1.4925	N22	V2	2.1705
C27	C26	1.4405	C22	H22	0.93	V2	N22	2.1705
C26	N22	1.2886	H22	C22	0.93	O2	V2	1.5814
N22	C26	1.2886	C22	C23	1.3672	V2	O2	1.5814
C27	C28	1.3821	C23	C22	1.3672	O21	V2	1.9625
C28	C27	1.3821	C23	H23	0.93	V2	O21	1.9625
C27	S22	1.7206	H23	C23	0.93	O22	V2	1.8708
S22	C27	1.7206	C23	C24	1.3214	V2	O22	1.8708
C28	H28	0.93	C24	C23	1.3214	O23	V2	1.7763
H28	C28	0.93	H24	C24	0.93	V2	O23	1.7763
C29	C28	1.3995	C24	S21	1.7395			

Tabla S4.4- 2 Ángulos de enlaces de la estructura cristalina de VL4.

Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ángulos (°)	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ángulos (°)	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ángulos (°)
C12	C11	S11	111.16	C110	C19	C18	112.37	N12	V1	O1	92.8
S11	C11	C12	111.16	H19	C19	C110	123.81	O1	V1	N12	92.8
C12	C11	C15	129.68	C110	C19	H19	123.81	N12	V1	O11	73.59
C15	C11	C12	129.68	C19	C110	H110	123.6	O11	V1	N12	73.59
S11	C11	C15	119.15	H110	C110	C19	123.6	N12	V1	O12	87.53
C15	C11	S11	119.15	C19	C110	S12	112.8	O12	V1	N12	87.53
C11	C12	H12	123.28	S12	C110	C19	112.8	N12	V1	O13	162.52
H12	C12	C11	123.28	H110	C110	S12	123.6	O13	V1	N12	162.52
C11	C12	C13	113.45	S12	C110	H110	123.6	N12	V1	O12	82.54
C13	C12	C11	113.45	H11A	C111	H11B	109.47	O12	V1	N12	82.54
H12	C12	C13	123.28	H11B	C111	H11A	109.47	O1	V1	O11	101.67
C13	C12	H12	123.28	H11A	C111	H11C	109.47	O11	V1	O1	101.67
C12	C13	H13	123.87	H11C	C111	H11A	109.47	O1	V1	O12	98.54
H13	C13	C12	123.87	H11A	C111	O13	109.47	O12	V1	O1	98.54
C12	C13	C14	112.26	O13	C111	H11A	109.47	O1	V1	O13	99.81
C14	C13	C12	112.26	H11B	C111	H11C	109.47	O13	V1	O1	99.81
H13	C13	C14	123.87	H11C	C111	H11B	109.47	O1	V1	O12	169.86
C14	C13	H13	123.87	H11B	C111	O13	109.47	O12	V1	O1	169.86
C13	C14	H14	123.86	O13	C111	H11B	109.47	O11	V1	O12	152.83
H14	C14	C13	123.86	H11C	C111	O13	109.47	O12	V1	O11	152.83
C13	C14	S11	112.29	O13	C111	H11C	109.47	O11	V1	O13	91.9
S11	C14	C13	112.29	H11D	C112	H11E	109.47	O13	V1	O11	91.9
H14	C14	S11	123.86	H11E	C112	H11D	109.47	O11	V1	O12	85.71
S11	C14	H14	123.86	H11D	C112	H11F	109.47	O12	V1	O11	85.71
C11	S11	C14	90.84	H11F	C112	H11D	109.47	O12	V1	O13	102.39
C14	S11	C11	90.84	H11D	C112	O12	109.47	O13	V1	O12	102.39
C11	C15	N11	117.1	O12	C112	H11D	109.47	O12	V1	O12	72.35
N11	C15	C11	117.1	H11E	C112	H11F	109.47	O12	V1	O12	72.35
C11	C15	O11	119.12	H11F	C112	H11E	109.47	O13	V1	O12	86.77
O11	C15	C11	119.12	H11E	C112	O12	109.47	O12	V1	O13	86.77
N11	C15	O11	123.77	O12	C112	H11E	109.47	C12	C11	S11	111.16
O11	C15	N11	123.77	H11F	C112	O12	109.47	S11	C11	C12	111.16
H16	C16	C17	115.63	O12	C112	H11F	109.47	C12	C11	C15	129.68
C17	C16	H16	115.63	C15	N11	N12	108.36	C15	C11	C12	129.68
H16	C16	N12	115.63	N12	N11	C15	108.36	S11	C11	C15	119.15
N12	C16	H16	115.63	C16	N12	N11	115.65	C15	C11	S11	119.15
C17	C16	N12	128.74	N11	N12	C16	115.65	C11	C12	H12	123.28
N12	C16	C17	128.74	C16	N12	V1	129.01	H12	C12	C11	123.28
C16	C17	C18	123.22	V1	N12	C16	129.01	C11	C12	C13	113.45
C18	C17	C16	123.22	N11	N12	V1	115.18	C13	C12	C11	113.45
C16	C17	S12	126.11	V1	N12	N11	115.18	H12	C12	C13	123.28
S12	C17	C16	126.11	C15	O11	V1	118.64	C13	C12	H12	123.28
C18	C17	S12	110.66	V1	O11	C15	118.64	C12	C13	H13	123.87
S12	C17	C18	110.66	C112	O12	V1	121.8	H13	C13	C12	123.87
C17	C18	H18	123.58	V1	O12	C112	121.8	C12	C13	C14	112.26
H18	C18	C17	123.58	C112	O12	V1	127.23	C14	C13	C12	112.26
C17	C18	C19	112.84	V1	O12	C112	127.23	H13	C13	C14	123.87
C19	C18	C17	112.84	V1	O12	V1	107.65	C14	C13	H13	123.87
H18	C18	C19	123.58	V1	O12	V1	107.65	C13	C14	H14	123.86
C19	C18	H18	123.58	C111	O13	V1	130.21	H14	C14	C13	123.86
C18	C19	H19	123.81	V1	O13	C111	130.21	C13	C14	S11	112.29
H19	C19	C18	123.81	C17	S12	C110	91.31	S11	C14	C13	112.29
C18	C19	C110	112.37	C110	S12	C17	91.31	H14	C14	S11	123.86

Continuación

S11	C14	H14	123.86	H11F	C112	H11E	109.47	C25	C21	C22	128.95
C11	S11	C14	90.84	H11E	C112	O12	109.47	S21	C21	C25	119.34
C14	S11	C11	90.84	O12	C112	H11E	109.47	C25	C21	S21	119.34
C11	C15	N11	117.1	H11F	C112	O12	109.47	C21	C22	H22	123.16
N11	C15	C11	117.1	O12	C112	H11F	109.47	H22	C22	C21	123.16
C11	C15	O11	119.12	C15	N11	N12	108.36	C21	C22	C23	113.69
O11	C15	C11	119.12	N12	N11	C15	108.36	C23	C22	C21	113.69
N11	C15	O11	123.77	C16	N12	N11	115.65	H22	C22	C23	123.16
O11	C15	N11	123.77	N11	N12	C16	115.65	C23	C22	H22	123.16
H16	C16	C17	115.63	C16	N12	V1	129.01	C22	C23	H23	123.72
C17	C16	H16	115.63	V1	N12	C16	129.01	H23	C23	C22	123.72
H16	C16	N12	115.63	N11	N12	V1	115.18	C22	C23	C24	112.55
N12	C16	H16	115.63	V1	N12	N11	115.18	C24	C23	C22	112.55
C17	C16	N12	128.74	C15	O11	V1	118.64	H23	C23	C24	123.72
N12	C16	C17	128.74	V1	O11	C15	118.64	C24	C23	H23	123.72
C16	C17	C18	123.22	V1	O12	C112	127.23	C23	C24	H24	123.77
C18	C17	C16	123.22	C112	O12	V1	127.23	H24	C24	C23	123.77
C16	C17	S12	126.11	V1	O12	V1	107.65	C23	C24	S21	112.46
S12	C17	C16	126.11	V1	O12	V1	107.65	S21	C24	C23	112.46
C18	C17	S12	110.66	C112	O12	V1	121.8	H24	C24	S21	123.77
S12	C17	C18	110.66	V1	O12	C112	121.8	S21	C24	H24	123.77
C17	C18	H18	123.58	C111	O13	V1	130.21	C21	S21	C24	89.62
H18	C18	C17	123.58	V1	O13	C111	130.21	C24	S21	C21	89.62
C17	C18	C19	112.84	C17	S12	C110	91.31	C21	C25	N21	117.02
C19	C18	C17	112.84	C110	S12	C17	91.31	N21	C25	C21	117.02
H18	C18	C19	123.58	O12	V1	N12	82.54	C21	C25	O21	119.13
C19	C18	H18	123.58	N12	V1	O12	82.54	O21	C25	C21	119.13
C18	C19	H19	123.81	O12	V1	O1	169.86	N21	C25	O21	123.81
H19	C19	C18	123.81	O1	V1	O12	169.86	O21	C25	N21	123.81
C18	C19	C110	112.37	O12	V1	O11	85.71	H26	C26	C27	115.93
C110	C19	C18	112.37	O11	V1	O12	85.71	C27	C26	H26	115.93
H19	C19	C110	123.81	O12	V1	O12	72.35	H26	C26	N22	115.93
C110	C19	H19	123.81	O12	V1	O12	72.35	N22	C26	H26	115.93
C19	C110	H110	123.6	O12	V1	O13	86.77	C27	C26	N22	128.14
H110	C110	C19	123.6	O13	V1	O12	86.77	N22	C26	C27	128.14
C19	C110	S12	112.8	N12	V1	O1	92.8	C26	C27	C28	123.47
S12	C110	C19	112.8	O1	V1	N12	92.8	C28	C27	C26	123.47
H110	C110	S12	123.6	N12	V1	O11	73.59	C26	C27	S22	125.63
S12	C110	H110	123.6	O11	V1	N12	73.59	S22	C27	C26	125.63
H11A	C111	H11B	109.47	N12	V1	O12	87.53	C28	C27	S22	110.85
H11B	C111	H11A	109.47	O12	V1	N12	87.53	S22	C27	C28	110.85
H11A	C111	H11C	109.47	N12	V1	O13	162.52	C27	C28	H28	123.81
H11C	C111	H11A	109.47	O13	V1	N12	162.52	H28	C28	C27	123.81
H11A	C111	O13	109.47	O1	V1	O11	101.67	C27	C28	C29	112.38
O13	C111	H11A	109.47	O11	V1	O1	101.67	C29	C28	C27	112.38
H11B	C111	H11C	109.47	O1	V1	O12	98.54	H28	C28	C29	123.81
H11C	C111	H11B	109.47	O12	V1	O1	98.54	C29	C28	H28	123.81
H11B	C111	O13	109.47	O1	V1	O13	99.81	C28	C29	H29	123.7
O13	C111	H11B	109.47	O13	V1	O1	99.81	H29	C29	C28	123.7
H11C	C111	O13	109.47	O11	V1	O12	152.83	C28	C29	C210	112.6
O13	C111	H11C	109.47	O12	V1	O11	152.83	C210	C29	C28	112.6
H11D	C112	H11E	109.47	O11	V1	O13	91.9	H29	C29	C210	123.7
H11E	C112	H11D	109.47	O13	V1	O11	91.9	C210	C29	H29	123.7
H11D	C112	H11F	109.47	O12	V1	O13	102.39	C29	C210	H210	123.66
H11F	C112	H11D	109.47	O13	V1	O12	102.39	H210	C210	C29	123.66
H11D	C112	O12	109.47	C22	C21	S21	111.6	C29	C210	S22	112.69
O12	C112	H11D	109.47	S21	C21	C22	111.6	S22	C210	C29	112.69
H11E	C112	H11F	109.47	C22	C21	C25	128.95	H210	C210	S22	123.66

Continuación

S22	C210	H210	123.66	O2	V2	O22	97.97	C28	C27	C26	123.47
H21A	C211	H21B	109.47	O22	V2	O2	97.97	C26	C27	S22	125.63
H21B	C211	H21A	109.47	O2	V2	O23	100.31	S22	C27	C26	125.63
H21A	C211	H21C	109.47	O23	V2	O2	100.31	C28	C27	S22	110.85
H21C	C211	H21A	109.47	O2	V2	O22	169.21	S22	C27	C28	110.85
H21A	C211	O23	109.47	O22	V2	O2	169.21	C27	C28	H28	123.81
O23	C211	H21A	109.47	O21	V2	O22	154.05	H28	C28	C27	123.81
H21B	C211	H21C	109.47	O22	V2	O21	154.05	C27	C28	C29	112.38
H21C	C211	H21B	109.47	O21	V2	O23	88.7	C29	C28	C27	112.38
H21B	C211	O23	109.47	O23	V2	O21	88.7	H28	C28	C29	123.81
O23	C211	H21B	109.47	O21	V2	O22	87.04	C29	C28	H28	123.81
H21C	C211	O23	109.47	O22	V2	O21	87.04	C28	C29	H29	123.7
O23	C211	H21C	109.47	O22	V2	O23	103.72	H29	C29	C28	123.7
H21D	C212	H21E	109.47	O23	V2	O22	103.72	C28	C29	C210	112.6
H21E	C212	H21D	109.47	O22	V2	O22	71.66	C210	C29	C28	112.6
H21D	C212	H21F	109.47	O22	V2	O22	71.66	H29	C29	C210	123.7
H21F	C212	H21D	109.47	O23	V2	O22	85.39	C210	C29	H29	123.7
H21D	C212	O22	109.47	O22	V2	O23	85.39	C29	C210	H210	123.66
O22	C212	H21D	109.47	C22	C21	S21	111.6	H210	C210	C29	123.66
H21E	C212	H21F	109.47	S21	C21	C22	111.6	C29	C210	S22	112.69
H21F	C212	H21E	109.47	C22	C21	C25	128.95	S22	C210	C29	112.69
H21E	C212	O22	109.47	C25	C21	C22	128.95	H210	C210	S22	123.66
O22	C212	H21E	109.47	S21	C21	C25	119.34	S22	C210	H210	123.66
H21F	C212	O22	109.47	C25	C21	S21	119.34	H21A	C211	H21B	109.47
O22	C212	H21F	109.47	C21	C22	H22	123.16	H21B	C211	H21A	109.47
C25	N21	N22	108.76	H22	C22	C21	123.16	H21A	C211	H21C	109.47
N22	N21	C25	108.76	C21	C22	C23	113.69	H21C	C211	H21A	109.47
C26	N22	N21	114.62	C23	C22	C21	113.69	H21A	C211	O23	109.47
N21	N22	C26	114.62	H22	C22	C23	123.16	O23	C211	H21A	109.47
C26	N22	V2	130.26	C23	C22	H22	123.16	H21B	C211	H21C	109.47
V2	N22	C26	130.26	C22	C23	H23	123.72	H21C	C211	H21B	109.47
N21	N22	V2	115.05	H23	C23	C22	123.72	H21B	C211	O23	109.47
V2	N22	N21	115.05	C22	C23	C24	112.55	O23	C211	H21B	109.47
C25	O21	V2	118.65	C24	C23	C22	112.55	H21C	C211	O23	109.47
V2	O21	C25	118.65	H23	C23	C24	123.72	O23	C211	H21C	109.47
C212	O22	V2	124.62	C24	C23	H23	123.72	H21D	C212	H21E	109.47
V2	O22	C212	124.62	C23	C24	H24	123.77	H21E	C212	H21D	109.47
C212	O22	V2	126.33	H24	C24	C23	123.77	H21D	C212	H21F	109.47
V2	O22	C212	126.33	C23	C24	S21	112.46	H21F	C212	H21D	109.47
V2	O22	V2	108.34	S21	C24	C23	112.46	H21D	C212	O22	109.47
V2	O22	V2	108.34	H24	C24	S21	123.77	O22	C212	H21D	109.47
C211	O23	V2	128.16	S21	C24	H24	123.77	H21E	C212	H21F	109.47
V2	O23	C211	128.16	C21	S21	C24	89.62	H21F	C212	H21E	109.47
C27	S22	C210	91.47	C24	S21	C21	89.62	H21E	C212	O22	109.47
C210	S22	C27	91.47	C21	C25	N21	117.02	O22	C212	H21E	109.47
N22	V2	O2	95.02	N21	C25	C21	117.02	H21F	C212	O22	109.47
O2	V2	N22	95.02	C21	C25	O21	119.13	O22	C212	H21F	109.47
N22	V2	O21	73.64	O21	C25	C21	119.13	C25	N21	N22	108.76
O21	V2	N22	73.64	N21	C25	O21	123.81	N22	N21	C25	108.76
N22	V2	O22	88.51	O21	C25	N21	123.81	C26	N22	N21	114.62
O22	V2	N22	88.51	H26	C26	C27	115.93	N21	N22	C26	114.62
N22	V2	O23	158.74	C27	C26	H26	115.93	C26	N22	V2	130.26
O23	V2	N22	158.74	H26	C26	N22	115.93	V2	N22	C26	130.26
N22	V2	O22	82.03	N22	C26	H26	115.93	N21	N22	V2	115.05
O22	V2	N22	82.03	C27	C26	N22	128.14	V2	N22	N21	115.05
O2	V2	O21	102.15	N22	C26	C27	128.14	C25	O21	V2	118.65
O21	V2	O2	102.15	C26	C27	C28	123.47	V2	O21	C25	118.65

Continuación

V2	O22	C212	126.33	O22	V2	O21	87.04	O23	V2	N22	158.74
C212	O22	V2	126.33	O21	V2	O22	87.04	O2	V2	O21	102.15
V2	O22	V2	108.34	O22	V2	O22	71.66	O21	V2	O2	102.15
V2	O22	V2	108.34	O22	V2	O22	71.66	O2	V2	O22	97.97
C212	O22	V2	124.62	O22	V2	O23	85.39	O22	V2	O2	97.97
V2	O22	C212	124.62	O23	V2	O22	85.39	O2	V2	O23	100.31
C211	O23	V2	128.16	N22	V2	O2	95.02	O23	V2	O2	100.31
V2	O23	C211	128.16	O2	V2	N22	95.02	O21	V2	O22	154.05
C27	S22	C210	91.47	N22	V2	O21	73.64	O22	V2	O21	154.05
C210	S22	C27	91.47	O21	V2	N22	73.64	O21	V2	O23	88.7
O22	V2	N22	82.03	N22	V2	O22	88.51	O23	V2	O21	88.7
N22	V2	O22	82.03	O22	V2	N22	88.51	O22	V2	O23	103.72
O22	V2	O2	169.21	N22	V2	O23	158.74	O23	V2	O22	103.72
O2	V2	O22	169.21								

Tabla S4.4- 3 Torsiones de enlaces de la estructura cristalina de VL4.

Átomo1	Átomo2	Átomo3	Átomo4	Torsión(°)	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Átomo4	Torsión(°)
S11	C11	C12	H12	-179.57	C11	C15	N11	N12	-178.65
H12	C12	C11	S11	-179.57	N12	N11	C15	C11	-178.65
S11	C11	C12	C13	0.43	O11	C15	N11	N12	2.15
C13	C12	C11	S11	0.43	N12	N11	C15	O11	2.15
C15	C11	C12	H12	-0.85	C11	C15	O11	V1	173.82
H12	C12	C11	C15	-0.85	V1	O11	C15	C11	173.82
C15	C11	C12	C13	179.15	N11	C15	O11	V1	-7
C13	C12	C11	C15	179.15	V1	O11	C15	N11	-7
C12	C11	S11	C14	-0.05	H16	C16	C17	C18	0.21
C14	S11	C11	C12	-0.05	C18	C17	C16	H16	0.21
C15	C11	S11	C14	-178.92	H16	C16	C17	S12	179.28
C14	S11	C11	C15	-178.92	S12	C17	C16	H16	179.28
C12	C11	C15	N11	6.57	N12	C16	C17	C18	-179.79
N11	C15	C11	C12	6.57	C18	C17	C16	N12	-179.79
C12	C11	C15	O11	-174.2	N12	C16	C17	S12	-0.71
O11	C15	C11	C12	-174.2	S12	C17	C16	N12	-0.71
S11	C11	C15	N11	-174.79	H16	C16	N12	N11	-179.9
N11	C15	C11	S11	-174.79	N11	N12	C16	H16	-179.9
S11	C11	C15	O11	4.44	H16	C16	N12	V1	-4.84
O11	C15	C11	S11	4.44	V1	N12	C16	H16	-4.84
C11	C12	C13	H13	179.3	C17	C16	N12	N11	0.1
H13	C13	C12	C11	179.3	N11	N12	C16	C17	0.1
C11	C12	C13	C14	-0.7	C17	C16	N12	V1	175.16
C14	C13	C12	C11	-0.7	V1	N12	C16	C17	175.16
H12	C12	C13	H13	-0.7	C16	C17	C18	H18	-1.82
H13	C13	C12	H12	-0.7	H18	C18	C17	C16	-1.82
H12	C12	C13	C14	179.3	C16	C17	C18	C19	178.18
C14	C13	C12	H12	179.3	C19	C18	C17	C16	178.18
C12	C13	C14	H14	-179.35	S12	C17	C18	H18	178.98
H14	C14	C13	C12	-179.35	H18	C18	C17	S12	178.98
C12	C13	C14	S11	0.65	S12	C17	C18	C19	-1.01
S11	C14	C13	C12	0.65	C19	C18	C17	S12	-1.01
H13	C13	C14	H14	0.65	C16	C17	S12	C110	-178.84
H14	C14	C13	H13	0.65	C110	S12	C17	C16	-178.84
H13	C13	C14	S11	-179.35	C18	C17	S12	C110	0.33
S11	C14	C13	H13	-179.35	C110	S12	C17	C18	0.33
C13	C14	S11	C11	-0.35	C17	C18	C19	H19	-178.62
C11	S11	C14	C13	-0.35	H19	C19	C18	C17	-178.62
H14	C14	S11	C11	179.65	C17	C18	C19	C110	1.38
C11	S11	C14	H14	179.65	C110	C19	C18	C17	1.38

Continuación

H18	C18	C19	H19	1.38	O12	V1	N12	N11	-92.59
H19	C19	C18	H18	1.38	C15	O11	V1	N12	5.96
H18	C18	C19	C110	-178.62	N12	V1	O11	C15	5.96
C110	C19	C18	H18	-178.62	C15	O11	V1	O1	-83.54
C18	C19	C110	H110	178.88	O1	V1	O11	C15	-83.54
H110	C110	C19	C18	178.88	C15	O11	V1	O12	53.72
C18	C19	C110	S12	-1.12	O12	V1	O11	C15	53.72
S12	C110	C19	C18	-1.12	C15	O11	V1	O13	176.04
H19	C19	C110	H110	-1.12	O13	V1	O11	C15	176.04
H110	C110	C19	H19	-1.12	C15	O11	V1	O12	89.43
H19	C19	C110	S12	178.88	O12	V1	O11	C15	89.43
S12	C110	C19	H19	178.88	C112	O12	V1	N12	-116.28
C19	C110	S12	C17	0.45	N12	V1	O12	C112	-116.28
C17	S12	C110	C19	0.45	C112	O12	V1	O1	-23.82
H110	C110	S12	C17	-179.55	O1	V1	O12	C112	-23.82
C17	S12	C110	H110	-179.55	C112	O12	V1	O11	-161.59
H11A	C111	O13	V1	-11.82	O11	V1	O12	C112	-161.59
V1	O13	C111	H11A	-11.82	C112	O12	V1	O13	78.26
H11B	C111	O13	V1	-131.82	O13	V1	O12	C112	78.26
V1	O13	C111	H11B	-131.82	C112	O12	V1	O12	160.77
H11C	C111	O13	V1	108.18	O12	V1	O12	C112	160.77
V1	O13	C111	H11C	108.18	V1	O12	V1	N12	82.95
H11D	C112	O12	V1	-63.4	N12	V1	O12	V1	82.95
V1	O12	C112	H11D	-63.4	V1	O12	V1	O1	175.41
H11D	C112	O12	V1	93.38	O1	V1	O12	V1	175.41
V1	O12	C112	H11D	93.38	V1	O12	V1	O11	37.65
H11E	C112	O12	V1	176.6	O11	V1	O12	V1	37.65
V1	O12	C112	H11E	176.6	V1	O12	V1	O13	-82.51
H11E	C112	O12	V1	-26.62	O13	V1	O12	V1	-82.51
V1	O12	C112	H11E	-26.62	V1	O12	V1	O12	0
H11F	C112	O12	V1	56.6	O12	V1	O12	V1	0
V1	O12	C112	H11F	56.6	C112	O12	V1	N12	-69.64
H11F	C112	O12	V1	-146.62	N12	V1	O12	C112	-69.64
V1	O12	C112	H11F	-146.62	C112	O12	V1	O1	-132.72
C15	N11	N12	C16	178.76	O1	V1	O12	C112	-132.72
C16	N12	N11	C15	178.76	C112	O12	V1	O11	4.35
C15	N11	N12	V1	3.01	O11	V1	O12	C112	4.35
V1	N12	N11	C15	3.01	C112	O12	V1	O12	-159.41
C16	N12	V1	O1	-78.62	O12	V1	O12	C112	-159.41
O1	V1	N12	C16	-78.62	C112	O12	V1	O13	96.5
C16	N12	V1	O11	-179.96	O13	V1	O12	C112	96.5
O11	V1	N12	C16	-179.96	V1	O12	V1	N12	89.77
C16	N12	V1	O12	19.81	N12	V1	O12	V1	89.77
O12	V1	N12	C16	19.81	V1	O12	V1	O1	26.69
C16	N12	V1	O13	145.1	O1	V1	O12	V1	26.69
O13	V1	N12	C16	145.1	V1	O12	V1	O11	163.76
C16	N12	V1	O12	92.34	O11	V1	O12	V1	163.76
O12	V1	N12	C16	92.34	V1	O12	V1	O12	0
N11	N12	V1	O1	96.46	O12	V1	O12	V1	0
O1	V1	N12	N11	96.46	V1	O12	V1	O13	-104.09
N11	N12	V1	O11	-4.89	O13	V1	O12	V1	-104.09
O11	V1	N12	N11	-4.89	C111	O13	V1	N12	135.04
N11	N12	V1	O12	-165.11	N12	V1	O13	C111	135.04
O12	V1	N12	N11	-165.11	C111	O13	V1	O1	-0.49
N11	N12	V1	O13	-39.83	O1	V1	O13	C111	-0.49
O13	V1	N12	N11	-39.83	C111	O13	V1	O11	101.69
N11	N12	V1	O12	-92.59	O11	V1	O13	C111	101.69

Continuación

C111	O13	V1	O12	-101.57	H13	C13	C14	S11	179.35
O12	V1	O13	C111	-101.57	S11	C14	C13	H13	179.35
C111	O13	V1	O12	-172.71	C13	C14	S11	C11	0.35
O12	V1	O13	C111	-172.71	C11	S11	C14	C13	0.35
N12	V1	O12	C112	69.64	H14	C14	S11	C11	-179.65
C112	O12	V1	N12	69.64	C11	S11	C14	H14	-179.65
N12	V1	O12	V1	-89.77	C11	C15	N11	N12	178.65
V1	O12	V1	N12	-89.77	N12	N11	C15	C11	178.65
O1	V1	O12	C112	132.72	O11	C15	N11	N12	-2.15
C112	O12	V1	O1	132.72	N12	N11	C15	O11	-2.15
O1	V1	O12	V1	-26.69	C11	C15	O11	V1	-173.82
V1	O12	V1	O1	-26.69	V1	O11	C15	C11	-173.82
O11	V1	O12	C112	-4.35	N11	C15	O11	V1	7
C112	O12	V1	O11	-4.35	V1	O11	C15	N11	7
O11	V1	O12	V1	-163.76	H16	C16	C17	C18	-0.21
V1	O12	V1	O11	-163.76	C18	C17	C16	H16	-0.21
O12	V1	O12	C112	159.41	H16	C16	C17	S12	-179.28
C112	O12	V1	O12	159.41	S12	C17	C16	H16	-179.28
O12	V1	O12	V1	0	N12	C16	C17	C18	179.79
V1	O12	V1	O12	0	C18	C17	C16	N12	179.79
O13	V1	O12	C112	-96.5	N12	C16	C17	S12	0.71
C112	O12	V1	O13	-96.5	S12	C17	C16	N12	0.71
O13	V1	O12	V1	104.09	H16	C16	N12	N11	179.9
V1	O12	V1	O13	104.09	N11	N12	C16	H16	179.9
S11	C11	C12	H12	179.57	H16	C16	N12	V1	4.84
H12	C12	C11	S11	179.57	V1	N12	C16	H16	4.84
S11	C11	C12	C13	-0.43	C17	C16	N12	N11	-0.1
C13	C12	C11	S11	-0.43	N11	N12	C16	C17	-0.1
C15	C11	C12	H12	0.85	C17	C16	N12	V1	-175.16
H12	C12	C11	C15	0.85	V1	N12	C16	C17	-175.16
C15	C11	C12	C13	-179.15	C16	C17	C18	H18	1.82
C13	C12	C11	C15	-179.15	H18	C18	C17	C16	1.82
C12	C11	S11	C14	0.05	C16	C17	C18	C19	-178.18
C14	S11	C11	C12	0.05	C19	C18	C17	C16	-178.18
C15	C11	S11	C14	178.92	S12	C17	C18	H18	-178.98
C14	S11	C11	C15	178.92	H18	C18	C17	S12	-178.98
C12	C11	C15	N11	-6.57	S12	C17	C18	C19	1.01
N11	C15	C11	C12	-6.57	C19	C18	C17	S12	1.01
C12	C11	C15	O11	174.2	C16	C17	S12	C110	178.84
O11	C15	C11	C12	174.2	C110	S12	C17	C16	178.84
S11	C11	C15	N11	174.79	C18	C17	S12	C110	-0.33
N11	C15	C11	S11	174.79	C110	S12	C17	C18	-0.33
S11	C11	C15	O11	-4.44	C17	C18	C19	H19	178.62
O11	C15	C11	S11	-4.44	H19	C19	C18	C17	178.62
C11	C12	C13	H13	-179.3	C17	C18	C19	C110	-1.38
H13	C13	C12	C11	-179.3	C110	C19	C18	C17	-1.38
C11	C12	C13	C14	0.7	H18	C18	C19	H19	-1.38
C14	C13	C12	C11	0.7	H19	C19	C18	H18	-1.38
H12	C12	C13	H13	0.7	H18	C18	C19	C110	178.62
H13	C13	C12	H12	0.7	C110	C19	C18	H18	178.62
H12	C12	C13	C14	-179.3	C18	C19	C110	H110	-178.88
C14	C13	C12	H12	-179.3	H110	C110	C19	C18	-178.88
C12	C13	C14	H14	179.35	C18	C19	C110	S12	1.12
H14	C14	C13	C12	179.35	S12	C110	C19	C18	1.12
C12	C13	C14	S11	-0.65	H19	C19	C110	H110	1.12
S11	C14	C13	C12	-0.65	H110	C110	C19	H19	1.12
H13	C13	C14	H14	-0.65	H19	C19	C110	S12	-178.88
H14	C14	C13	H13	-0.65	S12	C110	C19	H19	-178.88

Continuación

C19	C110	S12	C17	-0.45	O12	V1	O12	V1	0
C17	S12	C110	C19	-0.45	V1	O12	V1	N12	-82.95
H110	C110	S12	C17	179.55	N12	V1	O12	V1	-82.95
C17	S12	C110	H110	179.55	V1	O12	V1	O1	-175.41
H11A	C111	O13	V1	11.82	O1	V1	O12	V1	-175.41
V1	O13	C111	H11A	11.82	V1	O12	V1	O11	-37.65
H11B	C111	O13	V1	131.82	O11	V1	O12	V1	-37.65
V1	O13	C111	H11B	131.82	V1	O12	V1	O13	82.51
H11C	C111	O13	V1	-108.18	O13	V1	O12	V1	82.51
V1	O13	C111	H11C	-108.18	C112	O12	V1	O12	-160.77
H11D	C112	O12	V1	-93.38	O12	V1	O12	C112	-160.77
V1	O12	C112	H11D	-93.38	C112	O12	V1	N12	116.28
H11D	C112	O12	V1	63.4	N12	V1	O12	C112	116.28
V1	O12	C112	H11D	63.4	C112	O12	V1	O1	23.82
H11E	C112	O12	V1	26.62	O1	V1	O12	C112	23.82
V1	O12	C112	H11E	26.62	C112	O12	V1	O11	161.59
H11E	C112	O12	V1	-176.6	O11	V1	O12	C112	161.59
V1	O12	C112	H11E	-176.6	C112	O12	V1	O13	-78.26
H11F	C112	O12	V1	146.62	O13	V1	O12	C112	-78.26
V1	O12	C112	H11F	146.62	C111	O13	V1	O12	172.71
H11F	C112	O12	V1	-56.6	O12	V1	O13	C111	172.71
V1	O12	C112	H11F	-56.6	C111	O13	V1	N12	-135.04
C15	N11	N12	C16	-178.76	N12	V1	O13	C111	-135.04
C16	N12	N11	C15	-178.76	C111	O13	V1	O1	0.49
C15	N11	N12	V1	-3.01	O1	V1	O13	C111	0.49
V1	N12	N11	C15	-3.01	C111	O13	V1	O11	-101.69
C16	N12	V1	O12	-92.34	O11	V1	O13	C111	-101.69
O12	V1	N12	C16	-92.34	C111	O13	V1	O12	101.57
C16	N12	V1	O1	78.62	O12	V1	O13	C111	101.57
O1	V1	N12	C16	78.62	S21	C21	C22	H22	-176.77
C16	N12	V1	O11	179.96	H22	C22	C21	S21	-176.77
O11	V1	N12	C16	179.96	S21	C21	C22	C23	3.23
C16	N12	V1	O12	-19.81	C23	C22	C21	S21	3.23
O12	V1	N12	C16	-19.81	C25	C21	C22	H22	-0.73
C16	N12	V1	O13	-145.1	H22	C22	C21	C25	-0.73
O13	V1	N12	C16	-145.1	C25	C21	C22	C23	179.27
N11	N12	V1	O12	92.59	C23	C22	C21	C25	179.27
O12	V1	N12	N11	92.59	C22	C21	S21	C24	-2.09
N11	N12	V1	O1	-96.46	C24	S21	C21	C22	-2.09
O1	V1	N12	N11	-96.46	C25	C21	S21	C24	-178.56
N11	N12	V1	O11	4.89	C24	S21	C21	C25	-178.56
O11	V1	N12	N11	4.89	C22	C21	C25	N21	3.19
N11	N12	V1	O12	165.11	N21	C25	C21	C22	3.19
O12	V1	N12	N11	165.11	C22	C21	C25	O21	-174.77
N11	N12	V1	O13	39.83	O21	C25	C21	C22	-174.77
O13	V1	N12	N11	39.83	S21	C21	C25	N21	178.96
C15	O11	V1	O12	-89.43	N21	C25	C21	S21	178.96
O12	V1	O11	C15	-89.43	S21	C21	C25	O21	1
C15	O11	V1	N12	-5.96	O21	C25	C21	S21	1
N12	V1	O11	C15	-5.96	C21	C22	C23	H23	177.14
C15	O11	V1	O1	83.54	H23	C23	C22	C21	177.14
O1	V1	O11	C15	83.54	C21	C22	C23	C24	-2.86
C15	O11	V1	O12	-53.72	C24	C23	C22	C21	-2.86
O12	V1	O11	C15	-53.72	H22	C22	C23	H23	-2.86
C15	O11	V1	O13	-176.04	H23	C23	C22	H22	-2.86
O13	V1	O11	C15	-176.04	H22	C22	C23	C24	177.14
V1	O12	V1	O12	0	C24	C23	C22	H22	177.14

Continuación

C22	C23	C24	H24	-178.81	C28	C29	C210	S22	-0.82
H24	C24	C23	C22	-178.81	S22	C210	C29	C28	-0.82
C22	C23	C24	S21	1.19	H29	C29	C210	H210	-0.82
S21	C24	C23	C22	1.19	H210	C210	C29	H29	-0.82
H23	C23	C24	H24	1.19	H29	C29	C210	S22	179.18
H24	C24	C23	H23	1.19	S22	C210	C29	H29	179.18
H23	C23	C24	S21	-178.81	C29	C210	S22	C27	0.36
S21	C24	C23	H23	-178.81	C27	S22	C210	C29	0.36
C23	C24	S21	C21	0.52	H210	C210	S22	C27	-179.64
C21	S21	C24	C23	0.52	C27	S22	C210	H210	-179.64
H24	C24	S21	C21	-179.48	H21A	C211	O23	V2	-85.53
C21	S21	C24	H24	-179.48	V2	O23	C211	H21A	-85.53
C21	C25	N21	N22	-175.74	H21B	C211	O23	V2	154.47
N22	N21	C25	C21	-175.74	V2	O23	C211	H21B	154.47
O21	C25	N21	N22	2.11	H21C	C211	O23	V2	34.47
N22	N21	C25	O21	2.11	V2	O23	C211	H21C	34.47
C21	C25	O21	V2	174.16	H21D	C212	O22	V2	-71.18
V2	O21	C25	C21	174.16	V2	O22	C212	H21D	-71.18
N21	C25	O21	V2	-3.65	H21D	C212	O22	V2	98.04
V2	O21	C25	N21	-3.65	V2	O22	C212	H21D	98.04
H26	C26	C27	C28	1.55	H21E	C212	O22	V2	168.82
C28	C27	C26	H26	1.55	V2	O22	C212	H21E	168.82
H26	C26	C27	S22	178.72	H21E	C212	O22	V2	-21.96
S22	C27	C26	H26	178.72	V2	O22	C212	H21E	-21.96
N22	C26	C27	C28	-178.45	H21F	C212	O22	V2	48.82
C28	C27	C26	N22	-178.45	V2	O22	C212	H21F	48.82
N22	C26	C27	S22	-1.28	H21F	C212	O22	V2	-141.96
S22	C27	C26	N22	-1.28	V2	O22	C212	H21F	-141.96
H26	C26	N22	N21	179.91	C25	N21	N22	C26	177.49
N21	N22	C26	H26	179.91	C26	N22	N21	C25	177.49
H26	C26	N22	V2	-3.27	C25	N21	N22	V2	0.17
V2	N22	C26	H26	-3.27	V2	N22	N21	C25	0.17
C27	C26	N22	N21	-0.09	C26	N22	V2	O2	-77.02
N21	N22	C26	C27	-0.09	O2	V2	N22	C26	-77.02
C27	C26	N22	V2	176.73	C26	N22	V2	O21	-178.23
V2	N22	C26	C27	176.73	O21	V2	N22	C26	-178.23
C26	C27	C28	H28	-3.15	C26	N22	V2	O22	20.85
H28	C28	C27	C26	-3.15	O22	V2	N22	C26	20.85
C26	C27	C28	C29	176.85	C26	N22	V2	O23	146.82
C29	C28	C27	C26	176.85	O23	V2	N22	C26	146.82
S22	C27	C28	H28	179.31	C26	N22	V2	O22	92.53
H28	C28	C27	S22	179.31	O22	V2	N22	C26	92.53
S22	C27	C28	C29	-0.69	N21	N22	V2	O2	99.79
C29	C28	C27	S22	-0.69	O2	V2	N22	N21	99.79
C26	C27	S22	C210	-177.28	N21	N22	V2	O21	-1.41
C210	S22	C27	C26	-177.28	O21	V2	N22	N21	-1.41
C28	C27	S22	C210	0.2	N21	N22	V2	O22	-162.34
C210	S22	C27	C28	0.2	O22	V2	N22	N21	-162.34
C27	C28	C29	H29	-179.02	N21	N22	V2	O23	-36.37
H29	C29	C28	C27	-179.02	O23	V2	N22	N21	-36.37
C27	C28	C29	C210	0.98	N21	N22	V2	O22	-90.66
C210	C29	C28	C27	0.98	O22	V2	N22	N21	-90.66
H28	C28	C29	H29	0.98	C25	O21	V2	N22	2.5
H29	C29	C28	H28	0.98	N22	V2	O21	C25	2.5
H28	C28	C29	C210	-179.02	C25	O21	V2	O2	-89.23
C210	C29	C28	H28	-179.02	O2	V2	O21	C25	-89.23
C28	C29	C210	H210	179.18	C25	O21	V2	O22	50.8
H210	C210	C29	C28	179.18	O22	V2	O21	C25	50.8

Continuación

C25	O21	V2	O23	170.5	V2	O22	V2	N22	-91.07
O23	V2	O21	C25	170.5	O2	V2	O22	C212	154.35
C25	O21	V2	O22	85.05	C212	O22	V2	O2	154.35
O22	V2	O21	C25	85.05	O2	V2	O22	V2	-16.32
C212	O22	V2	N22	-107.04	V2	O22	V2	O2	-16.32
N22	V2	O22	C212	-107.04	O21	V2	O22	C212	5.71
C212	O22	V2	O2	-12.18	C212	O22	V2	O21	5.71
O2	V2	O22	C212	-12.18	O21	V2	O22	V2	-164.96
C212	O22	V2	O21	-152.82	V2	O22	V2	O21	-164.96
O21	V2	O22	C212	-152.82	O22	V2	O22	C212	170.67
C212	O22	V2	O23	90.54	C212	O22	V2	O22	170.67
O23	V2	O22	C212	90.54	O22	V2	O22	V2	0
C212	O22	V2	O22	170.87	V2	O22	V2	O22	0
O22	V2	O22	C212	170.87	O23	V2	O22	C212	-83.23
V2	O22	V2	N22	82.09	C212	O22	V2	O23	-83.23
N22	V2	O22	V2	82.09	O23	V2	O22	V2	106.1
V2	O22	V2	O2	176.96	V2	O22	V2	O23	106.1
O2	V2	O22	V2	176.96	S21	C21	C22	H22	176.77
V2	O22	V2	O21	36.31	H22	C22	C21	S21	176.77
O21	V2	O22	V2	36.31	S21	C21	C22	C23	-3.23
V2	O22	V2	O23	-80.33	C23	C22	C21	S21	-3.23
O23	V2	O22	V2	-80.33	C25	C21	C22	H22	0.73
V2	O22	V2	O22	0	H22	C22	C21	C25	0.73
O22	V2	O22	V2	0	C25	C21	C22	C23	-179.27
C212	O22	V2	N22	-79.59	C23	C22	C21	C25	-179.27
N22	V2	O22	C212	-79.59	C22	C21	S21	C24	2.09
C212	O22	V2	O2	-154.35	C24	S21	C21	C22	2.09
O2	V2	O22	C212	-154.35	C25	C21	S21	C24	178.56
C212	O22	V2	O21	-5.71	C24	S21	C21	C25	178.56
O21	V2	O22	C212	-5.71	C22	C21	C25	N21	-3.19
C212	O22	V2	O22	-170.67	N21	C25	C21	C22	-3.19
O22	V2	O22	C212	-170.67	C22	C21	C25	O21	174.77
C212	O22	V2	O23	83.23	O21	C25	C21	C22	174.77
O23	V2	O22	C212	83.23	S21	C21	C25	N21	-178.96
V2	O22	V2	N22	91.07	N21	C25	C21	S21	-178.96
N22	V2	O22	V2	91.07	S21	C21	C25	O21	-1
V2	O22	V2	O2	16.32	O21	C25	C21	S21	-1
O2	V2	O22	V2	16.32	C21	C22	C23	H23	-177.14
V2	O22	V2	O21	164.96	H23	C23	C22	C21	-177.14
O21	V2	O22	V2	164.96	C21	C22	C23	C24	2.86
V2	O22	V2	O22	0	C24	C23	C22	C21	2.86
O22	V2	O22	V2	0	H22	C22	C23	H23	2.86
V2	O22	V2	O23	-106.1	H23	C23	C22	H22	2.86
O23	V2	O22	V2	-106.1	H22	C22	C23	C24	-177.14
C211	O23	V2	N22	129.26	C24	C23	C22	H22	-177.14
N22	V2	O23	C211	129.26	C22	C23	C24	H24	178.81
C211	O23	V2	O2	-6.21	H24	C24	C23	C22	178.81
O2	V2	O23	C211	-6.21	C22	C23	C24	S21	-1.19
C211	O23	V2	O21	95.9	S21	C24	C23	C22	-1.19
O21	V2	O23	C211	95.9	H23	C23	C24	H24	-1.19
C211	O23	V2	O22	-107.13	H24	C24	C23	H23	-1.19
O22	V2	O23	C211	-107.13	H23	C23	C24	S21	178.81
C211	O23	V2	O22	-176.97	S21	C24	C23	H23	178.81
O22	V2	O23	C211	-176.97	C23	C24	S21	C21	-0.52
N22	V2	O22	C212	79.59	C21	S21	C24	C23	-0.52
C212	O22	V2	N22	79.59	H24	C24	S21	C21	179.48
N22	V2	O22	V2	-91.07	C21	S21	C24	H24	179.48

Continuación

C21	C25	N21	N22	175.74	H21B	C211	O23	V2	-154.47
N22	N21	C25	C21	175.74	V2	O23	C211	H21B	-154.47
O21	C25	N21	N22	-2.11	H21C	C211	O23	V2	-34.47
N22	N21	C25	O21	-2.11	V2	O23	C211	H21C	-34.47
C21	C25	O21	V2	-174.16	H21D	C212	O22	V2	-98.04
V2	O21	C25	C21	-174.16	V2	O22	C212	H21D	-98.04
N21	C25	O21	V2	3.65	H21D	C212	O22	V2	71.18
V2	O21	C25	N21	3.65	V2	O22	C212	H21D	71.18
H26	C26	C27	C28	-1.55	H21E	C212	O22	V2	21.96
C28	C27	C26	H26	-1.55	V2	O22	C212	H21E	21.96
H26	C26	C27	S22	-178.72	H21E	C212	O22	V2	-168.82
S22	C27	C26	H26	-178.72	V2	O22	C212	H21E	-168.82
N22	C26	C27	C28	178.45	H21F	C212	O22	V2	141.96
C28	C27	C26	N22	178.45	V2	O22	C212	H21F	141.96
N22	C26	C27	S22	1.28	H21F	C212	O22	V2	-48.82
S22	C27	C26	N22	1.28	V2	O22	C212	H21F	-48.82
H26	C26	N22	N21	-179.91	C25	N21	N22	C26	-177.49
N21	N22	C26	H26	-179.91	C26	N22	N21	C25	-177.49
H26	C26	N22	V2	3.27	C25	N21	N22	V2	-0.17
V2	N22	C26	H26	3.27	V2	N22	N21	C25	-0.17
C27	C26	N22	N21	0.09	C26	N22	V2	O22	-92.53
N21	N22	C26	C27	0.09	O22	V2	N22	C26	-92.53
C27	C26	N22	V2	-176.73	C26	N22	V2	O2	77.02
V2	N22	C26	C27	-176.73	O2	V2	N22	C26	77.02
C26	C27	C28	H28	3.15	C26	N22	V2	O21	178.23
H28	C28	C27	C26	3.15	O21	V2	N22	C26	178.23
C26	C27	C28	C29	-176.85	C26	N22	V2	O22	-20.85
C29	C28	C27	C26	-176.85	O22	V2	N22	C26	-20.85
S22	C27	C28	H28	-179.31	C26	N22	V2	O23	-146.82
H28	C28	C27	S22	-179.31	O23	V2	N22	C26	-146.82
S22	C27	C28	C29	0.69	N21	N22	V2	O22	90.66
C29	C28	C27	S22	0.69	O22	V2	N22	N21	90.66
C26	C27	S22	C210	177.28	N21	N22	V2	O2	-99.79
C210	S22	C27	C26	177.28	O2	V2	N22	N21	-99.79
C28	C27	S22	C210	-0.2	N21	N22	V2	O21	1.41
C210	S22	C27	C28	-0.2	O21	V2	N22	N21	1.41
C27	C28	C29	H29	179.02	N21	N22	V2	O22	162.34
H29	C29	C28	C27	179.02	O22	V2	N22	N21	162.34
C27	C28	C29	C210	-0.98	N21	N22	V2	O23	36.37
C210	C29	C28	C27	-0.98	O23	V2	N22	N21	36.37
H28	C28	C29	H29	-0.98	C25	O21	V2	O22	-85.05
H29	C29	C28	H28	-0.98	O22	V2	O21	C25	-85.05
H28	C28	C29	C210	179.02	C25	O21	V2	N22	-2.5
C210	C29	C28	H28	179.02	N22	V2	O21	C25	-2.5
C28	C29	C210	H210	-179.18	C25	O21	V2	O2	89.23
H210	C210	C29	C28	-179.18	O2	V2	O21	C25	89.23
C28	C29	C210	S22	0.82	C25	O21	V2	O22	-50.8
S22	C210	C29	C28	0.82	O22	V2	O21	C25	-50.8
H29	C29	C210	H210	0.82	C25	O21	V2	O23	-170.5
H210	C210	C29	H29	0.82	O23	V2	O21	C25	-170.5
H29	C29	C210	S22	-179.18	V2	O22	V2	O22	0
S22	C210	C29	H29	-179.18	O22	V2	O22	V2	0
C29	C210	S22	C27	-0.36	V2	O22	V2	N22	-82.09
C27	S22	C210	C29	-0.36	N22	V2	O22	V2	-82.09
H210	C210	S22	C27	179.64	V2	O22	V2	O2	-176.96
C27	S22	C210	H210	179.64	O2	V2	O22	V2	-176.96
H21A	C211	O23	V2	85.53	V2	O22	V2	O21	-36.31
V2	O23	C211	H21A	85.53	O21	V2	O22	V2	-36.31

Continuación

V2	O22	V2	O23	80.33	O23	V2	O22	C212	-90.54
O23	V2	O22	V2	80.33	C211	O23	V2	O22	176.97
C212	O22	V2	O22	-170.87	O22	V2	O23	C211	176.97
O22	V2	O22	C212	-170.87	C211	O23	V2	N22	-129.26
C212	O22	V2	N22	107.04	N22	V2	O23	C211	-129.26
N22	V2	O22	C212	107.04	C211	O23	V2	O2	6.21
C212	O22	V2	O2	12.18	O2	V2	O23	C211	6.21
O2	V2	O22	C212	12.18	C211	O23	V2	O21	-95.9
C212	O22	V2	O21	152.82	O21	V2	O23	C211	-95.9
O21	V2	O22	C212	152.82	C211	O23	V2	O22	107.13
C212	O22	V2	O23	-90.54	O22	V2	O23	C211	107.13

Tabla S4.4- 4 Asignación completa de los espectros vibracionales de VL4.

HL4				VL4		
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Raman	Asignación
3433 ^{m,a}			$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$	3435 ^{m,a}		$\nu\text{OH}^{\text{H}_2\text{O}}$
3233 ^h		3242	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ ip}]^{\text{TPCOH}}$			
3174 ^d		3465	νNH			
3149 ^d		3234	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ ip}]^{\text{TPNNH}}$			
3100 ^h		3212	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$	3105 ^h		$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$
3090 ^h		3196	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$	3092 ^{m-d}		$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPCOH}}$
3074 ^d		3227	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$	3075 ^d		$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$
3039 ^d		3205	$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$	3043 ^h		$[\nu\text{CH}^{\text{R}} \text{ op}]^{\text{TPNNH}}$
3007 ^{md}			$[\nu\text{C}=\text{O}+\nu^{\text{R}} \text{TPCOH}]$			
2855 ^{md}		3034	$\nu\text{CH}^{\text{ald}}$	2876 ^{md}		$\nu\text{CH}^{\text{ald}}$
				2811 ^d		νCH_3
				2801 ^d		νCH_3
1655 ^{mf}		1708	$\nu\text{C}=\text{O} + \delta\text{NH}$			
1635 ^h						
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	$\nu\text{C}=\text{N}$	1596 ^{mf}	1598 ^f 1586 ^m	$\nu\text{C}=\text{N}$
1537 ^{md}		1564	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1544 ^{m-d}		$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1513 ^m	1514 ^{md}	1549	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1526 ^f	1524 ^{mf}	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1499 ^d		1504	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{ald}})$			
1424 ^f	1431 ^m	1458 1451	$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{NH}$ $[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1506 ^{f,a}	1500 ^m	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{C}=\text{N} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
				1431 ^{f,a}		$[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$ $[\nu^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
	1418 ^h		$\delta\text{CH}^{\text{ald}}$	1423 ^h	1420 ^m	δCH_3
1384 ^f	1396 ^d	1396	$[\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}-\text{N} + \text{R}]^{\text{TPNNH}}$	1416 ^h		$\delta\text{CH}^{\text{ald}}$
1360 ^h		1392	$\delta(\text{NH} + \text{CH}^{\text{ald}}) + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1380 ^m		$\nu[\text{C}-\text{C}(\text{O}) + \text{R}]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{Ar}-\text{CH}$
1336 ^d		1353	$\delta(\text{CH}^{\text{ald}} + \text{NH})$	1366 ^m	1366 ^m	$\nu\text{C}-\text{O} + \nu^{\text{R}} \text{TPNNH}$
		1324	$[\nu(\text{C}-\text{N}+\text{R})]^{\text{TPNNH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$	1339 ^m		$\delta\text{CH}^{\text{ald}} + [\nu^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1310 ^m		1258	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1327 ^m	1328 ^f	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1237 ^d	1241 ^{md}	1252	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$	1246 ^d	1252 ^{md}	$[\delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + \delta\text{CH}^{\text{ald}}$
1223 ^{m,a}	1226 ^{md}	1243	$[\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}} + [\delta\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	1227 ^d		$[\nu\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1217 ^h				1219 ^h	1218 ^d	$[\nu\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1165 ^m	1165 ^m	1182	$\nu\text{N}-\text{N}$	1120 ^{d,a}		$\nu\text{N}-\text{N op} + [\nu\text{C}-\text{S}]^{\text{TPNNH}}$
1093 ^{md}		1072	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	1092 ^{md}		$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$
1071 ^{md}	1076 ^{md}	1094	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1077 ^{md}	1062 ^d	$[\nu\text{C}-\text{C} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
				1053 ^m	1053 ^d	$\delta\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{O})$
1044 ^d	1048 ^{md}	1051	$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	1042 ^d		$[\nu(\text{C})\text{C}-\text{S} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
1033 ^m		948	$\gamma\text{CH}^{\text{ald}}$	1030 ^h	1029 ^h	$\gamma\text{CH}^{\text{ald}}$
				1022 ^m	1019 ^m	$\nu\text{O}-\text{CH}_3$
				997 ^h		$\text{V}=\text{O op}$
				981 ^m	976 ^d	$\text{V}=\text{O ip}$
930 ^m		942	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	910 ^{md,a}	928 ^{md} 907 ^{md}	$[\gamma\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$

862 ^d	863 ^{md}	912	$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPCOH}}$	863 ^h	860 ^{md}	$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPCOH}}$
856 ^d		872	$[\nu(\text{H})\text{C-S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}}$	851 ^d		$[\nu(\text{H})\text{C-S}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}}$
834 ^d		880	$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPNNH}}$			
798 ^h		836	$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPCOH}}$	803 ^h		$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPCOH}}$
784 ^m		792	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$			
777 ^h		760	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	777 ^{m,a}	776 ^{md}	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
736 ^h	750 ^{mmd}	730	$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPNNH}}$	736 ^h		$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPNNH}}$
727 ^{m-f}		745	$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$	723 ^f		$[\gamma(\text{CH} + \text{C}=\text{O})]^{\text{TPNNH}}$
712 ^h		739	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}}$			
702 ^f		717	$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPCOH}}$	708 ^m		$[\gamma\text{CHR}]^{\text{TPCOH}}$
				667 ^d	674 ^{md}	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPCOH} + \text{TPNNH}}$
				642 ^{mmd}		$[\delta^{\text{R}}]^{\text{coord} + \text{TPCOH}}$
				613 ^m	606 ^d	V-O-V
603 ^{m-d}	605 ^{md}	674	$[\nu(\text{C})\text{C-S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	605 ^h	597 ^d	$[\nu(\text{C})\text{C-S}]^{\text{TPCOH}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
579 ^d		598	γNH			
568 ^d		576	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	566 ^{m,a}	568 ^{md}	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH} + \text{TPCOH}}$ vV-O(Me-O)
				546 ^d		vV-O(lig)
508 ^d		520	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPCOH}}$	478 ^{md}		$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH} + \text{TPCOH}}$
				458 ^{md}		$[\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
432 ^{md}		471	$[\gamma(\text{NH} + \text{R})]^{\text{TPNNH}}$	427 ^d		vV-N

Referencias: R: anillo; ν : estiramiento; δ : deformación en el plano; γ : deformación fuera del plano; ρ_w : wagging; ρ_r : rocking; ρ_t : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: asimétrico; s: simétrico. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; m-f: media-fuerte; a: ancha; h: hombro.