



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
*DEPARTAMENTO DE QUÍMICA*

---

Trabajo de Tesis Doctoral  
Compuestos de Coordinación de Interés Bioinorgánico con Ligandos N,O y/o S  
donores

---

Qco. Yacelis Burgos López

*Directoras: Prof. Dra. Beatriz Parajón Costa*

*Prof. Dra. Ana González Baró*

2020

---

---

El presente trabajo de Tesis para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas-Área Química fue realizado en el Centro de Química Inorgánica Dr. Pedro J. Aymonino (CEQUINOR) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Prof. Dra. Beatriz S. Parajón Costa y la Prof. Dra. Ana C. González Baró.

Año 2020

---

## Agradecimientos

---

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que me han brindado su apoyo y colaboración, para la realización de este Trabajo:

A las Profesoras Dras. *Bea* y *Anita* por la dirección de la investigación, por todo el apoyo y por compartir sus conocimientos conmigo.

A la institución financiadora de la beca doctoral, CONICET, y a la Universidad Nacional de La Plata. Asimismo, al director del CEQUINOR, Prof. Dr. Carlos O. Della Védova, por permitirme realizar mis actividades de investigación en dicho centro.

A los Dres. Oscar Piro y Gustavo Echeverría, muchas gracias por la medición y análisis de las estructuras cristalinas presentadas en este trabajo.

Al Dr. Javier García Tojal de la Universidad de Burgos, España, por su colaboración en las medidas de RPE y en la interpretación de los resultados.

A Julián Del Pla muchas gracias por tu ayuda en los cálculos, y por las gomitas.

A la *María Rosita* por los conocimientos compartidos, los mates y las buenas charlas de reflexión.

A Santiago, por el aguante, el apoyo y por ser una de las columnas que me sostiene.

A Cristian *Visha*, por los mates, la comida y los entrenamientos que nos hacían olvidar los malos ratos.

A mis amigos, Juan, Caro, Elizabeth, Edeimis, Helen, Diana, por estar siempre presentes.

A los becarios, ex becarios e investigadores del CEQUINOR, Sole, Luciana, Valeria, Ruth, Martín, Vero, Diana T, Zuly, Lucía, Vicky, Nanci. Por los momentos compartidos durante todo este tiempo y la ayuda recibida. A los investigadores del CEQUINOR, Betty, Ana Laura, Jorge, Sonia, Evelina, Patricia, Elizabeth, Carlos F.

Quiero concluir agradeciendo profundamente su apoyo constante, generosidad y entrega, a mi familia colombiana, porque aún en la distancia siempre y en cada momento estuvieron ahí firmes y dispuestos a ayudarme, especialmente a mi madre, con quien compartí cada paso de mi vida, siempre presente.

A mi familia argentina, por acompañarme en estos últimos años.

---

## Contenido

---

Introducción General y Objetivos.....	14
<b>I-1. Ligandos Polidentados: N-Acildhidrazonas y Tiocarbhidrazonas .....</b>	<b>15</b>
<b>I-2. Coligandos Nitrogenados .....</b>	<b>19</b>
<b>I-3. Metales de transición: cobre y vanadio .....</b>	<b>20</b>
I-3.1. Cobre: Generalidades.....	20
I-3.1.2. Estados de oxidación y geometría .....	21
I-3.1.3. Espectroscopía electrónica característica del Cu(II) .....	22
I-3.2. Vanadio: Generalidades .....	24
I-3.2.1. Estados de oxidación y geometrías.....	25
I-3.2.2. Espectroscopía electrónica característica del catión oxovanadio (IV).....	27
<b>I-4. Objetivo general y objetivos específicos.....</b>	<b>29</b>
I-4.1. Objetivo general.....	29
I-4.2. Objetivos específicos.....	29
<b>I-5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>30</b>
Capítulo 1. Materiales y métodos.....	34
<b>1.1. Procedimientos de síntesis.....</b>	<b>35</b>
<b>1.2. Análisis elemental.....</b>	<b>36</b>
<b>1.3. Punto de fusión .....</b>	<b>36</b>
<b>1.4. Cromatografía de capa fina .....</b>	<b>36</b>
<b>1.5. Espectroscopía electrónica UV-visible y reflectancia difusa.....</b>	<b>36</b>
<b>1.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>37</b>
<b>1.7. Espectroscopía Raman .....</b>	<b>37</b>
<b>1.8. Espectroscopía de resonancia magnética Nuclear (RMN) .....</b>	<b>37</b>
<b>1.9. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....</b>	<b>37</b>

## Contenido

---

<b>1.10. Análisis térmico</b> .....	<b>38</b>
<b>1.11. Difracción de rayos X</b> .....	<b>38</b>
<b>1.12. Cálculos computacionales</b> .....	<b>38</b>
<b>1.13. Ensayos de citotoxicidad</b> .....	<b>38</b>
<b>1.14. Actividad antioxidante</b> .....	<b>39</b>
<b>1.15. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>41</b>
Capítulo 2. Ligandos polidentados polifuncionales.....	42
<b>2.1. Ligando OVAHBH (H<sub>2</sub>L1)</b> .....	<b>43</b>
2.1.1. Síntesis.....	43
2.1.2. Características estructurales de H <sub>2</sub> L1 .....	44
2.1.3. Detalles computacionales .....	45
2.1.4. Espectroscopia vibracional .....	48
2.1.5. Espectroscopía Electrónica.....	50
2.1.6 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	55
<b>2.2. Ligando (OVA)<sub>2</sub>TCH [H<sub>4</sub>L2]</b> .....	<b>57</b>
2.2.1. Síntesis.....	58
2.2.2. Características estructurales del ligando.....	59
2.2.3. Detalles computacionales .....	62
2.2.4. Espectroscopia vibracional .....	63
2.2.5. Espectroscopía Electrónica.....	67
2.2.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	70
<b>2.3 Ligando DHBHBH (H<sub>3</sub>L3)</b> .....	<b>72</b>
2.3.1. Síntesis.....	73
2.3.2. Características estructurales del ligando.....	73

## Contenido

---

2.3.3. Detalles computacionales .....	76
2.3.4. Espectroscopia vibracional.....	78
2.3.5. Espectroscopía Electrónica.....	81
2.3.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	84
<b>2.4. DHBTPNNH (H<sub>3</sub>L<sub>4</sub>).....</b>	<b>86</b>
2.4.1. Síntesis.....	87
2.4.2. Características estructurales de H <sub>3</sub> L <sub>4</sub> .....	87
2.4.3. Detalles computacionales .....	89
2.4.4. Espectroscopia vibracional.....	90
2.4.5. Espectroscopía Electrónica.....	93
2.4.5. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	97
<b>2.5. Actividad antioxidante .....</b>	<b>99</b>
<b>2.6. Conclusiones parciales .....</b>	<b>102</b>
<b>2.7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>104</b>
Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II).....	107
<b>3.1 Complejos de cobre(II) .....</b>	<b>108</b>
<b>3.1.1. H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> con nitrato de cobre(II): [Cu(HL<sub>1</sub>)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) .....</b>	<b>108</b>
3.1.1.1. Síntesis .....	108
3.1.1.2. Características estructurales de [Cu(HL <sub>1</sub> )(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ).....	108
3.1.1.3. Optimización de la geometría .....	113
3.1.1.4. Espectroscopia RPE .....	114
3.1.1.5. Espectroscopia vibracional.....	116
3.1.1.6.1 UV-Visible en solución.....	118
3.1.1.6.2 Reflectancia difusa .....	122

## Contenido

---

<b>3.1.2 Complejos de Cobre con ligandos mixtos (H<sub>2</sub>L1 y N,N heterociclos)</b> .....	<b>123</b>
<b>3.1.2.1. [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>)</b> .....	<b>123</b>
3.1.2.1.1. Síntesis.....	124
3.1.2.1.2. Características estructurales del complejo (I) .....	124
3.1.2.1.3. Espectroscopia RPE.....	128
3.1.2.1.4. Espectroscopia vibracional .....	130
3.1.2.1.5. Espectroscopía Electrónica Uv-visible y Reflectancia difusa .....	133
<b>3.1.2.2 [Cu(L1)(o-fen)]</b> .....	<b>135</b>
3.1.2.2.1. Síntesis.....	135
3.1.2.2.2 Características estructurales del complejo (II) .....	136
3.1.2.2.3. Espectroscopia RPE.....	140
3.1.2.2.4. Espectroscopia vibracional .....	142
3.1.2.2.5. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	144
<b>3.1.3 OVAHBH con cloruro de cobre(II): [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl)</b> .....	<b>146</b>
3.1.3.1. Síntesis.....	146
3.1.3.2 Espectroscopia vibracional .....	147
3.1.3.3. Espectroscopía Electrónica UV-visible.....	149
<b>3.1.4 DHBTPNNH con nitrato de cobre (II)</b> .....	<b>151</b>
3.1.4.1. Síntesis.....	151
3.1.4.2. Características estructurales del complejo (IV).....	151
3.1.4.3. Espectroscopia vibracional .....	156
3.1.4.4. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	160
<b>3.2. Ensayos de bioactividad</b> .....	<b>162</b>
<b>3.2.1. Ensayos de citotoxicidad</b> .....	<b>162</b>

## Contenido

---

<b>3.3. Conclusiones parciales</b> .....	<b>167</b>
<b>3.4. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>169</b>
Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V) .....	173
<b>4.1. Complejos de vanadio (V)</b> .....	<b>174</b>
<b>4.1.1 Ligando H<sub>2</sub>L1 con VO(acac)<sub>2</sub>: [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(HOCH<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH (I) y [VOL1(OH)] (II)</b> .....	<b>174</b>
4.1.1.1. Síntesis .....	174
4.1.1.2. Características estructurales del complejo .....	175
4.1.1.3. Espectroscopia vibracional.....	179
4.1.1.4. Espectroscopía Electrónica .....	183
4.1.1.4.1. UV-visible en solución .....	183
4.1.1.4.2. Reflectancia difusa .....	185
<b>4.1.2. Ligando H<sub>2</sub>L1 con cloruro de vanadilo (IV): complejos (III) y (IV)</b> .....	<b>186</b>
<b>4.1.2.1. Complejos [VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl] (III) y [VO(HL1)(OH<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>)]Cl (IV)</b> .....	<b>187</b>
4.1.2.1.1 Síntesis .....	187
4.1.2.1.2. Análisis estructural del complejo [VO(HL1)(OCH <sub>3</sub> )Cl](III).....	187
4.1.2.1.3. Análisis estructural del complejo [VO(HL1)(OH <sub>2</sub> )(OCH <sub>3</sub> )]Cl (IV).....	192
4.1.2.1.4. Espectroscopia vibracional para los complejos (III) y (IV).....	196
4.1.2.1.5. Espectroscopía Electrónica .....	199
4.1.2.1.5.1. UV-Visible en solución.....	199
4.1.2.1.5.2. Reflectancia difusa .....	201
<b>4.2. Conclusiones parciales</b> .....	<b>202</b>
<b>4.3. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>204</b>
Capítulo 5. Compuestos de Coordinación Tetranucleares .....	207
<b>5.1. Compuestos de cobre y vanadio tetranucleares</b> .....	<b>208</b>

## Contenido

---

<b>5.1.1. OVAHBH con acetato de cobre: <math>[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>.....</b>	<b>209</b>
5.1.1.1. Síntesis.....	209
5.1.1.2. Características estructurales del complejo $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	210
5.1.1.3. Espectroscopia vibracional.....	215
5.1.1.4. Análisis térmico (TGA/DTA).....	219
5.1.1.5. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	220
<b>5.1.2. DHBHBH con Nitrato de Cobre(II): <math>[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}</math> .....</b>	<b>222</b>
5.1.2.1. Síntesis.....	223
5.1.2.2. Características estructurales del complejo .....	223
5.1.2.3. Espectroscopia vibracional.....	228
5.1.2.4. Análisis térmico (TGA/DTA).....	231
5.1.2.5. Espectroscopía Electrónica.....	232
<b>5.1.3. DHBHBH con <math>\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2</math>: <math>[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math>.....</b>	<b>234</b>
5.1.3.1. Síntesis.....	234
5.1.3.2. Características estructurales del complejo .....	234
5.1.3.3. Espectroscopia vibracional.....	240
5.1.3.4. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	242
<b>5.1.4 DHBHBH con <math>\text{VO}(\text{acac})_2</math>: <math>[(\text{VO})_4(\text{HL3})_4] \cdot x\text{Solvente}</math> .....</b>	<b>244</b>
5.1.4.1. Síntesis.....	244
5.1.4.2. Características estructurales del complejo .....	245
5.1.4.3. Espectroscopia vibracional.....	249
5.1.4.4. Análisis térmico (TGA/DTA).....	251
5.1.4.5. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa.....	252
<b>5.2. Conclusiones parciales.....</b>	<b>255</b>

## Contenido

---

<b>5.3. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>257</b>
Conclusiones generales .....	260
<b>APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2</b> .....	<b>266</b>
<b>APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3</b> .....	<b>274</b>
<b>APÉNDICE 3. Información espectroscópica vibracional del capítulo 4</b> .....	<b>282</b>
<b>APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5</b> .....	<b>286</b>

---

# **Introducción General y Objetivos**

## Introducción General y Objetivos

La Química de coordinación surge como una nueva e importante rama de la Química Inorgánica a partir de la teoría de Werner de la coordinación, propuesta en el año 1893. Desde entonces, el estudio sistemático de un gran número de compuestos de coordinación permitió entender la naturaleza y propiedades de estas especies, conocidas también como complejos metálicos o simplemente complejos. Éstos constan de un átomo o ion metálico (ácido de Lewis) rodeado por un cierto número de moléculas, átomos o iones, denominados ligandos. Adquieren diversas estructuras, las que dependen del ion metálico, de la denticidad de los ligandos y del número de coordinación. [1]

Para la obtención de compuestos de coordinación, la selección del metal y del ligando es importante ya que, tanto su naturaleza como sus propiedades fisicoquímicas, condicionan las características y propiedades de los nuevos complejos. Si bien el metal juega un rol significativo en el diseño de estas especies, actualmente se conoce que pequeños cambios estructurales en los ligandos posibilitan distintos modos de coordinación que modifican, por lo tanto, las propiedades del compuesto de coordinación formado. Los ligandos coordinan al átomo o ion metálico, como mono, bi o polidentados, actuando como bases de Lewis, cediendo o compartiendo electrones con éste [1]. Entre ellos, los denominados agentes quelantes son especies bi o polidentadas con capacidad para unirse al metal en forma de pinza, generando anillos con un cierto número de miembros que, por lo general, confieren mayor estabilidad al complejo formado.

### I-1. Ligandos Polidentados: N-Acilhidrazonas y Tio-carbohidrazonas

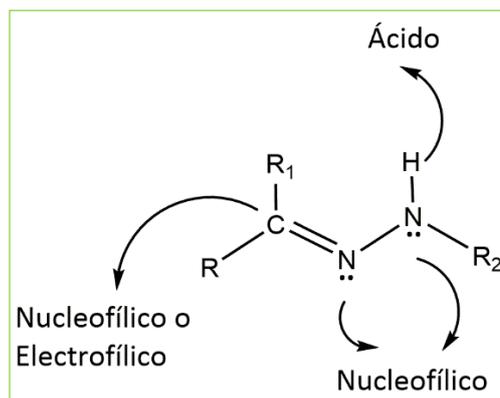
Entre la gran variedad de ligandos orgánicos polidentados conocidos, las **hidrazonas** en general y las **N-acilhidrazonas** en particular, constituyen una interesante y relevante familia de compuestos de creciente interés debido a sus múltiples aplicaciones. [2-12]

Desempeñan un papel significativo en la química de coordinación debido a que, por sus características estructurales, pueden formar compuestos estables con la mayoría de los metales de transición. Presentan reconocidas actividades fisiológicas y biológicas, así como numerosas aplicaciones químicas. Sus propiedades las convierten en moléculas atractivas para el desarrollo de nuevos compuestos de importancia en el campo de la química medicinal [4,5,9], química de coordinación [8,10] y química supramolecular [7]. Algunas de ellas han sido empleados en el diseño de nuevos sensores y fotointerruptores moleculares [6] y en el de nuevas especies útiles en el campo de la óptica no lineal, también como reactivos analíticos para la determinación de iones metálicos [11], como catalizadores y como precursores o intermediarios para la síntesis de compuestos orgánicos [12].

Las hidrazonas se originan por interacción de compuestos carbonílicos con hidracina ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ) o sus derivados. Las características estructurales de las hidrazonas y las particularidades funcionales de los distintos sustituyentes ( $\text{R}$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  en la **Figura I-1**) determinan sus propiedades fisicoquímicas y, consecuentemente, su amplio espectro de aplicaciones.

## Introducción General y Objetivos

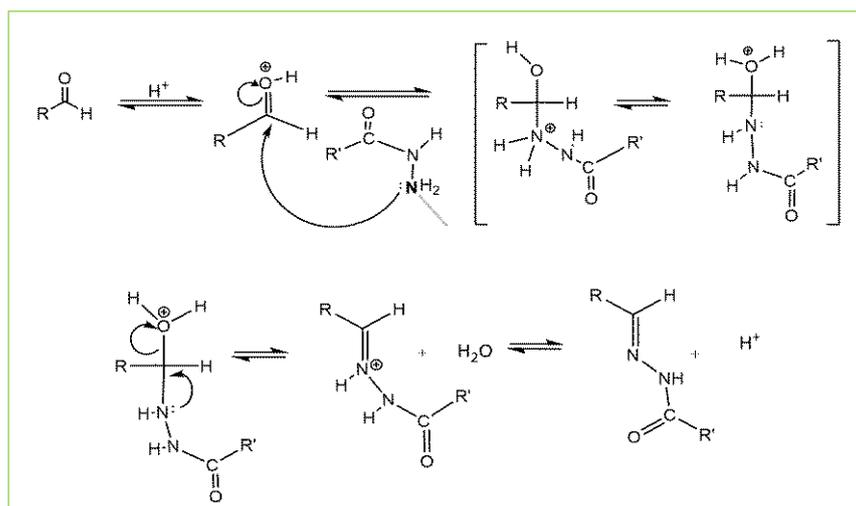
Estos compuestos contienen en su estructura el esqueleto (C=N-N), donde el átomo de carbono imina posee carácter electrofílico y nucleofílico mientras que los dos átomos de nitrógeno poseen carácter nucleofílico. De ellos, el nitrógeno del grupo azometina (C=N) tiene hibridación  $sp^2$  y desempeña un papel significativo en procesos que involucran interacciones biológicas. El átomo de nitrógeno del grupo amina, que presenta hibridación  $sp^3$ , es más reactivo y, en la mayoría de los casos, presenta un protón ácido. [7]



**Figura I-1.** Estructura y características funcionales de las hidrazonas. Adaptado de referencia [7].

Las N-acilhidrazonas, se obtienen mediante una reacción de condensación de hidracidas ( $H_2N-NH-COR'$ ) con aldehídos o cetonas en solventes orgánicos, tales como, etanol, metanol, tetrahidrofurano, butanol, ácido acético glacial o mezclas de ellos. El compuesto resultante contiene un grupo acilo [ $R_2 = (-COR)$ ] unido al nitrógeno amínico (con  $R_1 = H$ , en **Figura I-1**).

La reacción de condensación (**Esquema I-1**) involucra una serie de pasos que deben realizarse a un pH óptimo (entre 4 y 5) y que se inician con el ataque nucleofílico del grupo  $NH_2$  de la hidracida al átomo de carbono carbonílico del aldehído o de la cetona.



**Esquema I-1.** Mecanismo de formación de la N-acilhidrazona ( $RC(H)=N-N(H)C=OR$ ).

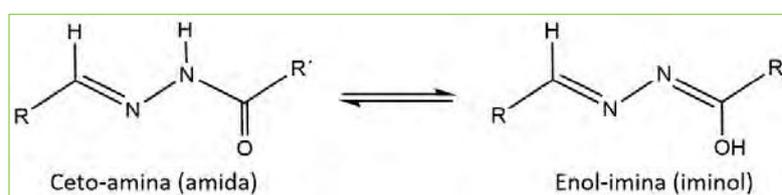
El átomo de carbono del grupo  $C=O$  es deficiente en electrones debido a la fuerte atracción del átomo de oxígeno sobre los electrones del doble enlace. A su vez, el grupo carbonilo, debido a

## Introducción General y Objetivos

su planaridad, es muy reactivo, lo que ocasiona que parte de la molécula que lo contiene sea susceptible a un ataque nucleofílico, por arriba y por abajo del plano que lo contiene. [13]

Como se observa en el **Esquema 1**, uno de los protones unido al nitrógeno de esa especie intermedia migra hacia el oxígeno, transformando el grupo hidroxilo en agua. Finalmente, esta molécula de agua se pierde y se forma la N-acilhidrazona protonada, la que al desprotonarse origina la especie final. [13]

Resulta interesante remarcar que la presencia de la funcionalidad amida [(H)N-C=O] posibilita la existencia de un equilibrio tautomérico entre las formas ceto-amina (amida) y enol-imina (iminol) (**Esquema I-2**), equilibrio que se observa, por lo general, en solución. En estado sólido, en cambio, las hidrazonas se presentan generalmente en la forma tautomérica ceto-amina. La enolización incrementa la conjugación efectiva sobre la cadena de la hidrazona y mejora por lo tanto la deslocalización de electrones en ella.



**Esquema I-2.** Formas tautomérica de las N -acilhidrazonas.

Asimismo, la posibilidad de un cambio de configuración alrededor del doble enlace C=N contribuye a la formación de dos isómeros geométricos, E o Z, siendo generalmente el isómero E termodinámicamente más estable. [7,14]

Por su diversidad estructural y flexibilidad, las N-acilhidrazonas pueden interactuar con diversos iones metálicos a través de distintos modos de coordinación. Asimismo, la probabilidad de tautomería e isomería en estos ligandos incrementa notablemente el número de posibles complejos, debido a que pueden coordinar al ion metálico en la forma neutra amida o forma deprotonada iminol y, a su vez, como isómeros E o Z, adoptando diversos modos de coordinación.

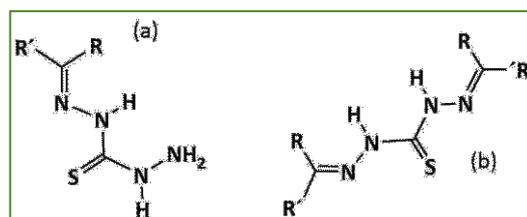
Modificando la naturaleza y el número de sustituyentes en su esqueleto, se pueden diseñar nuevos ligandos polidentados, eficientes y versátiles, que contengan grupos funcionales con sitios de coordinación específicos. En el caso particular de hidrazonas derivadas de *o*-hidroxialdehídos u *o*-hidroxicetonas aromáticas sustituidas, los ligandos resultantes contienen sitios donores adicionales. Debido a la presencia de un grupo OH cercano al grupo azometina (C=N), al coordinar a un centro metálico se forman pseudo-anillos de seis miembros. Las propiedades de este tipo de hidrazonas están relacionadas precisamente con su capacidad para formar quelatos que confieren gran estabilidad a los complejos metálicos formados, muchos de los cuales adquieren, además, un papel esencial como catalizadores de diversos procesos bioquímicos [11]. Por otra parte, la reconocida actividad fisiológica de las N-acilhidrazonas se relaciona con la presencia del farmacóforo >C=N-N(H)-C(O)-, que es la parte del compuesto que

## Introducción General y Objetivos

interactúa con distintas moléculas blanco. Actualmente, la síntesis de complejos metálicos con este tipo de ligandos se considera un enfoque prometedor en el diseño de nuevos fármacos potencialmente aptos para el tratamiento de numerosas enfermedades, algunas de ellas endémicas. [11,14-16]

En otro orden, las especies conteniendo en su estructura el grupo tiona (C=S) o el grupo tiol (C-SH), constituyen otra importante clase de compuestos orgánicos por su potencialidad para coordinar con metales de transición formando complejos estables. En este grupo se destacan las tiosemicarbazonas (>C=N-HN-C(=S)-N<) y sus complejos metálicos, ampliamente estudiados debido a sus innumerables aplicaciones terapéuticas.

Menos estudiadas, pero igualmente interesantes, son las *tiocarbohidrazonas monosustituidas* (>C=N-HN-C(=S)-NH-N<) y *disustituidas* (>C=N-HN-C(=S)-NH-N=C<), estructuralmente relacionadas con las anteriores (**Esquema I-3**). Estas se obtienen mediante reacciones de condensación de un compuesto carbonílico (aldehídos o cetonas) con tiocarbohidracida (TCH) [17]. Las tiocarbohidracidas son hidracidas derivadas de ácidos tiocarbónicos y, como las tioureas, contienen el grupo funcional RHN-C(S)-NHR. Sus características estructurales les permiten coordinar a través de sus átomos donores N y S, generando complejos metálicos mono y polinucleares con distinto grado de complejidad y con variadas aplicaciones. [18]



**Esquema I-3.** Tiosemicarbazonas mono-sustituida (a) y di-sustituidas (b).

Dependiendo de las condiciones de síntesis, pueden obtenerse tiocarbohidrazonas mono o disustituidas, simétricas o asimétricas (**Esquema I-3 a y b**). Generalmente, la tiocarbohidracida ( $\text{H}_2\text{N-NH-C(=S)-HN-NH}_2$ ) condensa fácilmente con dos moléculas del compuesto carbonílico, por lo que, durante el proceso de síntesis, se originan bis-tiocarbohidrazonas simétricas (b) [17,19,20]. Sin embargo, cuando la reacción de condensación de TCH se realiza en relación equimolar del compuesto carbonílico y en condiciones de síntesis controladas, se pueden generar tiocarbohidrazonas mono-sustituidas (a). Como estas tiocarbohidrazonas poseen un grupo  $\text{NH}_2$  libre, admiten una segunda condensación, conduciendo a la formación de bis-tiocarbohidrazonas. En caso de que en ambos compuestos carbonílicos los sustituyentes no sean iguales, la bis-tiocarbohidrazona se denomina asimétrica y conduce a gran variedad de posibles compuestos, de acuerdo con las propiedades de los cuatro residuos presentes. [17,19]

Las tiocarbohidrazonas actúan, por lo general, como ligandos neutros o negativamente cargados y se unen al metal a través del átomo de azufre y del átomo de nitrógeno de la imina. La presencia y naturaleza de los distintos sustituyentes R (conteniendo otros heteroátomos donores), así como la posibilidad de tautomería tiol-tiona, condicionan el tipo de coordinación con diferentes iones metálicos y pueden influir tanto en la estequiometría como en la

## Introducción General y Objetivos

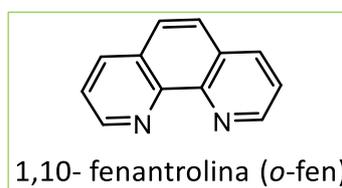
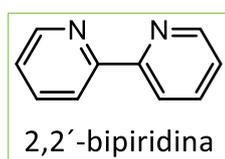
selectividad de la unión, posibilitando la formación de compuestos metálicos con diversas estructuras.

Estos compuestos, conteniendo el grupo tiol/tiona según la especie tautomérica predominante, son estructuralmente muy interesantes y pueden incluirse dentro de la clase de ligandos conocidos como *politópicos*. Estos se caracterizan por poseer dos o más sitios de unión distintos y distantes uno respecto de otro, con capacidad de coordinar independiente o simultáneamente formando compuestos de coordinación con más de un centro metálico. [21-23]

Las tiocarbohidrazonas presentan propiedades biológicas y farmacológicas interesantes, que se relacionan con la presencia del grupo (N-C=S) en la molécula. En particular, algunos complejos metálicos con tiocarbohidrazonas disustituidas simétricas han sido ensayados, entre otras propiedades, como agentes bactericidas, fungicidas y antitumorales, mostrando en todos los casos mayor actividad que los respectivos ligandos. [19,24]

### I-2. Coligandos Nitrogenados

Los compuestos orgánicos heterocíclicos como 1,10 fenantrolina (*o*-fen), 2,2'-bipiridina (bipi) y sus derivados, constituyen otro grupo importante de especies que se han empleado ampliamente como ligandos N,N donores para la complejación de iones metálicos en distintos estados de oxidación. Por sus características estructurales presentan tendencia a formar anillos quelato de cinco miembros, planos y muy estables.



En compuestos de transición con ligandos mixtos, la inclusión de estos anillos aromáticos puede dar lugar a interacciones no covalentes de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Si bien estas interacciones son más débiles que los enlaces por puente de hidrógeno pueden aumentar la estabilidad del compuesto conduciendo, además, a la formación de estructuras supramoleculares de interés en el campo de la química de materiales. En este tipo de estructuras, los anillos pueden apilarse paralelamente, perfectamente alineados o desplazados, uno respecto de otro. Puede generarse también una interacción denominada  $\text{CH}\cdots\pi$ , que se produce entre anillos dispuestos perpendicularmente entre sí. La efectividad de esta interacción depende de cuán cercano a la perpendicularidad se encuentre el enlace C-H respecto al anillo con el que interacciona, el que debe encontrarse a una distancia menor a los 3 Å, del átomo de hidrógeno.

Desde el punto de vista biológico, se conoce que estos heterociclos pueden intercalar entre dos pares de bases adyacentes del ADN, produciendo su distorsión y ruptura. Desde el descubrimiento de la actividad nucleasa del compuesto de Cu(I),  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  y de otros complejos metálicos con actividad redox conteniendo este ligando [25], estas bases

## Introducción General y Objetivos

nitrogenadas neutras han sido ampliamente utilizadas como ligandos quelantes para la obtención de compuestos de coordinación potencialmente bioactivos contra diversos tipos de cáncer [26]. La actividad antitumoral de varios de estos compuestos ha sido atribuida a diferentes mecanismos que pueden involucrar desde una fuerte interacción entre el compuesto y la molécula de ADN, mediante asociaciones superficiales o intercalación, hasta la escisión de la cadena del ADN a través de procesos hidrolíticos u oxidativos. [27,28]

Resulta interesante remarcar que, en los últimos años, se ha intensificado la búsqueda de compuestos alternativos con menos efectos tóxicos secundarios y menor resistencia a los tratamientos quimioterapéuticos que los compuestos de platino. Esto ha conducido al desarrollo de un número significativo de complejos de cobre, algunos conteniendo hidrazonas y compuestos heterocíclicos, evaluados como una nueva generación de potenciales especies anticancerígenas. [28-31]

### I-3. Metales de transición: cobre y vanadio

#### I-3.1. Cobre: Generalidades

El término cobre proviene del latín *cuprum*, que, a su vez, deriva de la palabra *cyprium*, con la que se designaba a la isla de Chipre, principal fuente de este metal en la antigüedad. Pertenece a la primera serie de transición, su número atómico es 29 y se ubica en el grupo 11 de la Tabla Periódica. Su estructura electrónica es  $[Ar]3d^{10}4s^1$ . Es de color rojizo, maleable, dúctil y blando, con alta conductividad eléctrica y térmica. Presenta una amplia variedad de aplicaciones, siendo empleado en plomería, agricultura, suplementos nutricionales y maquinarias industriales, entre otros usos [32]. Además, al ser un muy buen conductor de la electricidad se lo emplea en la fabricación de cables para usos múltiples.

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 metalo-proteínas que lo contienen. Está también asociado a sistemas y procesos que involucran la utilización del oxígeno por parte de sistemas biológicos y se encuentra presente en sistemas transportadores de electrones. [33]

Fue probablemente el primer metal descubierto y trabajado por el hombre debido a que es uno de los pocos que puede encontrarse en la naturaleza en estado elemental o nativo. Aunque es difícil establecer la fecha en que comenzó a usarse, se sabe que fue hace más de 7000 años. Se lo encuentra también formando parte de diversas especies minerales, tales como, por ejemplo, calcocita ( $Cu_2S$ ), calcopirita ( $CuFeS_2$ ) y malaquita  $[Cu_2CO_3(OH)_2]$ . También es parte constituyente del mineral turquesa, un fosfato hidratado de cobre y aluminio que, si bien no es tan abundante, es conocido y apreciado por su belleza.

El empleo del cobre posibilitó el progreso de la civilización, la que evolucionó desde la edad de piedra hasta la edad de bronce, ya que fue el primer metal aislado a partir de otros minerales (~5000 a. C.), el primero en ser moldeado (~4000 a. C.) y el primero en ser aleado con otro metal (Sn), para así obtener bronce (~3500 a. C.) [34,35]. Actualmente, continúa siendo un elemento

## Introducción General y Objetivos

muy importante en el desarrollo de nuevas tecnologías y es parte de ciertos componentes eléctricos y electrónicos, así como de circuitos integrados, donde reemplaza al aluminio, metal de menor conductividad. [35,36]

### I-3.1.2. Estados de oxidación y geometría

El cobre es el menos reactivo de los metales de la primera serie de transición y no experimenta corrosión, al igual que la plata y el oro que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica. Su química de coordinación es muy versátil y probablemente la más estudiada comparativamente con la de los restantes metales de transición.

Los principales estados de oxidación y la estereoquímica del cobre se resumen en la **Tabla I-1**. Dependiendo de su estado de oxidación, los complejos que forma presentan distintas geometrías y número de coordinación. [35-37]

**Tabla I-1.** Estados de oxidación y estereoquímica del cobre

Estado de oxidación (configuración electrónica)	Número de coordinación	Geometría
Cu(I) (d <sup>10</sup> )	2	Lineal
	3	Trigonal plana
	4	Tetraédrica
Cu(II) (d <sup>9</sup> )	4	Tetraédrica distorsionada o plana cuadrada
	5	Bipirámide trigonal o pirámide base cuadrada
	6	Octaédrica distorsionada
Cu(III) (d <sup>8</sup> )	4	Plana cuadrada
	5	Bipirámide trigonal
	6	Octaédrica

Los estados de oxidación del cobre varían desde 0 hasta +4, siendo el estado de oxidación +2 el más común. Los compuestos en los que el cobre actúa con estados de oxidación 0 y +4 son muy poco frecuentes. Se han observado algunas especies de Cu(0), en fase gaseosa, utilizando técnicas de aislación en matriz a temperaturas muy bajas, también se conocen especies polinucleares de cobre, como agregados Cu<sub>2</sub> y Cu<sub>3</sub>, y varios monóxidos de cobre-carbono y cobre-etileno. [36]

El compuesto Cs<sub>2</sub>[CuF<sub>6</sub>], de geometría octaédrica distorsionada, y sus análogos de potasio y rubidio, son unas de las pocas especies conocidas de Cu<sup>4+</sup> (d<sup>7</sup>), que se obtuvieron, al igual que los compuestos similares de Cu<sup>3+</sup>, por fluoración a alta presión. [35,38]

El Cu<sup>3+</sup>(d<sup>8</sup>) es inestable y se reduce con facilidad. Hasta principios de la década del 80 sólo se conocía un número relativamente pequeño de compuestos en este estado de oxidación. Ejemplos de ellos son, K[CuO<sub>2</sub>], sólido color azul acero (plano cuadrado) y los obtenidos por fluoración, K<sub>3</sub>[CuF<sub>6</sub>], de color verde pálido (octaédrico) y Cs[CuF<sub>4</sub>], anaranjado (plano cuadrado) [37,38]. En la actualidad se conoce un número mayor de complejos de Cu(III), muchos de ellos conteniendo grupos donores, N, O y S, sin embargo, su química de coordinación está aún menos desarrollada que la de Cu(I) y Cu(II). [38,39]

## Introducción General y Objetivos

Los estados de oxidación +1 y +2 son los más frecuentes para este metal [35-37]. El Cu(I) o ion cuproso, que presenta una configuración electrónica  $d^{10}$ , es inestable en agua, desproporcionando rápidamente a Cu(0) y Cu(II). En sus compuestos presenta un entorno tetracoordinado, preferentemente tetraédrico, si bien también existen compuestos lineales de Cu(I) o con número de coordinación tres. Tiene tendencia a interactuar con átomos donores blandos como P y S, lo que aumenta la estabilidad de sus compuestos en medio acuoso, aunque también se conocen compuestos con ligandos duros O, N dadores. [35-37]

La capacidad del azufre para establecer puentes entre centros metálicos posibilita la formación de compuestos di y multinucleares [40,41]. Las interacciones S-S resultan, asimismo, muy importantes en el ensamblaje supramolecular de compuestos de Cu(I). En un reciente artículo se reportan estudios de las características geométricas de una serie de tiocianatos de Cu(I), complementados con estudios teóricos, los que fueron realizados con la finalidad de determinar el rol del azufre en la arquitectura supramolecular de este tipo de compuestos [42].

En el estado de oxidación +2, el ion cúprico o Cu(II) tiene una configuración electrónica  $d^9$ , lo que propicia que sus compuestos, en un campo con simetría octaédrica, experimenten distorsiones de distinto grado por efecto Jahn-Teller. Sus compuestos pueden adoptar geometrías con números de coordinación entre tres y ocho, siendo las más comunes las que se detallan en **Tabla I-1** [35,37]. Específicamente, con ligandos conteniendo átomos donores N y O, como los que se estudian en este trabajo de Tesis, forman compuestos estables en los que predominan los números de coordinación 4 (tetraédricos y plano-cuadrados), 5 (pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal) y 6 (octaédricos). En solución acuosa, el ion Cu(II), por ser más pequeño y poseer mayor carga que el Cu(I), interactúa más fuertemente con las moléculas de agua y, por lo tanto, es más estable en este medio.

Ambos estados de oxidación se distinguen fácilmente por su comportamiento magnético y sus propiedades espectrales. Así, los compuestos donde el cobre actúa en estado de oxidación +1 ( $d^{10}$ ) son diamagnéticos e incoloros, excepto aquellos que contienen un contraión responsable del color o aquellos que presentan bandas de absorción en la región visible del espectro, debidas a transiciones de transferencia de carga (TC). Los sistemas conteniendo Cu(II) ( $d^{10}$ ) son paramagnéticos y coloreados. [35,37]

### I-3.1.3. Espectroscopía electrónica característica del Cu(II)

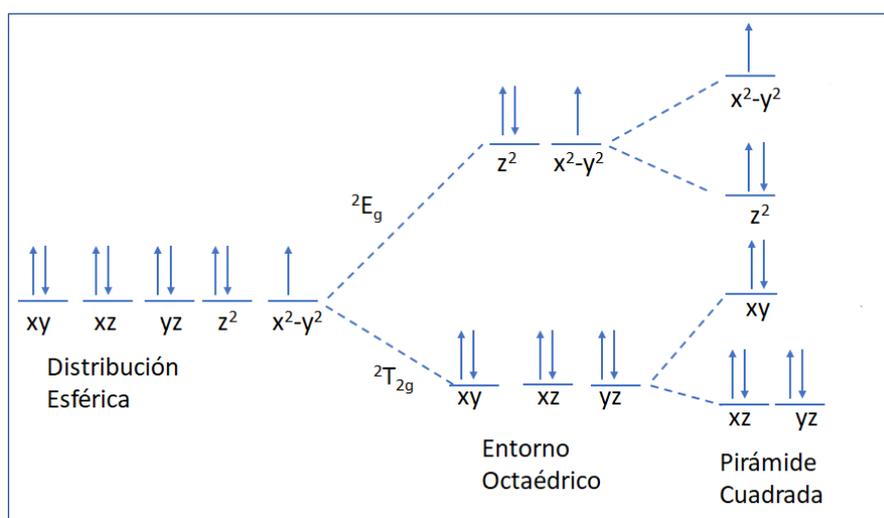
El ion Cu(II) presenta configuración electrónica  $[Ar]3d^9$ , que da origen un único término espectral ( $^2D$ ). En presencia de un campo de ligandos este término se desdobra originando diferentes niveles, cuyo número y energía dependen de distintos factores: el tipo de ligandos, el número de coordinación y la geometría adoptada por el complejo. [43]

En el caso de un campo de ligandos idealmente octaédrico se produce un desdoblamiento del término  $^2D$  en dos niveles de energía,  $^2T_{2g}$  y  $^2E_g$ , en los cuales se distribuyen los nueve electrones  $d$  del ion Cu(II), pudiendo el electrón desapareado ubicarse en uno de los orbitales  $E_g$  de mayor energía ( $dx^2-y^2$ ) o  $dz^2$ . Como consecuencia de esta distribución desigual, el complejo

## Introducción General y Objetivos

experimenta una distorsión conocida como efecto de Jahn-Teller. Cuando se produce una distorsión tetragonal, mediante una elongación según el eje  $z$  y una compresión según los ejes  $x$  e  $y$ , disminuye la energía del orbital  $dz^2$  y el electrón desapareado se encuentra entonces en el orbital  $(dx^2-y^2)$ . En muchos casos, la elongación según este eje conduce a una geometría piramidal de base cuadrada o a una geometría plana cuadrada, mediante la eliminación de uno o de los dos ligandos ubicados sobre el eje  $z$ , en posición trans. Por el contrario, si se produce una distorsión inversa, es decir un estiramiento según los ejes  $x$  e  $y$  en el plano y una compresión según el eje  $z$ , disminuye la energía del orbital  $(dx^2-y^2)$  y el electrón desapareado se encuentra entonces en el orbital  $dz^2$ , dando origen a una geometría octaédrica comprimida, según este mismo eje. Se ha demostrado mediante cálculos que las estructuras elongadas son más favorables energéticamente que las comprimidas. En estas últimas se debilitan cuatro enlaces mientras que, en las primeras, sólo dos. [35]

En la **Figura I-4**, se representa el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un entorno octaédrico y en un entorno tetragonal elongado, donde el electrón desapareado se encuentra ocupando el orbital  $(dx^2-y^2)$ .



**Figura I-4.** Desdoblamiento de orbitales  $d$  para un ion  $d^9$  en un entorno octaédrico y tetragonalmente distorsionado hacia pirámide de base cuadrada.

Las medidas de espectroscopía electrónica de soluciones de compuestos de  $Cu(II)$  muestran por lo general una banda asimétrica debida a tránsitos  $d-d$ , en la región comprendida entre 600-900 nm, responsable del color azul o verde de los mismos. De acuerdo con este diagrama, la distorsión tetragonal daría lugar a tres tránsitos electrónicos que originarían tres bandas próximas entre sí, en la región visible del espectro. Sin embargo, también es factible que, en esa región, se detecten solo las dos bandas de menor energía y la tercera se encuentre en la región UV del espectro, solapada por otras bandas de absorción en esa región. Algunos compuestos de color rojizo o pardo deben su color, precisamente, a la presencia de intensas bandas de transferencia de carga en la región ultravioleta, cuyo extremo cae en el límite azul del del espectro visible. [37]

## Introducción General y Objetivos

Dentro de los sistemas biológicos en los que participa el cobre, los complejos de cobre (II) ligados a proteínas, se clasifican según sus propiedades electrónicas y magnéticas, en los siguientes tipos. [33]

- **Cobre de tipo 1:** presenta una única banda de absorción en la región del visible, muy intensa, alrededor de los 600 nm y con un coeficiente de absorción molar unas trescientas veces más elevado que el de los complejos usuales de Cu(II).
- **Cobre de tipo 2:** es paramagnético y posee el espectro electrónico típico de los complejos usuales de Cu(II), con distorsión Jahn-Teller. Por este motivo, suelen presentar dos bandas muy próximas en la región del visible debido a las distintas transiciones posibles originadas por la distorsión tetragonal. Los espectros electrónicos de compuestos que contienen Cu(II) suelen verse como bandas deformadas, con hombros.
- **Cobre tipo 3:** consiste en un centro dinuclear de cobre con un fuerte acoplamiento antiferromagnético, lo que torna diamagnético al sistema y, por lo tanto, no permite su detección por espectroscopia EPR. Estos sistemas se caracterizan por presentar una banda de absorción muy intensa alrededor de los 300 nm.

### I-3.2. Vanadio: Generalidades

El vanadio es un metal de la primera serie de transición, de número atómico 23, ubicado en el grupo 5 de la Tabla Periódica. Su nombre procede de la diosa nórdica Vanadis, quien representaba la belleza y la fertilidad, y su denominación surge del variado color que toman las soluciones de sus compuestos.

El vanadio fue inicialmente descubierto por el químico Andrés Manuel del Río, en 1801, luego de examinar minerales de “vanaditina”, procedentes de México. Del Río lo denominó inicialmente pancromo y posteriormente eritronio. Su propuesta de que se trataba de un nuevo elemento químico fue rápidamente desechada por los referentes científicos de esa época. En 1830, el sueco Nils Gabriel Sefström lo redescubrió dentro de las escorias de conversión de ciertos minerales de hierro. Finalmente, en 1831 Friedrich Wöhler, demostró ante la Academia de Ciencias de Suecia que el vanadio de Sefström era idéntico al eritronio de del Río. Recién en 1867, H. E. Roscoe, pionero en el campo de la química del vanadio, obtuvo el metal puro.

En su estado puro es un metal brillante de color gris-plateado, suave y dúctil. Además, es uno de los 22 elementos más abundante en la corteza terrestre, océanos, suelo y combustibles fósiles [44]. Se lo emplea en la industria metalúrgica, en manufactura de aleaciones de alta resistencia y baja corrosión. Se utiliza en la preparación de vidrio y de pinturas de aplicación común, también en colorantes para fotografía y cinematografía. En la industria agrícola se lo emplea en la elaboración de fungicidas e insecticidas y como micronutriente en fertilizantes. La aplicación de compuestos de vanadio en catálisis está también muy bien documentada. [45]

Se encuentra además presente, usualmente en cantidad de traza o ultramicrotraza, en prácticamente todas las formas de vida, desde las bacterias hasta el ser humano. Puede participar en procesos biológicos tanto en forma aniónica como catiónica, asemejándose en ese aspecto más al molibdeno que al resto de los metales de la primera serie de transición. El interés

## Introducción General y Objetivos

biológico del vanadio reside en su capacidad de participar en diferentes procesos esenciales a nivel fisiológico. Se lo encuentra formando parte del sitio activo de haloperoxidasas y nitrogenasas, como contraión en ADN y ARN, y participa en la foto-escisión de proteínas, así como en procesos de regulación de la insulina en sangre. Algunos compuestos de vanadio como, por ejemplo, vanadato de sodio y bis (maltolato)oxovanadio(IV) presentan importante actividad insulino-mimética, muchos otros han mostrado actividad antiparasitaria o como potenciales agentes antitumorales. [46-48]

### I-3.2.1. Estados de oxidación y geometrías

El vanadio es un metal versátil, con una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^34s^2$ . Sus compuestos presentan distintos números de coordinación y estereoquímica, dependiendo del tipo de ligando y del estado de oxidación del metal que varía entre +5 ( $d^0$ ) hasta -3 ( $d^8$ ). En los estados de oxidación +2 a +5 forman fácilmente acu-complejos:  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $\text{VO}_2^+(\text{ac})$  y  $\text{VO}_2^+(\text{ac})$ , de color violeta, verde, azul y amarillo, respectivamente.

En la **Tabla I-2**, se resumen los principales estados de oxidación y la estereoquímica del vanadio, que presenta una extensa y bien explorada química de coordinación. Los números de coordinación más comunes son: 4 (plana cuadrada o tetraédrica), 5 (piramidal de base cuadrada o bipiramidal trigonal), y 6 (octaédrica). [37,46,48,49]

En condiciones aeróbicas, los estados de oxidación +4 y +5 son los más estables, estabilidad que depende de la basicidad de los ligandos y del pH del medio de reacción. En los seres vivos el vanadio se encuentra en ambos estados de oxidación. Si bien el V(IV) es menos tóxico que el V(V) no es estable bajo condiciones fisiológicas de pH, por lo que es necesario administrarlo en forma de complejos que aumenten su solubilidad y estabilidad.

**Tabla I-2.** Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio [37]

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría
$\text{V}^{\text{III}}, d^2$	4	Tetraédrica
	5	Bipirámide trigonal
	6	Octaédrica
	7	Bipirámide pentagonal
$\text{V}^{\text{IV}}, d^1$	4	Tetraédrica
	5	Pirámide de base cuadrada Bipirámide trigonal
	6	Octaédrica
	7	Bipirámide pentagonal
	8	Dodecaédrica
$\text{V}^{\text{V}}, d^0$	4	Tetraédrica
	5	Pirámide de base cuadrada Bipirámide trigonal
	6	Octaédrica
	7	Bipirámide pentagonal

## Introducción General y Objetivos

El diseño adecuado del proceso de síntesis con ligandos polidentados aporta una contribución significativa para el desarrollo de la química de coordinación de este elemento [49,50]. Los compuestos de vanadio con ligandos bioactivos se destacan por sus propiedades como insulino-miméticos, como inhibidores en el crecimiento de ciertos tumores y/o como potenciales agentes antimutagénicos y/o anti-carcinogénicos. [47,50]

El **vanadio (V)**, de configuración electrónica  $d^0$ , puede encontrarse en un entorno de tetra a heptacoordinado [35,51], con gran diversidad en la geometría de su entorno. Presenta una química muy interesante debido a que puede existir en variedad de especies aniónicas y catiónicas. Se destaca también por su participación en muchos procesos catalíticos [45,48,49]. Como oxoanión, se encuentra como  $\text{VO}_3^-$  (metavanadato) y  $\text{VO}_4^{3-}$  (ortovanadato) y puede formar polioxoaniones de nuclearidad 2, 4, 5 y 10, conformados por combinación de tetraedros  $\text{VO}_4$ . Entre las especies catiónicas se destacan  $\text{VO}^{3+}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$  y  $\text{VO}_2^+$ .

Debido a su configuración electrónica  $d^0$ , es diamagnético y sus compuestos no presentan transiciones  $d-d$  en la región visible del espectro electromagnético. El color amarillo observado en algunas soluciones que contienen a este ion se debe a la cola de absorción de una intensa banda de transferencia de carga  $\text{O} \rightarrow \text{V}$ , en la región UV del espectro, con valores de  $\epsilon$  entre  $10^3$  y  $10^4 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . [52]

En solución acuosa forma vanadato ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) y especies derivadas de vanadato. El ion vanadato, se comporta como un análogo estructural y electrónico del ion fosfato, ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (**Figura I-5**). Los valores de  $\text{pK}_a$  de las respectivas especies ácidas son cercanos, por lo que participan en reacciones ácido-base similares.



**Figura I-5.** Analogía estructural entre los iones vanadato y fosfato.

La similitud entre ambas especies podría ser la razón de la implicancia del ion vanadato en muchos procesos biológicos, principalmente en las reacciones enzimáticas, que involucran anhídridos y ésteres de fosfato, en organismos vivos. [50]

El **vanadio (IV)**, de configuración electrónica  $d^1$ , habitualmente se presenta como especie catiónica con entornos de coordinación penta y hexacoordinados y geometrías, preferentemente piramidal de base cuadrada, bipirámide trigonal u octaédrica. [51]

En su química de coordinación, la especie más relevante es el ion vanadilo  $\text{VO}^{2+}$ , oxovanadio (IV) [48-50]. Esta especie posee un enlace múltiple fuerte [ $d(\text{V}=\text{O}) = 1,58 \text{ \AA}$ ], donde la donación  $\pi$  del oxígeno al  $d\pi$  del vanadio refuerza el enlace sigma entre ellos. Cuando este catión forma compuestos de coordinación, el orden de este enlace disminuye en una proporción que depende de la capacidad donora del ligando que, al incrementar la densidad electrónica en los

## Introducción General y Objetivos

orbitales del metal a través del enlace sigma, propicia una disminución de la donación  $\pi(\text{O})$ - $d\pi(\text{V})$ .

Debido a su fuerte tendencia hidrolítica, el catión  $\text{VO}^{2+}$  se encuentra hidratado en solución acuosa, encontrándose como ion complejo  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  con geometría octaédrica distorsionada (**Figura I-6**). [53]

La química de coordinación del V(III) ( $d^2$ ) y el V(II) ( $d^3$ ) ha sido menos estudiada y por consiguiente se conocen menos compuestos que los contengan, a diferencia de lo que ocurre para los estados de oxidación superiores.

Los complejos de V(III) tienen, por lo general, geometría octaédrica. No obstante, se han reportado compuestos con otras geometrías y, particularmente con ligandos voluminosos, suele encontrarse en un entorno bipiramidal trigonal. [51,54]

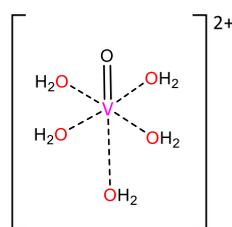
El V(III), al igual que V(IV), es estable en agua fundamentalmente en soluciones ácidas. En estas soluciones existe como un hexaacuo-complejo octaédrico, el que puede desprotonarse para formar las especies  $2+$  y  $1+$ , según el pH del medio. En condiciones de pH neutro o básico, se oxida en presencia de oxígeno, aunque menos fácilmente que las especies de V(IV). [54]

La química de los compuestos de V(II), comparada con la de los estados de oxidación más altos, permanece poco explorada debido a la alta inestabilidad de estos compuestos en condiciones aeróbicas. [51,54]

Probablemente, el papel bioquímico más relevante del V(II) y del V(III) sea su participación en sistemas enzimáticos. Ambos tienen una función importante en el ciclo redox de las nitrogenasas dependientes de vanadio, donde actúan como centro activo en enzimas alternativas fijadoras de nitrógeno, en situaciones donde los sistemas basados en molibdeno son deficientes. [33,54]

### I-3.2.2. Espectroscopía electrónica característica del catión oxovanadio (IV)

Los espectros de absorción electrónica de los complejos de oxovanadio(IV) generalmente se interpretan de acuerdo con el esquema propuesto por Ballhausen y Gray [53], que se representa en la **Figura I-7**. Los autores-determinaron que el ion vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ) conserva su identidad en solución acuosa, encontrándose, como se especificó anteriormente, como catión  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  con un ordenamiento octaédrico y simetría  $C_{4v}$  (**Figura I-6**), donde el enlace  $\text{V}=\text{O}$  define el eje  $z$  y los ejes  $x$  e  $y$  se encuentran en el plano ecuatorial.

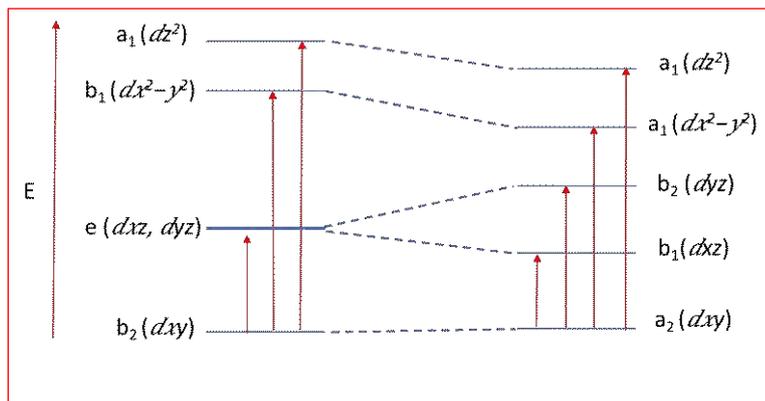


**Figura I-6.** Representación de la geometría octaédrica del oxovanadio(IV).

## Introducción General y Objetivos

Para estudiar los orbitales moleculares, consideraron que las cuatro moléculas de H<sub>2</sub>O ubicadas en el plano cuadrado son equivalentes y que la quinta molécula, en posición trans al fuerte enlace V=O, se encuentra débilmente enlazada.

De acuerdo con este modelo los orbitales d del vanadio se desdoblan, en el caso de simetría C<sub>4v</sub>, como se muestran en la **Figura I-7**.



**Figura I-7.** Desdoblamiento de los orbitales d del vanadio para las geometrías C<sub>4v</sub> y C<sub>2v</sub> [55].

Según este esquema se espera la presencia de tres bandas correspondientes a transiciones *d-d*, las que se esperan entre los 350 y los 800 nm y corresponden, en orden creciente de energía, a las transiciones desde el orbital *dxy*, ocupado por un electrón, a los restantes orbitales vacíos:

- ✓ Banda I:  $b_2 \rightarrow e$ : (760 nm). ( $dxy \rightarrow dxz, dyz$ )
- ✓ Banda II:  $b_2 \rightarrow b_1$ : (625 nm). ( $dxy \rightarrow dx^2-y^2$ )
- ✓ Banda III:  $b_2 \rightarrow a_1$ : (350-400nm). ( $dxy \rightarrow dz^2$ )

El aumento de la fuerza del campo del ligando es responsable de un desplazamiento de las bandas hacia el azul. Debido a esto, la última transición generalmente se encuentra solapada con bandas intraligando o de transferencia de carga más intensas, las que se encuentran a mayores energías. [53,55]

La energía relativa de los niveles  $dx^2-y^2$  y  $dz^2$  está determinada por un balance entre la fuerza  $\sigma$  donora de los ligandos ecuatoriales y el enlace  $\pi$  del V=O. Si se elimina el ligando ubicado en posición trans respecto al átomo de oxígeno del catión vanadilo, la simetría C<sub>4v</sub> se conserva con una disminución de la energía del orbital  $dz^2$ , consecuentemente, la transición  $dxy \rightarrow dz^2$  se desplaza desde la región ultravioleta hacia la zona del visible. Este comportamiento puede considerarse un criterio válido para distinguir entre especies del ion oxidovanadio(IV) hexacoordinadas de aquellas pentacoordinadas. [52]

Como se observa en la **Figura I-7**, una disminución de la simetría C<sub>4v</sub> a C<sub>2v</sub>, ocasiona que el nivel "e", se desdoble en los niveles b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>, reduciendo la diferencia de energía entre el orbital *dyz* y  $dx^2-y^2$ . Asimismo, disminuye la energía del orbital  $dz^2$  y la del orbital  $dx^2-y^2$ . Se esperan entonces nuevas bandas en el espectro, correspondientes a las cuatro transiciones marcadas en la **Figura I-7**. [55]

## Introducción General y Objetivos

### I-4. Objetivo general y objetivos específicos

#### I-4.1. Objetivo general

El presente trabajo de investigación propone el estudio de compuestos de coordinación de interés bioinorgánico. Incluye dos líneas principales de trabajo que comprenden la síntesis y caracterización de moléculas polifuncionales con potencial actividad biológica y/o terapéutica, así como la síntesis y caracterización de sus correspondientes compuestos de coordinación.

#### I-4.2. Objetivos específicos

a) Sintetizar ligandos polidentados, de la familia de las bases de Schiff, específicamente N-acilhidrazonas, con grupos donores N, O y/o S, mediante reacciones de condensación de orto-hidroxialdehídos aromáticos sustituidos, con hidracidas y tiocarbhidracida.

b) Sintetizar compuestos de coordinación con potencial actividad biológica (antitumoral, antifúngica y/o antimicrobiana) por interacción de estos ligandos con metales bioactivos, específicamente cobre y vanadio.

c) Sintetizar compuestos de coordinación ternarios de Cu(II) conteniendo hidrazonas y ligandos heterocíclicos N,N-donores ( 2,2' bipyridina y 1,10 fenantrolina).

d) Obtener información sobre las propiedades estructurales y fisicoquímicas, tanto de los ligandos como de los complejos, mediante el empleo de diferentes técnicas de análisis.

e) Complementar los resultados experimentales obtenidos con los ligandos mediante estudios teóricos, empleando herramientas de cálculo basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

f) Realizar, con aquellos sistemas que por sus características resulten promisorios o factibles, estudios complementarios de tipo biológico-bioquímico en colaboración con otros grupos de investigación.

La *hipótesis de trabajo* se basa en que mediante la coordinación de un ligando bioactivo a un ion metálico se puede mejorar, mediante un efecto sinérgico, el perfil farmacológico y/o toxicológico del ligando libre, o que, por efecto de la coordinación, ligandos inactivos podrían adquirir propiedades terapéuticas.

La actividad está estrechamente relacionada con la estructura del complejo formado y con sus propiedades fisicoquímicas, que afectan directamente las propiedades biológicas del mismo. Debido a que la coordinación del ligando al metal modifica las propiedades electrónicas de éste y afecta otras propiedades (solubilidad, reactividad química, actividad redox, lipofilidad, bioactividad, entre otras), se espera que el nuevo compuesto posea propiedades distintivas.

## I-5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Basolo, R. Johnson, *Coordination Chemistry*, 3ra. Edition, Science Reviews, Northwood, (1987) 191-192.
- [2] M. Sugiura, S. Kobayashi, N-acylhydrazones as versatile electrophiles for the synthesis of nitrogen-containing compounds, *Angew. Chemie, Int. Ed.* 44 (2005) 5176-5186. Doi:10.1002/anie.200500691.
- [3] D.K. Kölmel, E.T. Kool, Oximes and hydrazones in bioconjugation: mechanism and catalysis, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10358-10376. Doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00090.
- [4] S. Rollas, Ş.G. Küçükgülzel, Biological activities of hydrazone derivatives, *Molecules*, 12 (2007) 1910-1939. Doi:10.3390/12081910
- [5] P. Kumar, B. Narasimhan, Hydrazides/Hydrazones as antimicrobial and anticancer agents in the new millennium, *Mini-Rev. Med. Chem.* 13 (2013) 971-987. Doi:10.2174/1389557511313070003.
- [6] D.J. Van Dijken, P. Kovaříček, S.P. Ihrig, S. Hecht, Acylhydrazones as widely tunable photoswitches, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14982–14991. Doi:10.1021/jacs.5b09519.
- [7] X. Su, I. Aprahamian, Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1963-1981. Doi:10.1039/c3cs60385g.
- [8] V. Vrdoljak, G. Pavlović, N. Maltar-Strmečki, M. Cindrić, Copper(II) hydrazone complexes with different nuclearities and geometries: synthetic methods and ligand substituent effects, *New J. Chem.* 40 (2016) 9263-9274. Doi:10.1039/C6NJ01036A.
- [9] Ł. Popiołek, Hydrazone-hydrazones as potential antimicrobial agents: overview of the literature since 2010, *Med. Chem. Res.* 26 (2017) 287-301. Doi:10.1007/s00044-016-1756-y.
- [10] M. Mishra, K. Tiwari, S. Shukla, R. Mishra, V.P. Singh, Synthesis, structural investigation, DNA and protein binding study of some 3d-metal complexes with N'-(phenyl-pyridin-2-yl-methylene)-thiophene-2- carboxylic acid hydrazone, *Spectrochim. Acta, Part A*, 132 (2014) 452-464. Doi:10.1016/j.saa.2014.05.007.
- [11] M.M.E. Shakhdofo, M.H. Shtaiwi, N. Morsy, T.M.A. Abdel-Rassel, Metal complexes of hydrazones and their biological, analytical and catalytic applications: A review, *Main Group Chem.* 13 (2014) 187-218. Doi:10.3233/MGC-140133.
- [12] R. Lazny, A. Nodzevska, N,N-dialkylhydrazones in organic synthesis. From simple N,N-dimethylhydrazones to supported chiral auxiliaries, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1386-1434. Doi:10.1021/cr900067y
- [13] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Química Orgánica*, 5ta. Edition, Ed. Addison Wesley Longman, México, 1998.
- [14] M.V. Angelusiu, S.F. Barbuceanu, C. Draghici, G.L. Almajan, New Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes with aroyl-hydrazone based ligand. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antibacterial evaluation, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 2055-2062. Doi:10.1016/j.ejmech.2010.01.033.
- [15] M.C. Mandewale, B. Thorat, D. Shelke, R. Yamgar, Synthesis and Biological Evaluation of New Hydrazone Derivatives of Quinoline and Their Cu(II) and Zn(II) Complexes against Mycobacterium tuberculosis, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2015 (2015). Doi:10.1155/2015/153015.
- [16] L.N. Suvarapu, Y.K. Seo, S.O. Baek, V.R. Ammireddy, Review on analytical and biological applications of hydrazones and their metal complexes, *E-J. Chem.* 9 (2012) 1288–1304. Doi:10.1155/2012/534617.

## Introducción General y Objetivos

- [17] F. Kurzer, M. Wilkinson, The chemistry of carbohydrazone and thiocarbohydrazone, *Chem. Rev.* 70 (1970) 111-149. Doi:10.1021/cr60263a004.
- [18] K.S. Siddiqi, S. Khan, S.A.A. Nami, M.M. El-ajaily, Polynuclear transition metal complexes with thiocarbohydrazone and dithiocarbamates, *Spectrochim. Acta, Part A*, 67 (2007) 995-1002. Doi:10.1016/j.saa.2006.09.019.
- [19] C. Bonaccorso, T. Marzo, D. La Mendola, Biological applications of thiocarbohydrazones and their metal complexes: A perspective review, *Pharmaceuticals*. 13 (2020). Doi:10.3390/ph13010004.
- [20] A.A.A. Abu-Hussen, A.A.A. Emara, Metal complexes of some thiocarbohydrazone ligands: synthesis and structure, *J. Coord. Chem.* 57 (2004) 973-987. Doi:10.1080/00958970412331272412.
- [21] B.I. Kharisov, P.E. Martínez, V.M. Jiménez-Pérez, O. V. Kharissova, B.N. Martínez, N. Pérez, Recent advances on ditopic ligands, *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 1-25. Doi:10.1080/00958970903325534.
- [22] D. Dragancea, V.B. Arion, S. Shova, E. Rentschler, N. V. Gerbeleu, Azine-bridged octanuclear copper(II) complexes assembled with a one-stranded ditopic thiocarbohydrazone ligand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 7938-7942. Doi:10.1002/anie.200501807.
- [23] L.K. Thompson, D. Dragancea, M.D. Revenco, M. Zeller, A.D. Hunter, A.W. Addison, D. Hoole, Dinuclear copper(II) complexes with bis-thiocarbohydrazone ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2530-2536. Doi:10.1002/ejic.200701187.
- [24] A.R. Božić, S.K. Bjelogrić, I.T. Novaković, N.R. Filipović, P.M. Petrović, A.D. Marinković, T.R. Todorović, I.N. Cvijetić, Antimicrobial activity of thiocarbohydrazones: experimental studies and alignment-independent 3D QSAR models, *Chemistry Select.* 3 (2018) 2215-2221. Doi:10.1002/slct.201702691.
- [25] D.S. Sigman, T.W. Bruice, A. Mazumder, C.L. Sutton, Targeted chemical nucleases, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 98-104. Doi:10.1021/ar00027a004.
- [26] G. Zhao, H. Lin, Metal complexes with aromatic N-containing ligands as potential agents in cancer treatment, *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents*, 5 (2005) 137-47. Doi:10.2174/1568011053174873.
- [27] X. Qiao, Z.Y. Ma, C.Z. Xie, F. Xue, Y.W. Zhang, J.Y. Xu, Z.Y. Qiang, J.S. Lou, G.J. Chen, S.P. Yan, Study on potential antitumor mechanism of a novel Schiff Base copper(II) complex. Synthesis, crystal structure, DNA binding, cytotoxicity and apoptosis induction activity, *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 728-737. Doi:10.1016/j.jinorgbio.2011.01.004.
- [28] P.R. Reddy, A. Shilpa, N. Raju, P. Raghavaiah, Synthesis, structure, DNA binding and cleavage properties of ternary amino acid Schiff base-phen/bipy Cu(II) complexes, *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 1603-1612. Doi:10.1016/j.jinorgbio.2011.08.022.
- [29] T. Wang, Z. Guo, Copper in medicine: homeostasis, chelation therapy and antitumor drug design., *Curr. Med. Chem.* 13 (2006) 525-37.
- [30] C. Marzano, M. Pellei, F. Tisato, C. Santini, Copper Complexes as Anticancer Agents, *Anticancer. Agents Med. Chem.* 9 (2009) 185-211. Doi:10.2174/187152009787313837.
- [31] M. Alagesan, N.S.P. Bhuvanesh, N. Dharmaraj, Potentially cytotoxic new copper(II) hydrazone complexes: synthesis, crystal structure and biological properties, *Dalton Trans.* 42 (2013) 7210-7223. Doi:10.1039/c3dt50371b.
- [32] P. Enghag, *Encyclopedia Of the Elements: Technical Data, History, Processing, Applications*, Wiley-VCH, 2004.
- [33] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill S.A, Madrid, España, 1995.

## Introducción General y Objetivos

- [34] A.C. Reardon, *Non-Metallurgist*, 2da. Edition, ASM International, Madrid, 2011.
- [35] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Química Inorgánica*, 2da. Edición, Pearson Education S.A, Madrid, 2006.
- [36] R.R. Conry, *Copper: Inorganic & Coordination*, *Encycl. Inorg. Chem*, 1ra. Edition, John Wiley & Sons, Ltd. USA, (2006). Doi:10.1002/0470862106.ia052.
- [37] F.A. Cotton, G. Wilkinson., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ta. Edition, Wiley, New York, 1988.
- [38] W. Levason, M.D. Spicer, *The chemistry of copper and silver in their higher oxidation states*, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 45-120. Doi:10.1016/0010-8545(87)85002-6.
- [39] G. Hogarth, A. Pateman, S.P. Redmond, *Crystal structures of copper(III) dithiocarbamate complexes [Cu( $\eta^2$ -S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>] and [Cu( $\eta^2$ -S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][FeCl<sub>4</sub>] with and without anion-cation interactions*, *Inorg. Chim. Acta*, 306 (2000) 232-236. Doi: 10.1016/S0020-1693(00)00172-9.
- [40] R. Tanaka, T. Yano, T. Nishioka, K. Nakajo, B.K. Breedlove, K. Kimura, I. Kinoshita, K. Isobe, *Thiacalix[n]pyridines, synthesis and coordination to Cu(I, II) ions with both N and S donor atoms*, *Chem. Comm* 2 (2002) 1686-1687. Doi:10.1039/b203540e.
- [41] N. Urdaneta, V.R. Landaeta, R.E. Rodríguez-Lugo, C. Díaz, G. Santiso-Quinones, J. Quiroga, B. Insuasty, *Synthesis and characterization of Cu(I) and Zn(II) complexes with new sulfur-bearing isoxazole- or pyrazole-based ligands*, *Inorg. Chem. Comm.* 55 (2015) 43-47. Doi:10.1016/j.inoche.2015.03.007.
- [42] K. Gholivand, S.K. Tizhoush, A. Kozakiewicz, K. Eskandari, K. Farshadfar, *Copper(I) complexes of functionalized sulfur-containing ligands: structural and theoretical insights into chalcogen bonding*, *CrystEngComm.* 21 (2019) 2675-2690. Doi:10.1039/c8ce02006j.
- [43] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 143-207.
- [44] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, *Processing of vanadium: A review*, *Miner. Eng.* 16 (2003) 793-805. Doi:10.1016/S0892-6875(03)00213-9.
- [45] R.R. Langeslay, D.M. Kaphan, C.L. Marshall, P.C. Stair, A.P. Sattelberger, M. Delferro, *Catalytic applications of vanadium: A mechanistic perspective*, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2128-2191. Doi:10.1021/acs.chemrev.8b00245.
- [46] D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*, in *Inorganic Chemistry: A Textbook Series*, Vol 30, John Wiley & Sons, New York (2008). Doi:10.1002/aoc.1523.
- [47] D. Rehder, *The role of vanadium in biology*, *Metallomics.* 7 (2015) 730-742. Doi:10.1039/c4mt00304g.
- [48] J. Costa Pessoa, *Thirty years through vanadium chemistry*, *J. Inorg. Biochem.* 147 (2015) 4-24. Doi:10.1016/j.jinorgbio.2015.03.004.
- [49] 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.
- [50] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *The Chemistry and Biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds*, *Chem. Rev.* 104 (2004) 849-902. Doi:10.1021/cr020607t.
- [51] K. Kanamori, K. Tsuge, *Inorganic Chemistry of Vanadium, Vanadium: Biochemical and Molecular Biological Approaches*, H. Michibata H (Ed.), Springer, Dordrecht, 2012. Doi:10.1007/978-94-007-0913-3\_1.

## Introducción General y Objetivos

- [52] E.J. Baran, Review: Spectroscopic studies of oxovanadium coordination compounds, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 215-238. Doi:10.1080/00958970108022636.
- [53] C.J. Ballhausen, H.B. Gray, The electronic structure of the vanadyl ion, *Inorg. Chem.* (1962) 111-122. Doi:10.1021/ic50001a022.
- [54] S. Tracey, G. R. Willsky, E. S. Takeuchi, *Vanadium - Chemistry, Biochemistry, Pharmacology, and Practical Applications*. Taylor & Francis Group, LLC, USA, 2007.
- [55] E. Garribba, G. Micera, A. Panzanelli, D. Sanna, Electronic structure of oxovanadium (IV) complexes of  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3981-3987. Doi:10.1021/ic0260567.

---

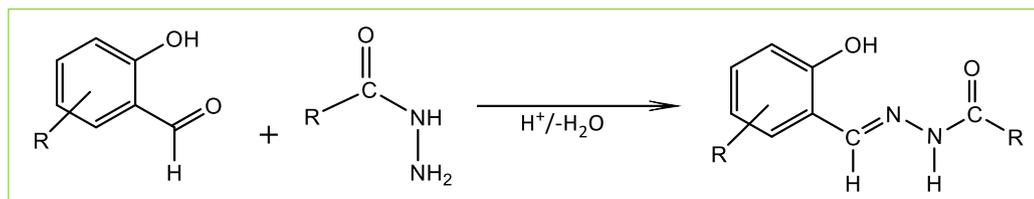
# Capítulo 1.

## Materiales y métodos

## Capítulo 1. Materiales y métodos

### 1.1. Procedimientos de síntesis

Los ligandos empleados en esta tesis para la obtención de los correspondientes compuestos de coordinación se obtuvieron mediante reacciones de condensación entre hidroxialdeídos aromáticos sustituidos y N-acil hidrácidas o tiocarbohidracida. En el transcurso de la reacción se produce la eliminación de una molécula de agua, dando como resultado la sustitución del grupo C=O del aldehído por el grupo imina C=N en el nuevo compuesto, como se muestra en el **Esquema 1-1**.



**Esquema 1-1.** Esquema general de reacción de una N-acil hidrazona.

Se emplearon como precursores o reactivos de partida especies derivadas del 2-hidroxibenzaldehído o salicilaldehído, tales como: 2,3-dihidroxibenzaldehído (donde R = OH), y 2-hidroxí-3-metoxi-benzaldehído (donde R = OCH<sub>3</sub>). Los mismos se hicieron reaccionar con 4-hidroxibencilhidracida, tiocarbohidracida (TCH), y tiofeno-2-carbohidracida, obteniéndose los ligandos polidentados que se presentan en la **Tabla 1-1**.

**Tabla 1-1.** Precursores y ligandos polidentados.

Precursor carbonílico	Precursor nitrogenado	Ligando
<p>2-hidroxí-3-metoxi-benzaldehído o 3-metoxi – salicilaldehído (<b>o-HVA</b>)</p>	<p>4-hidroxibenzohidracida (<b>4-HBH</b>)</p>	<p>OVAHBH (<b>H<sub>2</sub>L1</b>)</p>
<p>2,3-dihidroxibenzaldehído (<b>DHB</b>)</p>	<p>Tiocarbohidracida (<b>TCH</b>)</p>	<p>(OVA)<sub>2</sub>TCH (<b>H<sub>4</sub>L2</b>)</p>
<p>2,3-dihidroxibenzaldehído (<b>DHB</b>)</p>	<p>4-hidroxibenzohidracida (<b>4-HBH</b>)</p>	<p>DHBHBH (<b>H<sub>3</sub>L3</b>)</p>
<p>2,3-dihidroxibenzaldehído (<b>DHB</b>)</p>	<p>Tiofeno-2-carbohidracida (<b>TPNNH</b>)</p>	<p>DHBTPNNH (<b>H<sub>3</sub>L4</b>)</p>

## Capítulo 1. Materiales y métodos

La interacción de los ligandos obtenidos con Cu(II) y V(IV) conduce a la formación de complejos estables con diferente estequiometría, dependiendo de las condiciones de síntesis.

Como metodología general los complejos fueron preparados mediante la mezcla de soluciones de sales metálicas o un complejo precursor, y del ligando libre, en solventes orgánicos. En algunos casos se trabajó en condiciones de alta temperatura y reflujo. Los detalles de la síntesis de cada uno de los compuestos estudiados se presentarán en el capítulo correspondiente.

### 1.2. Análisis elemental

Para determinar el contenido de C, N, H presente en cada muestra, se usó un analizador elemental modelo CE 440 marca Exeter. La combustión de la muestra se produce en un tubo reactor donde es transformada en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, y N<sub>2</sub>. Los gases son separados por cromatografía gaseosa y son detectados por conductividad térmica.

### 1.3. Punto de fusión

Se determinó el punto de fusión en un equipo Book monoscop "M", provisto de un termómetro digital TC-207. La muestra sólida se fijó cuidadosamente en el centro de dos portaobjetos. Posteriormente, se colocó sobre una superficie metálica que contiene una resistencia eléctrica y un sistema de lentes de aumento para la detección del cambio de estado.

### 1.4. Cromatografía de capa fina

Se utilizó esta técnica de análisis para determinar la pureza de los compuestos. Se usaron placas cromatográficas de gel de sílice 60 F254, y diferentes mezclas de solventes como eluyente (fase móvil) según la polaridad de los compuestos. Para el revelado se empleó luz ultravioleta de 254 nm.

### 1.5. Espectroscopía electrónica UV-visible y reflectancia difusa

Los espectros electrónicos de los compuestos en solución se midieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2006, empleando celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. Este equipo tiene doble haz, que cuenta con un monocromador Czerny-Turner y un detector de tipo fotomultiplicador (R-928).

Los espectros de reflectancia difusa de los compuestos en estado sólido se registraron a temperatura ambiente en el rango comprendido entre 200 y 900 nm. Los registros de reflectancia difusa fueron transformados en absorbancia mediante una función diferencial basada en la teoría de Kubelka-Munk [1], la que se presenta en la siguiente ecuación:

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

El termino (1-R<sub>∞</sub>) representa la absorbancia de la muestra.

## Capítulo 1. Materiales y métodos

Se empleó un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2006, utilizando el accesorio correspondiente y BaSO<sub>4</sub> como estándar para la preparación de las de las pastillas. El rango en el que se registró cada espectro se especifica en las secciones correspondientes dentro de cada capítulo.

### 1.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados en la zona del espectro IR medio, entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, se obtuvieron con la técnica de pastilla de KBr y se registraron en un espectrofotómetro Bruker EQUINOX 55. La resolución espectral fue de  $\pm 4$  cm<sup>-1</sup> y se realizaron 60 scans. Los registros de cada medida se analizaron con el programa OPUS. [2]

### 1.7. Espectroscopía Raman

Las medidas de los espectros Raman se realizaron utilizando varios espectrofotómetros que se mencionan a continuación: espectrofotómetro WITEC alpha 300 RA equipado con un láser visible de 532 nm, espectrofotómetro Spelec de Mettrophm Dropsens con línea de excitación 785 nm (Universidad de Burgos, España) y un espectrofotómetro Horiba Jobin Yvon T64000 (Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR), que posee un triple monocromador con un detector CCD (Charge Coupled Device) criogénico, empleando la línea de 647.1 nm del láser de kriptón.

### 1.8. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Las medidas de resonancia magnética nuclear, se realizaron en la Facultad de Ciencias Exactas-UBA, con un equipo marca BRUKER modelo NEO de 500 MHz. Las muestras en solución fueron preparadas bajo atmosfera de nitrógeno y usando como solvente (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. En todos los casos se empleó como estándar interno tetrametilsilano (TMS  $\delta = 0$  ppm). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se informan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz. El análisis de los datos se llevó a cabo con el programa MestReNova. [3]

### 1.9. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Las muestras sólidas o soluciones fueron medidas en la Universidad de Burgos a distintas temperaturas, empleando un espectrofotómetro de banda X Bruker EMX equipado con gausómetro Bruker NMR ER 036TM y frecuenciómetro Agilent 53150A.

Las medidas a temperatura variable se siguieron con precisión mediante un accesorio Bruker ER 4131VT que usa un evaporador de nitrógeno, un calentador y un controlador de temperatura BVT3000.

El programa SimFonia [4] se utilizó para realizar la simulación de los espectros y los gráficos se realizaron con Kaleidagraph v3.5 [5].

### 1.10. Análisis térmico

La descomposición térmica de los compuestos (descrito en el capítulo 5) se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termogravimétrico diferencial (DTA). Para la realización de estos estudios se empleó un equipo marca Shimadzu TGA-DTA-50. La temperatura del horno se programó según una rampa de calentamiento constante de 5°C/min, desde 20°C hasta 900 °C. Los ensayos se realizaron bajo una atmósfera oxidante (20 ml.min<sup>-1</sup>). La cantidad de muestra utilizada fue de 10-20 mg. Los datos obtenidos fueron procesados y analizados utilizando el programa TA60. [6]

### 1.11. Difracción de rayos X

Los estudios cristalográficos se realizaron en colaboración con el Departamento de Física (FCE-UNLP). Los datos de difracción de rayos-X se registraron utilizando un difractómetro Oxford Xcalibur Gemini, Eos CCD, con radiación característica CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54184$  Å) o MoK $\alpha$  ( $\lambda =0.71073$  Å), según la muestra, reflejadas en un monocromador de grafito. La obtención de los datos fue realizada con el programa CrysAlisPro [7]. La información fue corregida empíricamente, empleando el método de multi-scan implementado en CrysAlisPro. Las estructuras fueron resueltas mediante el procedimiento de ajuste de fase con SHELXT y refinadas por matriz completa de cuadrados mínimos con SHELXL del conjunto de programas SHELX. [8]

### 1.12. Cálculos computacionales

El análisis espectroscópico y estructural de los ligandos estudiados se complementó con cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Para la optimización de las geometrías se utilizó el funcional B3LYP [9,10], implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA [11]. Se trabajó con el conjunto de bases Def2-TZVP de calidad triple zeta [12]. Las frecuencias de vibración armónicas se calcularon al mismo nivel de teoría. Los efectos del solvente (metanol) fueron incluidos mediante el método COSMO [13] para todos los cálculos, excepto para las frecuencias vibracionales. Las transiciones electrónicas fueron calculadas mediante TD-DFT utilizando el funcional híbrido GGA PBE0 y bases aug-cc-pVTZ. El mismo procedimiento fue empleado para uno de los complejos de cobre.

### 1.13. Ensayos de citotoxicidad

La viabilidad celular fue evaluada usando el ensayo del bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio (MTT), que fue previamente descrito por Mosmann [14].

Las células se sembraron en placas de 96 pocillos y se dejaron crecer por 24 h. Luego, fueron expuestas a diferentes concentraciones de los compuestos y sus precursores (ligandos y sales metálicas) otras 24 h. Posteriormente, la monocapa de células fue lavada con PBS (Buffer salino

## Capítulo 1. Materiales y métodos

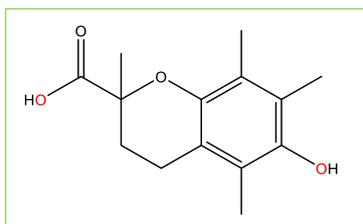
de fosfato) y el medio de cultivo fue reemplazado con DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) e incubada por 3 h. El ensayo del MTT está basado en la capacidad que tienen las células viables de reducir el MTT, inicialmente de color amarillo, y metabolizarlo intracelularmente a cristales de azul de formazán. Este pigmento es insoluble en la solución acuosa del cultivo, por lo que se extrae con DMSO (100  $\mu$ L por pozo) y se mide la absorbancia con un equipo lector de placas Multiskan FC (Thermo Scientific) a 570 nm. La viabilidad celular se muestra gráficamente como el porcentaje del valor de control y se presentan en valores de IC<sub>50</sub>, que se define como la concentración necesaria para inhibir el crecimiento o la viabilidad del 50 por ciento de la población estudiada, y se obtienen a partir del software GraphPad Prism 6 [15].

Las líneas celulares utilizadas en los ensayos fueron: MG-63 (osteosarcoma humano), A549 (carcinoma humano de pulmón), MCF-7 (adenocarcinoma mamario), MDA-MB-231 (adenocarcinoma de mama triple negativo) y Jurkat (linfoblastos leucémicos).

### 1.14. Actividad antioxidante

La capacidad antioxidante se determinó a través del método de decoloración del radical ABTS<sup>•+</sup>, generado a partir de la sal 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico de diamonio. El catión radical ABTS<sup>•+</sup> es un cromóforo azul verdoso generado por la reacción de oxidación entre el ABTS y persulfato de potasio. Esta radical muestra máximos de absorción a 645 nm, 734 nm y 815 nm [16]. La adición de agentes antioxidantes reduce al catión radical, lo que se registra mediante una disminución en la absorbancia a estas longitudes de onda.

La capacidad antioxidante de cada compuesto se evaluó comparándola con la reactividad del estándar de referencia Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico), ver **Figura 1-1**, 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.



**Figura 1-1.** Representación del estándar de referencia Trolox.

Se registraron por triplicado, las absorbancias de las muestras y del reactivo estándar, a distintas concentraciones, con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2006. Luego, se calcularon valores promedio para cada una de ellas, que posteriormente se utilizaron para el análisis de los resultados.

El porcentaje de inhibición se calcula como:

## Capítulo 1. Materiales y métodos

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

Con la pendiente de la curva del porcentaje de inhibición se calcula el TEAC (*actividad antioxidante de Trolox equivalente*). El TEAC se expresa como la concentración de Trolox con actividad equivalente a la unidad de concentración del compuesto testeado, y se calcula a partir de la ecuación:

$$\text{TEAC} = \frac{\text{pendiente muestra}}{\text{pendiente Trolox}}$$

Valores de TEAC mayores a 1, indican mayor actividad antioxidante respecto al Trolox.

## Capítulo 1. Materiales y métodos

### 1.15. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (II), *TV-TG*. 18 (2011) 117–124.
- [2] OPUS Spectroscopy Software v4.2, Bruker optic GmßH, 1997.
- [3] MestReNova v12.00-20080, Mestrelab Research S.L., 2017.
- [4] WINEPR SimFonia v1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmßH, 1996.
- [5] Kaleidagraph v3.5 Synergy Software, 2000.
- [6] Software ta60 v2.11, for Windows, 1997.
- [7] CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., version 1.171.33.48 (release 15-09-2009 CrysAlis171.NET).
- [8] G. M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. A* 64, (2008) 112-122.
- [9] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. Doi:10.1063/1.464913. Doi:10.1063/1.464913.
- [10] 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.
- [11] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. Doi:10.1002/wcms.81.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Software GraphPad Prism v6, for Windows, GraphPad Software, 2013.
- [16] 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. Doi:10.1016/s0891-5849(98)00315-3.

---

## **Capítulo 2.**

### **Ligandos polidentados polifuncionales**

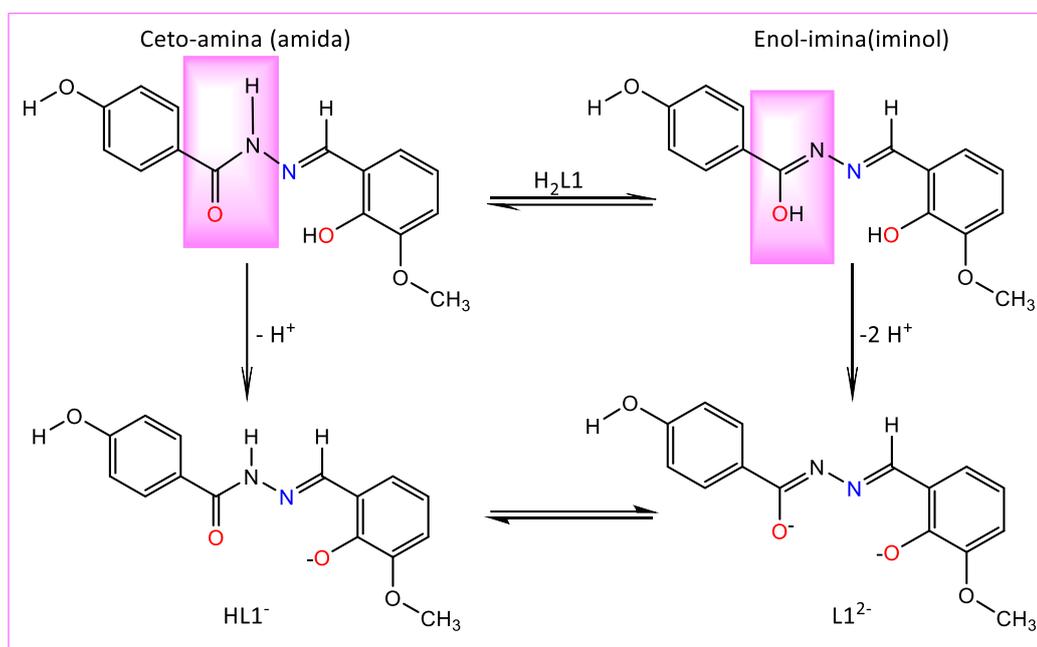
## Capítulo 2. Ligandos polidentados polifuncionales

### 2.1. Ligando OVAHBH ( $H_2L1$ )

El compuesto 4-hidroxi-N'-[(E)-(2-hidroxi-3-metoxifenil)metilideno]benzohidracida (el que se denominará en adelante OVAHBH o  $H_2L1$ ) pertenece a la familia de las N-acilhidrazonas.

En solución, con el fragmento del aldehído precursor en disposición enol-imina, puede existir en una de las dos formas tautoméricas representadas en el **Esquema 2-1** o como un equilibrio entre ambas. En la forma tautomérica amida el fragmento de la hidracida adopta la disposición ceto-amina, mientras que, en la forma iminol adquiere la disposición enol-imina. [1,2]

Como se observa en el **Esquema 2-1**,  $H_2L1$  contiene grupos donores O,N,O con capacidad quelante. En la formación de complejos metálicos estables esta hidrazona podría actuar como ligando neutro ( $H_2L1$ ) o como ligando aniónico ( $HL1^-$  o  $L1^{2-}$ ) por pérdida de uno o dos protones, formando compuestos mono o polinucleares.



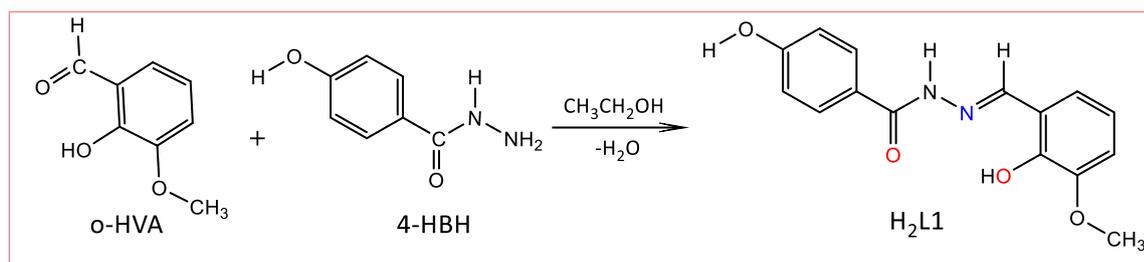
**Esquema 2-1.** Equilibrio tautomérico del ligando  $H_2L1$ . Representación de la formación del monoanión ( $HL1^-$ ) y del dianión ( $L1^{2-}$ ).

Los resultados del estudio fisicoquímico de este ligando serán utilizados posteriormente en el análisis comparativo con los obtenidos para los complejos metálicos.

#### 2.1.1. Síntesis

El ligando  $H_2L1$  se obtuvo mediante la reacción de condensación de los compuestos precursores 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (o-vainillina, o-HVa) y 4-hidroxibenzohidracida (4-HBH), de acuerdo con un procedimiento general conocido para este tipo de compuestos y que se ejemplifica en el **Esquema 2-2**.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales



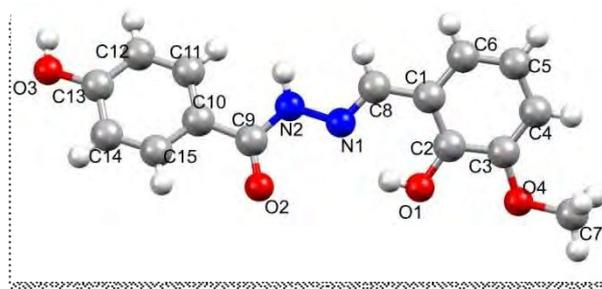
**Esquema 2-2.** Reacción de obtención del ligando H<sub>2</sub>L1.

Se disolvieron cantidades equimolares de *o*-HVA (5 mmol, 0,761 g) y de 4-HBH (5 mmol, 0,761 g) en 45 ml de etanol 96%. La solución resultante se calentó a reflujo sobre una manta calefactora durante 7 horas y se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Mediante concentración por evaporación lenta de la solución se obtuvieron monocristales de color amarillo pálido después de aproximadamente un mes.

El sólido obtenido, cuyo punto de fusión es 205°C, es estable al aire y soluble en DMSO, DMF, EtOH y MeOH. El rendimiento de la síntesis fue de 68% (1,033 g). El análisis elemental calculado para C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (PM: 304,30 g/mol) fue: C: 59,21%; H: 5,30%; N: 9,20%, encontrado, C: 59,17; H: 5,32; N: 9,08%.

### 2.1.2. Características estructurales de H<sub>2</sub>L1

La determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX) de la hidrazona H<sub>2</sub>L1 fue reportada por J.F. Lu. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial *Pn* con dos moléculas por celda unidad, como isómero *E* en la forma tautómera amida (**Figura 2-1**). [3]



**Figura 2-1.** Ligando H<sub>2</sub>L1, en su forma amida, con la numeración de los átomos modificada respecto a la de la Referencia [3] para que coincida con la que se empleará en los respectivos complejos (*Capítulo 3*).

La estructura molecular de la hidrazona se estabiliza mediante interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno. Éstas se establecen entre el átomo de hidrógeno unido al oxígeno fenólico y el átomo de nitrógeno próximo (O1H...N1) originando un pseudo-anillo de seis miembros (N1-C8-C1-C2-O1-H...).

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.1.3. Detalles computacionales

El espacio conformacional de H<sub>2</sub>L1 se investigó mediante la variación sistemática de los ángulos de torsión que involucran a los átomos de la cadena central de la hidrazona, (O)C9-N2-N1=C8 (ver **Figura 2-1**). Para llevar a cabo el estudio, la búsqueda conformacional se realizó considerando como punto de partida la estructura del ligando tomada de los datos cristalográficos informados en la Referencia [3]. Para la selección de las estructuras se tuvo en cuenta en primer lugar que la diferencia de energía fuera menor a 2 kcal/mol respecto a la más estable, que presentaran similitud de los ángulos diedros con la estructura de partida y, finalmente que la disposición espacial de los átomos resultara compatible con su potencial empleo como ligando.

Todas las geometrías resultantes de la búsqueda conformacional se optimizaron utilizando el funcional B3LYP [4,5], implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA [6]. Se trabajó con el conjunto de bases Def2-TZVP de calidad triple zeta [7]. Las frecuencias de vibración armónicas se calcularon al mismo nivel de teoría. Los efectos del solvente (metanol) fueron incluidos mediante el método COSMO [8] para todos los cálculos, excepto para las frecuencias vibracionales.

Para verificar que las geometrías optimizadas sean mínimos locales o puntos de silla en la superficie de energía potencial de las moléculas, se calcularon los valores propios de la matriz Hessiana de la energía total con respecto a las coordenadas nucleares. Esos valores propios se transformaron en frecuencias vibracionales armónicas, que se utilizaron para la asignación de los espectros experimentales. De esta manera, para cada molécula optimizada, se calcularon sus frecuencias vibracionales.

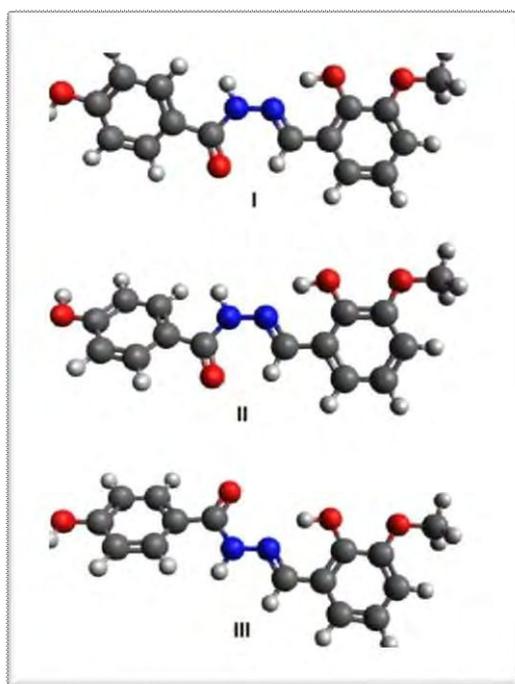
Los espectros electrónicos se calcularon utilizando el funcional híbrido PBE0 [9] con el conjunto de bases aug-cc-pVTZ [10,11], implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA [6].

#### 2.1.3.1 Optimización de geometría de H<sub>2</sub>L1

La búsqueda conformacional para H<sub>2</sub>L1 dio como resultado dos estructuras muy similares (**I** y **II**), con una diferencia de energía de tan solo 0,17 kcal.mol<sup>-1</sup> entre ellas. La geometría optimizada a partir de los datos experimentales, (**III**), se encuentra 0,49 kcal.mol<sup>-1</sup> por encima del confórmero (**I**). Los tres confórmeros obtenidos se representan en la **Figura 2-2**.

Como una validación de la metodología computacional utilizada en todo el proceso se compararon los parámetros geométricos calculados para los tres confórmeros estables con los datos experimentales.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales



**Figura 2-2.** Geometrías optimizadas de los tres conformeros más estables encontrados para H<sub>2</sub>L1. Las esferas rojas, azul, gris y blanco representan átomos de oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno, respectivamente.

Algunos valores seleccionados de distancias y ángulos experimentales de H<sub>2</sub>L1, extraídos de la referencia [3] se presentan en la **Tabla 2-1** y se los compara con los valores calculados para los tres conformeros mencionados. La numeración de los átomos corresponde a la presentada en la **Figura 2-1**.

Se comparan los tres conformeros calculados en fase gaseosa y esquematizados en la **Figura 2-2** con la estructura del ligando en estado sólido, se observa que sólo **III** presenta una conformación similar a la determinada experimentalmente. Esto indicaría que H<sub>2</sub>L1 no se encuentra sometido a efectos de red importantes. La diferencia más relevante entre ambas estructuras es la orientación de grupo -OCH<sub>3</sub> del residuo del aldehído, que se evidencia en la comparación del valor del ángulo diedro C7-O4-C3-C2. Este se encuentra por debajo del plano del anillo del *o*-HVA en la estructura experimental y por encima del plano en el conformero **III**. Por otra parte, los restantes ángulos de torsión calculados para el conformero **III** concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales.

En general, hay un buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados para los tres conformeros. Las mayores discrepancias se observan en las distancias y ángulos que contienen aquellos átomos involucrados en la cadena (O)C9-N2-N1=C8, empleada para iniciar la búsqueda conformacional mediante la modificación sistemática de los ángulos de torsión.

De los valores obtenidos se deduce que las distancias de enlace que presentan las mayores discrepancias son aquellas que involucran a los átomos de C8 y C9. Así, las distancias C9-N2, C9-O2 y la C8-C1, en menor medida, exhiben errores en el rango de 0,02 - 0,06 Å. La distancia N1-N2 se aparta también del valor experimental con errores menores, del orden de 0,02-0,03

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

Å. Por otra parte, las mayores diferencias en los ángulos de enlace se evidencian para los conformeros I y II en los ángulos C8-N1-N2 y N1-N2-C9.

**Tabla 2-1.** Comparación de distancias (Å) y ángulos experimentales con los valores calculados para los tres conformeros. Los ángulos de enlace y torsión se expresan en grados [°].

Distancias de enlace	H <sub>2</sub> L1			
	Exp.	I	II	III
C2-O1	1,352 (6)	1,343	1,343	1,339
C1-C2	1,407 (7)	1,408	1,408	1,409
C1-C8	1,440 (7)	1,453	1,454	1,449
C8-N1	1,279 (6)	1,291	1,291	1,283
N1-N2	1,385 (6)	1,368	1,368	1,354
C9-N2	1,328 (6)	1,376	1,377	1,385
C9-O2	1,240 (6)	1,221	1,221	1,213
C9-C10	1,480 (7)	1,496	1,496	1,494
Ángulos de enlace				
O1-C2-C1	123,7 (5)	122,6	122,6	123,3
C2-C1-C8	121,8 (5)	122,5	122,5	121,4
C1-C8-N1	122,9 (5)	120,8	120,8	122,2
C8-N1-N2	115,4 (4)	122,5	122,5	118,9
N1-N2-C9	120,4 (4)	130,3	130,3	120,5
O2-C9-N2	122,1 (5)	123,1	123,1	122,2
N2-C9-C10	117,1 (5)	114,7	114,8	114,8
Ángulos de torsión				
C7-O4-C3-C2	-165,5 (6)	179,7	-179,9	179,4
H-O1-C2-C1	-10,2 (7)	-0,2	0,1	0,1
O1-C2-C1-C8	-1,3 (8)	-0,4	0,0	-0,4
C2-C1-C8-N1	5,6 (8)	0,6	-0,4	-0,5
C1-C8-N1-N2	-176,5 (5)	-178,9	179,2	-179,01
C8-N1-N2-C9	-172,5 (5)	-0,8	3,0	-175,4
N1-N2-C9-O2	5,7 (8)	-3,9	2,9	2,5
O2-C9-C10-C11	-163,8 (5)	156,3	-155,7	-156,0
H-O3-C13-C14	170,4 (5)	0,3	-179,1	-178,9

Como puede observarse en la **Figura 2-2** y en la **Tabla 2-1**, los conformeros I y II exhiben estructuras similares. La diferencia más relevante entre ellos es la orientación espacial del grupo O3-H del anillo del fragmento 4-HBH. Estos conformeros presentan, además, diferencias significativas con la estructura experimental en el ángulo de torsión C8-N1-N2-C9. Ese ángulo es muy cercano a 180° tanto para la estructura experimental como para el conformero III, mientras que es cercano a 0° para los conformeros I y II. Esas diferencias podrían atribuirse a la rotación relativamente libre alrededor del enlace N1-N2 que tiene lugar tanto en la fase gaseosa como en presencia del solvente.

Resulta interesante mencionar que el ángulo de torsión C11-C10-C1-C2, que corresponde al ángulo diedro entre los dos anillos aromáticos, muestra un muy buen acuerdo entre el valor experimental de -146,6° y el valor de -153,4° determinado para el conformero III. En

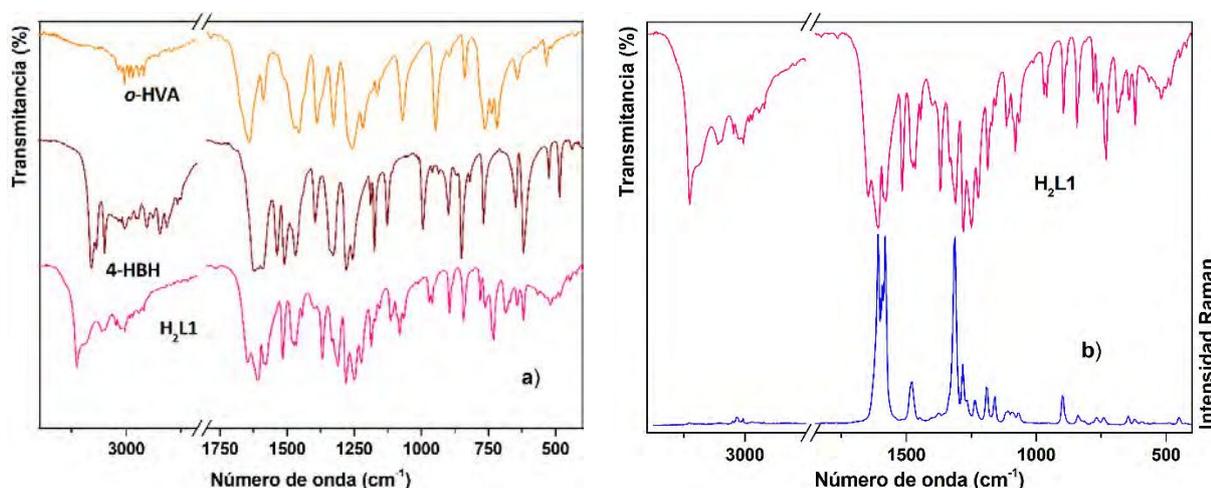
## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

contraposición, para los conformeros I y II el valor calculado fue de  $-23,6^\circ$  y de  $26,2^\circ$ , respectivamente.

### 2.1.4. Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibracionales en estado sólido del ligando H<sub>2</sub>L1 se analizaron mediante espectroscopias FTIR (pastilla de KBr) y Raman en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Para la obtención del espectro Raman se empleó la línea de excitación de 532 nm. Para la asignación de las bandas experimentales se comparó su espectro FTIR con el de los precursores *o*-HVA y 4-HBH.

En la **Figura 2-3.a** se presentan comparativamente los espectros FTIR del ligando y el de ambos precursores y en la **Figura 2-3.b**, los espectros FTIR y Raman del ligando



**Figura 2-3. a)** Espectro FTIR del ligando H<sub>2</sub>L1 y el de sus respectivos precursores; **b)** Espectros FTIR y Raman del ligando, en el rango 3800-400 cm<sup>-1</sup>.

En la **Tabla 2-2** se presentan valores seleccionados de número de ondas experimentales junto con los valores calculados no escalados. La numeración de los átomos corresponde a la especificada en la **Figura 2-1**. Las asignaciones propuestas se realizaron en base a datos reportados en la literatura [12-14] y a estudios previos realizados con compuestos relacionados [15,16]. Los números de onda, determinados con el mismo nivel de teoría para los tres conformeros y los precursores, permitieron realizar una asignación más precisa de los modos vibracionales involucrados en las bandas observadas. En la **Tabla S2-1 del Apéndice 1** se presenta la asignación completa de los espectros vibracionales.

La formación de la hidrazona se establece por la ausencia de la banda asignada al modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del aldehído precursor (*o*-HVA), a 1645 cm<sup>-1</sup> [15,16] y de aquellas bandas atribuidas a los diferentes modos de vibración del grupo NH<sub>2</sub> de la hidracida (4-HBH).

La banda a 1621 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la hidracida 4-HBH, asignada a la vibración de estiramiento del grupo (C=O), se encuentra acoplada con la deformación en el plano del NH

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

y del NH<sub>2</sub>. En el espectro de la hidrazona, ésta se desplaza a 1646 cm<sup>-1</sup> y, como se espera, la señal correspondiente al δNH<sub>2</sub> desaparece.

Una nueva banda intensa a 1608 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR (Ra: 1609 cm<sup>-1</sup>) se asigna a la vibración de estiramiento del grupo azometina (C=N1), característico de la hidrazona, que se origina por la reacción de condensación de los precursores con pérdida de una molécula de agua (sección 2.1.2) [13]. De acuerdo con los resultados del cálculo, la frecuencia de estiramiento de este grupo se encuentra acoplada con los modos de estiramiento carbono-carbono del anillo del *o*-HVA, los que se esperan en esa zona.

**Tabla 2-2.** Asignación de algunas bandas experimentales y calculadas (en cm<sup>-1</sup>) IR y Raman características del ligando H<sub>2</sub>L1 y de sus precursores.

<i>o</i> -HVA <sup>[16]</sup>		4-HBH		H <sub>2</sub> L1 (OVAHBH)			
IR	IR	Calc*	Asignación	IR	Ra	Calc*	Asignación
	3318 m-s	3503	v <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>				
	3275 m-w	3441	v <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>				
		3792	vOH	3219 vw	3209 w	3794	vOH <sup>HBH</sup>
	319 m-w	3607	vNH	3190 vw		3518	vNH
1645 vs							vC=O <sup>OHVA</sup>
	1621 vs	1724	vC=O2 + δN2H + δNH <sub>2</sub>	1646 vs		1746	vC=O2 + δN2H
				1608 s	1609 vs	1669	vC=N1 + v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup>
1591 sh							[v <sub>R</sub> + δOH] <sup>OHVA</sup>
				1586 w	1592 m	1650	[v <sub>R</sub> + δOH] <sup>OHVA</sup> + vC=C=N1
	1538 m	1625	v <sub>R</sub> + δOH	1542 sh		1623	[v <sub>R</sub> + δOH] <sup>HBH</sup>
	1468 m-s	1492	vC9N2 + δCN2H + v <sub>R</sub>	1466 m	1466 sh	1541	vC9N2 + δCN2H + v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>
1388 s				1368 m-s	1377 vw	1360	[δOH + v <sub>R</sub> ] <sup>OHVA</sup>
	1328 s	1304	vC10C9 + δCN2H	1322 sh	1328 sh	1255	vC10C9 + δCN2H
1327 s				1311m	1314 vs	1307	vC2-O1(H) + δCH <sup>OHVA</sup>
	1279 vs	1291	vC-O3(H) + δCH	1280 m-s	1282 m	1296	[vC-O3(H) + δCH] <sup>HBH</sup>
	1256 s	1194	δCH + δOH	1249 m,b		1198	[δCH + δOH] <sup>HBH</sup>
	1188 w	1215	vN-N + vC10C9 + δCH	1186 m	1190 w	1170	vN-N + vC10C9 + [δCH] <sup>HBH + OHVA</sup>
	1174 m	1186	δOH + δCH	1172 w	1165 w	1188	[δOH + δCH] <sup>HBH</sup>
	899 m	892	ρ <sub>w</sub> NH <sub>2</sub> + δ(N2C9O2) + δ <sub>R</sub>	894 m	898 w	908	δ(N2C9O2) + δ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>
	850 m-s	859	γCHip	843 m		868	γCHip <sup>HBH</sup>
838 m				837 sh	839 vw	753	γOH <sup>OHVA</sup>
763 s				780 w		772	[γCH + γOH + γ <sub>R</sub> ] <sup>OHVA</sup>
737 m				735 sh		735	γCHip <sup>OHVA</sup>
				730 m-w	739 vw	744	δ <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup> + δ(N2N1C8)
	648 m	652	δ <sub>R</sub>			652	δ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>
				644 w	645 vw	650	δ <sub>R</sub> <sup>HBH + OHVA</sup>
	484 m-w	526	γN-H	484 vw		475	γNH
	439 vw	423	γ <sub>R</sub>	446 vw	451 vw	423	γ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>

\*Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo; v: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ρ<sub>w</sub>: wagging; ip: en fase. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil

En la región superior del espectro FTIR del precursor *o*-HVA, se observa una banda de absorción débil a 3014 cm<sup>-1</sup> que se asigna a la vibración de estiramiento del O-H fenólico [16]. La baja intensidad y la posición de esta banda fue atribuida a la interacción intramolecular que

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

se produce entre el hidrógeno del grupo O-H y el oxígeno del grupo C=O próximo a él, que da origen a lo que se conoce como estructura de quelación. [13]

En el ligando H<sub>2</sub>L1, una fuerte interacción intramolecular (O1H...N1) origina un pseudo-anillo de seis miembros (N1-C8-C1-C2-O1-H...) que estabiliza a la molécula. Esta interacción afecta, de manera similar a lo que ocurre en el aldehído precursor, tanto la frecuencia de estiramiento del grupo O1-H fenólico como la intensidad de la banda correspondiente, la que quedaría enmascarada por otras bandas pequeñas presentes en la región.

Las bandas asociadas con la deformación en el plano y fuera del plano del O1-H fenólico se observan a 1368 cm<sup>-1</sup> y a 837 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Resulta de interés mencionar que la frecuencia relativamente alta de la banda  $\gamma$ (O1H) (IR: 837 cm<sup>-1</sup>, calculada 753 cm<sup>-1</sup>) está de acuerdo con la correlación predicha entre la fortaleza de la interacción por puente de hidrógeno y los desplazamientos de frecuencia observados para los modos  $\nu$ (OH) y  $\gamma$ (OH), en compuestos relacionados. [15,17]

En la zona de 3400-3300 cm<sup>-1</sup> del espectro FTIR se observan además dos bandas que están asociadas con el estiramiento asimétrico y simétrico del grupo OH del agua de cristalización, que no se considera en los cálculos. Por otro lado, las bandas débiles que aparecen alrededor de los 3100-2850 cm<sup>-1</sup> (Raman: 3097-2850 cm<sup>-1</sup>) se asignan a los modos de estiramiento  $\nu$ CH de los anillos aromáticos y del grupo O-CH<sub>3</sub> (metoxilo). También se observa en las regiones esperadas las absorciones debidas a los modos de deformación CH en el plano y fuera del plano de ambos anillos. [13,15,16]

### 2.1.5. Espectroscopía Electrónica

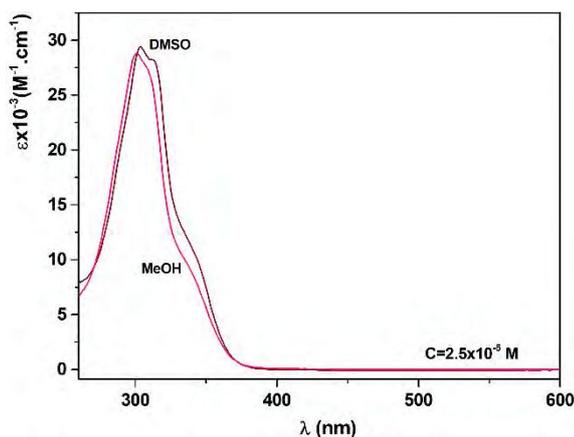
El ligando H<sub>2</sub>L1 se estudió mediante espectroscopia electrónica de absorción UV-Vis en solución y reflectancia difusa en el sólido.

#### 2.1.5.1 UV-Visible en solución

Los espectros de absorción electrónica se registraron en el rango espectral de 200 a 800 nm en solución de MeOH y de 260 a 800 nm en DMSO, debido al corte de absorción del solvente.

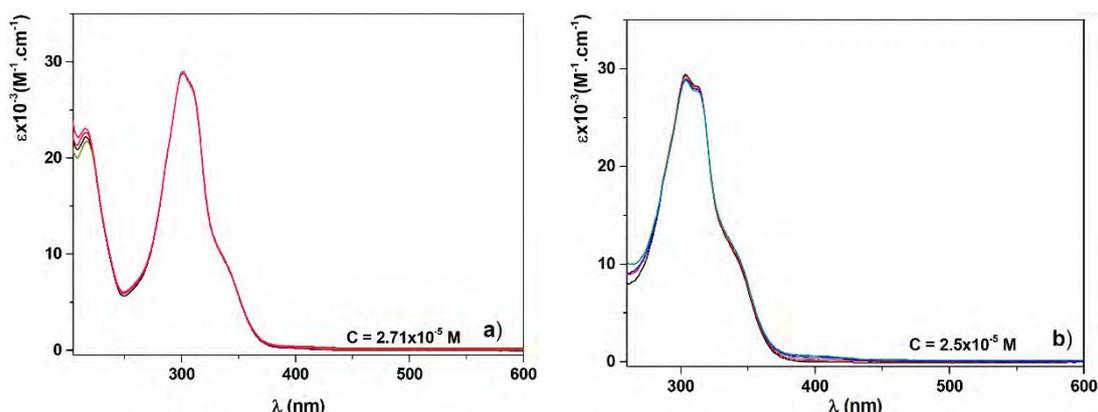
En la **Figura 2-4** se muestran comparativamente los espectros electrónicos obtenidos en soluciones 2,5 x 10<sup>-5</sup> M de ligando en ambos solventes. En solución de DMSO se evidencia un leve desplazamiento de los máximos de absorción hacia menores energías, debido probablemente a la mayor constante dieléctrica de este solvente respecto a la del metanol.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales



**Figura 2-4.** Espectros electrónicos comparativos en DMSO y MeOH del ligando H<sub>2</sub>L1

Se evaluó también la estabilidad del ligando en ambos solventes en varios intervalos de tiempo durante 72 horas, a temperatura ambiente. Como durante ese período no se observaron cambios significativos en las bandas de absorción del compuesto (**Figura 2-5 a y b**) se infiere que H<sub>2</sub>L1 es estable en ambas soluciones.



**Figura 2-5.** Espectros electrónicos registrados cada 24 horas, durante un período de 72 hs, en soluciones de a) MeOH y b) DMSO.

Considerando que el corte de absorción del solvente en la solución de MeOH se observa a menores longitudes de onda que en DMSO, la discusión a continuación se centrará en los espectros electrónicos obtenidos en soluciones de metanol, donde resulta posible medir en un rango espectral más amplio.

Las transiciones electrónicas fueron calculadas mediante TD-DFT utilizando el funcional híbrido GGA PBE0 y bases aug-cc-pVTZ y se incluyó el efecto del solvente. Las bandas de absorción se asignan con el soporte de estos estudios computacionales.

En la **Tabla 2-3**, se presentan las longitudes de onda correspondientes a los máximos observados con sus coeficientes de extinción  $\epsilon$  (en los casos en que fue posible su determinación) y las energías de las transiciones electrónicas calculadas, expresadas como longitudes de onda. Como puede observarse existe una buena correlación entre las bandas

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

experimentales y las energías calculadas, las que fueron seleccionadas según la fuerza del oscilador.

Resulta interesante remarcar que, si bien los tres conformeros de menor energía (**Figura 2-2**) presentan geometrías diferentes, en los tres casos los cálculos predicen transiciones electrónicas similares a las observadas experimentalmente.

Una excepción se presenta en las bandas experimentales a 301 y 311 nm, para las que se predicen, en los conformeros I y II, dos bandas separadas entre sí aproximadamente 10 nm pero desplazadas algo más de 15 nm de las experimentales. Para el conformero III, se calculan dos bandas que también se desplazan respecto a las experimentales, pero con una separación mayor entre ellas.

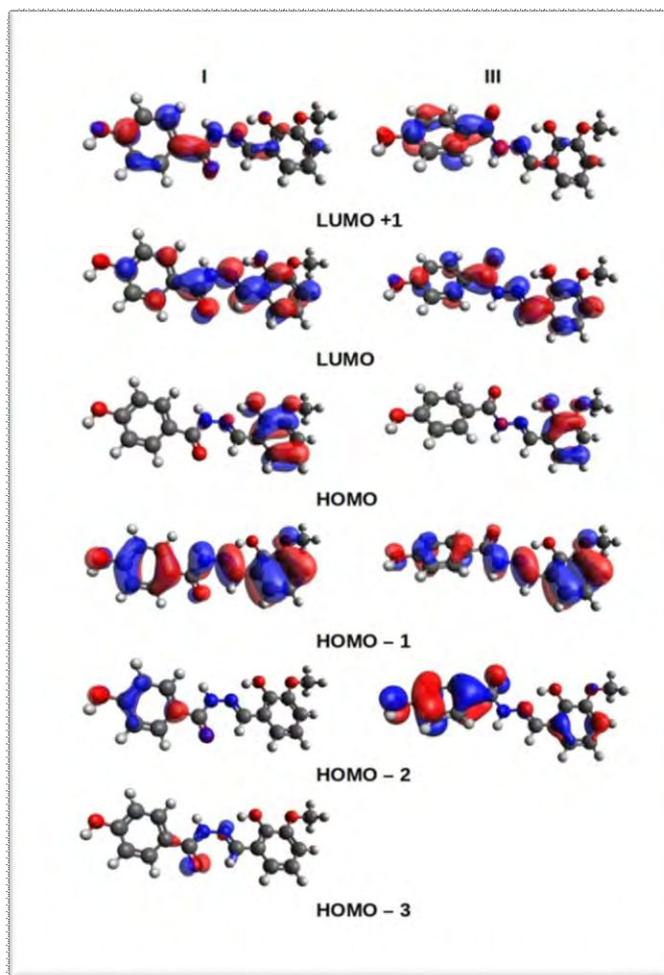
**Tabla 2-3.** Espectro electrónico de H<sub>2</sub>L1, en solución 2,5 x10<sup>-5</sup> M de MeOH y energía de las transiciones electrónicas calculadas para los conformeros I, II y III, expresadas en nm. Fuerza del oscilador (F.O) entre paréntesis, en unidades atómicas.

H <sub>2</sub> L1		Conformeros			Asignación
Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa <sup>*a</sup> (nm)	I (nm) (F.O)	II (nm) (F.O)	III (nm) (F.O)	
217 (2,2x10 <sup>4</sup> )	217	220 (0,194)	220 (0,191)	223 (0,147)	HOMO - 2 → LUMO + 1
301 (2,9x10 <sup>4</sup> )	301	285 (0,054)	285 (0,072)	270 (0,014)	HOMO - 2 → LUMO HOMO - 3 → LUMO
311 sh	315	294 (1,029)	294 (1,009)	292 (1,149)	HOMO - 1 → LUMO
336 sh	338	345 (0,147)	346 (0,147)	342 (0,140)	HOMO → LUMO

\*a Valores determinados por deconvolución.

En la **Figura 2-6** se presentan los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas detalladas en la **Tabla 2-3**, los cuales se describen a continuación, junto con la discusión de la asignación propuesta. Como se mencionó anteriormente, los conformeros I y II exhiben estructuras similares, motivo por el cual no se incluye el conformero II en esta descripción.

La banda experimental a 217 nm se asigna a una transición HOMO-2 → LUMO+1. El HOMO-2 presenta carácter  $\pi$  y está localizado principalmente en el anillo del fragmento de la hidracida 4-HBH, con contribuciones de los átomos de oxígeno de los grupos OH y C=O. El LUMO + 1 tiene carácter  $\pi^*$  y está ubicado principalmente en el anillo de 4-HBH y en el grupo C-N=N=C, con algunas contribuciones menores del fragmento o-HVA.



**Figura 2-6.** Orbitales moleculares implicados en las transiciones electrónicas para I y III.

La segunda banda experimental, que se encuentra a 301 nm, puede asignarse a dos transiciones monoeléctricas, una de ellas desde el HOMO-3 al LUMO, para los conformeros I y II, y la otra desde el HOMO-2 al LUMO para el conformero III.

El HOMO-3 en los conformeros I y II se localiza principalmente en el átomo de oxígeno del grupo C=O y en el átomo de nitrógeno del grupo C=N y presenta carácter antienlazante. El LUMO tiene carácter  $\pi^*$  y se localiza principalmente en los enlaces C=N, C=O y en el anillo del *o*-HVA.

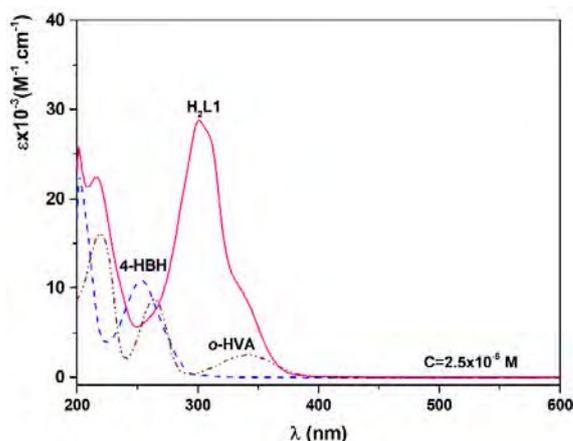
El hombro observado a 311 nm se asigna a una transición HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO. El HOMO-1 es un OM de carácter  $\pi$  y está deslocalizado en los dos anillos, con una contribución no despreciable del grupo N=N=C.

Finalmente, la banda observada a 336 nm puede asignarse a una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO. El HOMO presenta un carácter  $\pi$  y se encuentra localizado en el fragmento del aldehído *o*-HVA.

En la **Figura 2-7** se presenta con fines comparativos el espectro de la hidrazona y el de sus respectivos precursores, donde puede observarse la presencia de nuevas bandas asignadas a

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

las transiciones que involucran OM localizados en la cadena central de la hidrazona, como se especificó anteriormente.

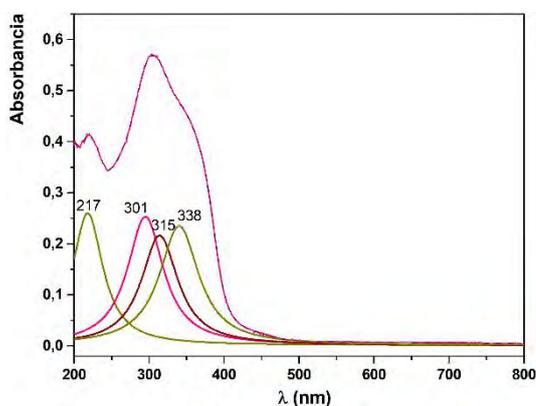


**Figura 2-7.** Espectros electrónicos de  $H_2L1$  y sus precursores en solución  $2,5 \times 10^{-5}$  M de metanol, en el rango espectral de 200 a 600 nm.

### 2.1.5.2. Reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa del ligando  $H_2L1$  se registró sobre una muestra sólida a temperatura ambiente en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 200 y 800 nm. Se transformó en absorbancia mediante un tratamiento matemático basado en la teoría de Kubelka-Munk [18] y el espectro obtenido se muestra en la **Figura 2-8**. En él se distinguen dos bandas y un hombro que ajustan, mediante un procedimiento de deconvolución a cuatro campanas gaussianas, cuyos máximos se ubican en 217, 301, 315 y 338 nm.

Como se observa en la **Tabla 2-3**, las bandas obtenidas en solución y en estado sólido presentan un buen acuerdo, con pequeñas variaciones que se atribuyen a las diferencias propias de las técnicas empleadas [19]. La similitud entre ambos espectros permite inferir que en las soluciones de los solventes empleados la especie tautomérica predominante es, como en el sólido, la forma ceto-amina (amida).



**Figura 2-8.** Espectro de absorción de una muestra sólida, medido por reflectancia difusa en la región entre 200 y 800 nm. Se incluye las bandas obtenidas por deconvolución en la zona entre 200 y 450 nm.

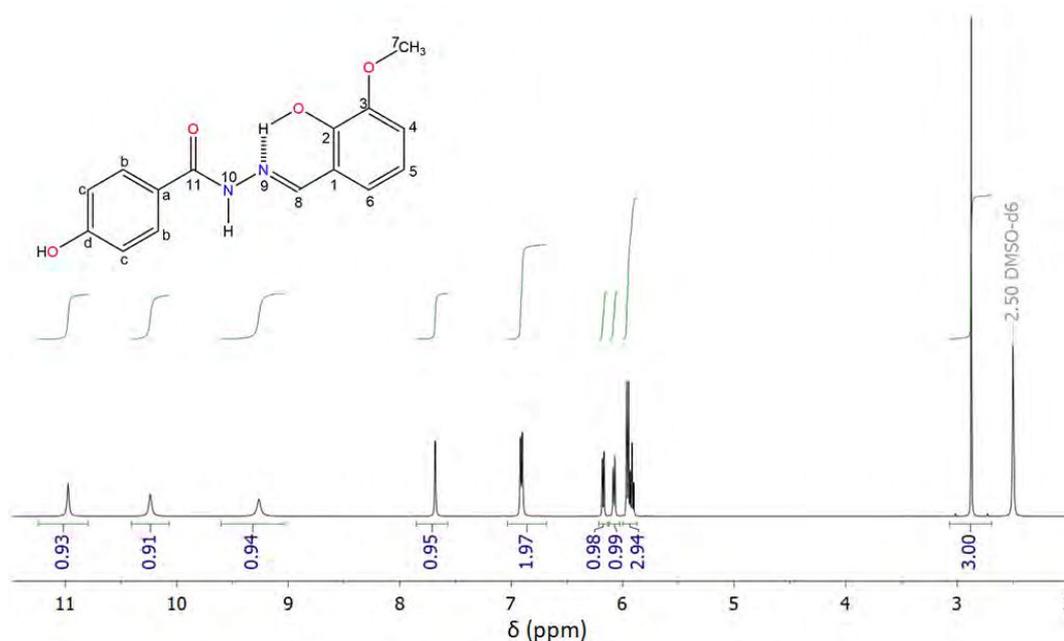
## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

En el capítulo 3, al analizar los compuestos de coordinación obtenidos con este ligando, se discutirá en qué condiciones experimentales predomina la forma tautómera ceto-amina o enol-imina, en la obtención de complejos de cobre (II).

### 2.1.6 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para la caracterización del ligando H<sub>2</sub>L1, se registraron espectros <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y HSQC-RMN) a 25°C, usando como solvente (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (dimetilsulfóxido deuterado). A partir del número de señales de los espectros obtenidos, se puede inferir que la molécula contiene fragmentos con átomos de hidrógeno y carbono químicamente equivalentes. Por otro lado, además de las señales esperadas para el compuesto, se manifiestan las señales debidas al solvente a 2,50 ppm y al agua deuterada (D<sub>2</sub>O), impureza típica del (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO [20], cuyo desplazamiento no se muestra en el espectro.

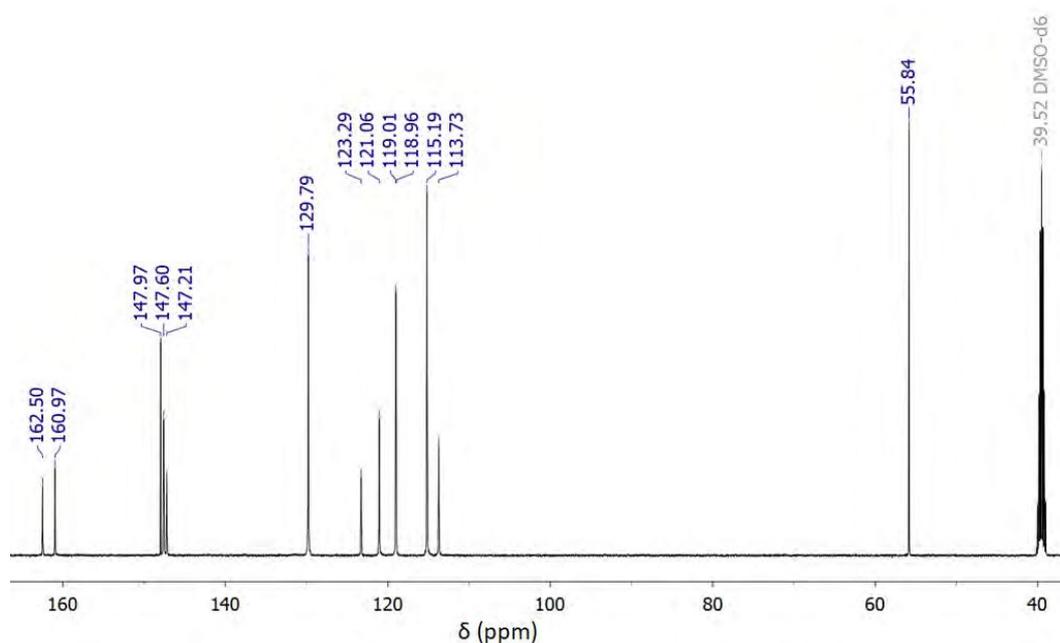
Para el análisis de los distintos espectros de RMN, se considera la numeración de los átomos especificada en el espectro <sup>1</sup>H-RMN, presentado en la **Figura 2-9**. Con la finalidad de facilitar el análisis, y para una mejor comprensión, en la **Tabla 2-4** se presentan los datos experimentales de desplazamientos químicos δ (ppm), integraciones, multiplicidad y acoplamientos. A continuación, se describen brevemente algunas características sobresalientes de cada espectro.



**Figura 2-9.** Espectro <sup>1</sup>H en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO de H<sub>2</sub>L1.

En el espectro <sup>1</sup>H-RMN, pueden distinguirse tres conjuntos de señales, que deberían corresponderse con los 14 protones presentes en la molécula. En la **Figura 2-9**, se observa claramente que las señales debidas al hidrógeno fenólico H-O(C<sup>2</sup>) del fragmento del *o*-HVA, al hidrógeno H-O(C<sup>d</sup>) del fragmento de la 4-HBH y al hidrógeno amínico N(2)-H, corresponden a singletes. Es importante mencionar que el valor elevado de desplazamiento para H-O(C<sup>2</sup>) se

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales



**Figura 2-10.** Espectro  $^{13}\text{C}$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  de  $\text{H}_2\text{L1}$ .

atribuye a la presencia de la fuerte interacción intramolecular que se produce entre el hidrogeno del grupo OH y el nitrógeno azometina  $\text{C8}=\text{N1}$ . [3,21]

**Tabla 2-4.** Desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

C/H	$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ NMR	$\delta$ (ppm) $^{13}\text{C}$ NMR
1	-	119,29
OH( $\text{C}^2$ )	10,98 (s, 1H)	147,94
N(2)H	10,25 (s, 1H)	----
OH( $\text{C}^d$ )	9,27 (s, 1H)	161,30
C(8)=N(1)	7,69 (s, 1H)	148,30
C=O	----	162,84
b	6,93-6,91 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H)	130,12
4	6,20-6,18 (dd, $J = 7,9, 1,4$ Hz, 1H)	121,39
6	6,10-6,08 (dd, $J = 8,2, 1,4$ Hz, 1H)	113,74
c	5,98 – 5,96 (m, 2H)	115,19
5	5,93 – 5,91 (t, 1H)	119,35
7	2,89 (s, 3H)	56,17
3	----	147,55
a	----	123,62

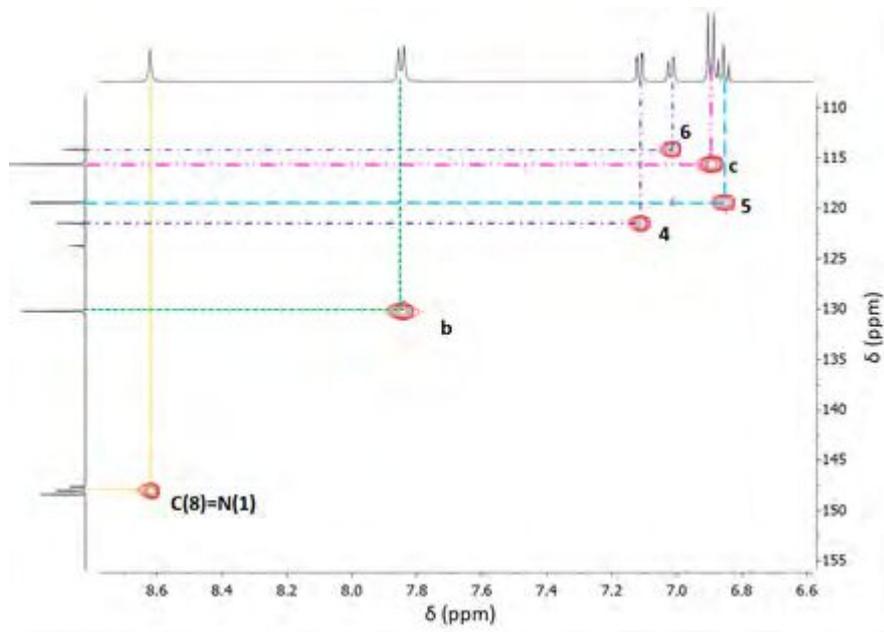
Por otra parte, el análisis del espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN (**Figura 2-10**) presenta 13 señales que pueden atribuirse a 15 núcleos de carbono. Las señales de los átomos de carbonos cuaternarios  $\text{C}^2$  y  $\text{C}^3$  (ver esquema del ligando en la **Figura 2-9**) aparecen en valores muy próximos (147,94 y 147,55 ppm) motivo por el cual, no resultó sencillo diferenciarlos.

El análisis del espectro HSQC permitió asignar con precisión las señales asociadas a  $\text{C(8)=N(1)}$  y  $\text{C=O}$  (**Tabla 2-4**). La presencia de la señal del grupo  $\text{C=O}$  y de la señal correspondiente al

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

hidrogeno del grupo N(2)-H, permite concluir que la especie tautomérica predominante en solución es la ceto-amina.

Del análisis de la zona media del espectro (**Figura 2-11**) fue posible asociar las señales debidas a los acoplamientos entre los carbonos y los hidrógenos aromáticos.



**Figura 2-11.** Espectro HSQC de H<sub>2</sub>L1 en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO en el rango entre 6,6 y 8,7 ppm.

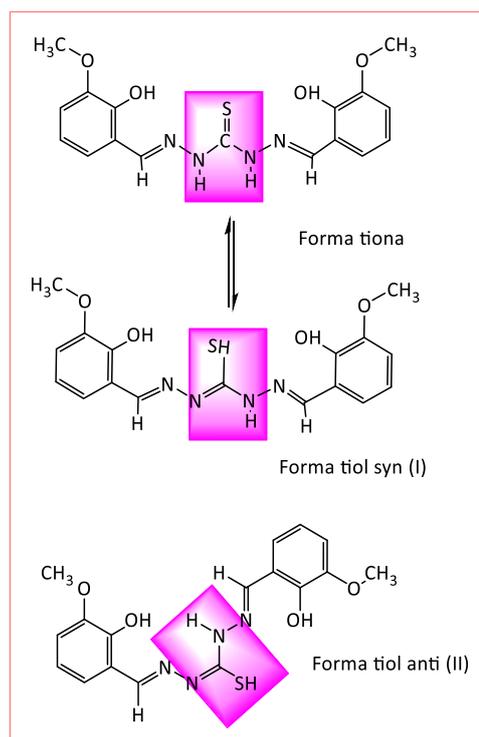
### 2.2. Ligando (OVA)<sub>2</sub>TCH [H<sub>4</sub>L2]

El segundo ligando empleado en el desarrollo de esta tesis pertenece a la familia de las tiocarbohidrazonas, especies que se obtienen mediante reacciones de condensación de un compuesto carbonílico (aldehídos o cetonas) con tiocarbohidracida (TCH). [22]

El compuesto cuyo estudio se describirá a continuación y al que denominaremos en adelante (OVA)<sub>2</sub>TCH o H<sub>4</sub>L2, se obtuvo por interacción del aldehído 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (*o*-HVA) con TCH. Tal como se observa en la **Figura 2-12**, la bis-tiocarbohidrazona obtenida, puede existir en dos formas tautoméricas en equilibrio, la forma tiona (C=S) y la forma tiol (C-SH). La presencia de los grupos C=N en la cadena central posibilita además la existencia de isomería geométrica en la forma tiol, la que por consiguiente puede existir como isómero *syn* (I) o isómero *anti* (II). [23,24]

Este compuesto es un interesante agente quelante, ONS donador, que contiene otros potenciales sitios donores en su estructura, pudiendo actuar como ligando ditópico. En la forma tiol *anti* (II), podría coordinar a iones metálicos como hexadentado, mediante sitios de coordinación no equivalentes, O,N,N y S,N,O, como trianion (HL<sup>2-3</sup>) o tetraanion (L<sup>2-4</sup>), formando compuestos con distintas nuclearidades. [23,25]

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

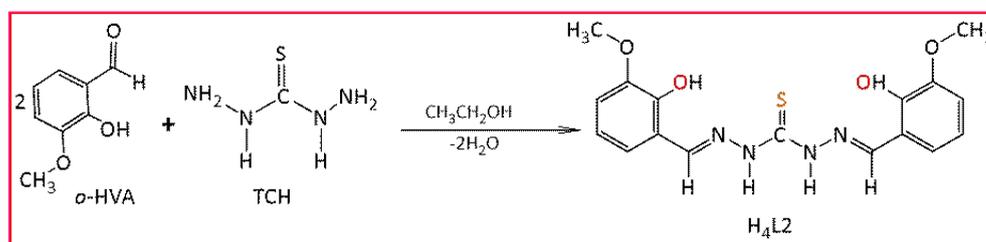


**Figura 2-12.** Formas tautoméricas tiona-tiol del ligando H<sub>4</sub>L<sub>2</sub> e isómeros geométricos de la forma tiol.

Si bien esta bis-tiocarbohidrazona se empleó en las síntesis de algunos complejos multinucleares, la información fisicoquímica reportada es bastante escasa. Por ello en este trabajo se procuró la obtención de monocristales que permitieran la determinación de sus propiedades estructurales y se realizaron estudios fisicoquímicos, mediante el empleo de diferentes técnicas de análisis, complementados con cálculos DFT.

### 2.2.1. Síntesis

El ligando H<sub>4</sub>L<sub>2</sub> anhidro se obtuvo inicialmente en forma de polvo, de acuerdo con la reacción representada en el **Esquema 2-3** siguiendo un procedimiento reportado en la literatura [25], con pequeñas diferencias.



**Esquema 2-3.** Reacción de obtención del ligando H<sub>4</sub>L<sub>2</sub>.

Se disolvieron 0,7605 g (5 mmol) de *o*-HVA en 25 ml de etanol absoluto. Luego, se adicionaron gota a gota 0,2654 g (2,5 mmol) de tiocarbohidracida (TCH) disueltos en una mezcla etanol:agua (3:1). La solución resultante se agitó durante 3 horas y se dejó 30 minutos en

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

digestión, luego de lo cual se observó la formación de un precipitado color amarillo claro que se filtró. El rendimiento de la reacción fue de 79% (0,7395 g).

Se procuró obtener también la especie monosustuida. Para ello se trabajó con relación molar 1:1 de ambos precursores, en iguales condiciones experimentales o empleando reflujo durante distintos tiempos. No obstante, en todos los casos la especie obtenida fue la bis-tiocarbohidrazona.

El compuesto anhidro H<sub>4</sub>L2 en forma de polvo se recrystalizó por evaporación lenta de una solución saturada del mismo en una mezcla etanol/diclorometano (1:2). Luego de 30 días se obtuvieron monocristales amarillos, en forma de agujas, de calidad adecuada para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX). El punto de fusión determinado para el compuesto (polvo y cristal) fue 201-202°C. El análisis de composición elemental para C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (PM: 374,41g/mol) dio los siguientes resultados: C:53,55; H: 4,97; N: 14,75%, Calculado, C: 53,35%; H: 4,85%; N: 14,96%.

### 2.2.2. Características estructurales del ligando

A partir de medidas de difracción de rayos X en monocristal se determinó la estructura del compuesto H<sub>4</sub>L2, cuya representación ORTEP, junto con la numeración de los átomos propuesta, puede observarse en la **Figura 2-13**.

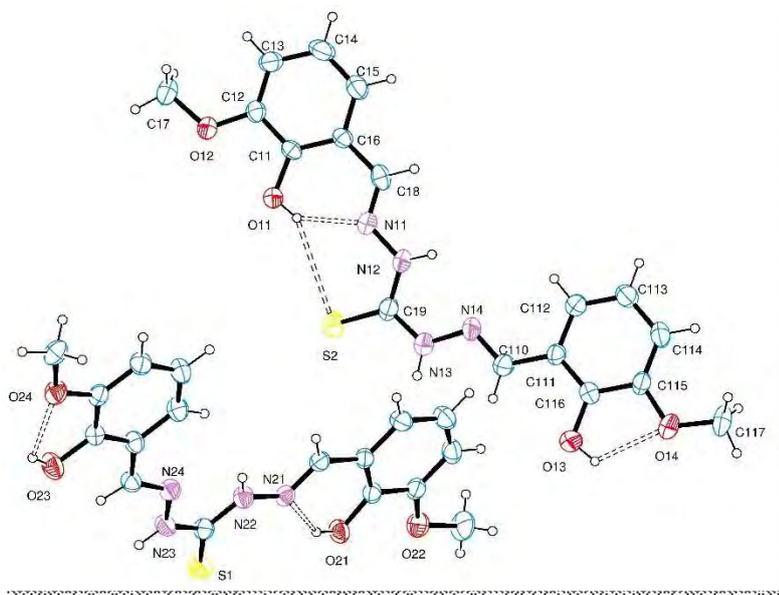
El compuesto contiene dos fragmentos del aldehído (*o*-HVA) unidos por una cadena central (=N-NH-C(S)-HN-N=) que deriva de la tiocarbohidracida (TCH). Los datos cristalográficos y los resultados del refinamiento de la estructura más relevantes se presentan en la **Tabla 2-5**.

**Tabla 2-5.** Datos cristalográficos de H<sub>4</sub>L2 y resultados del refinamiento.

H <sub>4</sub> L2	
Fórmula química	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S
Peso fórmula	374,41g/mol
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda	1.54184 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de la celda unidad:	a = 10,436(1) Å
	b = 13,734(1) Å
	c = 14,302(1) Å
	α = 94,081(8)
	β = 109,456(9)
	γ = 110,066(9)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1775,1(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1,401 Mg/m <sup>3</sup>

## Capítulo 2. Ligandos polidentados polifuncionales

La tiocarbohidrazona cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1 con cuatro moléculas por celda unidad. La unidad asimétrica del cristal contiene dos moléculas independientes (1) y (2), con conformaciones casi-planas, estructuralmente similares, las que pueden observarse en la **Figura 2-13**. Cabe aclarar que en la base de datos cristalográficos se encontró una estructura depositada (CCDC-247503), no reportada en la literatura, de un compuesto conteniendo TCH y *o*-HVA de formula  $C_{19}H_{22}N_5O_4S$ , que cristaliza con una molécula de  $CH_3CN$ , en el grupo espacial P-1 con  $Z=2$ , con solo una molécula por unidad asimétrica y cuyos parámetros geométricos son diferentes a los aquí presentados.



**Figura 2-13.** Representación ORTEP del ligando H<sub>4</sub>L<sub>2</sub>

La numeración impuesta a los átomos en ambas moléculas difiere solo en el primer número, que es el que indica a que molécula pertenecen. Se debe notar que el átomo de azufre S2 corresponde a la molécula (1) y viceversa.

En la **Tabla 2-6** se presentan los valores de distancias y ángulos de enlace determinados experimentalmente para la cadena central de la hidrazona. Se incluyen también los valores calculados para los dos conformeros resultantes del análisis conformacional, a los que se denominarán **IV** y **V** y se describirán en la sección siguiente. Como ambas moléculas son estructuralmente similares, por simplicidad se discutirán los datos cristalográficos obtenidos para (1). Tanto para las distancias como para los ángulos, los valores calculados muestran un muy buen ajuste con los datos experimentales.

Al comparar las distancias de enlace, se observa que las longitudes de los enlaces N-N en la cadena central de la hidrazona difieren levemente entre sí, siendo menores que las reportadas para la tiocarbohidracida (1,405(8) Å) [26] y con valores intermedios entre los esperados para enlaces simples y dobles (1,45 y 1,25 Å, respectivamente) [27]. En el grupo tioureído, N12-

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

C(S)-N13, ambas distancias de enlace C-N son iguales e intermedias entre las de un enlace simple (1,47 Å) y uno doble (1,29 Å) [27]. Los resultados cristalográficos muestran que la distancia de enlace entre los átomos C19 y S2, si bien es consistente con el valor esperado para compuestos que cristalizan en la forma tiona (C=S) (**Figura 2-12**), es menor que los valores reportados para el precursor TCH y para la tiourea cuyas  $d(\text{C}=\text{S})$  son 1,724 (10) y 1,71(2) Å, respectivamente [26,28]. Asimismo, la distancia resulta intermedia entre los valores de 1,82 Å para un enlace simple (C-S) y de 1,56 Å para uno doble (C=S) [27]. Estas observaciones podrían explicarse considerando la posibilidad de deslocalización electrónica en la cadena central de la hidrazona. Por otra parte, las distancias C18-N11 y C110-N14 están de acuerdo con los valores esperados para uniones dobles (1,279 Å). [27]

Los tres ángulos de enlace que involucran al grupo tioureído suman 357°. Cada uno de ellos presenta pequeñas desviaciones respecto al valor esperado de 120° para una disposición plana de acuerdo con la hibridación  $sp^2$  del átomo de C19.

**Tabla 2-6.** Parámetros geométricos seleccionados experimentales y calculados para H<sub>4</sub>L2.

H <sub>4</sub> L2							
Distancia de enlace [Å]	Exp	Calc. (V)	Calc. (IV)	Ángulos de enlace [°]	Exp	Calc. (V)	Calc. (IV)
C11-O11	1,362(5)	1,328	1,329	O11-C11 -C16	123,6(4)	123,6	123,6
C11-C16	1,389(6)	1,405	1,406	C11-C16-C18	121,8(5)	120,8	120,8
C16-C18	1,446(6)	1,442	1,443	C16-C18-N11	118,5(5)	121,6	121,3
C18-N11	1,285(5)	1,281	1,281	C18-N11-N12	119,9(4)	118,1	118,7
N11-N12	1,362(5)	1,339	1,342	N11-N12-C19	117,9(4)	122,4	121,2
C19- N12	1,350(5)	1,353	1,353	S2- C19-N12	124,6(4)	127,2	126,3
C19-S2	1,655(5)	1,648	1,648	N13-C19-N12	114,3(5)	112,2	114,2
C19-N13	1,350(5)	1,367	1,364	S2-C19-N13	117,9(4)	120,6	119,5
N13-N14	1,381(5)	1,340	1,343	C19-N13-N14	119,9(4)	122,0	124,4
C110- N14	1,275(5)	1,278	1,286	N13-N14-C110	115,4(4)	117,9	117,8
C110-C111	1,459(6)	1,451	1,443	N14-C110- C111	120,9(5)	121,8	123,4
C111-C116	1,378(6)	1,392	1,402	C110-C111-C116	120,9(5)	118,5	121,8
C116-O13	1,366(5)	1,350	1,337	C111-C116-O13	119,1(5)	120,1	122,5
				O(13)-C(116)-C(115)	119,9(5)	119,5	117,8

La estructura molecular del ligando H<sub>4</sub>L2 se estabiliza mediante enlaces inter e intramoleculares por puente de hidrógeno (**Tabla 2-7**). En la **Figura 2-13** se representan con líneas punteadas las interacciones intramoleculares que se establecen en cada molécula de la unidad asimétrica. En la molécula (1) las interacciones O11-H...N11 y O13-H...O14 generan, en uno de los fragmentos del aldehído, un pseudo-anillo de seis miembros (N11-C18-C16-C11-O11-H...) y en el fragmento restante, otro de cinco miembros (O14-C115-C116-O13-H...). Lo mismo ocurre en la molécula (2) mediante las interacciones intramoleculares O21-H...N21 y O23-H...O24. Debido a que la numeración de los átomos de H de los grupos metilo resulta coincidente, se los diferencia mediante las letras A, B y C.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

**Tabla 2-7.** Enlaces por puentes de hidrógeno, distancias (Å) y ángulos (°).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	∠(DH...A)	d(D...A)	Operación de simetría
C110-H110...O21 <sup>i</sup>	0,930	2,524	129,02	3,193	[-x+1, -y+1, -z+1]
C117-H117...O23 <sup>ii</sup>	0,960	2,553	133,73	3,291	[-x+2, -y+1, -z+1]
C210-H210...O11 <sup>iii</sup>	0,93	2,608	141,01	3,382	[-x+1, -y+1, -z]
N13-H13A...O21 <sup>i</sup>	0,860	2,516	132,40	3,161	[-x+1, -y+1, -z+1]
N13-H13A...O22 <sup>i</sup>	0,860	2,201	162,5	3,032	[-x+1, -y+1, -z+1]
N23-H23A...O11 <sup>iii</sup>	0,860	2,237	153,38	3,030	[-x+1, -y+1, -z]
N23-H23A...O12 <sup>iii</sup>	0,860	2,281	136,45	2,965	[-x+1, -y+1, -z]
O11-H11...N11	0,820	1,876	142,72	2,577	
O11-H11...S2	0,820	3,026	148,29	3,749	
O13-H13B...O14	0,820	2,143	115,95	2,608	
O21-H21...N21	0,820	1,878	144,22	2,588	
O23-H23B...O24	0,820	2,163	115,41	2,622	

Los superíndices *i*, *ii* y *iii* denotan la operación de simetría empleada para generar átomos equivalentes.

### 2.2.3. Detalles computacionales

Para complementar los estudios de caracterización estructural y como ayuda para la interpretación de los resultados espectroscópicos obtenidos experimentalmente se realizaron cálculos de tipo TD-DFT y se empleó el programa ORCA. [6]

La búsqueda conformacional se realizó a partir de la geometría determinada por difracción de RX, el proceso consistió en construir geometrías generadas a partir de rotaciones alrededor de los enlaces simples N-N y N-C del grupo N-N(H)-C(S)-N(H)-N. Para cada ángulo se tomaron los valores iniciales 60°, 180° y -60°. Los cálculos se llevaron a cabo en fase gaseosa con el funcional BP86 [b88, p86] y la base Def2-SVP de calidad doble-zeta [def2].

Los resultados muestran la presencia de tres confórmeros (**III**, **IV**, **V**) dentro de un rango de energía de menos de 2 kcal.mol<sup>-1</sup>, siendo (**III**) el de menor energía y (**IV** y **V**) cercanos al estado fundamental. Estos resultados se refinaron reoptimizando las geometrías en fase gaseosa con el funcional PBE0 [pbe0] [9] y la base def2-TZVP [10,11]. Los confórmeros (**IV** y **V**) se mantuvieron dentro de un rango de energía en el que se pueden considerar competitivos, mientras que el confórmero (**III**) se descartó por contribuir menos de un 4% a la población total. El confórmero (**V**) resultó ser el más abundante en fase gaseosa (57%) y presenta una estructura coincidente con la determinada por rayos X. Sin embargo, para los cálculos de las transiciones electrónicas, que se obtuvieron con la misma metodología y considerando el efecto del solvente mediante el método COSMO [8], su abundancia disminuyó al 25%, lo que podría interpretarse en base a la existencia de efectos de red considerables. Los cálculos de frecuencia se realizaron sobre el confórmero (**V**), de mayor abundancia en fase gaseosa y cuya estructura resultó más próxima a la determinada por DRX.

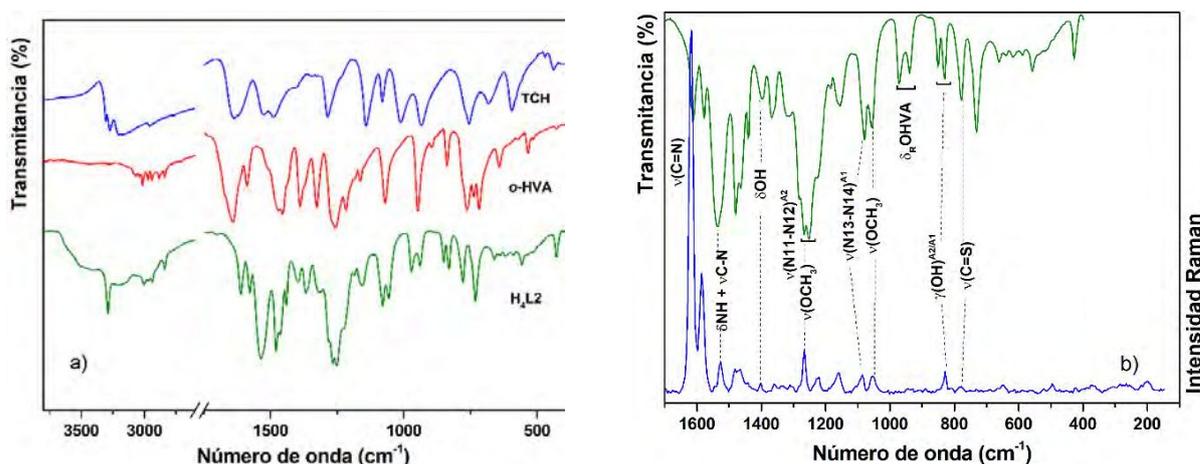
Como se observa en la **Tabla 2-6**, existe en general un buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados. Las mayores discrepancias se presentan en los ángulos de la

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

cadena central de la tiocarhidrazona, C16-C18-N11 (3,1°), N11-N12-C19 (4,5°), y en aquellas distancias de enlace con átomos involucrados en enlaces de hidrógeno intra o intermoleculares. Así, respecto a los valores calculados, aumenta la distancia C11-O11 y, en consecuencia, se acorta el enlace C11-C16. Asimismo, se observa que las distancias N12-N11 y C19-S2 son mayores (0,023 Å y 0,007 Å, respectivamente) que las calculadas y que los enlaces adyacentes (C19-N12 y C19-N13) presentan un acortamiento respecto al valor teórico.

### 2.2.4. Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibracionales del ligando H<sub>4</sub>L2 se estudiaron en estado sólido, empleando espectroscopía FTIR y Raman. En la **Figura 2-14 a)** se muestran, los espectros FTIR del compuesto sólido (pastilla de KBr) y sus precursores (*o*-HVA y TCH) en la región comprendida entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, mientras que en la **Figura 2-14 b)** se presentan los espectros FTIR y Raman del ligando, en la región espectral más relevante (1600-400 cm<sup>-1</sup>). El espectro Raman se registró con la línea de excitación de 532 nm.



**Figura 2-14.** a) Espectros FTIR del ligando H<sub>4</sub>L2 y sus precursores, b) Espectros FTIR y Raman de H<sub>4</sub>L2

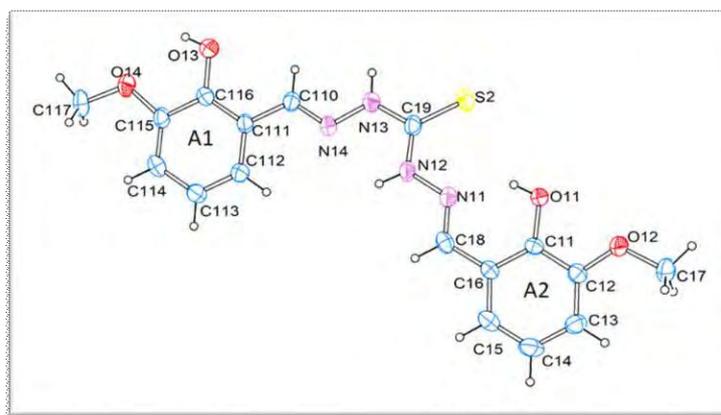
En la **Tabla 2-7** se listan algunos valores de números de onda experimentales y calculados seleccionados. Las asignaciones que se proponen para este compuesto y que se analizan brevemente a continuación, se realizaron en base a datos de la literatura [13,14] y con la ayuda de los resultados de los cálculos realizados.

Para identificar y facilitar el análisis se rotularon, con las letras A1 y A2, los anillos de los dos fragmentos del aldehído, como puede observarse en la **Figura 2-15**.

En la zona alta del espectro FTIR, se observa una banda ancha entre 3550 y 3420 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a moléculas de agua producto de la humedad atmosférica absorbida, ya que el compuesto cristaliza como anhidro. Una banda de intensidad débil a 3004 cm<sup>-1</sup> se asigna, de acuerdo con los cálculos, a la vibración de estiramiento O-H del grupo fenólico de cada anillo (νO13H<sup>A1</sup> y νO11H<sup>A2</sup>).

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

De acuerdo con lo previamente determinado para el precursor *o*-HVA [16], las bandas débiles observadas entre 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro IR del ligando, se asignan a los modos de estiramiento  $\nu\text{C-H}$  de los anillos aromáticos y del metilo del grupo  $\text{O-CH}_3$ . Los modos de deformación en el plano  $\delta(\text{CH}_3)$ , antisimétrico y simétrico, se manifiestan en la región esperada como dos bandas de intensidad media a 1479 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  (Raman: 1482  $\text{cm}^{-1}$ ), como puede observarse en la **Tabla S2-2 del Apéndice 1**.



**Figura 2-15.** Molécula (1) de la unidad asimétrica del cristal, con la numeración de los átomos especificada en el diagrama ORTEP de la **Figura 2-13**.

Resulta importante remarcar que tanto las bandas relacionadas con los modos de estiramiento antisimétrico y simétrico de los grupos  $\text{NH}_2$  de la tiocarbohidracida (TCH) a 3202 y 3176  $\text{cm}^{-1}$ , como aquellas asignadas a los modos de deformación en el plano ( $\delta$ : 1644 y 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) y fuera del plano ( $\gamma$ : 1011 y 934  $\text{cm}^{-1}$ ), desaparecen en el espectro del compuesto. Asimismo, y no menos importante, es la desaparición de la banda a 1645  $\text{cm}^{-1}$  asignada a  $\nu(\text{C=O})$  del aldehído precursor.

Las observaciones confirman la formación de la bis-tiocarbohidrazona ( $\text{H}_4\text{L}_2$ ) que ocurre, como ya se explicó, mediante una reacción de condensación entre los precursores, con pérdida de dos moléculas de agua en el proceso total (**Esquema 2-3**). Como durante esta reacción se produce la sustitución del grupo  $\text{-C=O}$ , de cada fragmento del aldehído, por un grupo  $\text{-C=N}$ , se espera la aparición de nuevas bandas debidas a vibraciones de este grupo. Como se observa en la **Figura 2-14 a**), en el espectro FTIR del ligando  $\text{H}_4\text{L}_2$  aparece una nueva banda a 1611  $\text{cm}^{-1}$ , cuya contraparte en Raman es muy intensa. Esta banda se asigna a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $\text{C=N}$  provenientes de la condensación de las dos moléculas de aldehído, que se encuentran acopladas. El cálculo predice para esta señal experimental, dos contribuciones a números de onda muy próximos. La señal calculada a 1701  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los modos  $\nu\text{C=N11}^{\text{A2*}}$  y  $\nu\text{C=N14}^{\text{A1}}$ , donde el asterisco indica que, de ambas vibraciones, la más importante es la del grupo  $\text{C=N}$  cercano al anillo A2. En la señal calculada a 1695  $\text{cm}^{-1}$  se predice el comportamiento inverso, siendo la vibración más importante la del grupo  $\text{C=N}$  cercano al anillo A1.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

Por otra parte, la ausencia de una banda en la región 2600-2500  $\text{cm}^{-1}$ , característica del modo  $\nu(\text{S-H})$  del grupo tiol [13], está de acuerdo con que, en el sólido, el compuesto se encuentra en forma tiona ( $\text{C=S}$ ). Esto también se corrobora por la presencia de una banda de intensidad media a 778  $\text{cm}^{-1}$  (Ra: 780  $\text{cm}^{-1}$ , calculada: 885  $\text{cm}^{-1}$ ), que se asigna al modo de estiramiento  $\nu\text{C=S}$ . De acuerdo con los resultados del cálculo, la frecuencia de estiramiento de este grupo se encuentra acoplada con la deformación en el plano del grupo  $\text{N12-N11-C18(H)}$  y la de los anillos (*o*-HVA).

El cálculo predice, para los modos de estiramiento  $\nu\text{N12H}$  (A2) y  $\nu\text{N13H}$  (A1) de la bis-tiocarbohidrazona, dos modos de vibración a 3495  $\text{cm}^{-1}$  y 3546  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. De acuerdo con los datos cristalográficos, en la molécula se establecen, además de las interacciones intramoleculares anteriormente citadas y esquematizadas en la **Figura 2-13**, puentes de hidrógeno intermoleculares  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , entre el átomo de N13 de una molécula y los átomos de oxígeno, O21 y O22, de la molécula vecina (**Tabla 2-6**), que no han sido contemplados en los cálculos. Estas interacciones deberían producir un desplazamiento de la banda relacionada con  $\nu\text{N13H}$  (A1) hacia menores números de onda, respecto a la banda debida a la vibración  $\nu\text{N12H}$  (A2). Experimentalmente se observa una banda de intensidad media a 3288  $\text{cm}^{-1}$  y una banda ancha y débil a números de onda inmediatamente menores (centrada en aproximadamente 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) las que se asignan, de acuerdo con lo antedicho, a la vibración de estiramiento de los grupos N12H y N13H, respectivamente. Los modos correspondientes a deformaciones en el plano ( $\delta$ ) y fuera del plano ( $\gamma$ ) de ambos grupos se observan en las regiones esperadas, desplazados respecto a los valores encontrados en el precursor TCH (ver **Tabla S2-2 del Apéndice 1**).

## Capítulo 2. Ligandos polidentados

**Tabla 2-8.** Asignación de bandas IR y Raman experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) seleccionadas de  $\text{H}_4\text{L}_2$  y de sus precursores.

o-HVA <sup>[16]</sup>		TCH		H <sub>4</sub> L <sub>2</sub> (OVATCH)			
IR	IR	Calc*	Asignación	IR	Ra	Calc*	Asignación
1645 vs							$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{OHVA}}$
				1611 m	1617 vs	1701/1695	$[\nu\text{C}=\text{N}11 + \nu\text{C}=\text{N}14]^{(\text{A}2^* + \text{A}1)/(\text{A}1^* + \text{A}2)}$
1591 sh				1577 m	1586 m	1651 /1638	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}}$ $[\nu_{\text{R}} + \nu\text{C}=\text{N}]^{\text{A}1/\text{A}2}$
	1526 m,s	1558	$\delta\text{N}12\text{H} + \nu(\text{S})\text{C}-\text{N}12$	1536 s,b		1584	$\delta\text{N}12\text{H} + \nu(\text{S})\text{C}-\text{N}12$
	1488 m,s	1528	$\delta\text{N}13\text{H}$	1522 sh	1526 w	1550	$\delta\text{N}13\text{H}$
1388 s				1396 w,b	1401 vw	1445/1419	$\delta\text{OH}$ $[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3]^{\text{A}2/\text{A}1}$
1327 s				1319 w		1331 1317	$[\nu\text{C}-\text{O}(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \delta_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$ $[\nu\text{C}-\text{O}11(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \delta_{\text{R}} + \delta\text{N}12\text{H}]^{\text{A}2}$ $[\nu\text{C}-\text{O}13(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \delta\text{O}13\text{H} + \delta\text{CH}^{\text{R}}]^{\text{A}1}$
	1286 s	1295	$\nu\text{N}11-\text{N}12 + \nu\text{C}19-\text{N}13 + \delta\text{N}13\text{H}$	1282 m	1270 sh	1265 1254	$[\nu\text{N}11-\text{N}12 + \nu\text{C}19-\text{N}12 + \delta\text{N}12\text{H} + \delta\text{CH}^{\text{R}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}}]^{\text{A}2}$ $[\nu\text{C}19-\text{N}13 + \delta\text{N}13\text{H} + \delta\text{O}13\text{H}]^{\text{A}1}$
1257 s				1266 m 1252 m	1265 w	1304 1278	$\nu\text{C}-\text{O}(\text{CH}_3) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}}$ $[\nu\text{C}-\text{O}(\text{CH}_3) + \delta\text{O}11\text{H} + \delta\text{N}12\text{H}]^{\text{A}2}$ $[\nu\text{C}-\text{O}(\text{CH}_3) + \nu\text{C}-\text{O}13(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}}]^{\text{A}1}$
	1080 m	1134	$[\nu\text{N}13-\text{N}14]^{\text{TCH}}$	1079 m	1085vw	1172	$[\nu\text{N}13-\text{N}14 + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}]^{\text{A}1}$
1070 s				1057 m	1054 vw	1150 1133	$\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$ $[\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{O}11\text{H}]^{\text{A}2}$ $[\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{O}13\text{H} + \nu\text{N}13-\text{N}14]^{\text{A}1}$
947 s				972 m,w 939 m,w		1020 966	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O}-\text{CH}_3$ $[\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O}-\text{CH}_3]^{\text{A}2} + \delta((\text{H})\text{C}18-\text{N}11-\text{N}12)$ $[\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O}-\text{CH}_3]^{\text{A}1} + \delta((\text{H})\text{C}110-\text{N}14-\text{N}13)$
	755m	786	$\nu\text{C}=\text{S} + \rho_{\text{w}}\text{N}14\text{H}_2$	778 m		885	$\nu\text{C}=\text{S} + \delta[\text{N}12-\text{N}11-\text{C}18(\text{H})] + \delta_{\text{R}}$
	594 s	591 512	$\gamma\text{N}12\text{H}^* + \gamma\text{N}13\text{H}$ $\gamma\text{N}13\text{H}^* + \gamma\text{N}12\text{H}$	588 vw		590 556	$\gamma\text{N}12\text{H}^* + \gamma\text{N}13\text{H}$ $\gamma\text{N}13\text{H}^* + \gamma\text{N}12\text{H}$

\*Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: TCH (tiocarbohidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m,w: media- débil

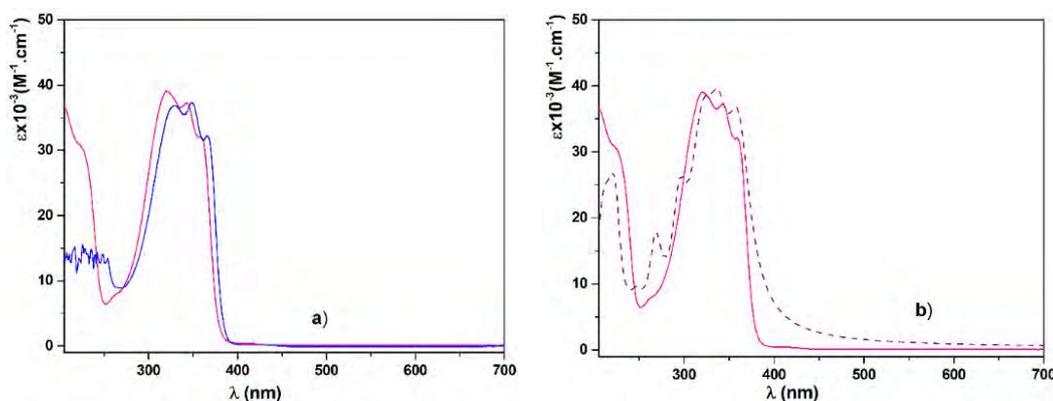
## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.2.5. Espectroscopía Electrónica

#### 2.2.5.1 UV-Visible en solución

Se realizaron medidas del ligando H<sub>4</sub>L2 en soluciones de MeOH y DMSO. Los espectros de absorción electrónica se registraron en el rango espectral de 200-700 nm, considerando un rango espectral menor para el análisis del espectro obtenido en la solución de DMSO, debido al corte de absorción del solvente.

En la **Figura 2-16 a)** se puede apreciar la similitud de los espectros obtenidos en soluciones  $1 \times 10^{-5}$  M de ligando en ambos disolventes, así como el leve corrimiento hacia menores energías en solución de DMSO, efecto ya observado con el ligando H<sub>2</sub>L1 y atribuido a las diferentes interacciones con los solventes.



**Figura 2-16.** Espectros electrónicos de H<sub>4</sub>L2 comparativos: **a)** en solución de MeOH (rosa) y DMSO (azul), **b)** en MeOH, experimental (rosa) y calculado (----).

Se analizó también la estabilidad del ligando en ambos solventes, registrando los espectros electrónicos en distintos intervalos, durante 72 horas. Los resultados obtenidos indican que en solución de DMSO el compuesto permanece estable durante el mencionado periodo. Sin embargo, en solución de MeOH, luego de 48 hs se observa la aparición de una banda de absorción de baja intensidad a 400 nm. Ésta podría deberse a la formación de una pequeña proporción de la forma tiol en esa solución, de acuerdo con la tendencia de estos compuestos a tautomerizar (**Figura 2-12**).

El análisis comparativo, experimental y teórico, se centró en los espectros medidos en solución de MeOH debido a que posibilita un mayor rango de medida (**Figura 2-16 b**). Las transiciones electrónicas se calcularon a partir de la geometría optimizada de acuerdo con lo detallado en la **sección 2.2.3** incluyendo el efecto del solvente (MeOH).

En la **Tabla 2-9**, se presentan las longitudes de onda correspondientes a los máximos observados en solución de MeOH, con sus coeficientes de extinción  $\epsilon$  (en los casos en que fue posible su determinación). Se incluyen las energías de las transiciones electrónicas calculadas, expresadas como longitudes de onda (en nm), las que fueron seleccionadas según la fuerza del

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

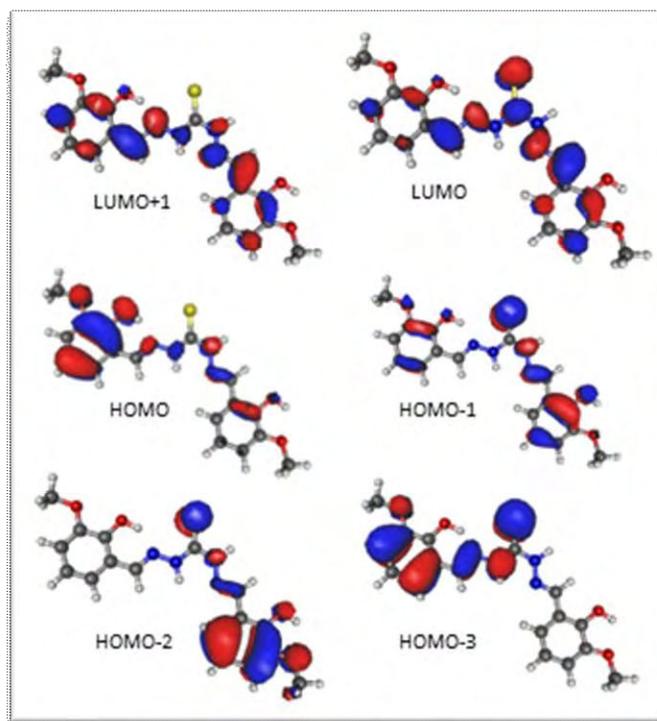
oscilador. Como puede observarse, existe una buena correlación entre ambos resultados (**Figura 2-16 b**).

**Tabla 2-9.** Máximos de absorción experimentales y asignación propuesta para H<sub>4</sub>L2. Energía de las transiciones electrónicas calculadas para el conformero (**V**). La fuerza del oscilador (en unidades atómicas) se muestra entre paréntesis.

Solución (nm) ( $\epsilon$ , en M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa (nm)	Calc. (nm) (F.O)	Asignación
227 sh	218 <sup>*a</sup>	268 (0,2475)	HOMO - 3 → LUMO + 1
		295 (0,3030)	HOMO - 1 → LUMO + 1
328 (3,7x10 <sup>4</sup> )	296 <sup>*a</sup>	314 (0,1746)	HOMO - 3 → LUMO
		322 (0,2996)	HOMO - 2 → LUMO
349 (3,4x10 <sup>4</sup> )	345 <sup>*a</sup>	339 (0,3765)	HOMO - 1 → LUMO
366 (2,5x10 <sup>4</sup> )	372 <sup>*a</sup>	361 (0,5176)	HOMO → LUMO

<sup>\*a</sup> Valores determinados por deconvolución.

En la **Figura 2-17** se presentan los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas detalladas en la **Tabla 2-9**, los que se describen a continuación junto con la asignación propuesta para las bandas observadas en el espectro.



**Figura 2-17.** Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas del conformero (**V**). Los círculos grises, rojos, amarillos y blancos representan átomos de carbono, oxígeno, azufre e hidrógeno, respectivamente.

De acuerdo con los resultados, el hombro observado a 227 nm se asigna a dos transiciones monoeléctricas, una de ellas desde HOMO-3 al LUMO+1 y la otra desde HOMO-1 al LUMO+1. La banda experimental a 328 nm se asigna también a dos transiciones monoeléctricas, la primera HOMO-3 → LUMO y la segunda HOMO-2 → LUMO.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

El HOMO-3 y el HOMO-2 presentan carácter  $\pi$  enlazante. El primero se localiza principalmente en el anillo A2, con una fuerte contribución del átomo de azufre y del grupo C18=N11-N12, mientras que el segundo está localizado principalmente en el anillo A1, con una fuerte contribución del átomo de azufre y del grupo C110=N14-N13.

El LUMO+1 y el LUMO tienen carácter  $\pi$  antienlazante. El LUMO+1 se encuentra deslocalizado en toda la molécula mientras que el LUMO se localiza principalmente en la cadena central de la bis-tiocarbohidrazona, (H)C18=N11-N12-C(S)-N13-N14=C110, con algunas contribuciones del anillo A1 y otras menores del anillo A2.

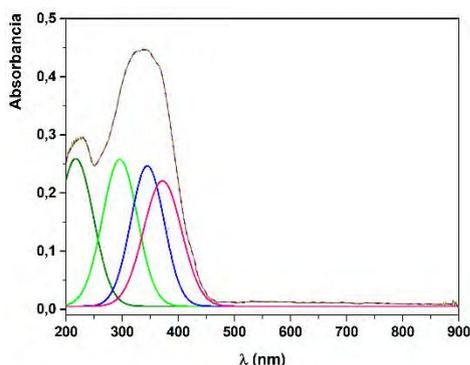
Las dos últimas bandas experimentales a 349 nm y 366 nm se asignan a una transición HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO y HOMO  $\rightarrow$  LUMO, respectivamente.

El HOMO-1 y el HOMO son orbitales con carácter  $\pi$  enlazante. El HOMO-1 está localizado principalmente en el anillo A1 con pequeñas contribuciones del anillo A2 y con contribuciones no despreciables del grupo C110=N14-N13 y del átomo de azufre (C=S). El HOMO está fuertemente localizado en el anillo A2, con contribuciones menores de los dos átomos de nitrógeno.

### 2.2.5.2. Reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa del ligando H<sub>4</sub>L2 sólido, fue registrado a temperatura ambiente en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 200-900 nm y transformado en absorbancia mediante el tratamiento matemático de Kubelka-Munk [18] (**Figura 2-18**).

El espectro de absorción del sólido fue deconvolucionado obteniéndose, para el mejor ajuste, cuatro bandas localizadas a 218, 296, 345, 372 nm, que se corresponden con las observadas en el espectro de absorción electrónica medido en solución de MeOH a 227, 328, 349 y 366 nm (**Figura 2-16 y Tabla 2-9**) teniendo en cuenta la diferencia entre ambas técnicas de medida.



**Figura 2-18.** Espectro de absorción en estado sólido de H<sub>4</sub>L2 obtenido mediante reflectancia difusa (—). Deconvolución del espectro entre 200 y 500 nm. La envolvente (---) corresponde al mejor ajuste logístico.

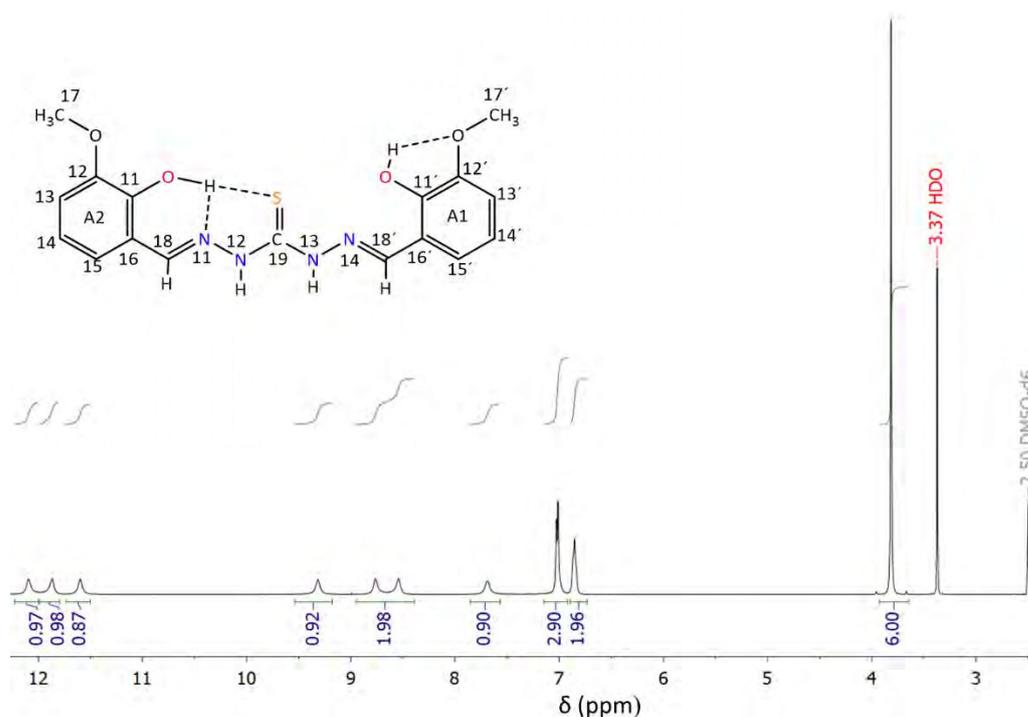
## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.2.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se registraron espectros  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y HSQC-RMN, usando como solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a  $25^\circ\text{C}$ . La numeración de los átomos se modificó, según la forma que se detalla en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la **Figura 2-19**, con la finalidad de facilitar el análisis.

Los estudios de DRX y espectroscópicos realizados permiten inferir que el ligando obtenido existe en la forma tiona ( $\text{C}=\text{S}$ ), tanto en estado sólido como en solución de  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Como las medidas de estabilidad excluyen, además, la posibilidad de un equilibrio tautomérico tiol  $\leftrightarrow$  tiona como el presentado en la **Figura 2-12**, se esperaría observar en los diferentes experimentos de RMN señales características de esta única especie tautomérica.

En la **Tabla 2-9**, se presentan los datos experimentales de desplazamientos químicos ( $\delta$ ), integraciones, multiplicidad y contantes de acoplamiento.

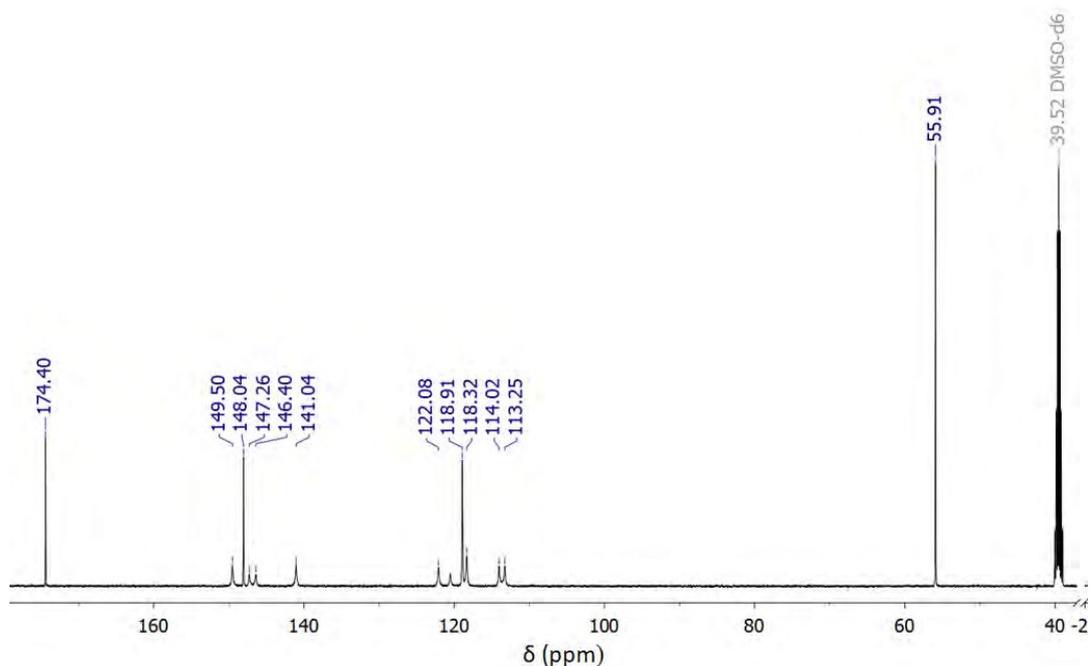


**Figura 2-19.** Espectro  $^1\text{H}$  de  $\text{H}_4\text{L}_2$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN que se presenta en la **Figura 2-19**, se observan cuatro conjuntos de señales que corresponden a los 18 protones presentes en la molécula.

Se manifiestan cuatro señales en forma de singlete (12,10; 11,88; 11,60 y 9,32 ppm), asignadas a los hidrógenos fenólicos [ $\text{OH}(\text{C}^{11})$  y  $\text{OH}(\text{C}^{11'})$ ] y amínicos ( $\text{N}^{12}\text{H}$  y  $\text{N}^{13}\text{H}$ ), respectivamente.

Los núcleos  $\text{OH}(\text{C}^{11})$  y  $\text{OH}(\text{C}^{11'})$  son químicamente no equivalentes y están involucrados en la formación de puentes de hidrógeno por lo que se encuentran más desapantallados. Por ello se observan a desplazamientos más alto que los valores esperados (5-8 ppm) para este grupo. [21]



**Figura 2-20.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de  $\text{H}_4\text{L}_2$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

En el ligando  $\text{H}_4\text{L}_2$ , el desplazamiento químico de  $\text{C}(19)=\text{S}$  aparece a 174,85 ppm, tal como se observa en la **Figura 2-20**, con un valor que es similar al reportado para una tiocarbohidrazona relacionada estructuralmente ( $\delta=176,67$  ppm) [29] y para otros dos compuestos análogos [30].

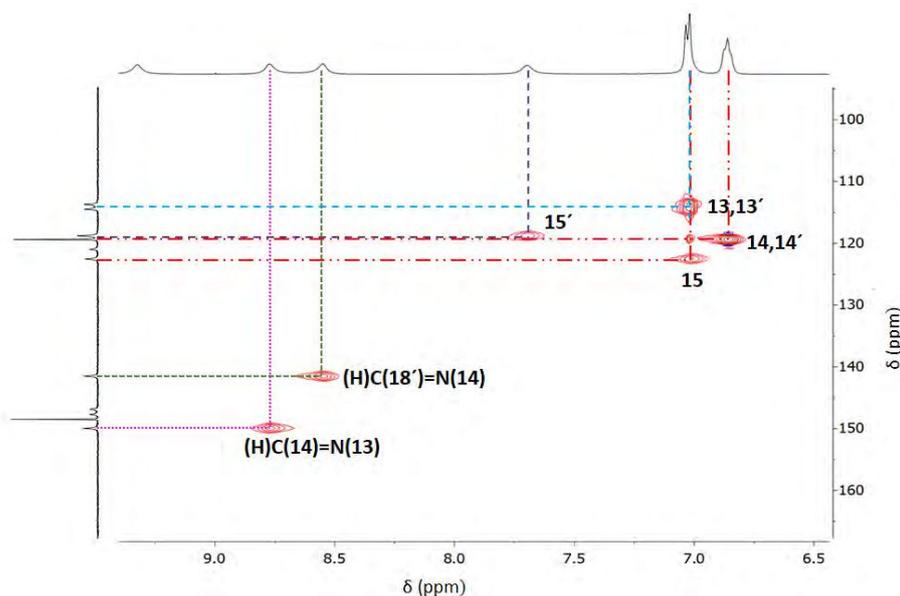
**Tabla 2-10.** Desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

C/H	$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ RMN	$\delta$ (ppm) $^{13}\text{C}$ RMN
C(19)=S		174,40
16,16'		120,51
HO(C <sup>11</sup> )	12,10(s, 1H)	148,04
HO(C <sup>11'</sup> )	11,88(s, 1H)	148,50
N(12) H	11,60(s, 1H)	
N(13)H	9,32(s, 1H)	
(H)C(14)=N(13)	8,77(s, 1H)	149,95
(H)C(18')=N(14)	8,55(s, 1H)	141,04
15'	7,70 (m, 1H)	118,32
13,13'	7,03(d, $J = 8.0$ Hz, 3H)	113,25; 114,02
15		122,08
14,14'	6,86(t, $J = 7.9$ Hz, 2H)	118,91
17,17'	3,82 (s, 6H)	55,91
12'		147,26
12		146,40

Por último, el análisis del espectro HSQC (**Figura 2-21**), fue importante para establecer la correlación entre los núcleos de carbono y protónicos del ligando.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

Los resultados obtenidos, tanto en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN como en los  $^{13}\text{C}$ -RMN del compuesto, permiten corroborar a través de esta técnica la existencia de una única especie en solución, que concuerda con la forma tiona establecida anteriormente.

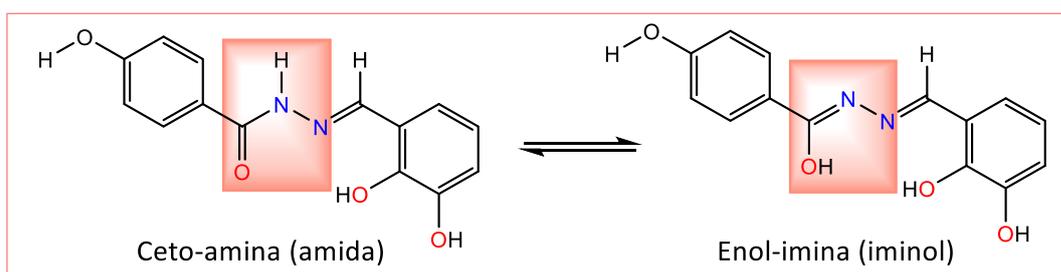


**Figura 2-21.** Espectro HSQC de  $\text{H}_4\text{L}_2$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  en el rango entre 6,5 y 9,5 ppm.

### 2.3 Ligando DHBHBH ( $\text{H}_3\text{L}_3$ )

El tercer ligando estudiado, 4-hidroxi-N'-[(E)-(2,3-dihydroxifenil)metilideno]benzohidrazona (en adelante DHBHBH o  $\text{H}_3\text{L}_3$ ), se obtuvo al hacer reaccionar los precursores 2,3-dihydroxibenzaldehído (DHB) [31] con 4-hidroxi-bencilhidracida (4-HBH) [32].

Al igual que el ligando  $\text{H}_2\text{L}_1$ , este compuesto puede existir en una de las formas tautoméricas representadas en el **Esquema 2-4** o como una mezcla en equilibrio de ambas.



**Esquema 2-4.** Formas tautoméricas del ligando  $\text{H}_3\text{L}_3$ .

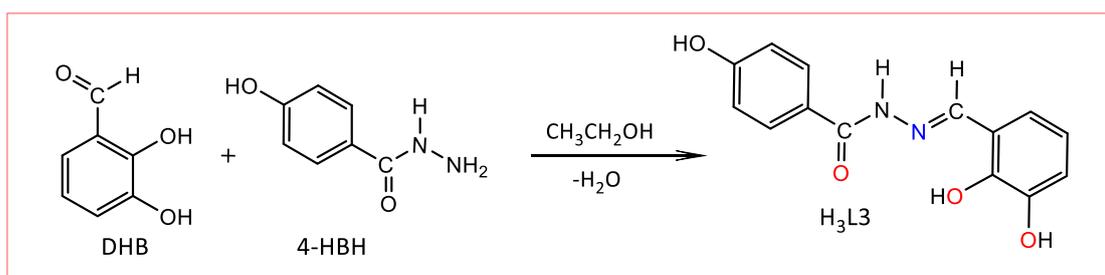
Como se observa en el esquema, el anillo del aldehído precursor DHB contiene dos grupos OH, en posición orto y meta respecto al grupo funcional imina, los que aumentan la denticidad de  $\text{H}_3\text{L}_3$  respecto a otras hidrazonas derivadas de *orto*-hidroxibenzaldehído. Debido a ello puede actuar como ligando tridentado ó como tetridentado, coordinando, en este caso, a dos o más centros metálicos en la formación de compuestos polinucleares. [33,34]

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.3.1. Síntesis

Se probaron varios métodos de síntesis, los que condujeron a la obtención del compuesto buscado en forma de polvo o de monocristal. Finalmente, se adoptó como metodología de síntesis la que se describe a continuación, por haber resultado la más sencilla y directa en la obtención de monocristales.

La hidrazona DHBHBH se obtuvo a partir de una mezcla de 0,6906 g (5 mmol) de DHB y 0,7608 g (5 mmol) de 4-HBH disueltos en 40 ml de EtOH absoluto, tal como se representa en el **Esquema 2-5**. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 7 horas. La solución resultante, de color naranja, se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se filtró. Transcurrido aproximadamente un mes se obtuvieron, del filtrado, monocristales de color anaranjado, adecuados para su análisis estructural mediante difracción de rayos X. El rendimiento de la reacción fue de 35% (0,5081 g). El análisis de composición elemental para  $C_{14}H_{13}N_2O_4 \cdot H_2O$  (PM: 273,26 g/mol), dio los siguientes resultados: C: 61,55; H: 4,84; N: 10,35%. Calculado: C: 61,53%; H: 4,79%; N: 10,25%.



**Esquema 2-5.** Esquema de reacción para la síntesis de H<sub>3</sub>L<sub>3</sub>.

Este compuesto en estado sólido es estable a temperatura ambiente y su punto de fusión es 292 -293 °C. Es insoluble en agua y soluble en DMSO, MeOH y DMF.

### 2.3.2. Características estructurales del ligando

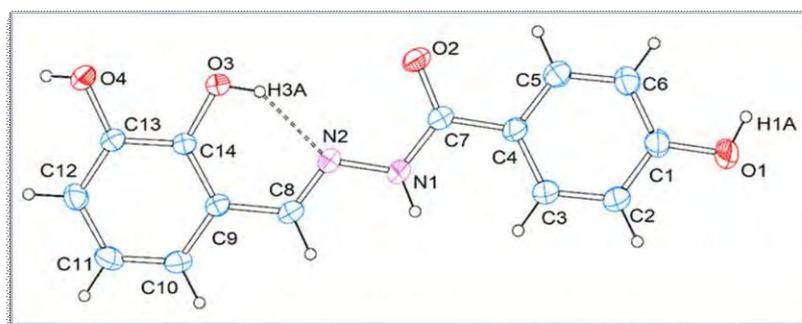
Se determinó la estructura cristalina de H<sub>3</sub>L<sub>3</sub> a partir de medidas de difracción de Rayos X en monocristal. La hidrazona cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial  $P2_1/n$ , con cuatro moléculas por celda unidad. En la **Tabla 2-11** se presentan los datos cristalográficos más relevantes.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

**Tabla 2-11.** Datos cristalográficos para H<sub>3</sub>L3 y resultados de refinamiento de la estructura.

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Peso Fórmula	272,25 g/mol
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de la celda unidad:	
	a = 10,8292(5)
	b = 10,6825(5)
	c = 12,2660(6)
	α = 90°
	β = 114,279(6)°
	γ = 90°
Volumen	1293,46(12) Å <sup>3</sup>
Z	4

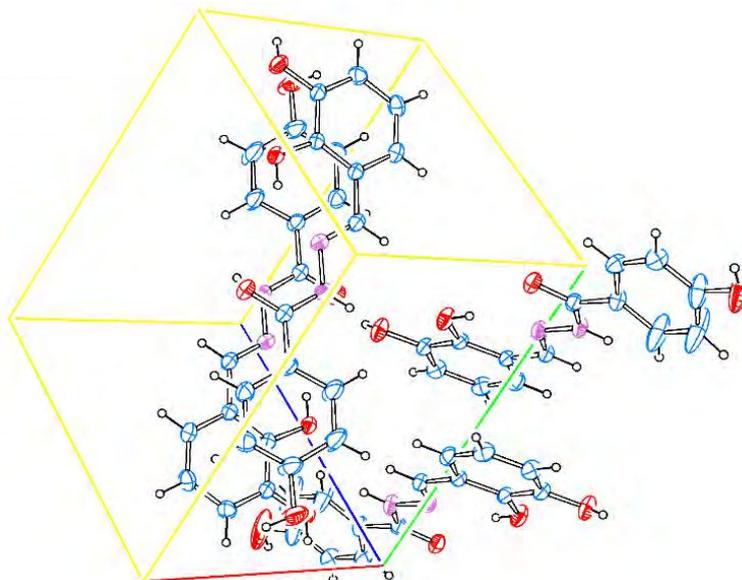
La **Figura 2-22** muestra la representación ORTEP de H<sub>3</sub>L3, mientras que, en la **Tabla 2-12** se presentan distancias y ángulos de enlace experimentales seleccionados y se incluyen los correspondientes valores calculados, los que se discutirán en la sección siguiente. En la **Figura 2-23** se presenta la celda unidad de H<sub>3</sub>L3.



**Figura 2-22.** Representación ORTEP del ligando H<sub>3</sub>L3 con la numeración de los átomos propuesta.

Los resultados cristalográficos establecen que las distancias de enlace C14-O3H y C7=O2 son de 1,365 (3) y 1,242 (3) Å, las que correlacionan muy bien con los valores esperados para enlaces simples y dobles, respectivamente [27]. Asimismo, las longitudes de enlace C-N del grupo imina, [d(C8=N2)=1,276(3)] y del grupo amida [d((O)C7-N1)=1,341(3)], corresponden a lo esperado para dobles y simples enlaces en esos grupos, siendo además similares a las reportadas para el compuesto relacionado 3-hidroxisalicilaldehído benzoilhidrazona [1,274(2) y 1,344(2)], respectivamente], en el cual la hidracida empleada es la bencilhidracida en lugar de la 4-hidroxibencilhidracida [35]. De acuerdo con estos valores, y al igual que lo determinado para el ligando H<sub>2</sub>L1, la hidrazona cristaliza con el fragmento de la hidracida en su forma ceto-amina, conservando el fragmento del aldehído la forma enol-imina.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales



**Figura 2-23.** Representación ORTEP de la celda unidad del ligando H<sub>3</sub>L3.

**Tabla 2-12.** Comparación de distancias (Å) y ángulos [°] de enlace experimentales más relevantes con los valores calculados para los cuatro conformeros mostrados en la **Figura 2-24**.

Distancias de enlace	Experimental	I	II	III	IV
C14-O3	1,365(3)	1,340	1,344	1,344	1,344
C9-C14	1,391(4)	1,412	1,410	1,410	1,410
C9-C8	1,444(4)	1,449	1,454	1,454	1,454
C8-N2	1,276(3))	1,283	1,290	1,290	1,290
N2-N1	1,381(3)	1,354	1,368	1,368	1,368
C7-N1	1,341(3)	1,385	1,377	1,378	1,378
C7-O2	1,242(3)	1,213	1,221	1,220	1,221
C7-C4	1,467(4)	1,494	1,496	1,496	1,496
C13-O4	1,367(3)	1,363	1,365	1,365	1,365
Ángulos de enlace					
O3-C14-C9	123,4(2)	123,5	122,8	122,8	122,8
C14-C9-C8	122,6(2)	121,4	122,4	122,4	122,5
C9-C8-N2	120,8(2)	122,2	120,7	120,8	120,8
C8-N2-N1	117,2(2)	118,8	122,4	122,4	122,3
N2-N1-C7	118,2(2)	120,6	130,3	130,1	130,1
O2-C7-N1	120,4(2)	122,3	123,1	123,1	123,1
N1-C7-C4	118,5(2)	114,7	114,6	114,6	114,7
O2-C7-C4	121,1(2)	123,0	122,3	122,3	122,2

La presencia de dos grupos hidroxilos en el fragmento del aldehído DHB, en posición orto (O3H) y meta (O4H) respecto al grupo imina, posibilita la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares de distinta intensidad que estabilizan la molécula. Como se observa en la **Figura 2-22**, el grupo O3-H3A participa como donador de hidrogeno en un enlace intramolecular por puente de hidrogeno con el N2 del grupo azometina, originándose un pseudo anillo de seis miembros (N2-C8-C9-C14-O3H...), de manera similar a lo que ocurre en H<sub>2</sub>L1. Se establecen, asimismo; interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas vecinas que involucran principalmente a los grupos N1-H1...O3<sup>i</sup>, N1-H1...O4<sup>i</sup>, O1-H1A...O2<sup>ii</sup> y O4-H4...O2<sup>iii</sup>, siendo las dos últimas las más intensas, tal como se observa en la **Tabla 2-13**.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

**Tabla 2-13.** Enlaces de hidrogeno para H<sub>3</sub>L3 en [Å] y ángulos en [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Operación de simetría
N1-H1...O3 <sup>i</sup>	0,860	2,634	3,425	153,38	x+1/2, -y+1/2, z+1/2
N1-H1...O4 <sup>i</sup>	0,860	2,308	2,934	129,88	x+1/2, -y+1/2, z+1/2
O1-H1A...O2 <sup>ii</sup>	0,820	1,882	2,691	168,66	-x+1/2, y+1/2, -z+3/2
O3-H3A...N2	0,820	1,940	2,647	143,92	
O4-H4...O2 <sup>iii</sup>	0,820	1,887	2,687	164,85	-x+1/2, y-1/2, -z+1/2

Los superíndices *i*, *ii* y *iii* denotan la operación de simetría empleada para generar átomos equivalentes

### 2.3.3. Detalles computacionales

Todas las geometrías se optimizaron utilizando el funcional B3LYP [4,5], implementado en la versión 3.0.3 del programa ORCA [6]. Se empleo el conjunto de bases Def2-TZVP de calidad triple zeta [7]. Asimismo, al igual que en los otros ligandos (H<sub>2</sub>L1, H<sub>4</sub>L2), las frecuencias de vibración armónicas se calcularon con el mismo nivel de teoría. Los efectos del solvente (metanol) fueron incluidos mediante el método COSMO [8] para todos los cálculos, excepto para las frecuencias vibracionales.

Las transiciones electrónicas fueron calculadas mediante TD-DFT utilizando el funcional híbrido GGA PBE0 y bases aug-cc-pVTZ [10,11], contenido en la versión 3.0.3 del programa ORCA [6].

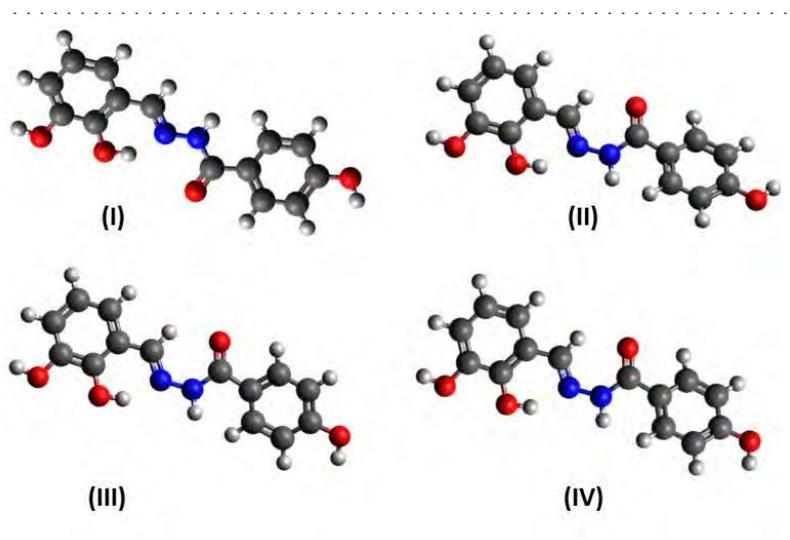
#### 2.3.3.1. Optimización de geometría de H<sub>3</sub>L3

La búsqueda conformacional se realizó a partir de la geometría determinada por difracción de RX. Se obtuvieron todas las estructuras posibles al generar una rotación alrededor de aquellos enlaces que involucraban a los átomos (O)C7-N1-N2 de la cadena central de la hidrazona (ver **Figura 2-22**). Las estructuras obtenidas fueron seleccionadas descartando, en primer término, todas aquellas cuyas energías resultaron mayores a 2 kcal.mol<sup>-1</sup> respecto de la más estable y, en segundo término, considerando las que presentaron similitud de los ángulos diedros con la estructura de partida. Finalmente, se descartaron también todas aquellas conformaciones que, por la disposición espacial de los átomos, no resultaran apropiadas como potenciales ligandos.

El análisis conformacional dio como resultado cuatro estructuras posibles, similares, con una diferencia de energía de aproximadamente 0,16 kcal.mol<sup>-1</sup> entre ellas, que luego de la optimización de geometría, dieron lugar a los confórmeros (I), (II) (III) y (IV) que se representan en la **Figura 2-24**. La geometría optimizada a partir de los datos experimentales, (I), se encuentra 0,3447 kcal.mol<sup>-1</sup> por encima del confórmero (II), que es el de menor energía. Los confórmeros (II), (III) y (IV) presentan diferente disposición espacial del grupo C7=O2, con respecto al confórmero (I). En éste, como en la estructura determinada por DRX, el grupo carbonilo se ubica, además, en posición trans con respecto al N1H. Por otra parte, la orientación espacial del grupo O1H del fragmento de la hidracida es diferente en el confórmero (II) respecto a la de los otros tres confórmeros. Cabe mencionar, que los confórmeros (III) y (IV), además de tener distintas energías, también presentan diferencias en el ángulo diedro N1-(O)C7-C4-C5,

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

cuyo valor es  $26,07^\circ$  para el conformero (III) y  $25,2^\circ$  para el conformero (IV), diferencia que no se refleja en la proyección en el plano que se presenta en la **Figura 2-24**.



**Figura 2-24.** Geometrías optimizadas de los cuatro conformeros más estables encontrados para  $H_3L_3$ . Las esferas rojas, azules, grises y blancas representan átomos de oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno, respectivamente.

Si bien la orientación del C=O del grupo amida fue una de las tres condiciones impuestas para la selección de los conformeros, esto no resultó ser un factor limitante, ya que la diferencia de energía entre los conformeros es muy pequeña. Sin embargo, si el compuesto adoptara la disposición espacial de los conformeros (II), (III) y (IV), podría interactuar con iones metálicos sólo como ligando bidentado, mediante los átomos O3, del grupo OH del fragmento del aldehído, y N2 del grupo imina. La geometría del conformero (I), en cambio, concuerda con la capacidad del compuesto de actuar como tridentado o tetridentado, de acuerdo con la estructura determinada experimentalmente. Cabe resaltar, además, que en los cálculos cada molécula se estudia aislada, es decir, no se considera la interacción intramolecular  $O3H \cdots N2$  que estabiliza la molécula en el sólido, ni las distintas interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares.

Para validar la metodología computacional utilizada en todo el proceso, los parámetros geométricos calculados para los cuatro conformeros estables se comparan con los datos experimentales. Como se observa en **Tabla 2-12** (sección anterior), en general, hay un buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados para los cuatro conformeros.

Los valores calculados para los conformeros muestran algunas diferencias en las distancias y ángulos de enlace que contienen a los átomos de la cadena central de la hidrazona. Esto estaría relacionado con la rotación alrededor de los enlaces que involucran a los átomos (O)C7-N1-N2 durante la búsqueda conformacional, respecto a los valores experimentales. Las distancias de enlace que incluyen al átomo C7 son las que presentan una diferencia más significativa respecto a los valores experimentales. Así, los errores encontrados para la distancia C7-N1H varían entre  $0,036$  y  $0,044 \text{ \AA}$ , siendo menores los correspondientes a la  $d(C7-O2)$ , los que se encuentran en

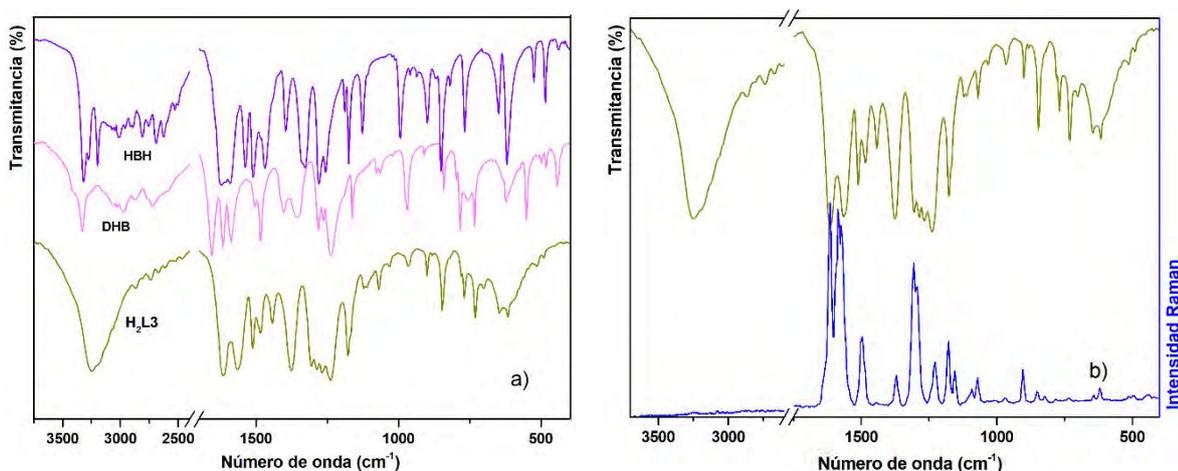
## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

el orden 0,02-0,03 Å. La distancia N1-N2 se aparta también del valor experimental con errores entre 0,01 y 0,03 Å, mientras que la d(C8-N2) es la que presenta las menores discrepancias (aproximadamente 0,01 Å). Las mayores diferencias en los ángulos de enlace se evidencian para los conformeros (II), (III) y (IV) en los ángulos C8-N2-N1 y N2-N1-C7.

Por otra parte, se observan pequeñas diferencias cuando se comparan las longitudes de enlace experimentales entre los átomos que forman el pseudo anillo de 6 miembros (N2-C8-C9-C14-O3H...) con los respectivos valores calculados. Estas diferencias son consecuencia del enlace de hidrógeno intramolecular (O3H...N2) que se establece en el sólido ocasionando una redistribución electrónica en este anillo, interacción no contemplada en los cálculos.

### 2.3.4. Espectroscopia vibracional

El estudio espectroscópico vibracional del ligando H<sub>3</sub>L3, se realizó en estado sólido mediante el registro de los espectros FTIR y Raman en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Se empleó la línea de excitación de 532 nm para la obtención del espectro Raman. Para el análisis de los resultados, se comparó el espectro FTIR del ligando con el de sus respectivos precursores (**Figura 2-25 a**). En la **Figura 2-25 b**) se presentan los espectros FTIR y Raman del ligando en la región más relevante. Los espectros se asignaron en base a los resultados de los cálculos computacionales y a información disponible en la literatura [13]. Algunas bandas seleccionadas de los precursores y del ligando se presentan en la **Tabla 2-14** con la asignación propuesta. Los valores calculados corresponden a los resultados obtenidos con el conformero (I), debido a que es el que presenta una disposición espacial similar a la de la muestra sólida. Asimismo, se incluyen en la tabla las frecuencias de vibración armónicas calculadas para los precursores (DHB y 4-HBH), con el mismo nivel de teoría que para el ligando, con la finalidad de correlacionar adecuadamente los resultados. La tabla completa (**Tabla S2-3**) se presenta en el **Apéndice 1**.



**Figura 2-25.** a) Espectro FTIR del ligando H<sub>3</sub>L3 y sus precursores, b) espectro FTIR y Raman del ligando.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

**Tabla 2-14.** Asignación de bandas IR y Raman experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) características del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  y de sus precursores en la región  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

DHB			4-HBH			$\text{H}_3\text{L3}$ (DHBHBH)			
IR	Calc*	Asignación	IR	Calc*	Asignación	IR	Ra	Calc*	Asignación
1655 vs	1756	$\nu\text{C}=\text{O}$ Aldehído							
			1621 vs	1724	$\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H} + \delta\text{NH}_2$	1615 vs, b	1614 vs	1747	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}}$
1616 m	1655	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}$						1658	$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$
1588 s	1633	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}$						1612	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}}$
			1590 m-s	1650	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1564 vs, b	1585 s	1649	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			1510 m	1549	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1512 m-s		1555	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$
1484 s	1508	$\delta\text{CH} + \delta\text{O3H} + \nu_{\text{R}}$				1484 m	1497 m-w	1509	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \delta\text{CN1H}$
			1468 m-s	1463	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}$	1442 m		1465	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1410 sh	1433	$\delta(\text{O})\text{C8-H}$						1382	$[\delta\text{C8H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$
1402 m	1397	$\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}$				1376 vs, b	1370 w	1370	$[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
			1395 m	1369	$\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}$			1309	$[\nu\text{C-O3H} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$
1280 s	1291	$\nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}$				1286 vs	1294 m	1295	$[\nu\text{C-O1(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
			1279 vs	1291	$\nu\text{C-O1(H)} + \delta\text{CH}$			1296	$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$
1263 w	1257	$\nu\text{C-O3H} + \nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH}$						1260	$\nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H} + [\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
			1256 s	1304	$\nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$	1268 vs	1260	1260	$\nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H} + [\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
			1194	1194	$\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}$				
1238 vs	1235	$\nu\text{C8C9} + \delta\text{O3H}$				1239 vs	1229 w, b	1202	$\nu\text{C8C9} + [\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \nu\text{N1N2}$
			1188 w	1215	$\nu\text{N1N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}$	1193 sh		1171	$[\nu\text{N1N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
			1174 m	1186	$\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}$	1177 s	1178 w	1189	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
			899 m	892	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2 + \delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}$	900 w	904 w	914	$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			850 m-s	859	$\gamma\text{Chip}$	847 m-s	852 vw	860	$\gamma\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$
			768 m	782	$\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C7(O2)}$	768 m-w		772	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C7(O2)}$
733 m-s	734	$\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C8H}$				731 m		722	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C8H}]^{\text{DHB}}$
			648 m	652	$\delta_{\text{R}}$	646 w		651	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
623 m, b	622	$\delta_{\text{R}}$	619 s	626	$\delta_{\text{R}} + \gamma\text{N1H}$	616 w	620 vw	621	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH} + \text{DHB}}$
			484 m-w	526	$\gamma\text{N1H}$	490 vvw		480	$\gamma\text{N1H}$

\*Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y DHB (aldehído), R: anillo;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging; ip: en fase; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

De manera semejante a lo establecido anteriormente con los ligandos H<sub>2</sub>L1 y H<sub>4</sub>L2, la formación de la hidrazona se evidencia por la ausencia de la banda intensa a 1655 cm<sup>-1</sup>, asignada al modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del aldehído precursor (DHB), del doblete a 3318 y 3217 cm<sup>-1</sup>, relacionado con los modos de vibración asimétrico y simétrico del grupo NH<sub>2</sub> de 4-HBH, y por la desaparición de otras bandas características de este grupo. [13]

Las vibraciones de estiramiento de los grupos O4H y O3H del precursor DHB, se esperan alrededor de 3500 cm<sup>-1</sup> [36]. En el espectro presentado en la **Figura 2-25 a**), el hombro, a 3412 cm<sup>-1</sup> y la banda de intensidad media, a 3329 cm<sup>-1</sup>, se asignan con la ayuda de los cálculos, a estas vibraciones. En el espectro del compuesto H<sub>3</sub>L3, estos modos, probablemente acoplados con la vibración  $\nu\text{OH}$  de la hidracida (4-HBH), dan origen a una banda muy fuerte y ancha centrada aproximadamente a 3249 cm<sup>-1</sup>.

Los modos de estiramiento  $\nu\text{C-H}$  del anillo del fragmento DHB se observan como dos bandas débiles a 3070 y 3035 cm<sup>-1</sup> y los del fragmento 4-HBH se predicen mediante los cálculos a 3199 y 3169 cm<sup>-1</sup>. Estas dos bandas no se observan en el espectro FTIR del compuesto debido a que quedan solapadas dentro de la banda ancha mencionada anteriormente. Las absorciones debidas a los modos de deformación en el plano ( $\delta$ ) y fuera del plano ( $\gamma$ ) de los grupos CH de ambos anillos se observan entre 1300-1000 cm<sup>-1</sup> y a números de onda menores de 900 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. [13]

La vibración correspondiente al estiramiento del grupo N1H, aparece como una banda de intensidad media a 3197 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR del precursor 4-HBH y como un hombro a 3184 cm<sup>-1</sup>, en el espectro del ligando. Los correspondientes modos de deformación en el plano  $\delta(\text{N1H})$  y fuera del plano  $\gamma(\text{N1H})$ , se observan acoplados con otros modos vibracionales en las zonas esperadas (ver **Tabla 2-14**).

En la región media del espectro infrarrojo, se observa una banda ancha e intensa centrada a 1615 cm<sup>-1</sup>, con su contraparte en Raman a 1614 cm<sup>-1</sup>. En esta zona se esperan absorciones debidas a modos característicos de cada precursor, así como una contribución debida al modo de estiramiento del grupo C=N, característico de la formación de la hidrazona. Esta banda experimental se relaciona con dos bandas calculadas, una a 1747 cm<sup>-1</sup>, asignada al estiramiento del grupo carbonilo (C7=O2) acoplado con la deformación en el plano del grupo N1H del fragmento de la hidracida y otra a 1658 cm<sup>-1</sup>, asignada al estiramiento del grupo C8=N2 acoplada con modos característicos del precursor DHB, como se observa en la **Tabla 2-14**.

La presencia de la banda debida al estiramiento del grupo carbonilo (C7=O2) y de aquellas asociadas con el grupo NH1, corroboran que, en la hidrazona, el fragmento de la hidracida se encuentra en la forma tautomérica ceto-amina. Por otra parte, la presencia de bandas asociadas a distintos modos vibracionales del grupo (O3H), junto con la banda asignada al  $\nu\text{C}=\text{N}$ , indican que la fracción de la hidrazona correspondiente al fragmento del aldehído precursor se encuentra en la forma enol-imina.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

La banda debida al estiramiento del grupo N-N, que en el precursor 4-HBH se observa a  $1188\text{ cm}^{-1}$ , se desplaza levemente hacia mayores números de onda en el compuesto. El modo  $\nu\text{N1N2}$  se encuentra acoplado con otros característicos de la hidracida y se manifiesta como un hombro ( $1193\text{ cm}^{-1}$ ) de la banda fuerte a  $1239\text{ cm}^{-1}$ . Esta última se asigna, con ayuda de los cálculos, al modo de estiramiento  $\nu\text{C8-C9}$  acoplado con las deformaciones en el plano de ambos grupos OH del aldehído precursor y con una contribución menor del modo  $\nu\text{N1N2}$ .

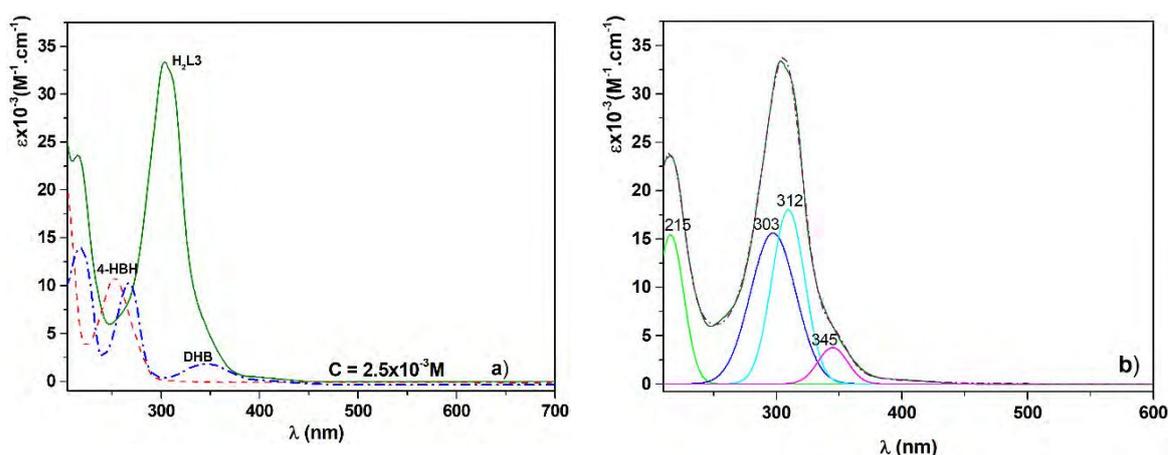
### 2.3.5. Espectroscopía Electrónica

Se registraron los espectros de absorción electrónica UV-vis en solución y mediante reflectancia difusa en estado sólido.

#### 2.3.5.1 UV-Visible en solución

Los espectros UV-Vis de  $\text{H}_3\text{L3}$  se presentan en la **Figura 2-26**, en el rango espectral de 200-700 nm en soluciones  $2,5 \times 10^{-5}\text{ M}$  de MeOH y 260-700 nm en DMSO. Los espectros medidos en intervalos regulares, durante un período de 72 horas, demostraron que el compuesto permanece estable en ambas soluciones.

Como se procedió con los ligandos anteriormente estudiados, la discusión se centrará en los resultados obtenidos en solución de MeOH, debido a que, como ya se especificó, el corte de absorción del DMSO no permite el registro por debajo de 260 nm. No obstante, cabe destacar, que en la región en que ambos son comparables no se observan diferencias significativas más allá de un leve desplazamiento hacia el rojo en el caso de la solución de DMSO. En la **Figura 2-26 a)**, se pueden apreciar comparativamente los espectros del ligando y sus precursores en solución de metanol.



**Figura 2-26. a)** Espectros UV-Vis en MeOH del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  (verde) y de sus precursores, (HBH y DHB), **b)** espectro del ligando, deconvolucionado entre 200 y 400 nm.

En la **Tabla 2-15** se presentan las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción experimentales con sus coeficientes de extinción  $\epsilon$ , los que se determinaron a partir de las bandas obtenidas por deconvolución (**Figura 2-26 b**). En ella, se incluyen los valores de energía calculados para las transiciones electrónicas, seleccionadas según la fuerza del

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

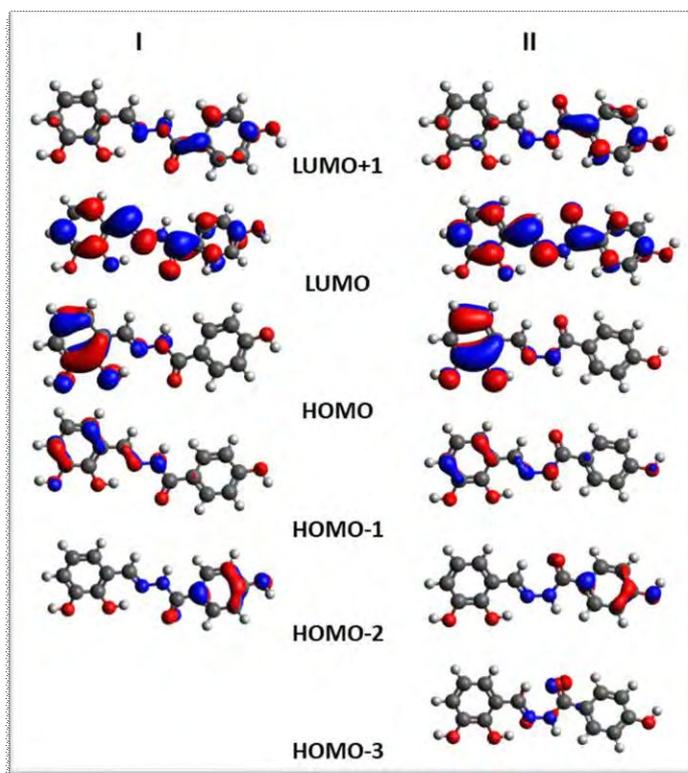
oscilador (F.O.), expresadas como longitudes de onda, en nm. Como surge de la **Tabla 2-15**, existe una buena correlación entre las bandas experimentales y las calculadas para los conforméros (I-IV) (analizados en la sección 2.3.3, **Figura 2-24**).

**Tabla 2-15.** Espectro electrónico del ligando H<sub>3</sub>L3 en solución 2,5 x 10<sup>-5</sup> M de MeOH y de reflectancia difusa en el sólido. La fuerza del oscilador (FO) de las transiciones calculadas, se expresa en unidades atómicas.

H <sub>3</sub> L3	R.difusa	I (nm)	II (nm)	III (nm)	IV (nm)	Asignación
Solución (nm)	(nm)	(F.O)	(F.O)	(F.O)	(FO)	
( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )						
215 (1,54x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	210 <sup>*a</sup>	222,8 (0,11)	220,3 (0,16)	220,3 (0,16)	220,1 (0,17)	HOMO-2→LUMO+1
303 (1,56x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	269 <sup>*a</sup>	272,4 (0,016)				HOMO-2→LUMO
			284,3 (0,11)	284,3 (0,11)	284,2 (0,13)	HOMO-3→LUMO
312 (1,80x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	307 <sup>*a</sup>	292,7 (1,14)	294,3 (0,95)	294,3 (0,95)	294,2 (0,93)	HOMO-1→LUMO
345 (3,78 x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	366 <sup>*a</sup>	337,3 (0,14)	339,6 (0,15)	339,6 (0,15)	338,8 (0,15)	HOMO→LUMO

<sup>\*a</sup> Valores determinados por deconvolución

En la **Figura 2-27** se muestran los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas correspondientes a los conforméros (I) y (II) descritas en la **Tabla 2-15**, los que se describen a continuación con la discusión de la asignación propuesta. Como se mencionó en la sección 2.3.3.1, los conforméros (II), (III) y (IV) presentan estructuras similares, por lo que no se incluyen los conforméros (III) y (IV) en la discusión.



**Figura 2-27.** Orbitales moleculares implicados en las transiciones electrónicas para los conforméros (I) y (II) de H<sub>3</sub>L3.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

Tanto el HOMO como el HOMO-1 tienen características  $\pi$  enlazante. El primero se encuentra localizado sobre el fragmento del aldehído (DHB), mientras que el segundo además de estar localizado mayoritariamente sobre el fragmento DHB, presenta menores contribuciones sobre el C8=N2-N1.

El HOMO-2 puede ser descrito como un orbital  $\pi$  enlazante sobre el fragmento de la hidracida y el HOMO-3 tiene características de tipo n sobre el oxígeno del grupo carbonilo (C7=O2), con pequeñas contribuciones de los átomos de nitrógeno.

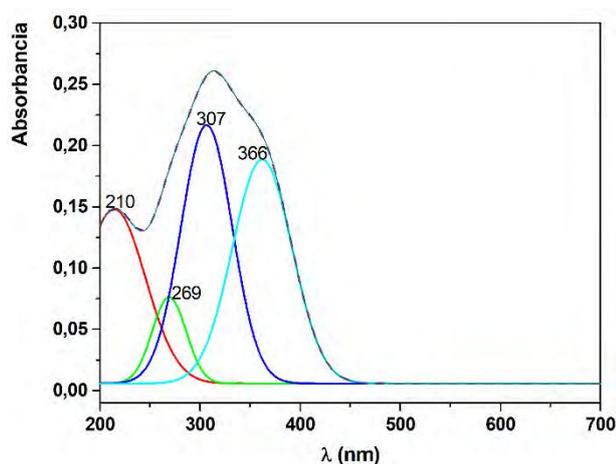
Por último, tanto el LUMO como el LUMO+1, son orbitales  $\pi^*$ , localizados, el primero sobre toda la molécula y el segundo sobre el fragmento de la hidracida (4-HBH) con contribuciones sobre el grupo central de átomos, O2=C7-N1-N2.

De acuerdo con ello, la banda a 215 nm puede describirse como una transición  $\pi$ - $\pi^*$ , mientras que la banda a 303 nm correspondería a dos transiciones, una de ellas del tipo  $\pi$ - $\pi^*$ , para el conformero (I), y la otra del tipo de tipo n- $\pi^*$ , para los conformeros (II, III y IV) (ver **Tabla 2-15**).

Las bandas a 312 y 345 nm pueden ser asignadas a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  desde el fragmento del aldehído hacia toda la molécula.

### 2.3.5.2 Reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa de una muestra sólida de H<sub>3</sub>L3 se registró a temperatura ambiente y se transformó en absorbancia mediante el tratamiento matemático de Kubelka-Munk [18]. En la **Figura 2-28**, se presenta el espectro del sólido en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 200 y 700 nm y las bandas obtenidas mediante el proceso de deconvolución.



**Figura 2-28.** Espectro de absorción de H<sub>3</sub>L3 medido en el sólido por reflectancia difusa (rosa), con las bandas obtenidas por deconvolución.

Si bien el espectro obtenido para el sólido presenta algunas diferencias en su forma respecto al registrado en solución, el patrón de absorbancia se mantiene. La deconvolución de ambos espectros dio como resultado 4 bandas de absorción, cuyos máximos se listan en la **Tabla 2-15**.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

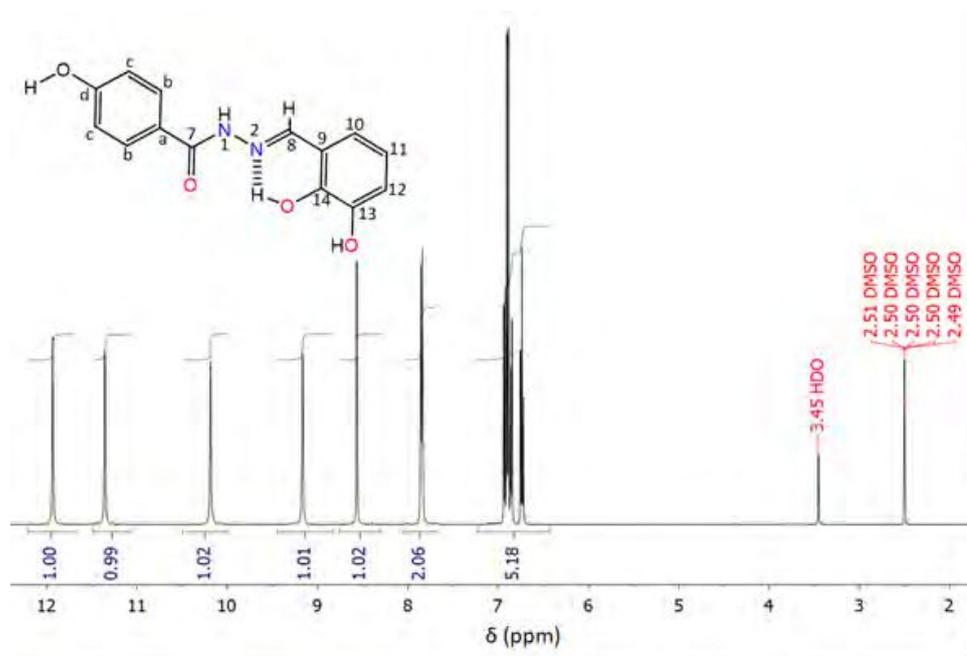
Aquellas con máximos a 210, 307 y 366 nm en el espectro del sólido muestran correspondencia con las bandas localizadas a 215, 312 y 345 nm en el espectro de la solución. La banda muy débil obtenida por deconvolución a 269 nm en el espectro del sólido podría corresponder a la banda predicha a 272 nm para el confórmero (I). Si se tiene en cuenta que la fuerza del oscilador para esta banda es bastante menor que la de las restantes, esto podría explicar por qué no se distingue en el espectro medido en solución. Esta débil absorción se encontraría dentro de la envolvente de la banda intensa y ancha a 303 nm en el espectro en solución, la que, de acuerdo con los cálculos, sería el resultado de dos transiciones que involucran distintos confórmeros.

Finalmente, como no se manifiestan nuevas señales en solución respecto a las obtenidas en el sólido, se puede establecer que la especie mayoritaria en solución es también la forma cetona.

### 2.3.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y HSQC-RMN, fueron medidos a 25 °C, empleando como solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Para el análisis de los espectros se consideró la numeración de los átomos que se especifica en la **Figura 2-29**. Los datos experimentales y la asignación de las señales propuesta se presentan en la **Tabla 2-16**.

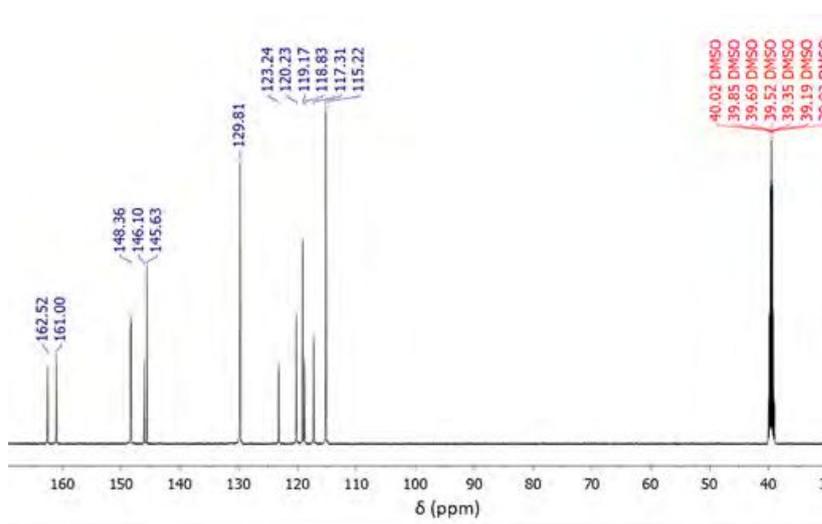
Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN muestran señales correspondientes a 12 protones y 14 núcleos de carbono, respectivamente, de acuerdo con lo esperado (ver **Figura 2-29** y **Figura 2-30**). Además de las señales esperadas para el compuesto, se observaron las señales del solvente a 2,50 ppm y del agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), impureza típica del  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . [20



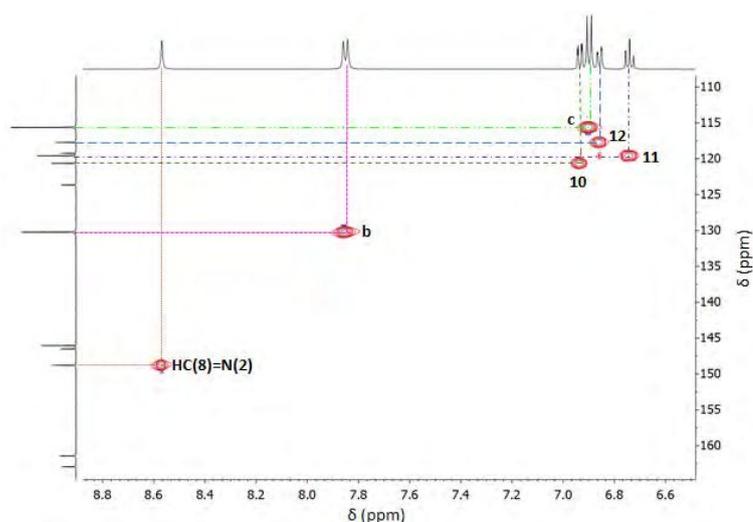
**Figura 2-29.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  de  $\text{H}_3\text{L}_3$ .

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

En la **Figura 2-29** se observa que el átomo de hidrógeno del grupo OH(C<sup>14</sup>) presenta un desplazamiento de 11,94 ppm, comportamiento ya observado en los ligandos H<sub>2</sub>L1 y H<sub>4</sub>L2 y atribuido a la fuerte interacción intramolecular entre el hidroxilo fenólico y el nitrógeno del grupo imina. Adicionalmente, se observa un singlete a 11,36 ppm, que se asigna al protón del grupo OH(C<sup>13</sup>). El protón fenólico del residuo de la hidracida se observa dentro del rango esperado, en 10,19 ppm, y el singlete agudo que integra para un protón a 9,17 ppm corresponde al H del N(1)H. Asimismo, el singlete en 8,57 ppm, corresponde al protón unido al carbono del grupo imina HC(8)=N(2), que se identifica claramente mediante el espectro bidimensional HSQC (**Figura 2-31**), que muestra la correlación entre el núcleo de hidrógeno y de carbono en HC(8)=N(2). Las señales observadas en el rango de 6,74-7,84 ppm se asignan a los protones de los anillos aromáticos.



**Figura 2-30.** Espectro de <sup>13</sup>C-RMN en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO de H<sub>3</sub>L<sub>3</sub>.



**Figura 2-31.** Espectro de RMN bidimensional HSQC de H<sub>3</sub>L<sub>3</sub> en el rango entre 6,5 y 9,0 ppm.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  la señal observada a mayor valor de desplazamiento, 162,26 ppm, corresponde al carbono C(7) del fragmento de la hidracida, que debido a su doble enlace con el átomo de oxígeno electronegativo es el más desapantallado de la molécula.

Las señales asignadas a los carbonos restantes del anillo aromático de 4-HBH se observan a 123,08; 129,64 y 115,05 ppm, mientras que las señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático del fragmento del aldehído se observan en 118,66; 145,93; 145,46; 119,00; 117,14 y 120,07 ppm.

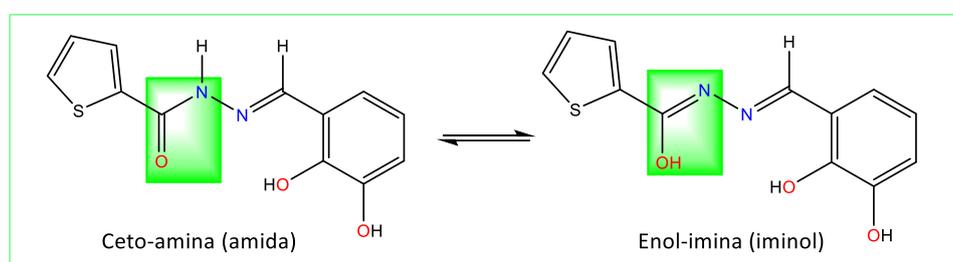
**Tabla 2-16.** Desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) para  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de  $\text{H}_3\text{L}_3$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

C/H	$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ NMR	$\delta$ (ppm) $^{13}\text{C}$ NMR
OH(C <sup>14</sup> )	11,94 (s, 1H)	145,93
OH(C <sup>13</sup> )	11,36 (s, 1H)	145,46
N(1)H	9,17 (s, 1H)	----
OH(C <sup>d</sup> )	10,19 (s, 1H)	160,84
HC(8)=N(2)	8,57 (s, 1H)	148,19
b	7,84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H)	129,64
10	6,94 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H)	120,07
12	6,86 (dd, $J = 7,9, 1,6$ Hz, 1H)	119,00
c	6,90 (m, 2H)	115,05
11	6,74 (t, $J=7,8$ Hz, 1H)	117,14
C(7)=O	----	162,26
a	----	123,08
9	---	118,66

### 2.4. DHBTPNNH ( $\text{H}_3\text{L}_4$ )

El compuesto  $N'$ -[(*E*)-(2,3-dihidroxifenil)metilideno]tiofeno-2-carbohidracida, el que por simplicidad se denominará en adelante DHBTPNNH o  $\text{H}_3\text{L}_4$ , contiene átomos donores N, O y S con capacidad quelante para la formación de compuestos estables con metales de transición.

Se forma por la reacción de condensación de tiofeno-2-carbohidracida (TPNNH) [37] con 2,3-dihidroxibenzaldehído (DHB) [31]. Al igual que las hidrazonas  $\text{H}_2\text{L}_1$  y  $\text{H}_2\text{L}_3$  descritas anteriormente, el fragmento de la hidracida en  $\text{H}_3\text{L}_4$  puede adoptar la forma tautomérica ceto-amina y/o enol-imina, con el fragmento del aldehído en la forma enol-imina, como se muestra en la **Figura 2-32**.

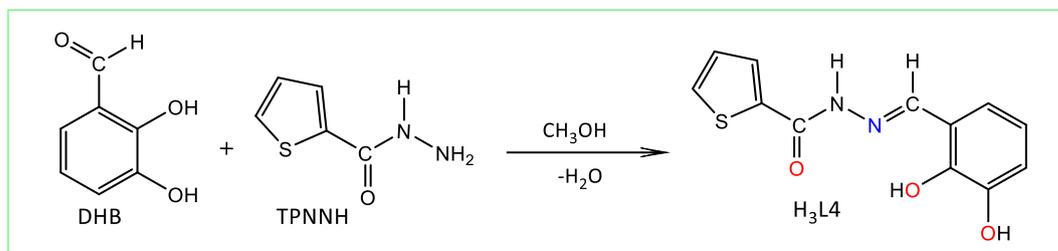


**Figura 2-32.** Formas tautoméricas del ligando  $\text{H}_3\text{L}_4$ .

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.4.1. Síntesis

El compuesto se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [38], reemplazando el etanol empleado como solvente por metanol y reduciendo el tiempo de calentamiento y de agitación a media hora, de acuerdo con el **Esquema 2-5**. Se obtuvieron cristales color anaranjado cuyo punto de fusión fue de 235-236 °C. El rendimiento de la reacción fue de 71% (0,2793 g).

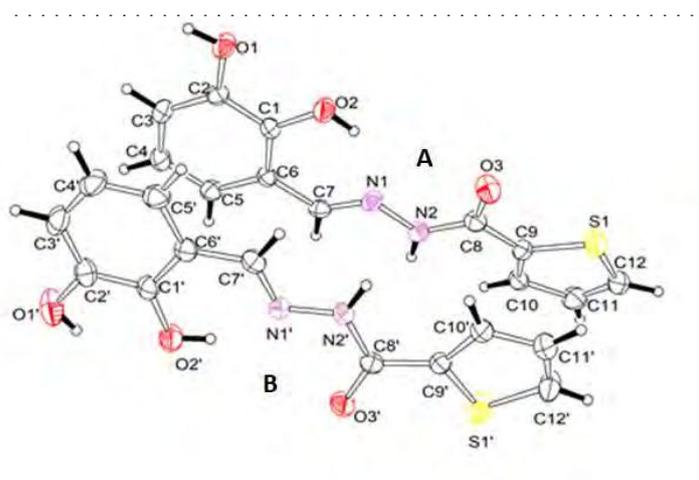


**Esquema 2-5.** Esquema de reacción para la obtención del ligando H<sub>3</sub>L4.

Su estructura cristalina fue determinada por Ali y colaboradores por lo que, a continuación, se realizará una breve descripción de los resultados del estudio cristalográfico reportado [38]. En las secciones siguientes se presentará el estudio espectroscópico y computacional realizado con la finalidad de completar la escasa información fisicoquímica encontrada para este compuesto, el que será empleado posteriormente como ligando para la obtención de compuestos de coordinación.

### 2.4.2. Características estructurales de H<sub>3</sub>L4

El sólido cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico, grupo espacial  $P2_12_12_1$  con ocho moléculas por celda unidad [38]. La unidad asimétrica contiene dos moléculas casi planas superpuestas, relacionadas entre sí por un eje de rotación C<sub>2</sub> no cristalográfico, las que se denominarán A y B de ahora en adelante y que pueden observarse en el gráfico ORTEP de la **Figura 2-33**.



**Figura 2-33.** ORTEP del ligando H<sub>3</sub>L4 tomado de Referencia [38].

El anillo tienil de la molécula A (C<sub>9</sub>C<sub>10</sub>C<sub>11</sub>C<sub>12</sub>S) presenta un ángulo de torsión de 10,1 (1)° con respecto al fragmento C<sub>8</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, mientras que el correspondiente ángulo de torsión de este

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

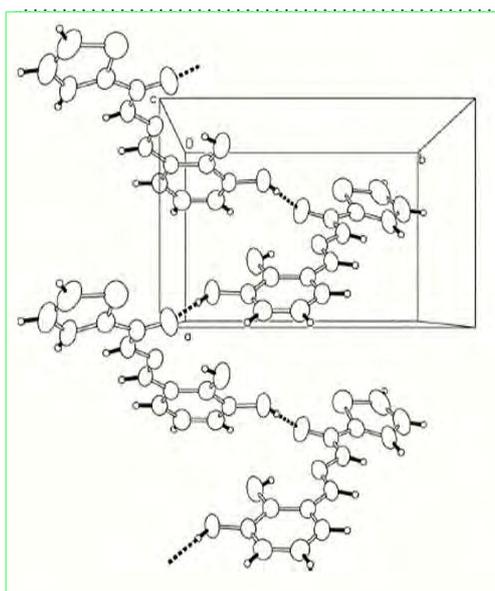
anillo en la molécula B es de  $15,4 (2)^\circ$ . Las moléculas A y B de cada unidad asimétrica interactúan entre sí mediante puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos  $N2-H2n \cdots O3'$ ,  $O1'-H1o' \cdots O2'$ ,  $N2'-H2n' \cdots O1$ , como se detalla en la **Tabla 2-17**.

Los átomos de hidrógeno fueron situados en posiciones calculadas ( $C-H = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $N-H = O-H = 0,85 \text{ \AA}$ ) y se incluyeron en la aproximación del modelo utilizado para el refinamiento de la estructura.

**Tabla 2-17.** Enlaces de puente de hidrógeno, distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle$ D-H...A	Operación de simetría
O1-H1o...O3	0,85	1,82	2,668(3)	173	$x + 1/2; -y + 1/2; -z + 2$
O2-H2o...N1	0,85	1,92	2,656(3)	144	
N2-H2n...O3'	0,85	2,20	3,028(3)	165	$x + 1/2; -y + 3/2; -z + 2$
O1'-H1o'...O2'	0,85	2,24	2,679(3)	112	
O2'-H2o'...N1'	0,85	1,86	2,595(3)	144	
N2'-H2n'...O1	0,85	2,22	3,017(3)	156	$x - 1/2; -y + 1/2; -z + 2$

Debido a la orientación del átomo de hidrógeno del grupo O1H, en la posición 3 del anillo del aldehído, la molécula A interactúa, a través de puentes de hidrógeno  $O1-H1 \cdots O3$  (**Tabla 2-17**), con moléculas vecinas relacionadas por simetría. Mediante esta interacción se genera, a lo largo del eje más corto de la celda unidad ortorrómbica, una cadena helicoidal como la que se muestra en la **Figura 2-34**. En contraposición, la disposición del átomo de hidrógeno unido a O1' en la molécula B, no posibilita una interacción similar, y se conecta con la molécula A solo mediante un puente de hidrógeno.



**Figura 2-34.** Representación de la cadena helicoidal que se origina entre la molécula A y moléculas vecinas unidas mediante enlaces de hidrógeno (ORTEP tomado de Referencia [38]).

Los resultados cristalográficos que se presentan en la **Tabla 2-18**, en la próxima sección, muestran que las longitudes de los enlaces  $C1-O2$  y  $C7=N1$  de  $1,359(4)$  y  $1,275(4) \text{ \AA}$  respectivamente, corresponden a valores esperados para enlaces simples y dobles, siendo, además, similares a las

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

encontradas para H<sub>2</sub>L1 y H<sub>3</sub>L3 y en compuestos estructuralmente relacionados [39]. Ambos valores son esperables para especies donde el fragmento del aldehído se encuentra en la forma enol-imina.

Por otra parte, las longitudes de enlace del grupo carbonilo C8=O3 [1,220(3)Å] y la correspondiente al C8-N2 del grupo amida [1,352(4) Å] son también similares a las determinadas para las hidrazonas H<sub>2</sub>L1 y H<sub>3</sub>L3 y revelan que el fragmento de la hidracida se encuentra en su forma ceto-amina.

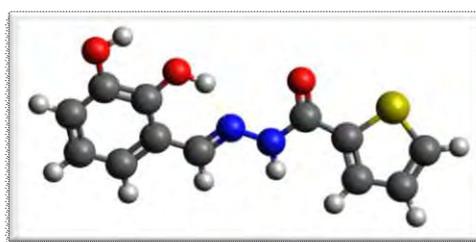
### 2.4.3. Detalles computacionales

El análisis conformacional de H<sub>3</sub>L4 se realizó mediante la variación sistemática de los ángulos de torsión que involucran a los átomos de la cadena central de la hidrazona, (O)C8-N2-N1=C7 (ver **Figura 2-27**), tomando como geometría de partida la estructura extraída de los datos cristalográficos informados en la referencia [38], correspondientes a la forma ceto-amina del ligando.

La búsqueda conformacional para H<sub>3</sub>L4 dio como resultado una serie de estructuras de mínima energía, resultando ser la más estable coincidente con la estructura de partida. Los conformeros con energías inmediatamente superiores, se encuentran a más de 2 kcal.mol<sup>-1</sup>, por lo que su contribución no sería significativa y no serán considerados para la discusión.

Se calcularon los autovalores de la matriz Hessiana de la energía total con respecto a las coordenadas nucleares, con la finalidad de constatar que las geometrías optimizadas fueran mínimos locales o puntos de silla en la superficie de energía potencial de las moléculas. Estos valores se transformaron en frecuencias vibracionales armónicas, las que servirán de soporte para la asignación de las bandas experimentales, en la sección siguiente.

En la **Figura 2-35** se presenta la geometría optimizada del conformero más estable encontrada para H<sub>3</sub>L4 y en **Tabla 2-18** se muestran los parámetros geométricos experimentales y calculados más importantes.



**Figura 2-35.** Geometría optimizada del conformero más estable encontrada para H<sub>3</sub>L4. Las esferas rojas, azules, grises, amarilla y blancas representan átomos de oxígeno, nitrógeno, carbono, azufre e hidrógenos respectivamente.

Como puede apreciarse en la **Tabla 2-18** y en la **Figura 2-35**, la geometría optimizada está en muy buen acuerdo con los parámetros geométricos determinados por DRX. Las mayores discrepancias en las distancias de enlace se observan en los enlaces N2-N1 y C8-N2, cuyas diferencias respecto del valor experimental, están en el orden 0,02-0,03 Å.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

**Tabla 2-18.** Comparación de distancias y ángulos experimentales seleccionados con valores calculados. Las distancias y ángulos de enlace se expresan (Å) y [°], respectivamente.

Distancias de enlace	Exp.	Cal.	Ángulos de enlace	Exp.	Cal.
C1-O2	1,359 (4)	1,351	O2-C1-C6	129,9 (2)	124,0
C1-C6	1,401 (3)	1,407	C1-C6-C7	121,9 (2)	120,9
C6-C7	1,445 (4)	1,450	C6-C7-N1	122,1 (2)	121,2
C7-N1	1,275 (4)	1,284	C8-N2-N1	118,4 (2)	120,2
N1-N2	1,369 (3)	1,353	N2-N1-C7	117,3 (2)	119,8
C8-N2	1,352 (4)	1,384	O3-C8-N2	122,6 (3)	122,7
C8-O3	1,220 (3)	1,214	N2-C8-C9	115,8 (2)	114,2
C8-C9	1,475 (3)	1,478			

Los ángulos de enlace muestran buena correspondencia en general, excepto el ángulo O2-C1-C6 que involucran al grupo O(2)H. Esta leve discrepancia en la geometría calculada es esperada debido a que ese grupo forma un puente de H con el átomo de N1, interacción que no se considera en el cálculo de la geometría.

Los espectros electrónicos se calcularon utilizando el funcional híbrido PBE0 [9] con el conjunto de bases aug-cc-pVTZ [11,12], incluido en la versión 3.0.3 del programa ORCA [6]. Asimismo, se incluyeron los efectos del solvente (MeOH) mediante el método COSMO. [8]

### 2.4.4. Espectroscopia vibracional

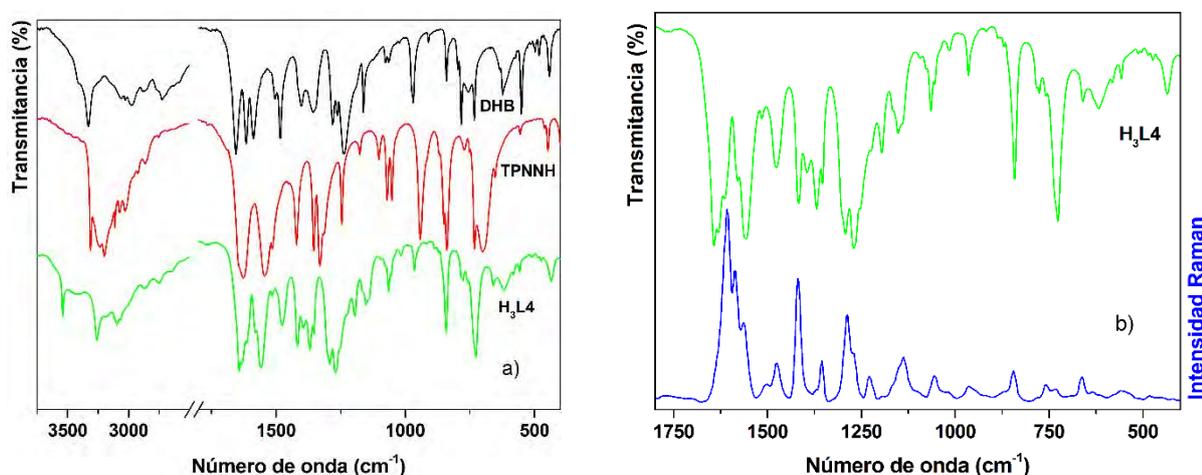
Se analizaron las propiedades vibracionales del ligando H<sub>3</sub>L4, en estado sólido, mediante espectroscopias FTIR y Raman. Para la obtención del espectro Raman se utilizó la línea de excitación de 785 nm. Los espectros FTIR del ligando y los precursores (DHB y TPNH), obtenidos entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, se muestran en la **Figura 2-36 a**), mientras que en la parte **b**) se presentan los espectros FTIR y Raman del ligando en la región comprendida entre 1800 a 400 cm<sup>-1</sup>. En la **Tabla 2-19** se presentan algunos números de onda seleccionados correspondientes a las bandas del espectro experimental y los valores calculados y en la **Tabla S2-4 del Apéndice 1** se encuentra la asignación completa de los espectros.

Se debe hacer notar que, con la finalidad de mantener una coherencia en el texto, se respetó la numeración impuesta en el ORTEP de la estructura cristalina reportada (**Figura 2-33**). Por ese motivo la numeración de los átomos del fragmento DHB en H<sub>3</sub>L4 cambia respecto al presentado para el ligando H<sub>2</sub>L3, el que también lo contiene.

En la región superior del espectro FTIR del precursor DHB, se observa una banda de absorción de intensidad media a 3329 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 3412 cm<sup>-1</sup>, que se asignan a los modos de estiramiento  $\nu_{O2H}$  y  $\nu_{O1H}$ , respectivamente [36]. Para el ligando H<sub>3</sub>L4 estos modos se calculan a 3735 y 3334 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, pudiendo asignarse a  $\nu_{O1H}$  la banda situada a 3416 cm<sup>-1</sup>. La señal asignable a  $\nu_{O2H}$ , que se espera a menores frecuencias debido a su participación en la interacción por puente de H con el N1, con formación del pseudo anillo de seis miembros, no se ha

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

podido identificar en el espectro. Por otra parte, en el espectro IR del compuesto se observa una banda de intensidad media a  $3539\text{ cm}^{-1}$ , la que indicaría que el ligando obtenido contiene agua de cristalización. [39]



**Figura 2-36.** a) Espectros FTIR del ligando H<sub>3</sub>L4 y sus precursores; b) Espectros FTIR y Raman de H<sub>3</sub>L4.

El espectro FTIR de H<sub>3</sub>L4 presenta una serie de bandas débiles entre  $3200\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  (calculadas:  $3250\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ) y entre  $3070\text{--}3000$  (calculadas  $3200\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ ) que se asignan a los modos de estiramiento  $\nu\text{C-H}$  de los anillos aromáticos de los fragmentos TPNNH y DHB, respectivamente. Las absorciones debidas a los modos de deformación en el plano y fuera del plano de los CH de ambos anillos, se observan en las regiones esperadas [13] (*Tabla S2-4 del Apéndice 1*). Asimismo, se observa una banda de intensidad media a  $3260\text{ cm}^{-1}$  que, con el soporte de los cálculos, se asigna a la frecuencia de estiramiento del N2H, del precursor TPNNH y cuyos modos de deformación en el plano y fuera del plano se observan a  $1556\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) y  $582\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $559\text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente, acoplados con otros modos característicos de la hidrazona.

La ausencia de las bandas debidas a los diferentes modos de vibración del grupo NH<sub>2</sub> de TPNNH y de la banda asignada al modo de estiramiento del grupo C=O del aldehído (DHB), confirman la formación de la hidrazona. Por otra parte, la presencia tanto de la banda debida al grupo carbonilo C=O, como de una banda muy intensa a  $1556\text{ cm}^{-1}$  (Ra  $1564\text{ cm}^{-1}$ ), relacionada con el estiramiento del grupo amina (C8-N2) acoplado con la deformación en el plano del N2H indica que en la molécula H<sub>3</sub>L4, el fragmento de la hidracida se encuentra en su forma tautomérica ceto-amina, como se corrobora mediante DRX.

**Tabla 2-19.** Asignación de bandas IR y Raman experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) seleccionadas de  $\text{H}_3\text{L4}$  y de sus precursores.

DHB			TPNNH <sup>[39]</sup>		H <sub>3</sub> L4 (DHBTPNNH)			
IR	Calc*	Asignación	IR	Asignación	IR	Ra	Calc*	Asignación
1655 vs	1756	$\nu(\text{C=O})^{\text{DHB}}$						
			1627 s,b	$\nu(\text{C=O3}) + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{N2H}$	1642 vs		1735	$[\nu(\text{C=O3}) + \delta\text{N2H}]^{\text{TPNNH}}$
					1632 sh	1608 vs	1666	$\nu\text{C7=N1}^* + \nu_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
1616 m	1655	$\nu_{\text{R}} + [\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}}$			1615 m		1656	$\nu_{\text{R}}^{\text{DHB}} + [\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}} + \nu\text{C7=N1}$
1588 m	1633	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O2H}$			1580 m-w	1588 s	1622	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O2H}$
			1542 s,b	$\delta\text{NH}_2$				
					1560 sh	1564 m	1558	$\nu\text{C8-N2} + \delta\text{N2H} + \nu\text{C=C}^{\text{Tph}}$
					1556 vs			
			1420 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	1417 m-s	1419 s	1451	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
			1354 m	$\nu\text{C-N} + \nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	1353 m	1355 w	1385	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \delta\text{C7H} + \nu\text{C8-N2}$
				$\nu\text{C-N} + \nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$			1379	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \delta\text{C7H} + \nu\text{C8-N2}$
			1330 m	$\rho_{\text{r}}\text{NH}_2$				
					1292 s	1287 m-s	1298	$[\nu\text{C-O2} + \delta\text{O1H}] + \delta\text{C7H}$
1280 m	1291	$\nu\text{C-O1} + \delta\text{C7H} + \delta_{\text{R}}$			1271 m-s	1270 sh	1296	$[\nu\text{C-O1} + \delta\text{O2H}] + \delta\text{C7H}$
1238 vs, b	1235	$\nu\text{C7C6} + \delta\text{O2H}$			1252 sh		1222	$\nu\text{C7C6} + \delta\text{O1H}$
			1246 m	$\nu\text{N-N}$	1226 sh	1229 w	1166	$\nu\text{N-N}$
			1070 m-w	$\nu\text{C-C}^{\text{Tph}}$	1065 m		1085	$\nu\text{C-C}^{\text{Tph}}$
			1052 m-w	$\nu\text{C-N} + \nu\text{C-S} + \delta\text{CH}^{\text{Tph}}$	1053 w	1056 w	1023	$\nu\text{C8-N2} + \nu\text{C9-S} + [\delta\text{CH}]^{\text{Tph}} + \text{DHB}$
			942 m	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$	917 vvw		918	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$
			851 m-w	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$	842 s	845 w	850	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$
841 m-w	843	$\delta_{\text{R}} + \nu\text{C-O2}$					864	$\delta_{\text{R}} + \nu\text{C-O2}$
			838 m	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2$				
783 m-w	783	$\delta_{\text{R}} + \delta(\text{O=C7C6})^{\text{Aldehído}}$						
			732 m-s	$\gamma\text{CH}^{\text{Tph}}$	726 s		728	$\gamma\text{CH}^{\text{Tph}}$
			698 m, b	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	660 vw	662 w	670	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
623 m, b	622	$\delta_{\text{R}}$			618 w, b		640	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
551 m-s	559	$\delta_{\text{R}}$			557 vw		562	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
			460 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	474 vvw		495	$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N-H}$
443 m	452	$\gamma(\text{O2H})$			435 m-w		465	$\gamma(\text{O2H})$

\*Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: TPNNH (hidracida) y DHB (aldehído), R: anillo, Tph: anillo del tiofeno  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$  deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho_{\text{r}}$ : rocking. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

Debido a la reacción de condensación, se observa una nueva banda de intensidad media a  $1615\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $1632\text{ cm}^{-1}$ , con una contraparte Raman definida, muy intensa, a  $1608\text{ cm}^{-1}$ . El hombro se asigna al modo de estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{N}1$ , característico de la formación de la hidrazona, mientras que la banda a  $1615\text{ cm}^{-1}$  corresponde, de acuerdo con los cálculos, a la vibración de estiramiento  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo DHB acoplada con el modo  $\nu\text{C}=\text{N}1$  y con las deformaciones en el plano de los grupos  $\text{O}1\text{H}$  y  $\text{O}2\text{H}$ . Estos últimos dos modos estarían también vinculados con una banda débil y un hombro a  $1152$  y  $1140\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que en el espectro de DHB aparecen como una banda de intensidad media a  $1162\text{ cm}^{-1}$ , asignada a ambas vibraciones en fase, a la misma frecuencia, como se muestra en la **Tabla S2-4 del Apéndice 1**. Allí, también se observa que las bandas a  $1395$  y  $1369\text{ cm}^{-1}$  se asignan, de acuerdo con los resultados de los cálculos, a vibraciones simultáneas de ambos grupos las que se encuentran acopladas con otras, características del anillo de la hidracida. La banda originada por la deformación fuera del plano ( $\gamma$ ) del grupo  $\text{O}2\text{H}$  aparece a  $435\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la debida a  $\text{O}1\text{H}$  no pudo ser identificada ya que probablemente se encuentra a número de onda inferiores al rango de medida.

Finalmente, la presencia de las bandas debidas a vibraciones del grupo  $\text{C}=\text{N}1$  y  $\text{O}2\text{H}$  en las regiones esperadas [13,36] demuestra que el fragmento del aldehído DHB permanece, como en los ligandos anteriores ( $\text{H}_2\text{L}1$  y  $\text{H}_3\text{L}3$ ), en su forma enol-imina.

### 2.4.5. Espectroscopía Electrónica

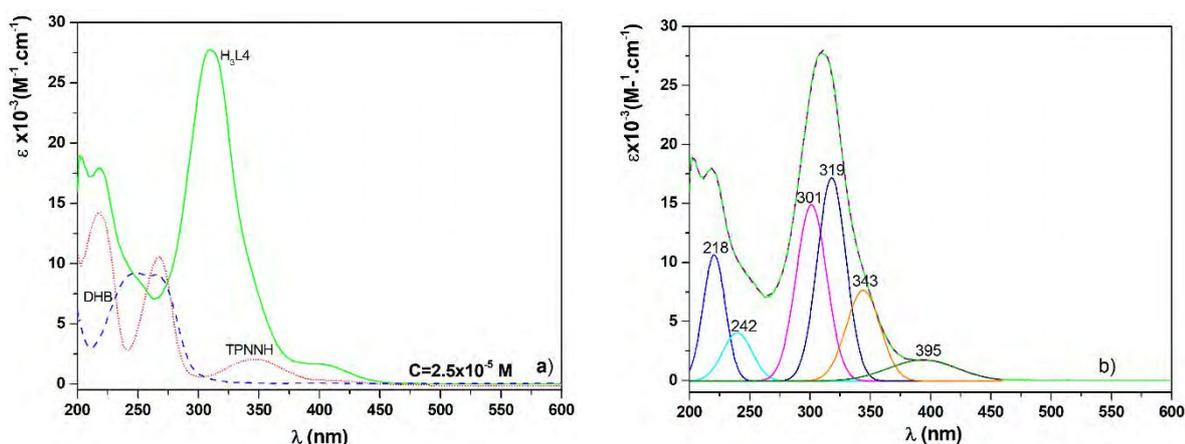
Para el estudio de las propiedades electrónicas del ligando, se registraron los espectros de absorción en solución y en estado sólido mediante medidas de reflectancia difusa, los que se analizan a continuación.

#### 2.4.5.1 UV-Visible en solución

Los espectros de absorción electrónica se midieron en soluciones de DMSO y MeOH, a diferentes concentraciones, en el rango espectral de 250 a 900 nm y 200 a 900 nm, respectivamente. En ambas soluciones, los espectros son comparables, mostrando el registrado en solución de DMSO el leve desplazamiento de las bandas hacia el rojo, efecto ya comentado en los compuestos descritos anteriormente.

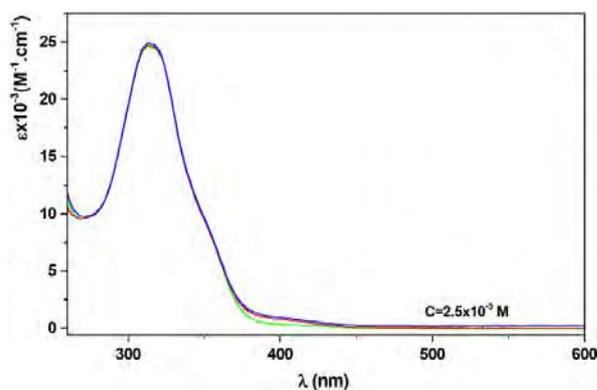
En la **Figura 2-37 a)**, se muestran comparativamente en solución de MeOH los espectros del ligando y sus precursores, entre 200 y 600 nm. En la región UV del espectro se distingue una banda intensa y ancha centrada a 309 nm, que ajusta, por deconvolución, a la suma de tres campanas gaussianas con máximos a 301, 319 y 343 nm (**Figura 2-37 b)**. Se observa, además, una banda menos intensa, a 218 nm, cuya cola de absorción contiene un hombro a aproximadamente 250 nm, que se atribuye a la banda obtenida por deconvolución a 242 nm. A menores energías se manifiesta una banda poco intensa con máximo en 395 nm. La señal a 202 nm se encuentra en el límite de corte del solvente y debe ser considerada con precaución.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales



**Figura 2-37.** a) Espectro electrónico en MeOH ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) de  $H_3L_4$  y sus precursores (DHB y TPNNH), b) Espectro de  $H_3L_4$  deconvolucionado entre 200 y 450 nm.

Las medidas realizadas con este ligando en los dos solventes, durante 48 hs, a fin de analizar su estabilidad, muestran diferencias respecto a lo determinado con los compuestos anteriores. Los resultados obtenidos en solución de MeOH muestran, desde el registro inicial ( $t=0$ ), la aparición de la banda de baja intensidad, a 395 nm (**Figura 2-37 b**). En solución de DMSO, en cambio, esta absorción se manifiesta a partir de las 24 horas sin experimentar modificaciones hasta las 48 horas, como se observa en la **Figura 2-38**. Este comportamiento sugiere la posibilidad de un equilibrio tautomérico ceto-amina  $\leftrightarrow$  enol-imina en ambos solventes, que se vería cinéticamente favorecido en MeOH. No obstante, considerando la intensidad relativa de ambas señales en los espectros experimentales, el equilibrio favorecería a la forma ceto-amina.



**Figura 2-38.** Estabilidad en solución de DMSO hasta 48 hs

En la **Tabla 2-20** se muestran los máximos de absorción experimentales determinados por deconvolución con sus respectivos coeficientes de extinción, junto con las energías de las transiciones electrónicas calculadas de acuerdo con lo descrito en la *sección 2.4.3.1* y expresadas como longitudes de onda. Como puede verse, existe un buen acuerdo entre las bandas experimentales y las energías calculadas, las que fueron seleccionadas según la fuerza del oscilador. En la tabla se incluyen los máximos de las bandas del espectro de absorción, obtenido mediante la técnica de reflectancia difusa de una muestra sólida, resultados que se discutirán en la siguiente sección.

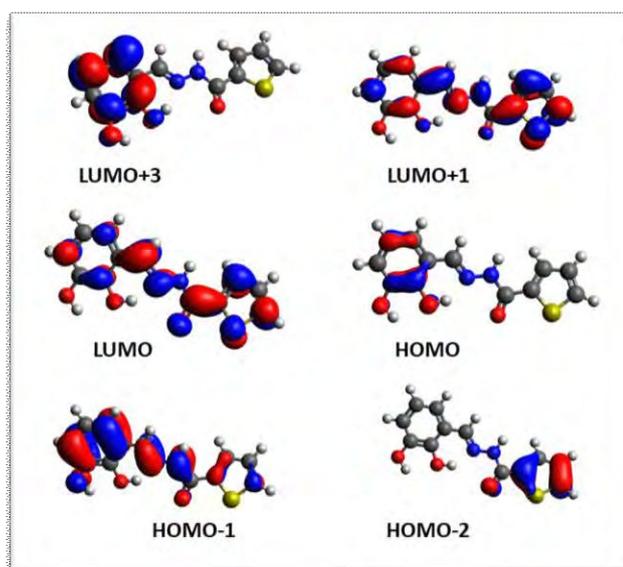
## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

**Tabla 2-20.** Espectro electrónico del ligando H<sub>3</sub>L4, en solución 2,5x10<sup>-5</sup> M de MeOH y mediante reflectancia difusa del sólido. Se incluye la fuerza del oscilador (F.O) de las transiciones electrónicas calculadas (en unidades atómicas).

H <sub>3</sub> L4			
Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa * <sup>a</sup> (nm)	Calc (nm). (F.O)	Asignaciones
202 (1,9x10 <sup>4</sup> ) <sup>++</sup>		204,5 (0,30)	HOMO→LUMO+3
218 (1,06x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	216	225,7 (0,10)	HOMO-2→LUMO+1
242(4x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	254	267 (0,057)	HOMO-2→LUMO
301 (1,5x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	306	291,5(0,024)	HOMO→LUMO+1
319 (1,7x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	318	311,2 (0,92)	HOMO-1→LUMO
343 (7,6x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	362	356,6 (0,10)	HOMO→LUMO
395 (1,68x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	----	----	-----

<sup>++</sup> Banda en el límite de corte del solvente, <sup>\*a</sup> Valores determinados por deconvolución.

En la **Figura 2-39** se presentan los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas detalladas en la **Tabla 2-20**, que se describen brevemente a continuación junto con la asignación propuesta.



**Figura 2-39.** Orbitales moleculares implicados en las transiciones electrónicas para H<sub>3</sub>L4.

La primera banda experimental a aproximadamente 202 nm se asigna a una transición HOMO→LUMO+3. Ambos orbitales están localizados sobre el anillo del fragmento DHB, con contribución de los oxígenos de los grupos OH. El HOMO presenta carácter  $\pi$  enlazante mientras que el LUMO+3 es del tipo  $\pi$  antienlazante.

La segunda banda experimental, que se encuentra a 218 nm, puede asignarse a una transición HOMO-2→LUMO+1. El HOMO-2 es un orbital de tipo  $\pi$  localizado sobre el anillo del tiofeno y el oxígeno del carbonilo, y el LUMO+1 es de tipo  $\pi^*$  deslocalizado sobre toda la molécula.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

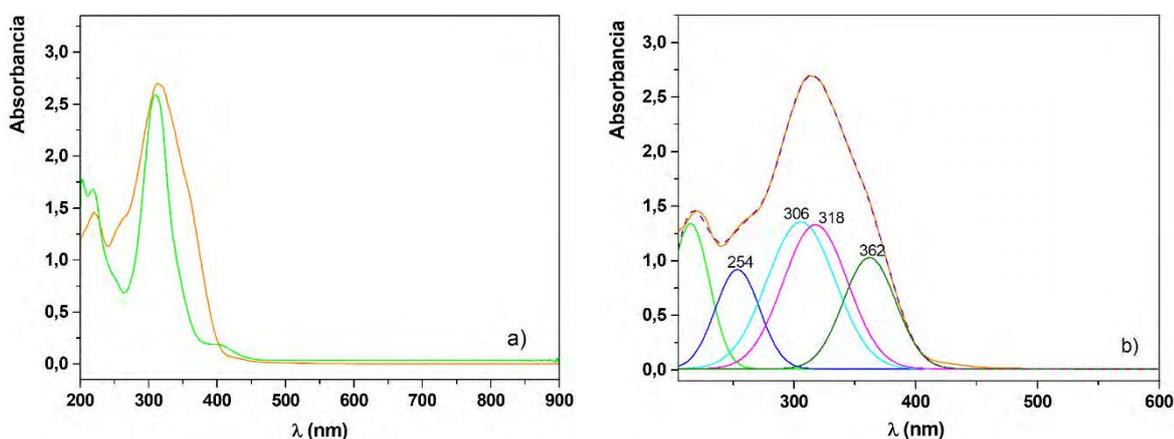
La banda observada a 309 nm y el hombro a 320 nm, se asignan a transiciones HOMO→LUMO+1 y HOMO-1→LUMO, respectivamente. La primera de ellas ocurre desde un OM localizado en el fragmento DHB hacia otro que involucra, además, el anillo del tiofeno y una contribución no despreciable de la cadena N-N=C. La segunda es una transición de tipo  $\pi$ - $\pi^*$  que involucra un OM localizado principalmente sobre el anillo del DHB, la cadena N-N=C y con pequeñas contribuciones del anillo tiofeno hacia otro que involucra la mayor parte de la molécula.

La banda a 343 nm puede describirse como una transición de tipo  $\pi$ - $\pi^*$ , que se asigna a la transición HOMO→LUMO, el primero localizado sobre el anillo del DBH y el segundo deslocalizado sobre toda la molécula.

Como los cálculos fueron realizados considerando únicamente la especie ceto-amina, predominante en el sólido, no predicen una transición que pueda relacionarse con la absorción obtenida en solución de MeOH a 395nm (valor obtenido por deconvolución) y que se atribuye a la forma enol- imina del equilibrio tautomérico.

### 2.4.5.2. Reflectancia difusa

Se registró el espectro de reflectancia difusa en el sólido. El espectro de absorbancia del sólido se presenta comparativamente con el registrado en solución de MeOH en la **Figura 2-40 a)**. La deconvolución del espectro del sólido dio como resultado cinco bandas con máximos a 216, 254, 306, 318 y 362 nm, las que listan en la **Tabla 2-20**, junto con las obtenidas en solución y mediante cálculos, mostrando una buena correlación entre ellas.



**Figura 2-40. a)** Espectros de absorción de H<sub>3</sub>L4 comparativos en solución de MeOH (verde) y en estado sólido (anaranjado) **b)** Espectro de absorción del sólido medido por reflectancia difusas, deconvolucionado.

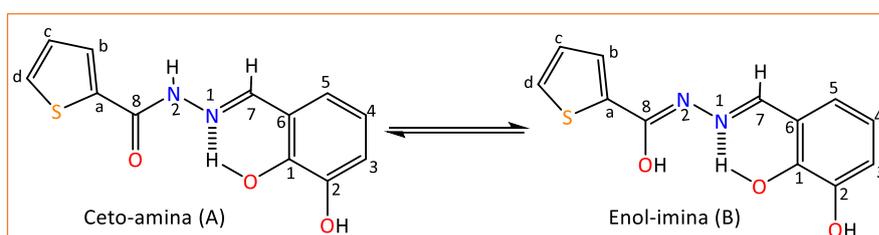
Claramente se observa la ausencia de la señal a 395 nm en el espectro del sólido, la que, como se explicó anteriormente se atribuye a la presencia de un pequeño porcentaje del tautómero enol-imina en equilibrio con la forma ceto-amina, en solución de MeOH.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.4.5. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

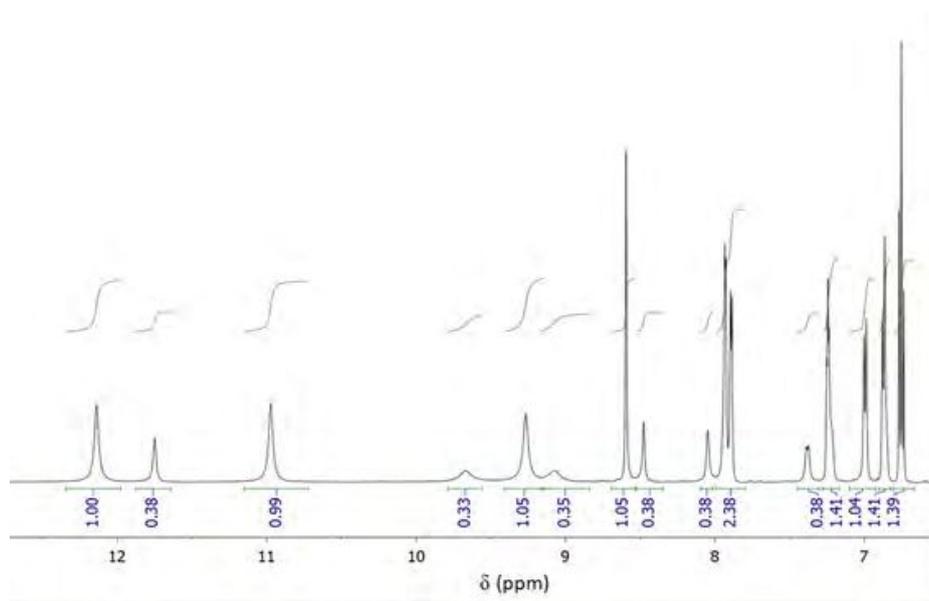
Para la caracterización del ligando H<sub>3</sub>L4, se registraron espectros <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y HSQC-RMN a 25°C, usando el solvente [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]. En los espectros monodimensionales se observa la presencia de líneas satélites que sustentan la existencia en solución de ambas especies tautoméricas, como se discutió en la sección anterior.

Para el análisis de los espectros RMN se considera la numeración impuesta a los átomos de ambos tautómeros, que se presenta en la **Figura 2-41**. En la **Tabla 2-21** se listan los datos experimentales de desplazamientos químicos, integraciones, multiplicidad y constantes de acoplamiento para ambos tautómeros.



**Figura 2-41.** Formas tautoméricas del ligando H<sub>3</sub>L4 con la numeración de los átomos.

En el espectro <sup>1</sup>H-RMN, que se presenta en la **Figura 2-42**, se observan dos conjuntos de señales que integran en una relación aproximada 70:30%. Cabe aclarar que las señales que integran para 1H son del tautómero amida (A), mayoritario en solución, mientras que las que integran para 0,4 H son del tautómero iminol (B). Aquellas cuya integración es aproximadamente 1,4 o 2,4, corresponden a señales solapadas de ambos tautómeros.



**Figura 2-42.** Espectro <sup>1</sup>H de H<sub>3</sub>L4 en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO.

Para el tautómero A se observan dos singletes anchos con desplazamientos químicos de 12,13 y 9,25 ppm, respectivamente, asociados a los protones de ambos grupos hidroxilos H-O(C1) y H-O(C2). Es interesante mencionar que el hidrogeno del grupo H-O(C1) está muy

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

desapantallado debido a la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno del grupo imina (O-H...N), por ese motivo la señal se observa a desplazamientos más altos. Por otro lado, se distingue otro singlete a 10,97 ppm que se asigna al hidrógeno amínico, N(2)H, lo que resulta consistente con la presencia de la forma ceto-amina de H<sub>3</sub>L4 en solución. En el tautómero B la señal correspondiente a grupo N(2)H, no se encuentra presente, como era esperado.

**Tabla 2-21.** Desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

C/H	Tautómero A		Tautómero B	
	$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ NMR	$\delta$ (ppm) $^{13}\text{C}$ NMR	$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ NMR	$\delta$ (ppm) $^{13}\text{C}$ NMR
OH(C <sup>1</sup> )	12,13(s, 1H)	146,09	11,75 (s, 0,38H)	145,91
N(2)H	10,97(s, 1H)	----	----	----
HO-C(8)=N	----	----	9,67	157,99
C(8)=O	----	161,63	----	----
OH(C <sup>2</sup> )	9,25(s, 1H)	146,49	9,07 (s, 0,35H)	146,22
HC(7)=N(1)	8,60(s, 1H)	148,99	8,48 (s, 0,38H)	141,79
5	7,93(d, J= 3.9 Hz, 1H)	129,71	8,05 (s, 0,38H)	135,18
d	7,89 (d, J = 5.0 Hz, 1H)	132,62	7,94 (no se resuelve)	134,98
b	6,99(d, 1H)	120,32	7,39	116,94
3	6,86(d, 1H)	119,68	6,85	117,87
c	7,25(t, 1H)	128,70	7,22 (sh)	127,10
4	6,74 (t, J=7,8 Hz, 1H)	119,84	6,74 (t, J=7,8 Hz, 1H)	119,35
a	----	141,79	----	116,89
6	----	133,72	----	121,62

Los multipletes que se observan en el rango entre 6,99-7,89 ppm, se atribuyen a los protones aromáticos del anillo del tiofeno. Asimismo, las señales observadas entre 6,74-7,93 ppm se asignan a los protones aromáticos de anillo del DHB. [21]

Como se observa en la **Figura 2-41**, en ambos tautómeros, el fragmento del aldehído precursor (DHB) conserva la disposición enol-imina, sin embargo, si se comparan entre ellos se observa que el grupo (H-O(C<sup>1</sup>)) fenólico se ve afectado por el equilibrio tautomérico, lo que se puede atribuir a que C(8) se encuentre en un grupo carbonilo o en un grupo enol, generando un desplazamiento de  $\delta=12,13$  ppm y  $\delta=11,75$  ppm en A y B, respectivamente.

Por otro lado, el análisis del espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN (**Figura 2-43**) presenta 24 señales que se atribuyen a los 12 núcleos de carbono en cada tautómero, lo que confirma lo propuesto a partir de los resultados obtenidos del espectro  $^1\text{H}$ -NMR. Para la mayoría de los átomos de carbono, se logra diferenciar una pequeña señal satélite.

Las señales de los carbonos aromáticos (DBH y TPNNH) se observan a desplazamientos comprendidos entre 141,79 y 120,32 ppm y las correspondientes a los átomos de carbonos cuaternarios C<sup>1</sup> y C<sup>2</sup> aparecen en valores muy próximos entre sí (146,09 y 145,46), motivo por el cual no resultó sencillo diferenciarlos.

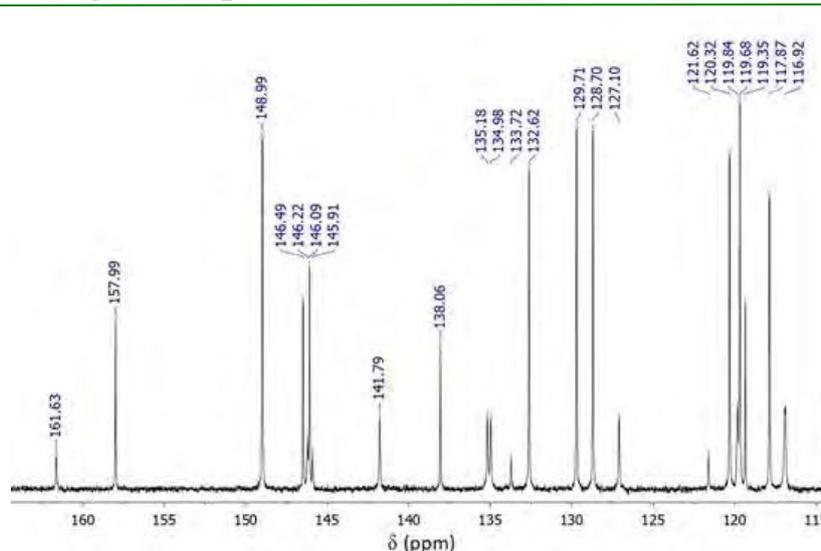


Figura 2-43. Espectro  $^{13}\text{C}$  de  $\text{H}_3\text{L}_4$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

El análisis del espectro HSQC (Figura 2-44) permitió asignar con precisión las señales asociadas a los grupo  $\text{HC}(7)=\text{N}(1)$ , y  $\text{C}(8)=\text{O}$  (Tabla 2-21), ya que sólo el primero está asociado a un protón. Asimismo, se identifica la presencia simultánea de la señal correspondiente al grupo  $\text{C}(8)=\text{O}$  para el tautómero A y la asociada al grupo  $\text{OH}-\text{C}(8)=\text{N}$  en el tautómero B, confirmando la presencia de ambas formas tautoméricas en la solución, como se mencionó anteriormente. Del análisis de la zona media de dicho espectro también fue posible asociar las señales debidas a los acoplamientos entre los carbonos y los hidrógenos aromáticos.

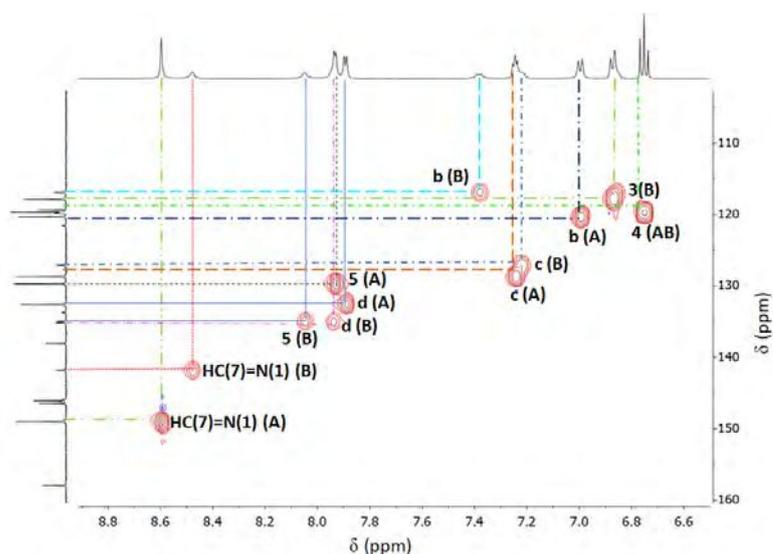


Figura 2-44. Espectro bidimensional HSQC de  $\text{H}_3\text{L}_4$ , A: tautómero amida, B: tautómero iminol.

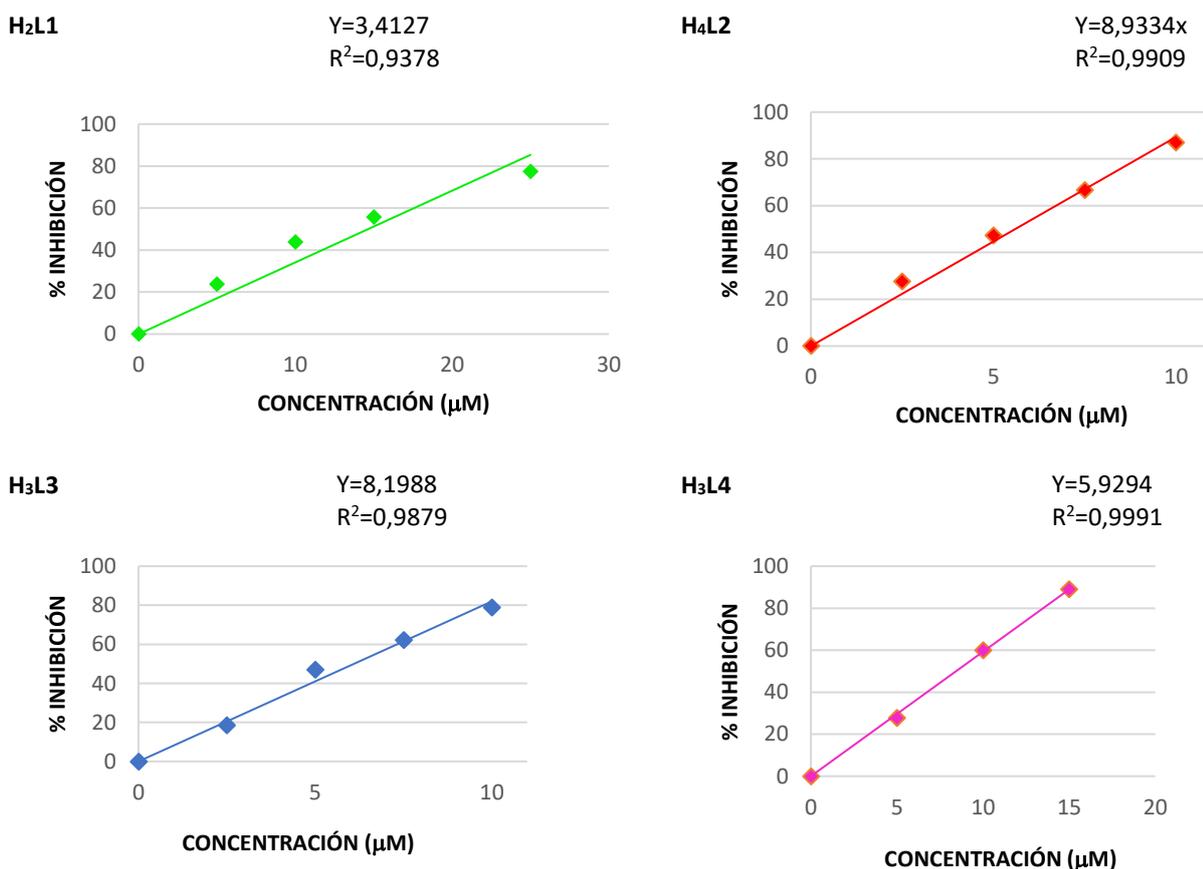
## 2.5. Actividad antioxidante

La actividad antioxidante de los ligandos  $\text{H}_2\text{L}_1$ ,  $\text{H}_4\text{L}_2$ ,  $\text{H}_3\text{L}_3$  y  $\text{H}_3\text{L}_4$ , se determinó en un rango de concentraciones entre 2,5 y 25  $\mu\text{M}$ , dependiendo de cada compuesto, empleando para ello el método de decoloración del ABTS, sal 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) de

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

diamonio. En este método, se genera inicialmente el monocatión radical ABTS<sup>•+</sup> a partir de la oxidación del ABTS, el que posteriormente, se reduce en presencia de agentes antioxidantes. Se utiliza como antioxidante de referencia el compuesto ácido (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox), como se detalla en el *capítulo 1, sección 1-14*.

A continuación, se presenta en la **Figura 2-45** los gráficos de porcentaje de inhibición del radical ABTS<sup>•+</sup> para cada uno de los compuestos.



**Figura 2-45.** Representación del porcentaje de inhibición del radical ABTS<sup>•+</sup> para cada compuesto a diferentes concentraciones.

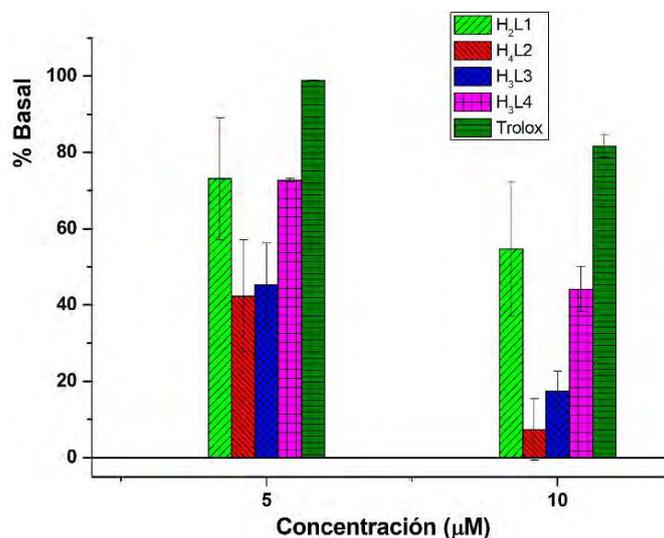
Los resultados se expresan mediante el parámetro TEAC (*Trolox equivalent antioxidant capacity*) que es la concentración de Trolox que presenta actividad equivalente a la unidad de concentración del compuesto analizado. Dicho valor se calcula con la ecuación presentada en la *sección 1-14, capítulo 1*. Los valores obtenidos para los compuestos se muestran en la **Tabla 2-22**.

**Tabla 2-22.** Valores de TEAC determinados a partir de la pendiente de la curva de % de inhibición.

Compuesto	H <sub>2</sub> L1	H <sub>4</sub> L2	H <sub>3</sub> L3	H <sub>3</sub> L4
TEAC	2,36	4,22	3,88	3,32

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

En la **Figura 2-46**, se presenta el gráfico de barras que muestra el % de radical ABTS<sup>+</sup> no consumido durante la reacción con cada compuesto evaluado, a determinadas concentraciones. El 100% corresponde a la ausencia de agente antioxidante y el porcentaje disminuirá de acuerdo con la actividad del compuesto ensayado.



**Figura 2-46.** Actividad antioxidante total medida como la reducción del catión radical ABTS<sup>+</sup> por agregado de los ligandos o Trolox.

Se encontró que los cuatro ligandos presentan mejor actividad antioxidante que el compuesto de referencia, Trolox. Estos resultados podrían deberse a que los compuestos contienen en su estructura un grupo OH en posición *orto* respecto al grupo funcional imina, mientras que en el Trolox el grupo OH ocupa la sexta posición respecto al grupo COOH (ver **Figura 1-1**, sección 1-14 del capítulo 1). Esta particularidad de los compuestos hidroxiaromáticos facilita la cesión de un átomo de H al radical y favorece la estabilización de la especie originada en la acción antioxidante, por delocalización electrónica en el sistema pi conjugado. Este comportamiento es similar a lo reportado para hidrazonas estructuralmente relacionadas. [40]

Haciendo una comparación entre los ligandos, se observa que el efecto de cada compuesto sobre el radical ABTS<sup>+</sup> disminuye en el orden H<sub>4</sub>L2 > H<sub>3</sub>L3 > H<sub>3</sub>L4 > H<sub>2</sub>L1 > Trolox. El mayor porcentaje (%) de inhibición lo presenta H<sub>4</sub>L2 (ver **Tabla 2-22**), lo que podría atribuirse a la presencia de dos fragmentos de *o*-vanillina con dos grupos hidroxilos en posición *orto*, esta elevada capacidad antioxidante también fue encontrada en compuestos estructuralmente similares. [41,42]

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.6. Conclusiones parciales

Se sintetizaron y caracterizaron mediante diversas técnicas fisicoquímicas cuatro compuestos identificados como H<sub>2</sub>L1, H<sub>4</sub>L2, H<sub>3</sub>L3 y H<sub>3</sub>L4, los que, por sus características estructurales, resultan potencialmente aptos como ligandos para la formación de complejos metálicos activos, mono y polinucleares.

Los compuestos, H<sub>2</sub>L1, H<sub>3</sub>L3, H<sub>3</sub>L4 pertenecen a la familia de las N-acilhidrazonas, de fórmula general RC(H)=N-N(H)C=OR', y contienen sitios donores ONO, con capacidad quelante. Se obtuvieron mediante reacciones de condensación de los aldehídos, (*o*-HVA) o (DHB), con una hidracida (4-HBH o TPNNH), en relación molar 1:1 de ambos precursores.

Los compuestos H<sub>3</sub>L3 y H<sub>3</sub>L4, poseen dos grupos OH, en posiciones orto y meta respecto al grupo funcional imina, que provienen del aldehído precursor 2,3-dihidroxibenzaldehído (DBH). Esta característica conduce a un aumento de la denticidad potencial de estos ligandos respecto a H<sub>2</sub>L1, hidrazona derivada de un *o*-hidroxibenzaldehído monosustituido.

El compuesto H<sub>4</sub>L2 pertenece a la familia de las tiocarbohidrazonas, las que se caracterizan por contener el grupo (>C=N-HN-C(=S)-NH-N=C<). La tiocarbohidracida condensa con dos moléculas del aldehído, generando un ligando polifuncional estable [(OVA)<sub>2</sub>TCH], con sitios donores ONS y con buen rendimiento de síntesis para relación molar 2:1. Los numerosos intentos realizados para obtener la especie monosustituida [OVATCH], dieron como resultado mezclas, donde la especie mayoritaria resulto ser siempre la bis-tiocarbohidrazona.

De los cuatro compuestos, H<sub>3</sub>L3 fue obtenido por primera vez y en forma de monocristal. Esto permitió la determinación de su estructura cristalina, junto con la de H<sub>4</sub>L2, compuesto obtenido previamente, como sólido amorfo, por otro grupo de investigación.

Se completó el estudio fisicoquímico de H<sub>2</sub>L1 y H<sub>3</sub>L4, de los que se encontró escasa información en la literatura a pesar de que sus estructuras cristalinas habían sido reportadas.

En las hidrazonas estudiadas, H<sub>2</sub>L1 H<sub>3</sub>L3 y H<sub>3</sub>L4, la presencia de la función amida [(H)N-C=O] en el fragmento de la hidracida posibilita la existencia de un equilibrio tautomérico entre las formas *ceto-amina* (*amida*) y *enol-imina* (*iminol*). Como la forma *enol-imina* del fragmento del aldehído puede experimentar un equilibrio similar, podrían establecerse equilibrios entre cuatro formas tautoméricas que involucran ambas partes de la molécula: *ceto-amina/enol-imina*, *enol-imina/enol imina*, *ceto-amina/ceto-amina* y *enol-imina/ceto-amina*. Los resultados obtenidos permitieron establecer que, en estado sólido, los tres compuestos se encuentran en la forma tautomérica *ceto-amina/enol imina*.

Los registros de los espectros electrónicos en solventes orgánicos (DMSO y/o MeOH), analizados durante un período máximo de 72 hs, en varios intervalos de tiempo, permitieron comprobar la estabilidad de las hidrazonas H<sub>2</sub>L1 H<sub>3</sub>L3 y H<sub>3</sub>L4, en solución. Estos resultados complementados con los de RMN permitieron concluir que la forma tautomérica presente en el sólido se conserva en solución, excepto para el ligando H<sub>3</sub>L4. La aparición de la forma *enol-*

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

*imina/enol-imina* se manifiesta en los espectros UV-Vis en solución de MeOH y DMSO y se corrobora mediante los espectros de RMN en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

La bis-tiocarbohidrazona  $\text{H}_4\text{L}_2$  puede existir en dos formas tautoméricas, tiona ( $\text{C}=\text{S}$ ) y tiol ( $\text{C}-\text{SH}$ ). La presencia de los grupos  $\text{C}=\text{N}$  en la cadena central posibilita la existencia de isomería geométrica en la forma tiol, la que, a su vez, puede encontrarse como isómero *syn* o *anti*. Los estudios de DRX y espectroscópicos permitieron determinar que el ligando  $\text{H}_4\text{L}_2$  se encuentra en la forma tiona ( $\text{C}=\text{S}$ ), tanto en estado sólido como en la solución de  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , empleada para las medidas de RMN. Los resultados cristalográficos muestran la presencia de dos moléculas por unidad asimétrica, estructuralmente similares y casi planas, cuya estructura molecular se estabiliza a través de interacciones de puente de hidrógeno intra e intermoleculares. El análisis de estabilidad mediante el registro de los espectros electrónicos en solución de DMSO y MeOH descartan, además, la posibilidad, hasta las 48 hs, de un equilibrio tautomérico entre las formas tautoméricas mencionadas.

El empleo de las herramientas de cálculo basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) permitió asignar de forma completa los espectros vibracionales y electrónicos de los cuatro compuestos. Se encontró una buena correlación entre los valores calculados para las distintas propiedades estudiadas y los datos experimentales correspondientes.

Se demostró que los cuatro compuestos presentan mejor actividad antioxidante que el compuesto de referencia Trolox sobre el radical  $\text{ABTS}^{+\bullet}$ ,  $\text{H}_4\text{L}_2 > \text{H}_3\text{L}_3 > \text{H}_3\text{L}_4 > \text{H}_2\text{L}_1 > \text{Trolox}$ . El mayor y el menor porcentaje de inhibición se manifiesta en las especies que contienen como aldehído *o*-HVA, mientras que en la posición intermedia se encuentran las dos especies derivadas del aldehído DHB.

La mayor actividad presentada por la tiocarbohidrazona  $\text{H}_4\text{L}_2$ , podría estar relacionado con el hecho de que este compuesto contiene dos fragmentos del aldehído *o*-HVA y por lo tanto dos grupos hidroxilos, en posición *orto* respecto al grupo imina, mientras que  $\text{H}_2\text{L}_1$ , que mostró el menor porcentaje de inhibición, posee solo un grupo OH en la misma posición.

Los ligandos  $\text{H}_3\text{L}_3$  y  $\text{H}_3\text{L}_4$ , que se encuentran en posición intermedia, contienen dos grupos OH, pero uno en posición *orto* y el otro en posición *meta* respecto al grupo funcional imina. La diferencia entre ellos es que  $\text{H}_3\text{L}_3$  contiene un grupo OH adicional en el fragmento de la hidracida, en posición *para*.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

### 2.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Hosseini-Monfared, E. Pousaneh, S. Sadighian, S.W. Ng, E.R.T. Tiekink, Syntheses, structures, and catalytic activity of copper(II) aroylhydrazone complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639(2) (2013) 435-442. Doi:10.1002/zaac.201200395.
- [2] X. Su, I. Aprahamian, Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1963–1981. Doi:10.1039/c3cs60385g.
- [3] J.-F. Lu, 4-Hydroxy- N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzohydrazide monohydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E*, 64 (2008) o2032–o2032. Doi:10.1107/S1600536808030894.
- [4] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. Doi:10.1063/1.464913.
- [5] 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.
- [6] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. Doi:10.1002/wcms.81.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023. Doi:10.1063/1.456153.
- [11] N.B. Balabanov, K.A. Peterson, Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc-Zn, *J. Chem. Phys.* 123 (2005). Doi:10.1063/1.1998907.
- [12] V. Arjunan, A. Jayaprakash, K. Carthigayan, S. Periandy, S. Mohan, Conformational, structural, vibrational and quantum chemical analysis on 4-aminobenzohydrazide and 4-hydroxybenzohydrazide. A comparative study, *Spectrochim. Acta, Part A*, 108 (2013) 100–114. Doi:10.1016/j.saa.2013.01.076.
- [13] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, INC., Boston, 1991.
- [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6ta. edition, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [15] R. Pis-Diez, G.A. Echeverría, O.E. Piro, J.L. Jios, B.S. Parajón-Costa, A structural, spectroscopic and theoretical study of an o-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism, *New J. Chem.* 40 (2016) 2730–2740. Doi:10.1039/c5nj01039j.
- [16] 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.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

- [17] R. A. Nyquist, The O-H out-of-plane deformation in intramolecularly hydrogen bonded phenols, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1655–1664. Doi:10.1016/0371-1951(63)80162-9.
- [18] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (II), *TV-TG*. 18 (2011) 117–124.
- [19] G. Kortün, *Reflectance Spectroscopy (Principles, Methods, Applications)*, Springer-Verlag, New York, 1969.
- [20] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7512–7515. Doi:10.1021/jo971176v.
- [21] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data.*, Springer, 2000.
- [22] F. Kurzer, M. Wilkinson, The chemistry of carbonylhydrazone and thiocarbonylhydrazone, *Chem. Rev.* 70 (1970) 111–149. Doi:10.1021/cr60263a004.
- [23] D. Dragancea, V.B. Arion, S. Shova, E. Rentschler, N. V. Gerbeleu, Azine-bridged octanuclear copper(II) complexes assembled with a one-stranded ditopic thiocarbonylhydrazone ligand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7938–7942. Doi:10.1002/anie.200501807.
- [24] C. Bustos, O. Burckhardt, R. Schrebler, D. Carrillo, A.M. Arif, A.H. Cowley, C.M. Nunn, Synthesis, characterization, and electrochemistry of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of Schiff bases derived from carbonylhydrazone, thiocarbonylhydrazone, and salicylaldehyde. Crystal structures of  $[\text{MoO}_2(\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NN}=\text{CSNHN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH-o})\text{Me}_2\text{SO}]$  and  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NN}=\text{CONN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O-o})(\text{Me}_2\text{SO})_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{SO}$ , *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3996–4001. Doi:10.1021/ic00345a017.
- [25] D. Dragancea, A. W. Addison, M. Zeller, L. K. Thompson, D. Hoole, M. D. Revenco, A. D. Hunter, Dinuclear copper(II) complexes with bis-thiocarbonylhydrazone ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2530–2536. Doi:10.1002/ejic.200701187.
- [26] A. Braibanti, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, Crystal and molecular structure of thiocarbonylhydrazone, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 25 (1969) 2286–2290. Doi:10.1107/s0567740869005589.
- [27] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, A.G. Orpen, L. Brammer, R. Taylor, Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1989) S1–S83. Doi:10.1039/p298700000s1.
- [28] M.R. Truter, Comparison of photographic and counter observations for the X-ray crystal structure analysis of thiourea, *Acta Cryst.* 22 (1967) 556–559. Doi:10.1107/s0365110x67001124.
- [29] S. Ghali, F. Hyzwany, Synthesis, structure and spectral characterization of Cu(II) complexes of thiocarbonylhydrazone and derivatives, *Chem. Mater. Res.* 9 (2017) 1-9.
- [30] H. Muğlu, M.S. Çavuş, T. Bakır, H. Yakan, Synthesis, characterization, quantum chemical calculations and antioxidant activity of new bis-isatin carbonylhydrazone and thiocarbonylhydrazone derivatives, *J. Mol. Struct.* 1196 (2019) 819–827. Doi:10.1016/j.molstruc.2019.07.002.
- [31] S.W. Ng, 2,3-Dihydroxybenzaldehyde, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 61 (2005) 2301–2302. Doi:10.1107/S1600536805019719.
- [32] R.A. Jamal, U. Ashiq, M.N. Arshad, Z.T. Maqsood, I.U. Khan, 4-Hydroxy-benzohydrazone, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 65 (2009) 0–6. Doi:10.1107/S1600536809025094.
- [33] M. Sutradhar, E.C.B.A. Alegria, K.T. Mahmudov, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, Iron(III) and cobalt(III) complexes with both tautomeric (keto and enol) forms of aroylhydrazone ligands: catalysts for the microwave assisted oxidation of alcohols, *RSC Adv.*, 6 (2016) 8079–8088. Doi:10.1039/C5RA25774C.

## Capítulo 2. Ligandos polidentados funcionales

- [34] M. Sutradhar, M. V. Kirillova, M.F.C. Guedes da Silva, C.M. Liu, A.J.L. Pombeiro, Tautomeric effect of hydrazone Schiff bases in tetranuclear Cu(II) complexes: magnetism and catalytic activity towards mild hydrocarboxylation of alkanes, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 16578–16587. Doi:10.1039/c3dt52453a.
- [35] H.M. Ali, S. Puvaneswary, W.J. Basirun, S.W. Ng, 3-Hydroxysalicylaldehyde benzoylhydrazone, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 61 (2005) 1013–1014. Doi:10.1107/S1600536805007555.
- [36] V. Balachandran, V. Karpagam, Conformational stability, vibrational assignments of 2,3-dihydroxy benzaldehyde as supported by ab initio, hybrid density functional theory and normal coordinate analysis, *J. Mol. Struct.* 1038 (2013) 52–61. Doi:10.1016/j.molstruc.2013.01.039.
- [37] Z.-L. Jing, M. Yu, X. Chen, (*E*)-4-Hydroxy-*N*'-(2-thienylmethylene) benzohydrazide, *Acta Crystallogr., Sect. E* 63 (2007) o3843–o3843. Doi:10.1107/S160053680704015
- [38] H.M. Ali, S. Puvaneswary, W.J. Basirun, S.W. Ng, 3-Hydroxysalicylaldehyde 2-thienoylhydrazone, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 61 (2005) 1083–1084. Doi:10.1107/S160053680500841X.
- [39] 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.
- [40] N. Belkheiri, B. Bouguerne, F. Bedos-Belval, H. Duran, C. Bernis, R. Salvayre, A. Nègre-Salvayre, M. Baltas, Synthesis and antioxidant activity evaluation of a syringic hydrazones family, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 3019–3026. Doi:10.1016/j.ejmech.2010.03.031.
- [41] D. Tzankova, S. Vladimirova, D. Aluani, Y. Yordanov, L. Peikova, M. Georgieva, Synthesis, in vitro safety and antioxidant activity of new pyrrole hydrazones, *Acta Pharm.* 70 (2020) 303–324. Doi:10.2478/acph-2020-0026.
- [42] A.R. Zuo, Y.Y. Yu, Q.L. Shu, L.X. Zheng, X.M. Wang, S.H. Peng, Y.F. Xie, S.W. Cao, Hepatoprotective effects and antioxidant, antityrosinase activities of phloretin and phloretin isonicotinyl hydrazone, *J. Chinese Med. Assoc.* 77 (2014) 290–301. Doi:10.1016/j.jcma.2014.01.007.

---

# Capítulo 3.

## Compuestos de coordinación de Cu(II)

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

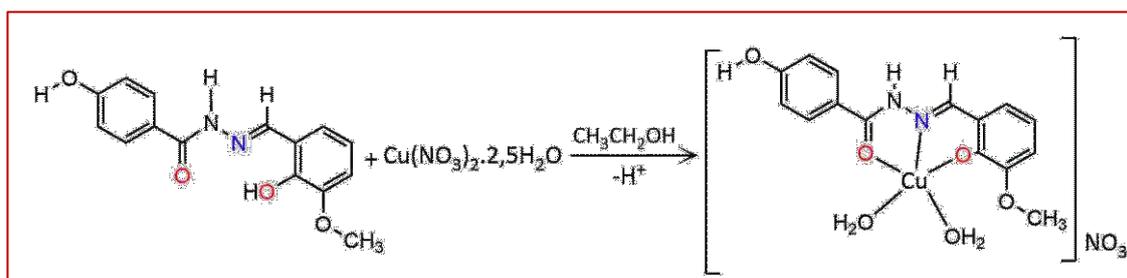
### 3.1 Complejos de cobre(II)

#### 3.1.1. H<sub>2</sub>L1 con nitrato de cobre(II): [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)

El compuesto [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>], al que en adelante se denominará complejo (P), se obtuvo a partir del ligando H<sub>2</sub>L1 (también denominado OVAHBH y analizado en la sección 2.1 del capítulo 2) y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, como se presenta a continuación.

##### 3.1.1.1. Síntesis

Se agregaron, gota a gota y con agitación constante, 20 ml de solución del ligando H<sub>2</sub>L1 (0,1521 g, 0,5 mmol) en etanol al 96% a 20 ml de una solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (0,1163 g, 0,5 mmol) en el mismo solvente (**Esquema 3-1**). Durante la adición del ligando, el color azul inicial de la solución de cobre cambió gradualmente a un color verde oscuro. La mezcla de reacción se agitó durante 5 horas a 50°C y la solución verde brillante resultante se dejó en digestión a temperatura ambiente. Después de aproximadamente un mes, se obtuvieron monocristales de color verde, de calidad adecuada para el análisis estructural por difracción de rayos X.



**Esquema 3-1.** Reacción de obtención del complejo [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>).

El complejo obtenido es estable a temperatura ambiente y soluble en DMSO, DMF, EtOH y MeOH. El rendimiento de la reacción fue de 66% (0,1477 g). El punto de fusión: 275-277 °C. El análisis elemental calculado para C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (PM = 446,86 g/mol) fue: C: 40,32%, H: 3,83%, N: 9,40%; encontrado: C: 40,36, H: 3,48, N: 9,24%.

##### 3.1.1.2. Características estructurales de [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)

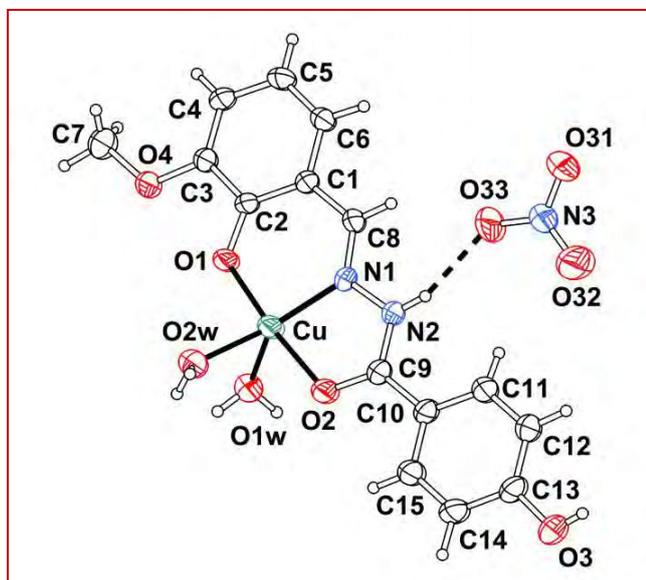
La estructura cristalina del complejo se determinó por difracción de rayos X (DRX) de monocristal. En la **Tabla 3-2**, se presentan los datos-cristalográficos más relevantes del refinamiento de la estructura.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

**Tabla 3-1.** Datos cristalográficos de  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$ .

Formula empírica	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{CuN}_3\text{O}_9$
Peso Formula	446,86 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones celda unidad	
	a = 6,7948(5)
	b = 9,2007(5)
	c = 15,622(1)
	$\alpha = 99,753(5)$
	$\beta = 94,004(6)$
	$\gamma = 109,597(6)$
Volumen(Å <sup>3</sup> )	898,3(1)
Z	2
Densidad (calculada)	1,6521 Mg/m <sup>3</sup>

En la **Figura 3-1** se muestra la figura ORTEP [1] del complejo (P) con la numeración de los átomos propuesta. Los enlaces metal-ligando se indican mediante líneas sólidas y con líneas punteadas se muestra la interacción por puente de hidrógeno que se establece entre el hidrógeno del grupo N2-H y uno de los átomos de oxígeno del anión nitrato.



**Figura 3-1.** Representación ORTEP del complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$ .

En la **Tabla 3-2**, se enumeran algunos parámetros geométricos experimentales seleccionados, donde se incluyen los parámetros calculados, que serán discutidos en la sección siguiente.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

El análisis estructural muestra que el ligando coordina al centro metálico como monoanión (HL<sup>1-</sup>) por deprotonación del grupo O1H del fragmento del aldehído, en su forma tautomérica ceto-amina (*Esquema 2-1, capítulo 2*).

El ion Cu(II) se encuentra en un entorno piramidal de base cuadrada, distorsionado. El ligando, aproximadamente plano, coordina mediante el átomo de oxígeno del grupo fenóxido [d(Cu-O1) = 1,899 (3) Å], el nitrógeno del grupo azometina [d(Cu-N1) = 1,919 (3) Å] y el átomo de oxígeno carbonílico [d(Cu-O2) = 1,971 (3) Å] en la base de la pirámide, la que se completa con un átomo de oxígeno de una molécula de agua [d(Cu-O2w) = 2,031 (3) Å]. El Cu(II) se encuentra ubicado a 0,043 (2) Å por encima del plano basal y en la posición apical se ubica una segunda molécula de agua [d(Cu-O1w) = 2,307 (3) Å].

Los datos cristalográficos muestran que el poliedro de coordinación experimenta una elongación en el eje Z. Como se observa en la **Tabla 3-2**, la distancia Cu-O1w axial es más larga que las distancias ecuatoriales, siendo este comportamiento similar al reportado para otros compuestos de cobre con geometría piramidal de base cuadrada [2–4]. Esta distorsión puede interpretarse en términos de un efecto Jahn-Teller de segundo orden, el que se origina a partir de estados no degenerados cercanos en energía. [4,5]

**Tabla 3-2.** Parámetros geométricos seleccionados experimentales y calculados para (P). Las distancias de enlaces se expresan en Angstroms [Å], los ángulos de enlace y de torsión en grados [°].

Complejo (P)								
Dist de enlace	Exp	Calc.	Ángulos de enlace	Exp.	Calc.	Ángulos de torsión	Exp.	Calc.
C2-O1	1,320 (4)	1,306	O1-Cu-N1	92,9 (1)	93,1	C7-O4-C3-C2	177.2 (3)	179.0
C1-C2	1,408 (5)	1,428	O1-Cu-O2	174,0 (1)	174,4	O1-C2-C1-C8	2.3 (6)	-1.6
C1-C8	1,431 (5)	1,422	N1-Cu-O2	81,2 (1)	81,2	C2-C1-C8-N1	0.2 (6)	0.1
C8-N1	1,292 (5)	1,297	O1-Cu-O2w	93,1 (1)	87,2	C1-C8-N1-N2	-180.0 (3)	-179.1
N1-N2	1,378 (4)	1,373	N1-Cu-O2w	149,1 (2)	161,7	C8-N1-N2-C9	175.9 (3)	177.9
C9-N2	1,336 (5)	1,356	O2-Cu-O2w	92,6 (1)	98,1	N1-N2-C9-O2	1.4 (5)	1.5
C9-O2	1,260 (4)	1,259	O1-Cu-O1w	90,0 (1)	88,5	O2-C9-C10-C11	-176.8 (4)	-169.7
C9-C10	1,459 (5)	1,459	N1-Cu-O1w	123,6 (1)	117,5	H-O3-C13-C14	176.2 (4)	-179.8
Cu-N1	1,919 (3)	1,939	O2-Cu-O1w	92,1 (1)	94,0	C10-C9-O2-Cu	177.9 (3)	179.1
Cu-O1	1,899 (3)	1,886	O2w-Cu-O1w	86,7 (1)	80,8	C9-O2-Cu-O1	14.0 (1)	1.6
Cu-O2	1,971 (3)	1,990	O1-C2-C1	125,5 (3)	125,0	O2-Cu-O1-C2	-15.3 (1)	-3.9
Cu-O1w	2,307 (3)	2,423	C2-C1-C8	123,2 (3)	122,7	Cu-O1-C2-C1	-0.2 (5)	3.4
Cu-O2w	2,031 (3)	2,060	C1-C8-N1	123,2 (3)	124,5	Cu-N1-C8-C1	-4.5 (5)	-0.6
			C8-N1-N2	119,7 (3)	121,7	Cu-N1-N2-C9	-0.3 (4)	-0.9
			N1-N2-C9	115,8 (3)	116,4	C9-O2-Cu-O1w	124.9 (3)	117.8
			O2-C9-N2	118,1 (3)	117,9	C9-O2-Cu-O2w	-148.3 (3)	-169.9
			N2-C9-C10	119,6 (3)	120,0	C2-O1-Cu-O1w	-126.4 (3)	-120.4
			C11-C10-C9	122,6 (4)	123,2	C2-O1-Cu-O2w	147.0 (3)	158.7

La coordinación del ligando HL<sup>1-</sup> con el ion cúprico genera dos anillos quelato, uno de cinco (Cu-O2-C9-N2-N1-) y otro de seis (Cu-O1-C2-C1-C8-N1-) miembros, los que comparten el enlace Cu-N1.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

Los datos estructurales del catión complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2]^+$  son similares a los reportados para el ion complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)_2]^+$  en el cristal  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{O}(\text{H})\text{CH}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  [2], en el cual dos moléculas de metanol coordinan al ion metálico, en lugar de las moléculas de agua en (P).

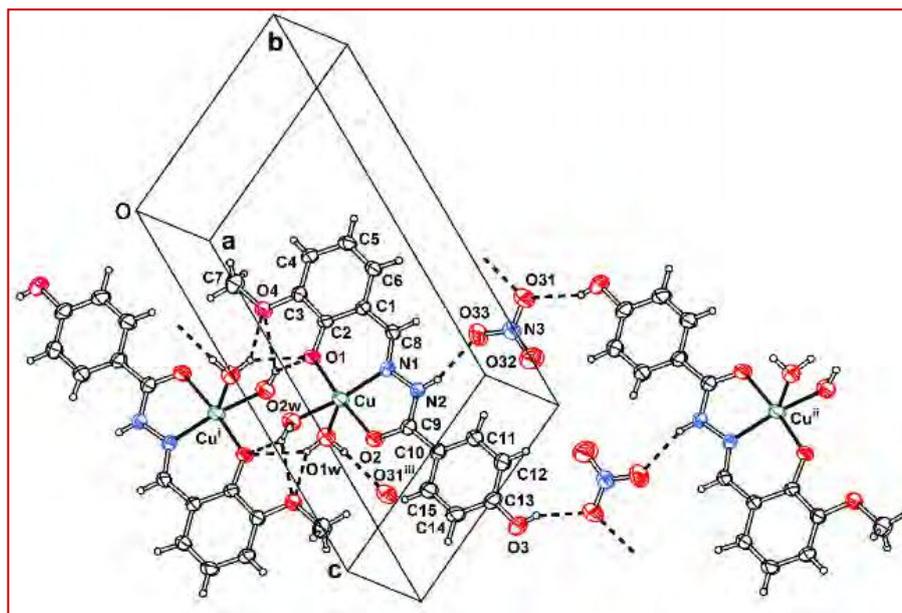
Los datos cristalográficos muestran que tanto las distancias como los ángulos de enlace del ligando coordinado ( $\text{HL1}^-$ ) concuerdan con los valores reportados para  $\text{H}_2\text{L1}$  [6]. Las longitudes de enlace C-C de los anillos toman valores comprendidos entre 1,370 (5) y 1,391 (5) Å en el fragmento de la hidracida y entre 1,360 (5) y 1,408 (5) Å en el fragmento del aldehído, valores que están de acuerdo con los esperados para anillos aromáticos (**Tabla 2-1**, capítulo 2). Además, las longitudes de los enlaces C9=O2 y C9-N2 [1,260 (4) y 1,336 (5), respectivamente], concuerdan con los valores reportados para hidrazonas que coordinan con iones metálicos, en la forma tautomérica ceto-amina, como monoanión ( $\text{HL}^-$ ). [2,7–9]

Los principales cambios en el ligando se producen en las distancias de enlace de los grupos involucrados en la unión al metal. De hecho, debido a la deprotonación del grupo O1H, y coordinación con el ion Cu(II), la longitud del enlace C2-O1 en el complejo [ $d(\text{C}-\text{O}) = 1,320$  (4) Å] disminuye respecto al valor reportado para  $\text{H}_2\text{L1}$  [ $d(\text{C}-\text{OH}) = 1,352$  (6) Å], lo que representa una diferencia de 4,6 veces el error estándar  $\sigma$ .

Asimismo, en el complejo, como consecuencia de la coordinación del ligando mediante el átomo de nitrógeno N1, el doble enlace del grupo imina  $(\text{H})\text{C8}=\text{N1}^-$  se alarga 0,013 Å ( $2\sigma$ ) respecto del valor encontrado en  $\text{H}_2\text{L1}$ . Similar comportamiento ocurre con el enlace del grupo carbonilo C9=O2 coordinado cuya longitud aumenta 0,020 Å ( $3\sigma$ ).

El cristal se estabiliza mediante diversas interacciones por puente de hidrógeno, las que se observan en la **Figura 3-2** y se listan en la **Tabla 3-3**. Como se observa en la Figura complejos vecinos se disponen en la red como dímeros centrosimétricos estabilizados a través de enlaces  $\text{OwH}\cdots\text{O}$  bifurcados que involucran, como aceptores de hidrógeno, los átomos de oxígeno del grupo fenóxido (O1) y los del grupo metóxido (O4), con distancias de enlace  $\text{OwH}\cdots\text{O}$  en el rango 2,14 (3) - 2,28 (4) Å.

A su vez, dímeros vecinos se unen a través de puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos  $\text{NH}\cdots\text{NO}_3\cdots\text{HO}$  [ $d(\text{N2H}\cdots\text{ONO}_2) = 2,08$  (5) Å,  $(\angle\text{N2}-\text{H}\cdots\text{ONO}_2) = 161$  (5)° y  $d(\text{O3H}\cdots\text{ONO}_2) = 2,10$  (5) Å,  $(\angle\text{O3}-\text{H}\cdots\text{ONO}_2) = 150$  (5)°] originando una estructura polimérica similar a una cinta que se extiende a lo largo del cristal en la dirección [1,2,1].



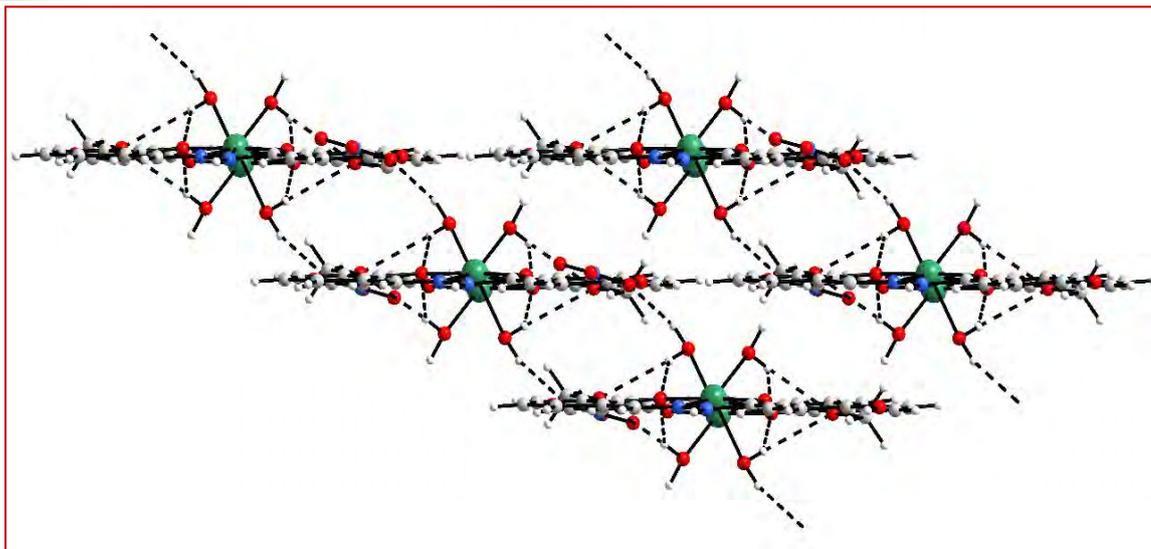
**Figura 3-2.** Red de enlaces de hidrógeno, en líneas discontinuas, construyendo un modelo estructural similar a una cinta en  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$ . Los enlaces metal-ligando están indicados por líneas negras continuas.

**Tabla 3-3.** Enlaces de hidrogeno para el complejo (P), distancias [Å] y ángulos en [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)	Operaciones de simetría
O(1W)-H(1B)···O(1) <sup>i</sup>	0,86(1)	2,14(3)	2,893(4)	146(4)	x+1, -y, -z+1
O(1W)-H(1B)···O(4) <sup>i</sup>	0,86(1)	2,28(4)	2,968(4)	138(5)	x+1, -y, -z+1
N(2)-H(2)···O(33)	0,79(5)	2,08(5)	2,841(5)	161(5)	
O(2W)-H(2A)···O(1) <sup>i</sup>	0,86(1)	2,24(3)	2,967(4)	143(5)	x+1, -y, -z+1
O(2W)-H(2A)···O(4) <sup>i</sup>	0,86(1)	2,27(4)	2,988(4)	142(5)	x+1, -y, -z+1
O(3)-H(3)···O(31) <sup>ii</sup>	0,72(5)	2,10(5)	2,749(5)	150(5)	-x+2, -y+2, -z+2
O(1W)-H(1A)···O(31) <sup>iii</sup>	0,85(1)	2,06(2)	2,898(5)	166(5)	x, y-1, z.

Las superíndices *i*, *ii* y *iii* denotan la operación de simetría empleada para generar átomos equivalentes.

Las estructuras poliméricas se ensamblan, a su vez, mediante enlaces  $\text{Ow-H}\cdots\text{O}(\text{Nitrato})$  a una distancia [ $d(\text{Ow1H}\cdots\text{O31}_{(\text{Nitrato})}) = 2,06(2) \text{ \AA}$ ], como se muestra en la **Figura 3-3**. En esta disposición la distancia entre los planos de los pseudo-anillos de 6 miembros ( $\text{CuN1C8C1C2O1}$ ) y de 5 miembros ( $\text{CuN1N2C9O2}$ ) con el anillo del fragmento del aldehído es inferior a  $3,5 \text{ \AA}$ , originándose interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los mismos, las que estabilizan aún más la estructura cristalina tridimensional.



**Figura 3-3.** Proyección según la dirección del cristal [121]. Las líneas discontinuas, representan los enlaces OwH...O(Nitrato), formando una cinta.

### 3.1.1.3. Optimización de la geometría

Para validar la metodología computacional utilizada en todo el proceso, se comparan los parámetros geométricos experimentales del complejo (P) con los calculados en fase gaseosa, sin considerar los efectos de red.

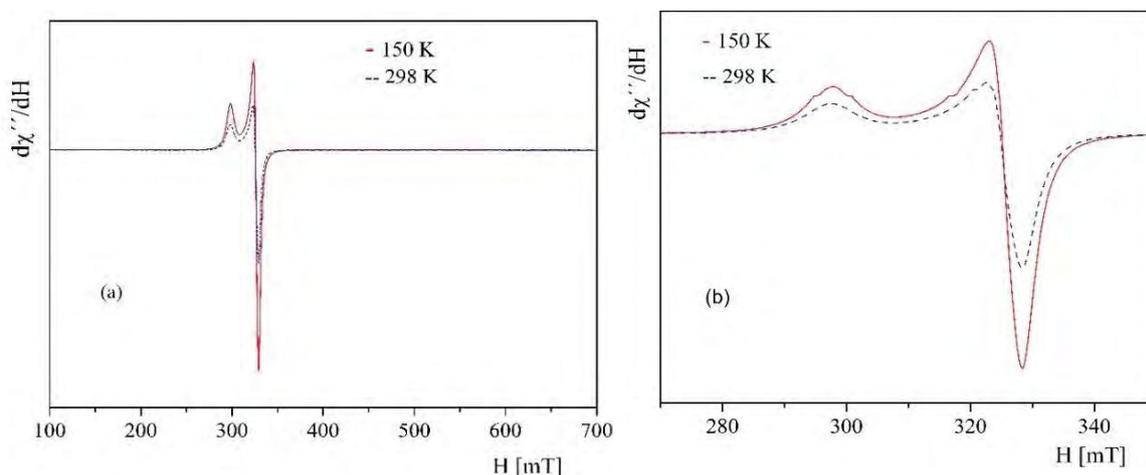
Los resultados muestran buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados, como se observa en la **Tabla 3-2**. En general, las distancias de enlace experimentales y calculadas presentan diferencias de aproximadamente 0,02 Å, con excepción de la distancia de enlace Cu-O1w, para la cual el valor calculado es mayor que el experimental en 0,116 Å. Se puede argumentar que los efectos de red cristalina, que no se tienen en cuenta en los cálculos, podrían desempeñar un papel importante en la estabilización de este enlace. Los cálculos, en cambio, reproducen bastante bien la longitud del enlace Cu-O2w, que es considerablemente más corta que el enlace Cu-O1w como se explicó anteriormente, con un error de aproximadamente 0,03 Å.

Se observan cambios menores en los ángulos de enlace del ligando cuando se forma el complejo. Aquellos que involucran el ion metálico y los átomos N1, O1 y O2 están muy bien descritos por los cálculos. Las diferencias más grandes se observan en los ángulos de enlace que involucran a los átomos de oxígeno O1w y O2w, que pertenecen a las moléculas de agua. Esas discrepancias también podrían atribuirse a la presencia de efectos de red no despreciables, no considerados en los cálculos. Por otra parte, la mayor diferencia en los ángulos de torsión se presenta en el ángulo C9-O2-Cu-O2w que es de aproximadamente 20 grados.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

### 3.1.1.4. Espectroscopia RPE

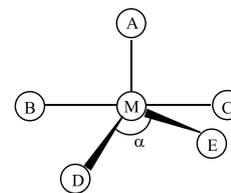
Las medidas de RPE del complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$  en forma de polvo se realizaron en banda-X en la región comprendida entre 0 y 700 mT. Tal como se observa en la **Figura 3-4.**, los espectros de RPE registrados a 150 K y a 298 K no muestran cambios relevantes con la temperatura.



**Figura 3-4.** Espectros RPE del complejo (P) a diferentes temperaturas: **a)** región de 0-700 mT; **b)** región de 270-350 mT.<sup>1</sup>

En la **Figura 3-5** se presenta el espectro RPE del complejo (P) obtenido a 150 K en la región 270-350 mT, junto con el espectro simulado. Del mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvieron los siguientes valores de  $g$ :  $g_1 = 2,264$ ,  $g_2 = 2,069$  y  $g_3 = 2,050$ . Estos valores son característicos para complejos de Cu(II) con estado fundamental  $dx^2-y^2$ , lo que concuerda con la geometría determinada mediante DRX. El valor determinado para el parámetro estructural de Addison ( $\tau$ ) [10], que se explica a continuación, también coincide con esa observación.

El parámetro geométrico  $\tau$  puede aplicarse en compuestos de cobre pentacoordinados, como el representado en la figura. Se lo emplea como índice del grado de trigonalidad dentro del continuo estructural que puede adoptar el entorno del centro metálico, entre la bipirámide trigonal (BPT,  $D_{3h}$ ) y la pirámide de base cuadrada (PBC,  $C_{4v}$ ). Se calcula mediante la relación:  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  representan los ángulos mayores en la estructura, siendo  $\beta \geq \alpha$ . En un entorno de geometría PBC,  $\beta$  es el ángulo mayor de la base y para una BPT es el ángulo del eje principal.



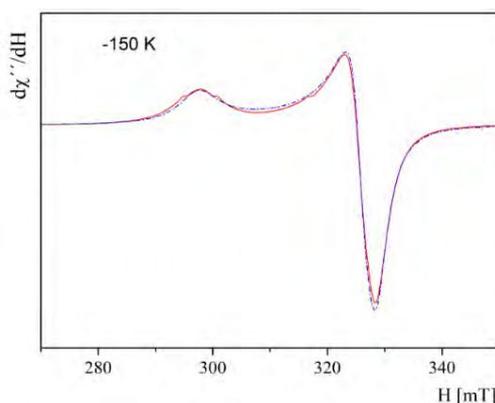
<sup>1</sup> Detalles experimentales: amplitud de modulación = 0,1 mT, constante de tiempo = 40,96 ms, tiempo de conversión = 327,68 ms, ganancia =  $1 \times 10^3$ , en la región 270 – 350 mT y  $1 \times 10^4$  en la región 0–700 mT. Potencia = 20 mW, frecuencia de microonda = 9,3700 GHz (298 K) y 9,4264 GHz (150 K).

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

En un poliedro regular con geometría PBC ( $C_{4v}$ ) los ángulos de la base son,  $\alpha = \beta = 180^\circ$ , por lo que  $(\beta - \alpha) = 0^\circ$  y  $\tau = 0$ . Sin embargo, por efecto de la coordinación el centro metálico generalmente se desplaza hacia el átomo situado en posición axial, quedando ubicado así fuera del plano basal. En ese caso  $\alpha = \beta < 180^\circ$  y el valor de  $\tau$  se aparta de la idealidad. Para una BPT ( $D_{3h}$ ) el valor del ángulo del eje principal es  $\beta = 180^\circ$  y el de los ángulos basales es  $\alpha = 120^\circ$ . Como  $(\beta - \alpha) = 60^\circ$ , el valor del parámetro de Addison es,  $\tau = 1$ .

En los complejos con geometrías distorsionadas respecto a las regulares, este parámetro toma valores comprendidos entre 0 y 1, los que dependerán del grado de distorsión hacia una u otra de las dos geometrías límites regulares.

Como se observa en la **Figura 3-1**. y en **Tabla 3-2**. de la sección anterior, los ángulos de la base son para este compuesto,  $\beta = (\angle O1-Cu-O2) = 174,0^\circ$  y  $\alpha = (\angle N1-Cu-O2w) = 149,1^\circ$  con lo que  $\tau = 0,42$ . Este valor establece que la geometría del poliedro de coordinación corresponde a una pirámide de base cuadrada distorsionada hacia el límite de la BPT.



**Figura 3-5.** Espectro RPE del complejo (P) a 150 K (línea sólida) junto con el mejor ajuste (línea discontinua) obtenido del espectro simulado mediante el programa WINEPR SimFonia<sup>2</sup>. [11]

Por otra parte, el valor  $G$ , que se calcula mediante la **Ecuación 3-1**, es un parámetro útil para establecer, mediante los valores de  $g$ , la existencia de interacciones de intercambio magnético significativas entre los centros metálicos. [12]

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

Donde  $g_{\parallel}$  es la componente según el eje  $z$  y corresponde a  $g_{1(z)}$ . El valor de  $g_{\perp} = (g_2 + g_3)/2$ , siendo  $g_2$  y  $g_3$  las componentes según el eje  $y$  y el eje  $x$ , respectivamente. Si a cada uno de estos valores se les resta el valor de  $g$  correspondiente al electrón libre, se obtiene para este complejo el valor de  $G = 4,44$ . Este valor se encuentra dentro del rango 4,0-4,5, lo que sugiere la ausencia de acoplamiento magnético entre las especies monoméricas paramagnéticas en la estructura cristalina.

<sup>2</sup> **Detalles experimentales:** amplitud de modulación = 0,1 mT, constante de tiempo = 40,96 ms, tiempo de conversión = 327,68 ms, ganancia =  $1 \times 10^3$ , potencia = 20 mW, frecuencia de microonda = 9,4243 GHz.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

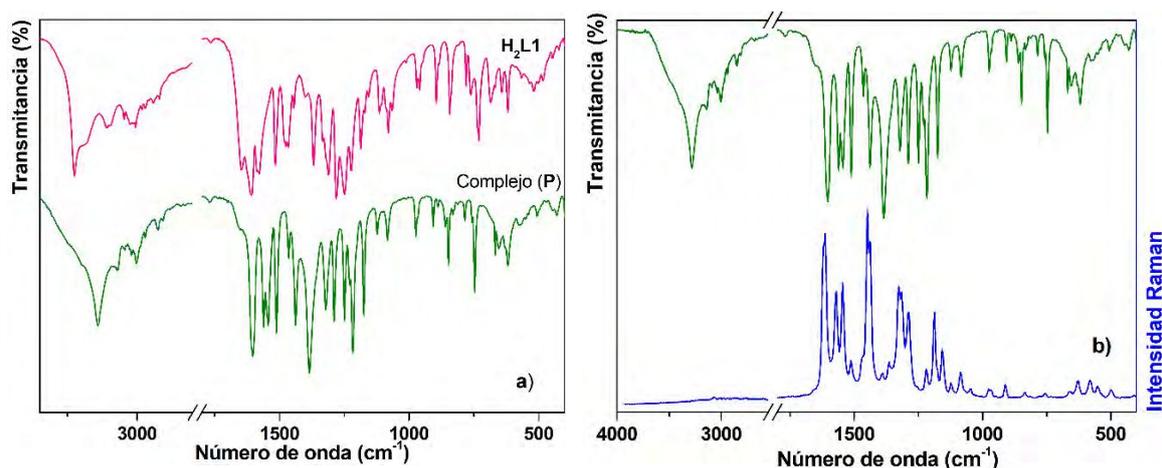
### 3.1.1.5. Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibracionales del complejo (P) se analizaron en estado sólido, comparativamente con las del ligando H<sub>2</sub>L1, mediante espectroscopias FTIR (en pastilla de KBr) y Raman en la región 4000-400 cm<sup>-1</sup>. El espectro Raman se obtuvo usando la línea de excitación de 532 nm.

La **Figura 3-6a**) muestra los espectros FTIR del complejo y del ligando en la región especificada, mientras que en la **Figura 3-6 b)** se presentan los espectros FTIR y Raman del complejo. Algunos números de onda experimentales seleccionados y los valores calculados se muestran en la **Tabla 3-4**, donde la numeración de los átomos corresponde a la detallada en la **Figura 3-1**. La asignación completa de las bandas vibracionales se presenta en la **Tabla S3-1 del Apéndice 2**.

Las asignaciones propuestas se realizaron en base a datos de la literatura [13,14], estudios anteriores con compuestos relacionados [15,16] y con el respaldo de los números de onda calculados con el mismo nivel de teoría para ambos compuestos, H<sub>2</sub>L1 y complejo (P). Como la discusión de la asignación de las bandas del ligando se realizó anteriormente (*capítulo 2, sección 2.1.5*), en esta sección se discutirán comparativamente los resultados obtenidos con el complejo (P).

En la región superior del espectro FTIR del complejo (P) se puede apreciar una banda ancha entre 3400 y 3100 cm<sup>-1</sup>, que se atribuye al solapamiento de las bandas de absorción debidas a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de agua coordinadas con las asignadas a los modos  $\nu(\text{N2H})$  y  $\nu(\text{O3H})$  del fragmento de la hidracida (4-HBH).



**Figura 3-6.** Espectros FTIR y Raman entre 3800-400 cm<sup>-1</sup>: a) FTIR comparativos del ligando y del complejo; b) Espectros FTIR y Raman del complejo (P).

Los modos de deformación fuera del plano,  $\rho_r$  y  $\rho_w$ , de la molécula de H<sub>2</sub>O (O2w) coordinada, se asignan, con la ayuda de los cálculos, al hombro y a la banda que aparecen en el espectro infrarrojo a 630 cm<sup>-1</sup> y 550 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Para la molécula de agua (O1w), coordinada en posición axial respecto a la base de la pirámide distorsionada, estos modos

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

se predicen a números de onda menores a  $400\text{ cm}^{-1}$  por lo que no se observan. Cabe destacar, también, que los modos de deformación en el plano de ambas moléculas se predicen superpuestos con otros modos característicos de la hidrazona, en la región del espectro comprendida entre  $1560$  y  $1520\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 3-4.** Asignación de bandas FTIR y Raman seleccionadas, experimentales y calculadas, del complejo (P), en  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluye el espectro FTIR del ligando H<sub>2</sub>L1 para comparación.

H <sub>2</sub> L1		[Cu(HL1)(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) (P)			
IR	Asignación	IR	Ra	Calc*	Asignación
1646 vs	$\nu\text{C}=\text{O}2 + \delta\text{N}2\text{H}$	1603 s	1614 s	1653	$\nu\text{C}=\text{N}1 + \nu\text{C}=\text{O}2 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1608 s	$\nu\text{C}=\text{N}1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$				
1586 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}1$	1561 m	1571 m	1638	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}1 + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord } 2}$
1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1543 m	1544 m	1622	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord } 1}$
1516 m-s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}9\text{N}2 + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu\text{C}10\text{C}9$	1511 s	1512 vw	1581	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu_{\text{as}}(\text{C}10\text{C}9\text{O}2)$
1466 m	$\nu\text{C}9\text{N}2 + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1464 m	1466 sh	1540	$\delta\text{CN}2\text{H} + \nu\text{C}9\text{O}2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
		1438 m	1438 m-s	1437	$\nu_{\text{QR}}[\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1]$
		1384 s,b	1389 vw		$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
1368 m-s	$[\delta\text{O}1\text{H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$				
1322 sh	$\nu\text{C}10\text{C}9 + \delta\text{CN}2\text{H}$	1322 m, b	1326 m	1301	$\nu_{\text{as}}(\text{C}10\text{C}9\text{N}2) + \delta\text{CN}2\text{H}$
1311 m	$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1312 sh	1315 m	1347	$\nu\text{C}2-\text{O}1 + [\delta\text{CH}]^{\text{OHVA}} + \text{HBH}$
1280 m-s	$[\nu\text{C}-\text{O}3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1289 m	1287 m	1328	$[\nu\text{C}-\text{O}3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1249 m,b	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1249 m		1208	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1186 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}10\text{C}9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \text{OHVA}$	1218 s	1219 vw	1164	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}10\text{C}9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \text{OHVA}$
1172 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1175 m	1157 w	1190	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
894 m	$\delta(\text{N}2\text{C}9\text{O}2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	907 w	911 vw	921	$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN}1\text{N}2\text{C}9\text{O}2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
843 m	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	848 m		872 814	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$				
730 m-w	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N}2\text{N}1\text{C}8)$	747 m		759	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N}2\text{N}1\text{C}8) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
		630 sh		635	$\rho_{\text{r}}^{\text{H}_2\text{O coord.2}}$
		577 vw	581 vw	581	$\nu_{\text{s}}(\text{N}1-\text{Cu}-\text{O}1) + \delta(\text{C}3\text{OCH}_3)$
		550 vw	550 vw	554	$\rho_{\text{w}}^{\text{H}_2\text{O coord.2}}$
		506 vw	499 vw	497	$\nu\text{Cu}-\text{N}1 + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
		430 vw	431 vw	432	$\nu\text{Cu}-\text{O}2$

\*Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho_{\text{r}}$ : rocking;  $\rho_{\text{t}}$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidad de las bandas experimentales vs:** muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media-débil.

Las bandas débiles que se observan en la zona  $3100\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  (Raman:  $3097\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a los modos de estiramiento  $\nu\text{C}-\text{H}$  de los anillos aromáticos y del grupo  $\text{OCH}_3$  (metoxilo) del fragmento de aldehído ( $\sigma\text{-HVA}$ ). Las absorciones debidas a los modos de deformación en el plano y fuera del plano de los grupos CH de ambos anillos se observan en las regiones esperadas. [13,14,16]

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

El espectro FTIR del ligando H<sub>2</sub>L1 (**Figura 3-6 a**) presenta una banda fuerte a 1608 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1609 cm<sup>-1</sup>), asignada a la vibración de estiramiento del grupo azometina  $\nu(\text{C}=\text{N}1)$ , característico de la formación de la hidrazona (capítulo 2, *sección 2.1.5*). De acuerdo con los resultados del cálculo, el estiramiento de este enlace se encuentra acoplado con los modos de estiramiento  $\nu\text{C-C}$  del anillo del *o*-HVA, esperados en esa zona. En el espectro FTIR del complejo (P), esta banda se desplaza hacia menores frecuencias (IR: 1603 cm<sup>-1</sup>), lo que concuerda con los datos cristalográficos que muestran una disminución del carácter doble del enlace C=N1, debido a la coordinación del nitrógeno del grupo azometina (N1) al ion cobre (II). Los cálculos predicen que el modo  $\nu(\text{C}=\text{N}1)$  se encuentra acoplado con las vibraciones de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O}2)$  del fragmento de la hidracida (IR: 1621 cm<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>L1) y  $\nu(\text{C-C})$  del anillo del *o*-HVA. La participación del átomo N1 en la coordinación se evidencia, además, por el desplazamiento hacia mayores números de onda (32 cm<sup>-1</sup>) de la banda observada a 1186 cm<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>L1 asignada al modo de estiramiento  $\nu(\text{N-N})$  de la hidrazona.

Los modos de flexión en el plano y fuera del plano del grupo O1H, a 1368 cm<sup>-1</sup> y 837 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR del ligando libre [13], se encuentran ausentes en el espectro del complejo (P) debido a la deprotonación de este grupo y la coordinación al ion metálico a través del átomo de O1.

Resulta interesante remarcar que nuevas absorciones observadas en el espectro del complejo (P) pueden relacionarse, de acuerdo con los cálculos, con vibraciones de los pseudo-anillos originados por la coordinación, (CuO1C2C1C8N1) y (CuN1N2C9O2). Así, una nueva banda de intensidad media a 1438 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1438 cm<sup>-1</sup>) se asigna a la vibración de estiramiento del pseudo-anillo,  $\nu(\text{CuO1C2C1C8N1})$ , mientras que los modos de deformación en el plano de ambos anillos se calculan a frecuencias por debajo de 910 cm<sup>-1</sup>.

En la zona baja del espectro FTIR del complejo, se observan bandas débiles a 577, 506 y 430 cm<sup>-1</sup>, que no están presentes en el espectro FTIR del ligando libre y que se asignan a los modos de estiramientos  $\nu_s(\text{N1-Cu-O1})$ ,  $\nu(\text{Cu-N1})$  y  $\nu(\text{Cu-O2})$ , respectivamente. Las frecuencias de vibración armónicas calculadas indican que estos modos están acoplados con otras vibraciones características, como se observa en la **Tabla 3-4**.

Por último, cabe destacar que la presencia de las bandas de absorción asociadas con los modos vibracionales de los grupos C=N1, C=O2 y N2-H, discutidos anteriormente en esta sección, indican que H<sub>2</sub>L1 coordina en su forma ceto-amina (amida) (ver **Esquema 2-1**, capítulo 2), corroborado por los resultados cristalográficos. Por otra parte, la fuerte absorción observada a 1384 cm<sup>-1</sup> es característica de la presencia del ion nitrato actuando como contraión. [14,17]

### 3.1.1.6.1 UV-Visible en solución

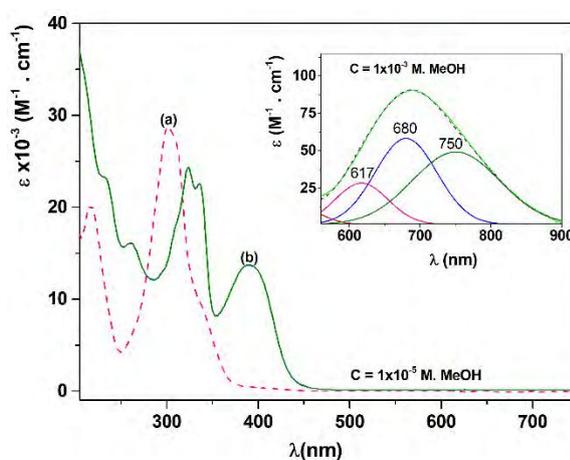
Las medidas del espectro de absorción electrónica del complejo se realizaron en solución de MeOH y DMSO, en el rango espectral de 200-800 nm y 260-800 nm, respectivamente. Los

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

espectros son similares en ambos solventes, observándose, como ocurre con el ligando, un leve desplazamiento hacia mayores longitudes de ondas en solución de DMSO.

Los registros realizados cada 24 horas en solución de MeOH y de DMSO, sugieren que el complejo es estable en ambas soluciones. Los resultados muestran que durante un período de 72 hs, no se producen cambios significativos en la posición e intensidad de las bandas de absorción.

La discusión se centrará en los espectros electrónicos obtenidos en soluciones de MeOH, solvente que permite analizar el comportamiento espectroscópico en un rango espectral más amplio. El espectro electrónico del complejo (P) se muestra comparativamente con del ligando H<sub>2</sub>L1 en solución de MeOH en la **Figura 3-7**.



**Figura 3-7.** Espectros electrónicos comparativos en solución de MeOH  $1 \times 10^{-5}$  M. (a) H<sub>2</sub>L1 y (b) complejo (P). Las transiciones *d-d* se registraron empleado soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M (recuadro).

Las longitudes de onda correspondientes a los máximos observados, con sus coeficientes de extinción ( $\epsilon$ ) y las asignaciones propuestas se presentan en la **Tabla 3-5**. Se incluyen, las energías de las transiciones electrónicas calculadas, expresadas como longitudes de onda. La fuerza del oscilador, entre paréntesis, se expresa en unidades atómicas. Debido a la configuración electrónica de capa abierta del complejo, en la asignación se distingue entre orbitales moleculares  $\alpha$  y  $\beta$ .

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

**Tabla 3-5.** Espectro electrónico del complejo (P) en solución  $1 \times 10^{-5}$  M de MeOH. Se incluye la energía de las transiciones electrónicas calculadas. (F.O: fuerza del oscilador). Los valores de los máximos del espectro en solución de DMSO se incluyen en la **Tabla 3-10**, en la siguiente sección.

Solución (nm) ( $\epsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )		R. difusa (nm)		Calculado (nm) (F.O)	Transición	Asignación
235 ( $2,3 \times 10^4$ )		231 <sup>*b</sup>		234 (0,2229)	HOMO - 2 $\rightarrow$ LUMO + 1 ( $\alpha$ ) HOMO - 2 $\rightarrow$ LUMO + 2 ( $\beta$ )	Transición intraligando
260 ( $1,6 \times 10^4$ )		251 <sup>*b</sup>		269 (0,0577)	HOMO - 2 $\rightarrow$ LUMO ( $\alpha$ ) HOMO - 5 $\rightarrow$ LUMO ( $\beta$ ) HOMO - 4 $\rightarrow$ LUMO ( $\beta$ ) HOMO - 2 $\rightarrow$ LUMO + 1 ( $\beta$ )	Transferencia de carga
306 sh		285 <sup>*b</sup>		287 (0,3803)	HOMO - 2 $\rightarrow$ L LUMO ( $\alpha$ ) HOMO - 4 $\rightarrow$ LUMO ( $\beta$ ) HOMO - 2 $\rightarrow$ LUMO + 1 ( $\beta$ )	Transferencia de carga
324 ( $2,4 \times 10^4$ )		319 <sup>*b</sup>		322 (0,6834)	HOMO - 1 $\rightarrow$ LUMO ( $\alpha$ ) HOMO - 1 $\rightarrow$ LUMO + 1 ( $\beta$ )	Transición intraligando
335 ( $2,2 \times 10^4$ )		341 <sup>*b</sup>		334 (0,1488)	HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 ( $\alpha$ ) HOMO $\rightarrow$ LUMO + 2 ( $\beta$ )	Transición intraligando
389 ( $1,4 \times 10^4$ )		385 <sup>*b</sup> 408 <sup>*b</sup>		422 (0,1245)	HOMO $\rightarrow$ LUMO ( $\alpha$ ) HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 ( $\beta$ )	Transición intraligando
690 <sup>*a</sup> (90)	617 <sup>*b</sup> 680 <sup>*b</sup> 750 <sup>*b</sup>	704	648 <sup>*b</sup> 708 <sup>*b</sup> 780 <sup>*b</sup>	574 (0,0005) 640 (0,0003)	HOMO - 13 $\rightarrow$ LUMO ( $\beta$ ) HOMO - 12 $\rightarrow$ LUMO ( $\beta$ ) HOMO - 6 $\rightarrow$ LUMO ( $\beta$ )	Transición <i>d-d</i> Transición <i>d-d</i>

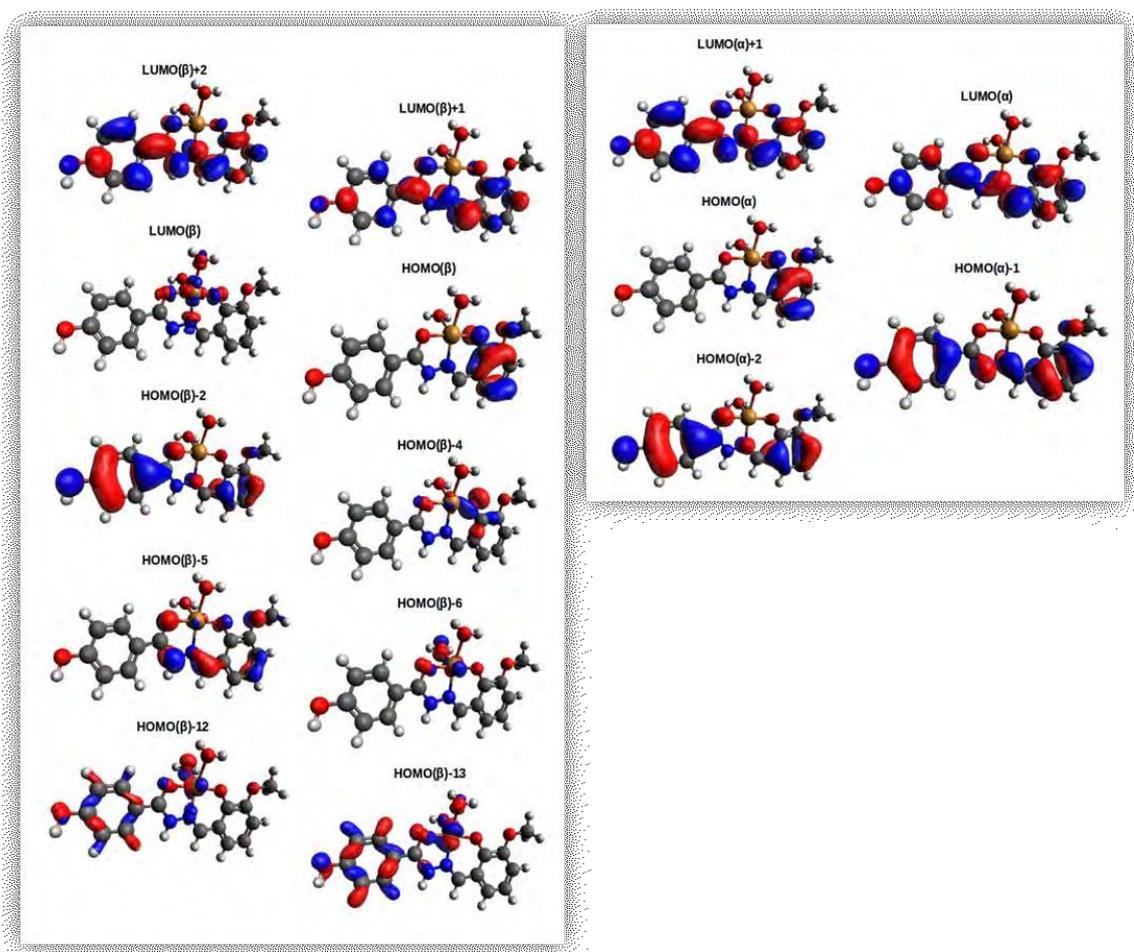
<sup>\*a</sup> La banda fue registrada usando una solución más concentrada ( $1 \times 10^{-3}$  M); <sup>\*b</sup> Valores determinados por deconvolución.

En la **Figura 3-8** se muestra la representación de los orbitales moleculares implicados en las transiciones electrónicas de (P). Como la conformación adoptada por H<sub>2</sub>L1 en el complejo es similar a la del confórmero III (sección 2.1.3.1, capítulo 2), se consideran para la discusión sólo los OM's de dicho confórmero.

Las transiciones electrónicas se calcularon mediante TD-DFT utilizando el funcional híbrido GGA PBE0 y bases aug-cc-pVTZ. Se incluyó el efecto del solvente (MeOH) mediante el método COSMO y se empleó la geometría que resultó más acorde con la determinada experimentalmente por DRX. Las bandas de absorción se asignaron con la ayuda de los cálculos TD-DFT.

Para facilitar la asignación de las bandas electrónicas se realizó primero una comparación de la forma de los OM's involucrados en el espectro de H<sub>2</sub>L1 (confórmero III, ver **Figura 2-6**, capítulo 2) y en el del complejo (P). De esta comparación surge que HOMO - 2, HOMO - 1 y HOMO presentan los mismos patrones de localización, en ambos compuestos.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-8.** Orbitales moleculares del complejo (P). Las esferas grises, rojas y blancos representan átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, respectivamente.

En el complejo (P) ciertos OMs correlacionan bien con los descriptores para el ligando, sección 2.1.5 del capítulo 2. Se observa que LUMO( $\alpha$ ) y LUMO( $\beta$ ) + 1 del complejo correlacionan con el LUMO del ligando y que LUMO( $\alpha$ ) + 1 y LUMO( $\beta$ ) + 2 lo hacen con el LUMO + 1 del ligando.

Se observa, además, que LUMO ( $\beta$ ) está deslocalizado sobre los átomos de oxígeno O1 y (C)O2 de los fragmentos  $\sigma$ -HVA y 4-HBH, respectivamente, y también sobre el átomo de nitrógeno (N1) y el ion metálico.

El orbital HOMO( $\beta$ ) - 5 está principalmente localizado en el anillo del fragmento del aldehído ( $\sigma$ -HVA), en los átomos de oxígeno O1 y OCH<sub>3</sub> del  $\sigma$ -HVA y en el grupo C(O)-N-N=C, mientras que el HOMO( $\beta$ ) - 4 está localizado principalmente en el anillo del  $\sigma$ -HVA, con contribuciones importantes del ion metálico y de los átomos de oxígeno O1 y (C)O2 de los fragmentos del  $\sigma$ -HVA y de la hidracida.

Por otra parte, HOMO( $\beta$ ) - 6 se encuentra localizado sobre el ion metálico con contribuciones de aquellos átomos directamente enlazados con él. Finalmente, los orbitales HOMO( $\beta$ ) - 12 y HOMO( $\beta$ ) - 13, presentan un patrón de localización muy similar, que incluye además de las contribuciones del ion metálico, el anillo y el átomo de oxígeno del grupo C=O(2) del

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

fragmento de la hidracida, el átomo de nitrógeno protonado N2(H) y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua.

De la comparación entre los orbitales moleculares de H<sub>2</sub>L1 y del complejo (P) se puede deducir que las bandas observadas en el espectro del complejo a 235, 324 y 389 nm corresponden a las bandas localizadas en el del ligando a 217, 311 y 336 nm, respectivamente y, por lo tanto, se las asignan a transiciones intraligando.

La banda a 301 nm en el espectro del ligando aparece desdoblada en el del complejo a 260 nm y 306 nm. Este desdoblamiento se atribuye a interacciones entre OMs localizados en el ligando y OAs del ion metálico. Ambas bandas se asignan a transiciones de transferencia de carga L → M.

La banda observada a 335 nm en el espectro del complejo (P) se atribuye a una transición intraligando desde el OM localizado sobre el fragmento del aldehído *o*-HVA hacia un OM deslocalizado en toda la molécula del ligando. Cabe destacar que no fue factible detectar esta banda en el espectro de H<sub>2</sub>L1.

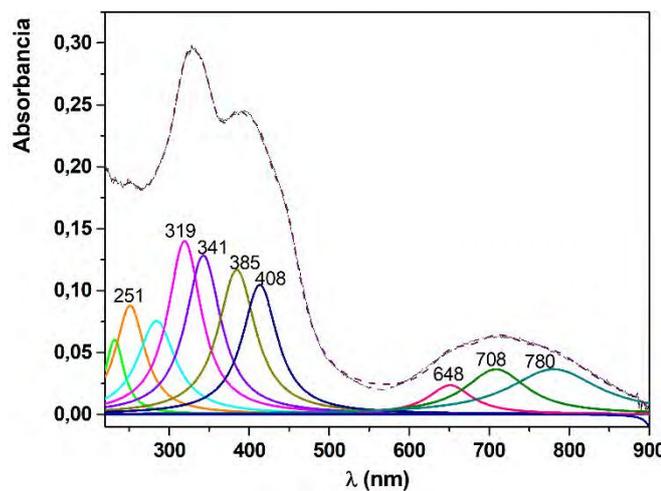
La deconvolución de la banda a 690 nm ajusta a tres campanas Gaussianas con máximos a 617, 680 y 750 nm, como se observa en el recuadro de la **Figura 3-7**. Estas se asignan a las transiciones  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , respectivamente, características del ion Cu(II) en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionado (**Figura I-4** de la Introducción) [18] y corresponden a las transiciones calculadas a 574 y 640 nm, descritas por tres tránsitos electrónicos que involucran OMs principalmente localizados en el centro metálico.

### 3.1.1.6.2 Reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa de una muestra sólida del complejo (P) se registró a temperatura ambiente, en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 210 y 900 nm. El correspondiente espectro de Kubelka-Munk [19] se muestra en la **Figura 3-9**. Con la finalidad de identificar las distintas bandas que lo componen se procedió a su deconvolución por regiones espectrales.

En la región de alta energía, se obtuvieron seis señales gaussianas, que ajustan razonablemente bien con las observadas en el espectro de la solución (**Tabla 3-5**). Mediante la deconvolución del espectro obtenido por reflectancia difusa, se determina la presencia de una banda a 341 nm, que se correlaciona con el máximo observado a 335 nm en el espectro en solución. Asimismo, la señal ancha y asimétrica a menores energías en el espectro del sólido, ajusta a dos bandas con máximos muy próximos (385 y 408 nm) que se asocian a la banda ancha a 389 nm observada en el espectro UV-visible. Este resultado permite inferir que esta la señal a 408 nm, ausente en el espectro del ligando, es consecuencia de una transición de transferencia de carga ligando-metal, característica en esta región del espectro para este tipo de compuestos.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-9.** Espectro de absorción de una muestra sólida del complejo obtenido por reflectancia difusa.

Finalmente, como se observa en la **Figura 3-9**, la banda ancha entre 550 y 900 nm es ajustable a la suma de tres campanas gaussianas, con máximos a 648, 708 y 780 nm, los que correlacionan bien con los valores obtenidos en solución, considerando las diferencias esperadas por la utilización de dos técnicas con diferente fundamento [20]. Esta semejanza sugiere que el entorno de coordinación del centro metálico no se modifica en solución de metanol.

### 3.1.2 Complejos de Cobre con ligandos mixtos ( $H_2L1$ y $N,N$ heterociclos)

En esta sección se presenta la síntesis y caracterización fisicoquímica de dos nuevos complejos de Cu(II) conteniendo OVAHBH como ligando y 2,2'-bipiridina (bipi) o 1,10-fenantrolina (*o*-fen) como coligandos.

En las nuevas especies ternarias de estequiometría  $[Cu(HL1)(bipy)](NO_3)$ , complejo (I) y  $[Cu(L1)(o-fen)]$ , complejo (II), la hidrazona  $H_2L1$  coordina como monoanión ( $HL^-$ ), por pérdida del protón del grupo O1H proveniente del aldehído, o como dianión ( $L^{2-}$ ) por reordenamiento y pérdida de dos protones, respectivamente (**Esquema 2-1**, capítulo 2). Las estructuras cristalinas de ambos compuestos se determinaron mediante difracción de rayos X. El comportamiento espectroscópico se analizó en estado sólido y en solución mediante espectroscopías FTIR, Raman, UV-Vis y RPE.

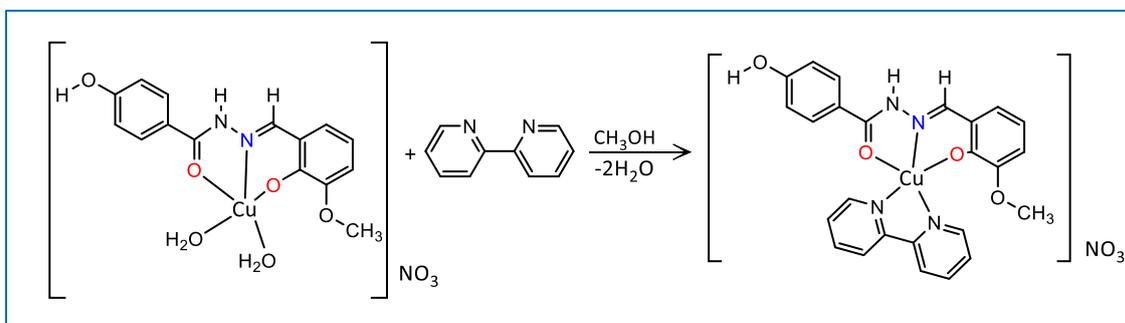
#### 3.1.2.1. $[Cu(HL1)(bipi)](NO_3)$

El compuesto  $[Cu(HL1)(bipi)](NO_3)$ , el que en adelante se denominará complejo (I), se obtuvo a partir del complejo (P),  $[Cu(HL1)(OH)_2](NO_3)$ , y 2,2'-bipiridina (bipi), de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

### 3.1.2.1.1. Síntesis

Se disolvieron 0,25 mmol (0,1117 g) del complejo precursor (P) en 10 ml de metanol. Luego, se añadieron 0,25 mmol de 2,2-bipiridina (0,03905 g) disueltos en 20 ml del mismo solvente y la mezcla se calentó a reflujo por el término de 9 horas, (*Esquema 3-2*).



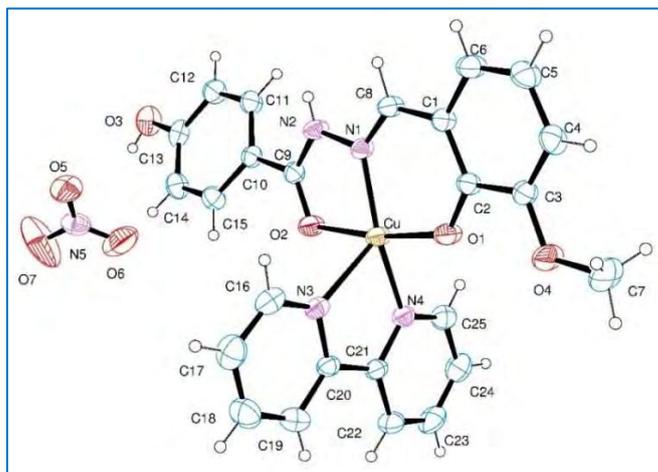
*Esquema 3-2.* Esquema de reacción para la obtención del complejo (I).

La solución final, de color verde oscuro, se dejó en reposo a temperatura ambiente una semana. Transcurrido ese tiempo se obtuvieron monocristales de color verde oscuro de calidad adecuada para la determinación de la estructura cristalina por DRX.

El rendimiento de la reacción fue de 43% (0,0604 g) y el punto de fusión fue de 260-261°C. La pureza del complejo fue confirmada por análisis químico elemental dando como resultado, para  $C_{25}H_{21}CuN_5O_7$ : Experimental: C, 61,58 %; H, 3,93 %; N, 10,72%; Calculado: C, 61,42%; H, 3,82 %; N, 10,61%.

### 3.1.2.1.2. Características estructurales del complejo (I)

Los resultados cristalográficos para el complejo  $[Cu(HL1)(bipi)](NO_3)$  (I), cuya representación ORTEP [1] se muestra en la *Figura 3-10*, indican que el ligando  $H_2L1$  permanece coordinado de la misma forma que en el compuesto precursor (P), actuando como especie monodentada ( $HL1^-$ ) por deprotonación del grupo O1H del fragmento del aldehído (*Esquema 2-1, capítulo 2*).



*Figura 3-10.* Representación ORTEP del complejo (I) con la numeración de los átomos propuesta.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

Como se observa en la **Figura 3-10**, el fragmento de la hidracida adopta en HL1<sup>-</sup> la forma ceto-amina (amida) mientras que el fragmento del aldehído no se modifica, manteniendo la disposición de sus átomos en la forma enol-imina, como en (P).

En la **Tabla 3-6** se presenta la información cristalográfica más relevante del complejo (I).

**Tabla 3-6.** Datos cristalográficos del complejo [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>).

Formula empírica	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Peso fórmula	567,01 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de la celda unidad	
	a = 9,9289(3) Å
	b = 13,3081(4) Å
	c = 19,2427(7) Å
	α = 90°
	β = 100,352(4)°.
	γ = 90°
Volumen(Å <sup>3</sup> )	2501,2(1)Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1,506 Mg/m <sup>3</sup>

Los datos cristalográficos muestran que el ion Cu(II) se encuentra en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionado. En la **Tabla 3-7** se detallan los parámetros geométricos que involucran al centro metálico y se comparan con los del ligando libre. La hidrazona coordina en la base de la pirámide como tridentada a través del átomo de oxígeno fenólico deprotonado [d(Cu-O1)=1,906(2)], el átomo de nitrógeno del grupo azometina [d(Cu-N1)=1,925(3)] y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo [d(Cu-O2)=2,015(2)], ubicándose el metal en el centro de la base cuadrada distorsionada, que se completa con un átomo de nitrógeno de la bipyridina [d(Cu-N4) = 2,019(3) Å]. El otro átomo de nitrógeno (N3) del heterociclo ocupa el vértice de la pirámide a una distancia mayor [d(Cu-N3)= 2,240(3)]. Debido a que los enlaces que conforman la base de la pirámide son más cortos que el enlace apical, se produce, al igual que en el complejo (P), una elongación en la dirección del eje z. Esta distorsión puede explicarse mediante un efecto Jahn-Teller de segundo orden, de manera similar a lo reportado para otros compuestos con número de coordinación cinco. [2-5, 21]

La coordinación del ligando al ion metálico origina dos pseudo-anillos, uno de cinco miembros (Cu-O2-C9-N2-N1-) y otro de seis miembros (Cu-O1-C2-C1-C8-N1-), los que comparten el enlace Cu-N1. Se origina un tercer anillo quelato de cinco miembros (Cu-N4-C21-C20-N3-) por la interacción del ion metálico con los átomos de nitrógeno del coligando heterocíclico.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

Los átomos de oxígeno y nitrógeno en el entorno  $\text{CuO}_2\text{N}_3$  coordinan al metal a través de sus pares de electrones libres, formando ángulos de enlace C(N)-L-Cu (donde L se refiere a los átomos de N y de O del entorno de coordinación) en el rango de  $111,9(1)^\circ$  a  $130,2(2)^\circ$ , lo que está de acuerdo con un estado fundamental  $d(x^2-y^2)$  para el ion Cu(II).

**Tabla 3-7.** Parámetros geométricos seleccionados del complejo (I), los que se presentan comparativamente con los de  $\text{H}_2\text{L1}$ .

Distancias de enlace [Å]	$\text{H}_2\text{L1}$	Complejo (I)	Ángulos de enlace [°]	Complejo (I)
C2-O1	1,352 (6)	1,307 (4)	O1-Cu-N1	92,0 (1)
C8-N1	1,279 (6)	1,287 (4)	O1-Cu-O2	171,5 (1)
N1-N2	1,385 (6)	1,386(4)	N1-Cu-O2	80,3(1)
C9-N2	1,328 (6)	1,333(4)	O1-Cu-N4	94,7(1)
C9-O2	1,240 (6)	1,248 (4)	N1-Cu-N4	160,7(1)
Cu-N1	---	1,925 (3)	O2-Cu-N4	91,7 (1)
Cu-O1	---	1,906 (2)	O1-Cu-N3	97,3 (1)
Cu-O2	---	2,015 (2)	N1-Cu-N3	120,2 (1)
Cu-N3	---	2,240(3)	O2-Cu-N3	89,6 (1)
Cu-N4	---	2,019(3)	N4-Cu-N3	77,9 (1)

La estructura molecular del ion complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{bipi})]^+$  y los resultados obtenidos están estrechamente relacionados con lo reportado para los iones complejos  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2]^+$  (sección 3.1.2.2 del presente capítulo) y  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ . [2]

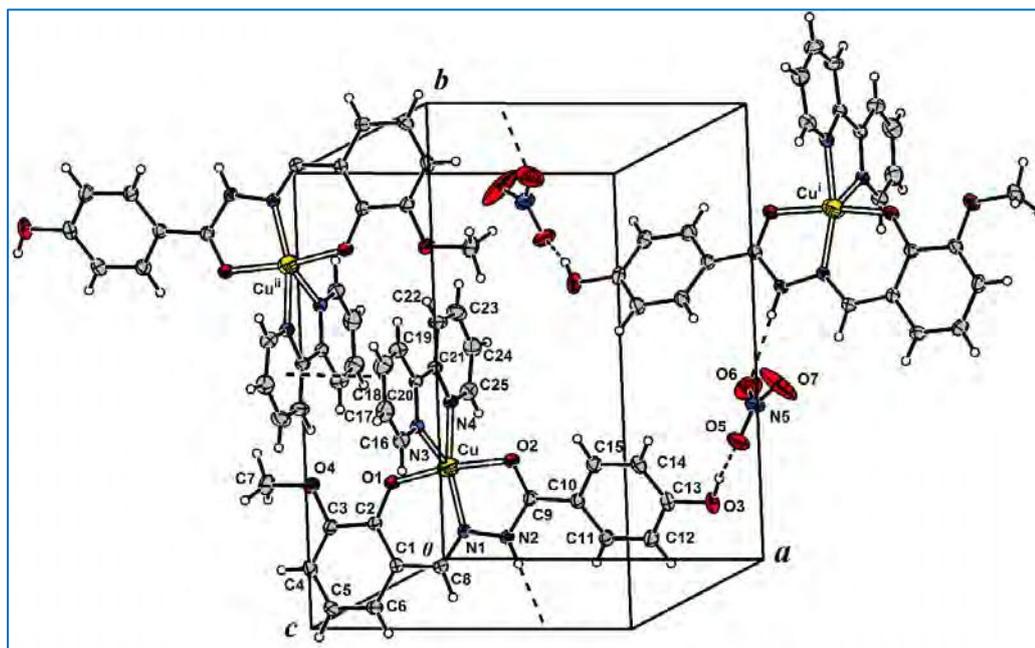
Los ángulos y distancias de enlace de  $\text{HL1}^-$  en este compuesto (**Tabla 3-7**), se encuentran dentro de los valores informados para el ligando neutro ( $\text{H}_2\text{L1}$ ), en estado sólido [6]. Como se espera, las mayores diferencias se producen principalmente en los grupos implicados en la unión con el metal. De hecho, el enlace que involucra al átomo de oxígeno del grupo fenóxido se acorta debido a la coordinación, desde  $d(\text{C-O1H}) = 1,352(6)$  Å en el ligando libre a  $d(\text{C-O1}) = 1,307(4)$  Å en el complejo [9 veces el error estándar ( $\sigma$ )].

Los datos cristalográficos muestran también que las distancias de enlace C9-N2 y C9=O correlacionan satisfactoriamente con las distancias determinadas para el compuesto precursor (P) [1,336(5) y 1,260(4), respectivamente], y con las reportadas para otras hidrazonas coordinadas como  $\text{HL1}^-$ , en la forma tautomérica ceto-amina (amida). [2,7,8,22]

En la **Figura 3-11** se muestra la representación ORTEP de la red cristalina mostrando los distintos tipos de interacciones presentes en el cristal. En ella se representan las interacciones cobre-ligando mediante líneas dobles, mientras que las correspondientes a enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$ , mediante líneas discontinuas.

Los complejos ubicados en la parte superior derecha e izquierda de la figura están relacionados, mediante distintas operaciones de simetría, con el complejo que muestra la numeración de los átomos, situado en la parte inferior.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-11.** Red de enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$  para  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{bipi})](\text{NO}_3)$ .

En la red cristalina, moléculas de complejos vecinos, relacionadas mediante un eje doble tornillo, se unen a través de enlaces de hidrógeno originando una estructura en forma de cadena que se extiende a lo largo del eje  $b$  del cristal (**Figura 3-11**). En la **Tabla 3-8** se presentan los datos correspondientes a los enlaces de hidrógeno de este compuesto.

Los iones nitrato funcionan como puente en estas interacciones  $\text{OH}\cdots\text{ONO}_2\cdots\text{HN}$ , con sus átomos de oxígeno actuando como aceptores en los enlaces  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{nitrato}}$  y  $\text{NH}\cdots\text{O}_{\text{nitrato}}$  [ $d(\text{O}\cdots\text{O}_{\text{nitrato}}) = 2,709(5) \text{ \AA}$  y  $d(\text{N}\cdots\text{O}_{\text{nitrato}}) = 3,096(6) \text{ \AA}$ ].

A su vez, las cadenas vecinas unidas mediante puentes H (con orientación invertida una respecto a la otra) se disponen con los anillos planos del heterociclo separados por una distancia de  $3,445(4) \text{ \AA}$  y fuertemente solapados entre sí, lo que sugiere la presencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  apreciables entre cadenas (**Figura 3-12**). La distancia Cu-Cu más corta entre cadenas es  $7,4819(8) \text{ \AA}$ , mucho menor que la distancia Cu-Cu de  $14,0209(9) \text{ \AA}$ , en una misma cadena.

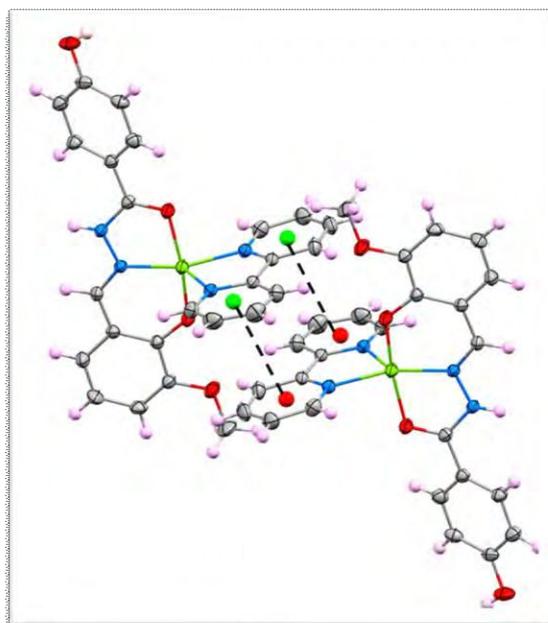


Figura 3-12. Disposición espacial de dos moléculas de complejo (I).

Tabla 3-8. Enlaces de hidrogeno para el complejo (I) [Å] y ángulos en [°].

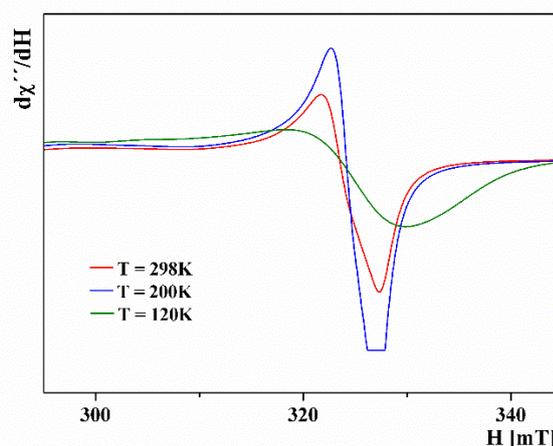
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠ (DHA)	Operaciones de simetría
O(3)-H(3)···N(5)	0,82	2,66	3,471(5)	171.0	
O(3)-H(3)···O(5)	0,82	1,95	2,709(5)	152.6	
N(2)-H(2)···O(6) <sup>i</sup>	0,85(1)	2,25(1)	3,096(6)	171(4)	-x+3/2, y-1/2, -z+3/2
C(8)-H(8)···O(7) <sup>i</sup>	0,97(4)	2,30(4)	3,125(5)	143(3)	-x+3/2, y-1/2, -z+3/2
C(19)-H(19)···O(4) <sup>ii</sup>	0,86(3)	2,36(3)	3,125(5)	149(3)	-x, -y+1, -z+1
C(25)-H(25)···O(3) <sup>iii</sup>	0,85(3)	2,61(4)	3,358(6)	147(3)	x-1/2, -y+1/2, z-1/2
C(25)-H(25)···O(5) <sup>iii</sup>	0,85(3)	2,57(4)	3,329(6)	149(3)	x-1/2, -y+1/2, z-1/2

Los superíndices *i*, *ii* e *iii* denotan la operación de simetría empleada para generar átomos equivalentes.

### 3.1.2.1.3. Espectroscopia RPE

El espectro de RPE del complejo (I) se midió en estado sólido, a diferentes temperaturas. Presenta un espectro rómbico a 298 K, cuya intensidad aumenta al disminuir la temperatura a 200 K y experimenta un importante ensanchamiento a 120K, como se observa en la **Figura 3-13**.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-13.** Espectro RPE del complejo (I) a diferentes temperaturas<sup>3</sup>.

Los valores para los componentes del tensor  $g$ , a cada temperatura, se obtuvieron mediante la simulación de los espectros experimentales (**Figura 3-14**). Del mejor ajuste de estos datos surgen los siguientes valores:

$$T = 298 \text{ K: } g_x = 2,058; g_y = 2,085 \text{ y } g_z = 2,258$$

$$T = 120 \text{ K: } g_x = 2,038; g_y = 2,076 \text{ y } g_z = 2,286$$

Estos resultados indican que el electrón desapareado del ion Cu(II) ocupará preferentemente el orbital  $dx^2-y^2$ , lo que está de acuerdo con una geometría piramidal de base cuadrada distorsionada, que se corrobora con los resultados cristalográficos. De éstos últimos se obtiene un valor de 0,18 para el parámetro  $\tau$  de Addison que, como se especificó anteriormente, toma un valor igual a cero en el caso de una pirámide de base cuadrada perfecta. [10]

El valor del parámetro  $G$ , calculado a  $T = 298\text{K}$  mediante la **Ecuación 1** (sección 3.1.2.4.) es 3,6, lo que sugiere la presencia de un pequeño acoplamiento magnético entre los centros de cobre. Cabe hacer notar que, si bien este valor se encuentra dentro el rango 3,5-5,0, donde los valores de  $g$  observados aún se consideran significativos, está fuera del rango 4,0-4,5, donde la interacción entre los centros metálicos resultaría despreciable.

Por otro parte, a 120 K, el parámetro  $G$  es 5,0, valor que se encuentra en el límite superior del rango de acoplamiento magnético. Así, las interacciones magnéticas entre las especies monoméricas paramagnéticas en la estructura cristalina podrían explicar, en parte, el ensanchamiento de la banda observado a bajas temperaturas. En relación con este punto, la distancia más corta entre iones Cu(II) es  $(\text{Cu}\cdots\text{Cu}^i) = 7,4819(8)\text{\AA}$  (donde  $i = -x, 1-y, -z$ ), por lo que no se descartan otras posibilidades.

<sup>3</sup>Detalles experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0,1 mT, constante de tiempo = 40,96 ms, tiempo de conversión = 81,92ms, ganancia =  $6,3 \times 10^3$ , potencia = 2,0 mW, frecuencia de microonda = 9,4240 GHz

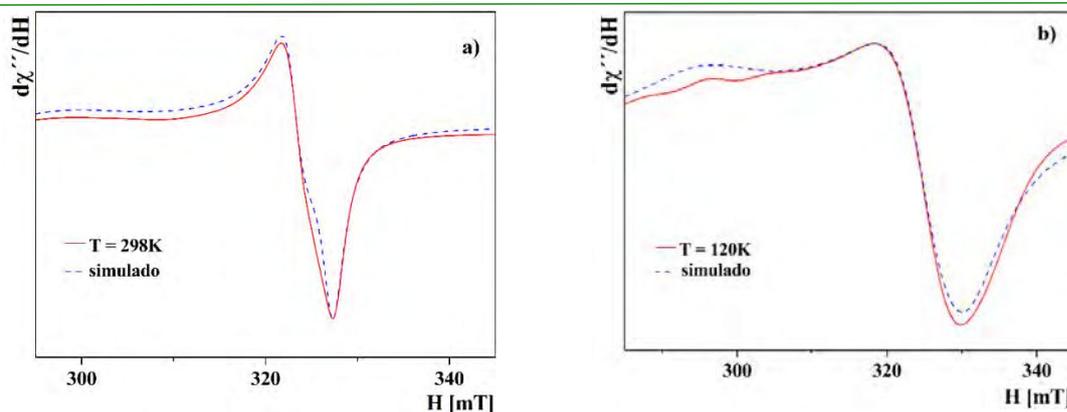


Figura 3-14. Espectros RPE comparativos simulado y experimental, a T = 298 K (a) y T = 120k (b)<sup>4</sup>.

### 3.1.2.1.4. Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibracionales del compuesto (I) se analizaron, en estado sólido, mediante espectroscopia FTIR y Raman, en el rango espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro Raman se midió usando como radiación de excitación la línea láser de 532 nm, y el espectro FTIR con la técnica de pastilla de KBr. Para la asignación de las bandas experimentales se comparó su espectro FTIR, con el del complejo (P) y con el de la base 2,2'-bipiridina (**Figura 3-15**). En el análisis de los datos experimentales se tuvieron en cuenta también los resultados obtenidos para el ligando H<sub>2</sub>L1.

En la **Tabla 3-9**, se muestran algunos números de onda experimentales seleccionados y sus respectivas asignaciones, las que se basaron en los estudios previamente presentados para el ligando y el complejo precursor (P) y en datos reportados en la literatura [13,14,16]. En la **Tabla S3-2 del Apéndice 2** se presenta la asignación completa de las bandas vibracionales.

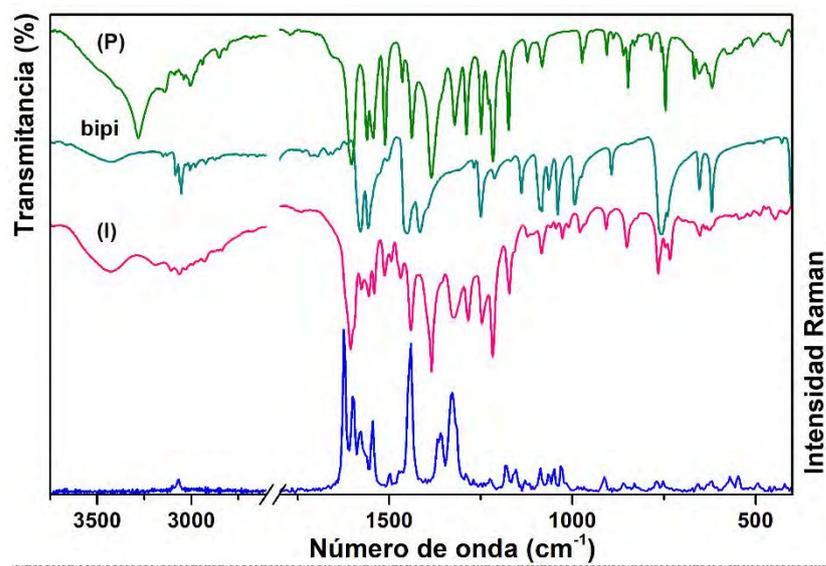
Como se ha descrito en la **sección 2.1.4** del capítulo 2, en el espectro FTIR de la hidrazona no coordinada la vibración de estiramiento del grupo C9=O2 de la amida se encuentra acoplada con la deformación en el plano del grupo N2-H,  $\delta(\text{C})\text{N2H}$ , siendo este modo mixto el responsable de una absorción muy fuerte, observada a 1646  $\text{cm}^{-1}$ . A su vez, la vibración de estiramiento del grupo azometina,  $\nu(\text{C8}=\text{N1})$ , se acopla con los modos de estiramiento carbono-carbono del anillo del *o*-HVA originando una banda IR intensa a 1608  $\text{cm}^{-1}$  (Ra: 1609  $\text{cm}^{-1}$ ).

En el complejo (I), la coordinación del nitrógeno del grupo azometina (N1) y del oxígeno de la amida (O2) al ion Cu(II), origina una disminución del carácter doble del enlace en los grupos C8=N1 y C9=O2 respecto de los correspondientes enlaces en el ligando libre (**Tabla 2-2, sección 2.1.5, capítulo 2**). Consecuentemente, se espera encontrar las bandas debidas a ambos estiramientos a menores números de onda. Comparando el espectro obtenido para

<sup>4</sup> Detalles experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0,1 mT, constante de tiempo = 40,96 ms, tiempo de conversión = 327.68 ms, ganancia =  $6,3 \times 10^3$ , potencia = 2,0 mW, frecuencia de microonda = 9,4241 (a) y 9,4242 GHz (b).

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

(I) con los del complejo (P) y la 2,2'-bipiridina y considerando, además, los resultados de los cálculos DFT realizados para H<sub>2</sub>L1 y (P) previamente analizados, se asignó la banda fuerte a 1605 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1623 cm<sup>-1</sup>) a la vibración de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{N}1)$  y  $\nu(\text{C}=\text{O}2)$ , acoplados entre sí, junto al estiramiento del anillo, de modo análogo a lo observado en (P).



**Figura 3-15.** Espectros FTIR comparativos del complejo (I), 2,2'-bipiridina (bipi) y el complejo precursor (P). Se incluye el espectro Raman del complejo (I) en azul.

Similarmente a lo observado en el complejo (P), aparece una banda fuerte a 1384 cm<sup>-1</sup> que se asigna al estiramiento  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ , señal característica del anión nitrato cuando actúa como contraión. [17,23]

En el espectro FTIR del ligando libre, las bandas relacionadas con la deformación en el plano y fuera del plano del grupo O1H fenólico se observan a 1368 cm<sup>-1</sup> y 837 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [13]. Estas bandas están ausentes en el complejo debido a la deprotonación del grupo O1H al coordinar al ion metálico, comportamiento similar al observado en (P) donde el ligando coordina del mismo modo.

Por otro lado, la banda asociada a la vibración de estiramiento N2-N1 observada en el ligando libre a 1186 cm<sup>-1</sup>, se desplaza aproximadamente 30 cm<sup>-1</sup> hacia mayor valor de número de ondas, al igual que en (P), por efecto de la complejación. Este desplazamiento ha sido atribuido a la disminución de la repulsión entre los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno adyacentes, como consecuencia de la coordinación de N1 con el ion Cu(II). [24,25]

Las frecuencias de las bandas debidas a las vibraciones de los anillos del heterociclo cambian ligeramente por efecto de la coordinación. Algunas de estas bandas modifican su intensidad o quedan enmascaradas por modos característicos de la hidrazona H<sub>2</sub>L1.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

**Tabla 3-9.** Asignación de bandas características FTIR y Raman del complejo (I), entre 1600-400  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluye el espectro FTIR del complejo (P) y bandas de la biperidina para comparación.

Complejo (P)	bipi	[Cu(HL1)(bipi)](NO <sub>3</sub> ), (I)		
IR	IR	IR	Ra	Asignación
1603 s		1605 vs	1623 vs	$\nu \text{C}=\text{N}1 + \nu \text{C}=\text{O}2 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
	1580 s	1595 sh	1599 s	$\nu_{\text{R}}^{\text{bipi}} (\text{C}=\text{N}; \text{C}=\text{C})$
	1557 s	1556 m-w	1564 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{bipi}} (\text{C}=\text{N}; \text{C}=\text{C})$
1543 m		1541 m	1546 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1511 s		1513 m-w		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta(\text{C})\text{N}2\text{H} + \nu_{\text{as}} \text{C}10\text{C}9\text{O}2$
		1469 m-w		$[\nu_{\text{R}} \text{C}=\text{N} + \delta\text{CH}]^{\text{bipi}}$
1464 w		1476 sh		$\delta(\text{C})\text{N}2\text{H} + \nu \text{C}9=\text{O}2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
	1454 s	1469 m-w		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{bipi}}$
1438 m		1441 m-s	1442 vs	$\nu_{\text{QR}} (\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
1384 s,b		1384 s,b	1368 sh	$\nu_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
			1358 m	$\nu_{\text{QR}} (\text{CuN}3\text{C}20\text{C}21\text{N}4)^{\text{bipi}}$
1322 m,b		1329 m	1327s	$\nu_{\text{as}} \text{C}10\text{C}9-\text{N}2 + \delta(\text{C})\text{N}2\text{H}$
1312 sh		1322 sh	1318 sh	$\nu \text{C}2-\text{O}1$
1218 s		1218 s	1225 vw	$\nu \text{N}-\text{N} + \nu \text{C}10-\text{C}9$
1175 m		1172 m	1182 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
848 m		851 m-w	861 vw	$\gamma \text{CHip}^{\text{HBH}}$
	759 s,b	766 m	770 vw	$\gamma \text{CH}^{\text{bipi}}$
747 m		734 m-w		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta \text{N}2\text{N}1\text{C}8 + \delta_{\text{QR}} (\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
	620 m	628 vw	619 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{bipi}}$
577 vw		544 vvw	547 w	$\nu_{\text{s}} (\text{N}1\text{CuO}) + \delta \text{C}3\text{OCH}_3$
506 vw		489 vvw	497vww	$\nu \text{CuN}1 + \delta_{\text{QR}} (\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
430 vw		415 vvw	421vww	$\nu \text{CuO}2$

**Referencias:** Precusores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidad de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro; m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil, s, b: fuerte, ancha.

En el espectro IR de la 2,2'-biperidina, la banda fuerte a 1454  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al modo de estiramiento  $\nu \text{C}=\text{N}$  acoplado con las deformaciones C-H en el plano,  $\delta(\text{CH})$ , se desplaza en el espectro IR del complejo a 1469  $\text{cm}^{-1}$  debido a la coordinación de los átomos de nitrógeno al metal. Asimismo, las bandas ubicadas entre 890-700  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a los modos de flexión fuera del plano de los átomos de hidrógeno,  $\gamma(\text{CH})$  de ambos anillos del heterociclo se desplazan ligeramente hacia números de onda menores debido a la coordinación. [26]

Por otro lado, la vibración de los pseudo-anillos originados por la coordinación de H<sub>2</sub>L1 y del heterociclo al metal, generan nuevas bandas en los espectros FTIR y Raman del complejo. Las bandas asociadas con la vibración de estiramiento y con los modos de deformación en el plano de los anillos [Cu-O1-C2-C1-C8-N1]<sup>hidrazona</sup> y [Cu-N3-C20-C21-N4]<sup>bipi</sup>, se observan, entre 1400-1300  $\text{cm}^{-1}$  y por debajo de 700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

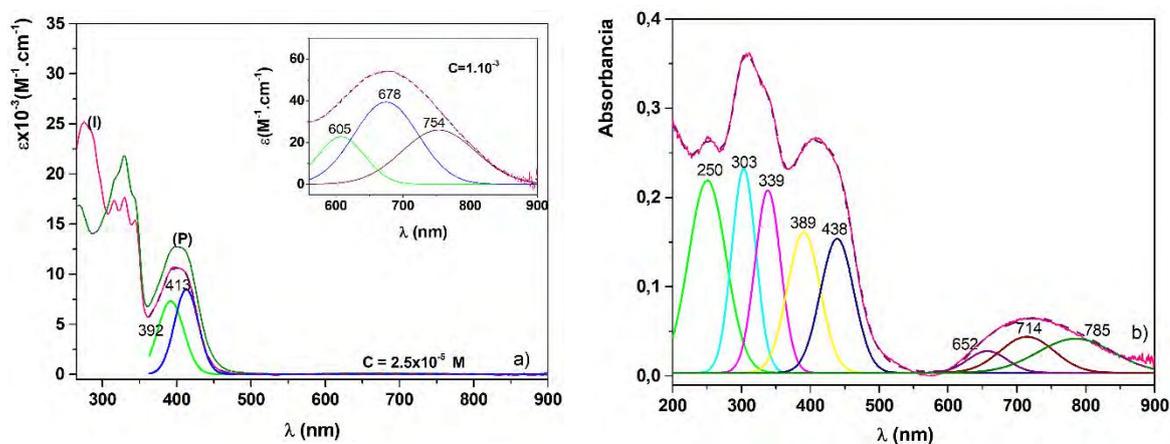
Finalmente, de manera similar a lo establecido para el complejo (P), las bandas débiles a números de onda inferiores a  $550\text{ cm}^{-1}$ , ausentes en el espectro del ligando libre, se asignan a modos de estiramiento que involucran el centro metálico y a los átomos N1 y/o O1 de la hidrazona. No fue posible identificar los modos de estiramiento Cu-N de los heterociclos ya que ellos se esperan por debajo de  $300\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.1.2.1.5. Espectroscopía Electrónica Uv-visible y Reflectancia difusa

El espectro de absorción electrónica del complejo (I) se registró en el rango espectral de 260-900 nm, en una solución de DMSO  $2,5 \times 10^{-5}\text{ M}$ . Para registrar las transiciones *d-d*, se empleó una concentración  $1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ . Se trabajó también en soluciones de MeOH, obteniéndose resultados similares. Sin embargo, como el complejo (II), que se describirá en la sección 3.1.3.2, no es soluble en alcoholes, se discuten los resultados obtenidos en DMSO para una posterior comparación.

Mediciones secuenciales cada 24 hs a temperatura ambiente muestran que el compuesto es estable durante 72 h en solución DMSO, al igual que el complejo (P).

En la **Figura 3-16 a)** se presenta el espectro electrónico del complejo (I) comparativamente con el del precursor (P), en solución de DMSO y en la **Tabla 3-10** se presentan las longitudes de onda correspondientes a las absorciones de ambos complejos.



**Figura 3-16. a)** Espectro electrónico de (I) (rosado) y (P) (verde) en solución de DMSO, entre 250 y 900 nm. El recuadro muestra la zona correspondiente a los tránsitos *d-d*, deconvolucionada. **b)** Espectro de absorción de la muestra solida de (I), obtenido por reflectancia difusa.

En la region UV del espectro se observan distintas señales con un patrón de absorción similar al del complejo (P) en el mismo solvente. Cabe recordar que la hidrazona se encuentra coordinada como monoanión ( $\text{HL1}^-$ ) en ambos complejos. Las bandas fueron asignadas comparativamente con las registradas en el espectro de (P), con el espectro del heterociclo (bipy) y con ayuda de los cálculos DFT realizados.

Las absorciones con máximos a 276 nm y 316 nm se encuentran levemente desplazadas a menores energías respecto a las obtenidas con el complejo (P). Se asignan a transiciones de transferencia de carga ligando-metal (TCLM) que, en el complejo (I), incluyen tránsitos  $\pi \rightarrow \pi^*$  que involucran a los anillos de 2,2'-bipiridina. La transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  que solo implica al

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

heterociclo coordinado se observa como un hombro a 286 nm [27]. Por otra parte, las transiciones intraligando en la molécula de la hidrazona, a 329 y 344 nm, muestran una correcta correspondencia con las anteriormente determinadas para el complejo (P).

**Tabla 3-10.** Espectro electrónico de los complejos (I) y (P) en soluciones de DMSO. Se incluye el espectro del sólido (I) medido por reflectancia difusa.

Complejo (P)		Complejo [Cu(HL1)(bipi)](NO <sub>3</sub> ), (I)				
Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa (I) (nm)		Asignaciones		
269 (1,7x10 <sup>4</sup> )				Transición transferencia de carga		
	276 (2,5 x10 <sup>4</sup> )	250* <sup>a</sup>		Transición transferencia de carga + $\pi \rightarrow \pi^{*bipi}$		
	286 sh			Transición * <sup>a</sup> $\pi \rightarrow \pi^{*bipi}$		
306 sh				Transición transferencia de carga		
	316 (1,7x10 <sup>4</sup> )	303* <sup>a</sup>		Transición transferencia de carga + $\pi \rightarrow \pi^{*bipi}$		
329 (2,2x10 <sup>4</sup> )	329 (1,8x10 <sup>4</sup> )	339* <sup>a</sup>		Transición intra-ligando		
342 (1,7x10 <sup>4</sup> )	344 (1,5x10 <sup>4</sup> )			Transición intra-ligando		
398 (1,3x10 <sup>4</sup> )	392 (7,3x10 <sup>3</sup> )* <sup>a</sup>	389* <sup>a</sup>		Transición intra-ligando		
408 sh	413 (8,5x10 <sup>3</sup> )* <sup>a</sup>	438* <sup>a</sup>		Transición transferencia de carga.		
707* <sup>b</sup> (109)	637* <sup>a</sup> 700* <sup>a</sup> 778* <sup>a</sup>	684* <sup>b</sup> (57)	605* <sup>a</sup> 678* <sup>a</sup> 754* <sup>a</sup>	718	652* <sup>a</sup> 714* <sup>a</sup> 785* <sup>a</sup>	Transición <i>d-d</i>

\*<sup>a</sup> Datos obtenidos por deconvolución. \*<sup>b</sup> La banda se registró empleando una solución 1x10<sup>-3</sup> M.

En la región comprendida entre 360 y 450 nm se observa, además, una banda ancha, centrada en 400 nm, en la que se distinguen dos componentes poco definidos cuyos máximos se obtuvieron mediante un procedimiento de deconvolución. El primer componente, a 392 nm, se atribuye a una transición intraligando en la molécula de hidrazona y el segundo, a 413 nm, podría asignarse según datos reportados en la literatura, a una combinación de dos transiciones de transferencia de carga, O  $\rightarrow$  Cu y N  $\rightarrow$  Cu, las que, debido a su proximidad, no pudieron resolverse por deconvolución. [28,29]

La banda ancha con máximo en 684 nm, con un valor pequeño de absortividad molar, se asigna a las transiciones *d-d* características del ion Cu(II). Esta banda ajusta a tres campanas gaussianas cuyos máximos se encuentran a 605, 678 y 754 nm, y serían consistentes con la geometría piramidal de base cuadrada del ion cobre en esta solución. [18,28,29]

El espectro de absorción del sólido, registrado mediante la técnica de reflectancia difusa, entre 200 y 900 nm, se presenta en la **Figura 3-16 b**). En él se distinguen dos bandas con máximos a 311 y 409 nm, precedidas por un hombro a 340 y 440 nm, respectivamente y una banda ancha, a 710 nm, debida a los tránsitos *d-d* del ion metálico. Los valores de los máximos de las bandas, que surgen de la curva deconvolucionada, muestran un buen acuerdo con los obtenidos en solución como puede apreciarse en la **Tabla 3-10**. La banda a 409 nm en el espectro de absorción del sólido presenta el mejor ajuste posible cuando se la considera compuesta por dos señales. La primera de ellas, a 389 nm, se relaciona con la obtenida a 392 nm en solución, la que fue adjudicada a una transición electrónica intraligando, mientras que la segunda, a 438 nm, correspondería a las transiciones de

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

transferencia de carga  $L \rightarrow M$ , anteriormente especificadas para la banda a 413 nm en solución.

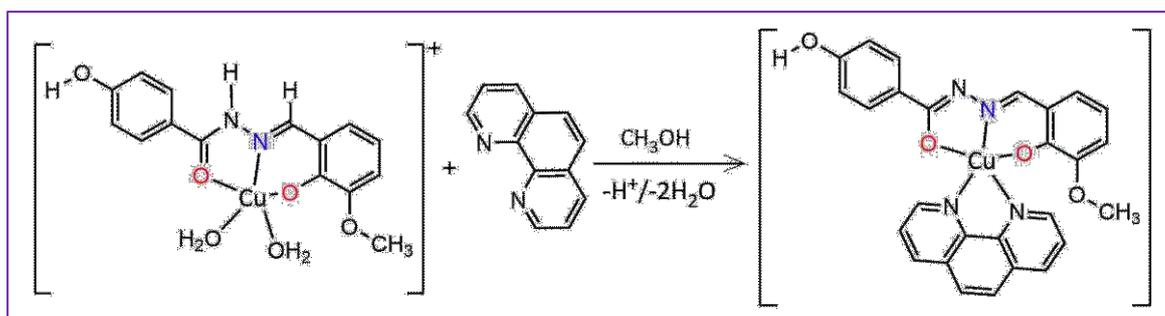
Por otra parte, entre 550 y 900 nm se distingue la banda asociada con los tránsitos  $d-d$ . Como se observa en la **Figura 3-16 b**), esta señal es ajustable a tres campanas gaussianas que se asignan a las transiciones  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (652 nm);  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (714 nm) y  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (785nm), valores que se encuentran en el orden de lo esperado para entorno piramidal cuadrado del ion Cu(II) (**Figura I-2**, Introducción). [12,18]

### 3.1.2.2 [Cu(L1)(*o*-fen)]

El compuesto [Cu(L1)(*o*-fen)], al que se denominará en adelante complejo (II), se obtuvo a partir del compuesto precursor (P) y de la base heterocíclica 1,10-fenantrolina (*o*-fen), de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

#### 3.1.2.2.1. Síntesis

La síntesis del complejo (II) se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.1.3 (apartado 3.1.3.1.1) para la obtención del complejo (I). Se disolvieron 0,25 mmol (0,1117 g) del compuesto precursor [Cu(HL1)(OH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) en 10 ml de MeOH los que fueron adicionados a 0,25 mmol (0,0451 g) de 1,10-fenantrolina disueltos en 20 ml del mismo solvente (**Esquema 3-3**). La solución se calentó a reflujo por el término de 9 horas y luego se dejó en reposo a temperatura ambiente.



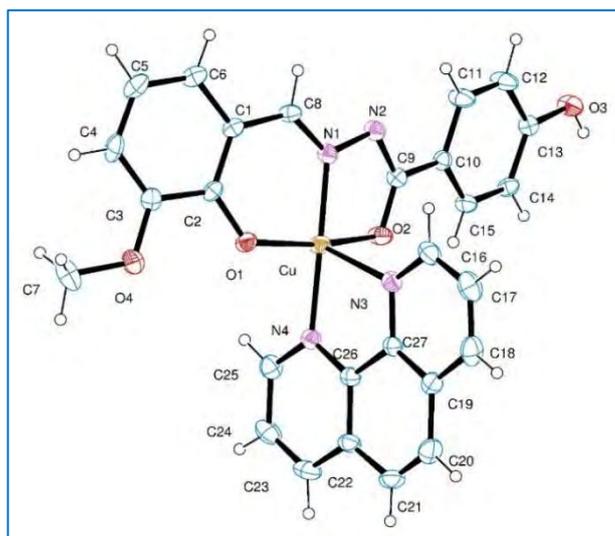
**Esquema 3-3.** Esquema de reacción para la obtención del complejo (II).

Transcurridos aproximadamente 2 meses se obtuvieron monocristales de color verde oscuro adecuados para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El rendimiento fue de 24 % (0,0313 g) y el punto de fusión fue de 292°C.

El análisis de composición elemental para C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (PM: 528,01 g/mol), arrojó los siguientes resultados: C: 52,99 %; H: 3,80%; N: 12,42%. Calculado: C: 52,96 %; H: 3,73 %; N: 12,35%.

3.1.2.2.2 Características estructurales del complejo (II)

En la **Figura 3-17** se muestra la representación ORTEP [1] del complejo con la numeración de los átomos propuesta. El compuesto (II) posee una estructura molecular estrechamente relacionada con la del complejo (I), aun cuando la carga de la hidrazona y la naturaleza del heterociclo que completa el entorno de coordinación del metal, son diferentes. En la **Tabla 3-11** se presentan algunos datos cristalográficos para el complejo (II).



**Figura 3-17.** Representación ORTEP del complejo (II) con la numeración de los átomos propuesta.

**Tabla 3-11.** Información cristalográfica de [Cu(L1)(o-fen)].

Fórmula química	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Peso fórmula	528,01 g/mol
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Dimensiones de la celda de unidad:	
	a = 7,2388(3) Å
	b = 19,544(1) Å
	c = 16,0451(6) Å
	α = 90°.
	β = 93,149(4)°
	γ = 90°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2266,6(2)
Z	4
Densidad (calculada)	1,547 Mg/m <sup>3</sup>

De acuerdo con los resultados cristalográficos, la hidrazona coordina al centro metálico como dianión (L1<sup>2-</sup>) en su forma tautomérica enol-imina, originando un complejo neutro de estequiometría [Cu(L1)(o-fen)]. Durante el proceso de complejación se produce, además de la deprotonación del grupo O1H del fragmento del aldehído, la enolización del ligando

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

mediante la pérdida del protón unido al N2, con el consiguiente reordenamiento de la molécula (*Esquema 2-1, capítulo 2*).

En la **Tabla 3-12**, se listan parámetros geométricos seleccionados del complejo (II) y se incluyen algunas distancias del ligando, que serán necesarias para la discusión.

El Cu(II) se encuentra en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionada, ubicado cerca del plano basal. El ligando L1<sup>2-</sup> casi plano, coordina al metal mediante el átomo de oxígeno fenólico deprotonado [d(Cu-O1)=1,931(2) Å], el átomo de nitrógeno azometina [d(Cu-N1)=1,922(3) Å] y el átomo de O2 del grupo carbonilo enolizado (C9-O2<sup>-</sup>), con d(Cu-O2) = 1,980(3) Å, en la base de la pirámide, la que se completa con un átomo de N de la 1,10 fenantrolina a una distancia (Cu-N) = 2,013(3) Å. El vértice de la pirámide está ocupado por el otro átomo de nitrógeno del heterociclo, a una distancia mayor [d(Cu-N3) = 2,264(3) Å] que las restantes distancias del poliedro de coordinación. Esta elongación a lo largo del eje Z, observada también en el complejo precursor (P) y el complejo(I), sería consistente con un efecto de Jahn-Teller de segundo orden, reportado para ciertos complejos de Cu(II) pentacoordinados. [2-4,21]

La coordinación del ligando al ion Cu(II) origina, al igual que en el complejo (I), dos pseudo-anillos, de cinco (Cu-O2-C9-N2-N1-) y seis miembros (Cu-O1-C2-C1-C8-N1-), los que tienen en común el enlace Cu-N1. Por su parte, la coordinación de la base heterocíclica (*o*-fen) origina un tercer anillo quelato de cinco miembros, (Cu-N4-C26-C27-N3-). La presencia de estos anillos puede ser un factor importante en la estabilidad del complejo (II), que se descompone a temperaturas superiores a 300°C.

**Tabla 3-12.** Parámetros geométricos seleccionados del complejo (II) comparados con los del ligando H<sub>2</sub>L1.

Distancias de enlace [Å]	H <sub>2</sub> L1	(II)	Ángulos de enlace [°]	(II)
C2-O1	1,352(6)	1,322(4)	O1-Cu-N1	93,1(1)
C8-N1	1,279(6)	1,288(4)	O1-Cu-O2	165,1(1)
N1-N2	1,385(6)	1,388(4)	N1-Cu-O2	80,4(1)
C9-N2	1,328(6)	1,319(4)	O1-Cu-N4	90,9(1)
C9-O2	1,240(6)	1,285(4)	N1-Cu-N4	172,2(1)
Cu-N1		1,922(3)	O2-Cu-N4	94,2(1)
Cu-O1		1,931(2)	O1-Cu-N3	97,6(1)
Cu-O2		1,980(3)	N1-Cu-N3	108,0(1)
Cu-N3		2,264(3)	O2-Cu-N3	97,1(1)
Cu-N4		2,013(3)	N4-Cu-N3	78,1(1)

Si bien la mayoría de las distancias y ángulos de enlace determinados para el ligando en su forma dianiónica concuerdan con los obtenidos para el ligando neutro (H<sub>2</sub>L1), los resultados cristalográficos evidencian algunas diferencias. En este complejo, la hidrazona actúa como L1<sup>2-</sup> mediante la deprotonación adicional del átomo de nitrógeno N2 con la enolización de la funcionalidad amida. Se produce, con ello, un reordenamiento de la cadena central de la hidrazona, [(H)C8=N1-N2(H)-C9(O)], la que se modifica a [(H)C8=N1-N2=C9(O)].

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

Así, al comparar el complejo (II) con el ligando no coordinado H<sub>2</sub>L1 y con el complejo (I), se observa una disminución en el carácter doble del enlace C9=O2. La distancia de enlace que involucra a estos átomos aumenta respecto al valor obtenido en el ligando libre (**Tabla 3-12**) y en el complejo (I), en el cual el ligando se encuentra coordinado como HL1<sup>-</sup> por deprotonación del OH fenólico, [d(C=O) = 1,248(4) Å]. Este comportamiento está de acuerdo con la coordinación del ligando mediante el grupo(C9-O2H), con pérdida del protón. [24,28,30]

Por otra parte, se observa que, debido a la coordinación, el enlace (C2-O1) se acorta desde 1,352 (6) Å hasta 1,322(4) Å (6 veces el valor de la desviación estándar,  $\sigma$ ) al reemplazar el enlace O-H del ligando por el O-Cu en el complejo. La pérdida de ambos protones está de acuerdo con la coordinación del ligando como L1<sup>2-</sup> y con el carácter neutro del complejo.

También, debido a la deprotonación del N2(H) y la coordinación del ligando mediante el átomo N1, el enlace (O)C9-N2(H) de la cadena central de la hidrazona libre [(H)C8=N1-N2(H)-C9(O)] se acorta 0,01(1)Å en el complejo, adquiriendo carácter de doble enlace en la cadena [(H)C8=N1-N2=C9(O)].

Los datos cristalográficos muestran que las distancias de enlace (C9-O2) y (C9=N2) se encuentran en el orden de los valores reportados para enlaces equivalentes en hidrazonas que coordinan en la forma enol-imina. [7,22,31,32]

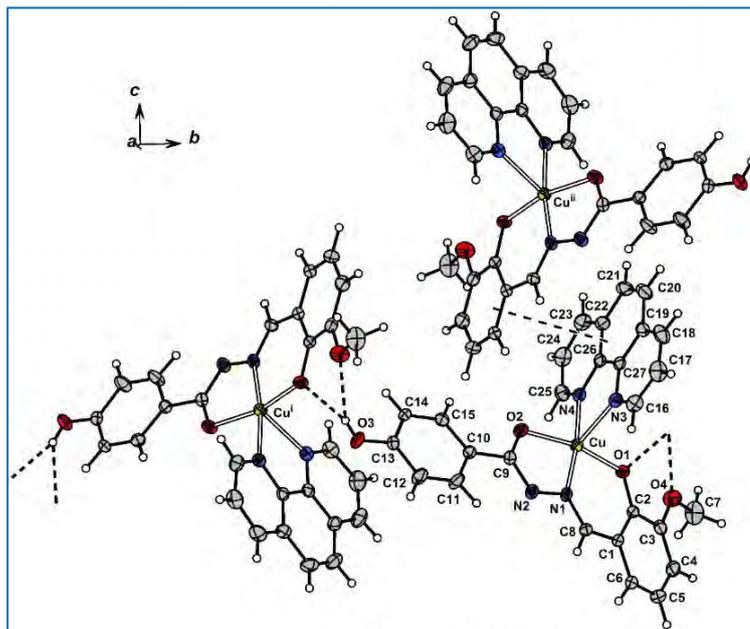
En la red cristalina, se establecen distintas interacciones por puente de hidrógeno. Las moléculas de complejos vecinos se unen mediante enlaces de hidrogeno bifurcados (O3H...O) que se establecen entre el átomo de hidrógeno del grupo O3H del fragmento de la hidrazona, de una molécula, con átomos de oxígeno del fragmento del aldehído de otra. La más fuerte de estas interacciones involucra, como aceptor de hidrógeno, al átomo de oxígeno del grupo fenóxido (O1) y la más débil al átomo de oxígeno (O4) del grupo metóxido, pertenecientes al fragmento *o*-HVA de una molécula vecina, como se muestra en la **Tabla 3-13**. Estas interacciones originan una estructura en forma de cadena (**Figura 3-18**) que se extiende a lo largo del eje *b* del cristal.

**Tabla 3-13.** Enlaces de hidrógeno para [Cu(L1)(*o*-fen)] en [Å] y ángulos en [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)	Operación de simetría
O(3)-H(3)...O(1) <sup>i</sup>	0,76(3)	1,97(4)	2,697(4)	161(4)	-x+1, y-1/2, -z+3/2
O(3)-H(3)...O(4) <sup>i</sup>	0,76(3)	2,59(4)	3,102(4)	127(3)	-x+1, y-1/2, -z+3/2
C(17)-H(17)...O(3) <sup>ii</sup>	0,89(3)	2,57(3)	3,258(5)	135(3)	-x+2, y+1/2, -z+3/2

Las superíndices *i*, *ii* e *iii* denotan la operación de simetría empleada para generar átomos equivalentes.

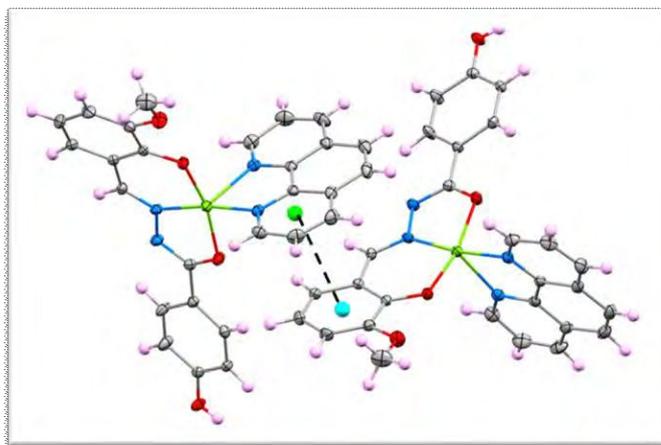
### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-18.** Representación ORTEP del complejo [Cu(L1)(o-fen)] en el cristal. Los enlaces de hidrógeno y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se representan con líneas punteadas.

A su vez, como se observa en la **Figura 3-18**, las cadenas vecinas se disponen espacialmente de forma tal que, el anillo del fragmento del aldehído de una de las cadenas, solapa parcialmente con el anillo del heterociclo de una molécula vecina, ubicada en la cadena adyacente. Para facilitar visualmente la comprensión, en la **Figura 3-19** se grafican sólo dos de estas moléculas. Se observa que la disposición adoptada entre ambos anillos sugiere la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre distintas cadenas, las que se ejemplifican con líneas punteadas en ambas figuras.

Cabe mencionar, además, que la distancia Cu-Cu más corta entre cadenas es 8,0716 (3) Å, mientras que dentro de una cadena los átomos de Cu más próximos se encuentran a una distancia de 10,3813 (6) Å.

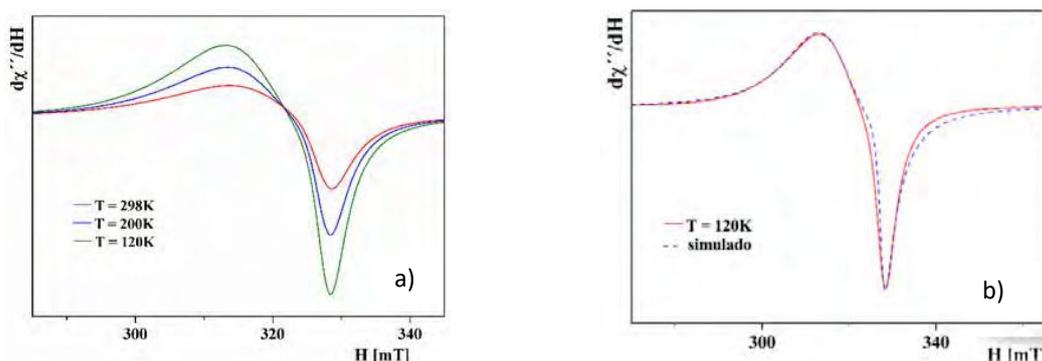


**Figura 3-19.** Interacción  $\pi$ - $\pi$  entre anillos del fragmento o-HVA y del heterociclo pertenecientes a moléculas de cadenas distintas dentro de la red cristalina.

### 3.1.2.2.3. Espectroscopia RPE

Los espectros de RPE del complejo sólido se midieron en banda-X a diferentes temperaturas, sin que se manifiesten cambios significativos, como se muestra en la **Figura 3-20**. Los resultados obtenidos permiten predecir una simetría axial invertida para los mismos. [33,34]

La simulación del espectro a  $T = 120$  K se presenta en la **Figura 3-20 b**). Del mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene para los componentes del tensor  $g$  los siguientes valores:  $g_1 = 2,1560$ ,  $g_2 = 2,1170$  y  $g_3 = 2,0565$ .



**Figura 3-20. a)** Espectro RPE del complejo (II) a diferentes temperaturas<sup>5</sup>, **b)** Espectro EPR del complejo (II) sólido a 120K (línea sólida) y del espectro simulado mediante el programa WINEPR SimFonia [11] (línea discontinua).

El análisis de los resultados obtenidos con el compuesto en estado sólido no es sencillo y da lugar a distintas interpretaciones. Podría considerarse, por ejemplo, la presencia de un estado fundamental  $dz^2$ , característico de una geometría de bipirámide trigonal o la existencia de diferencias en la alineación de los cromóforos. En este sentido, el valor del parámetro  $G$  calculado de 0,4, sugiere que un acoplamiento de intercambio significativo entre monómeros cercanos podría estar desalineando los ejes principales. En relación con esto, se debe recordar que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se establecen entre uno de los anillos de la *o*-fen y el anillo del fragmento del aldehído de la cadena adyacente, relacionan iones Cu(II) a una distancia de 8,0716(3) Å (**Figura 3-18**), con los átomos donores O,N,O del ligando formando planos con ángulos de 75,91(7)°. Como consecuencia, el espectro de EPR no mostraría los tensores moleculares  $g$ , sino los tensores rómbicos  $g_1^{ex}$ ,  $g_2^{ex}$  y  $g_3^{ex}$  que surgen del intercambio magnético.

Mediante las expresiones dadas en las ecuaciones 3-2 a 3-5 resulta posible evaluar la existencia de acoplamiento magnético entre monómeros magnéticos no equivalentes con un estado fundamental  $dx^2-dy^2$  [35,36]. El ángulo  $2\alpha$  es el formado por los ejes tetragonales de centros paramagnéticos magnéticamente no equivalentes, siendo, en este caso, el ángulo

<sup>5</sup> Detalles experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0,1 mT, constante de tiempo = 40, 96 ms, tiempo de conversión = 81,92ms, ganancia =  $6,3 \times 10^{-3}$  mW, potencia = 2,0 mW, frecuencia de microonda = 9,4257 (298 and 200 K) y 9,4270 GHz (120 K).

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

que se forma entre dos planos que contienen los átomos donores basales de monómeros acoplados, con geometría piramidal cuadrada. El valor calculado para este ángulo es  $75,89^\circ$ , el que presenta un excelente acuerdo con el ángulo cristalográfico  $2\alpha$  mencionado anteriormente ( $75,91^\circ$ ).

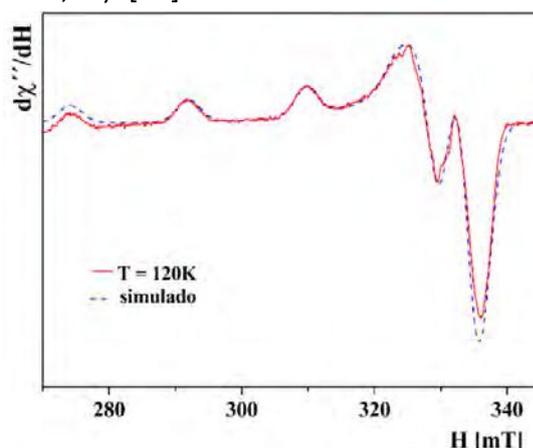
$$\cos 2\alpha = \frac{g_1^{ex} - g_2^{ex}}{g_1^{ex} + g_2^{ex} - 2g_3^{ex}} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

$$(g_1^{ex})^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha \quad \text{Ecuación 3-3}$$

$$(g_2^{ex})^2 = g_{\parallel}^2 \sin^2 \alpha + g_{\perp}^2 \cos^2 \alpha \quad \text{Ecuación 3-4}$$

$$g_3^{ex} = g_{\perp} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

A partir de las ecuaciones anteriores se obtienen los siguientes valores para los componentes del parámetro  $g$ :  $g_{\parallel} = 2,214$  y  $g_{\perp} = 2,056$ . Estos valores fueron posteriormente confrontados con los obtenidos del espectro de una solución aproximadamente  $5 \times 10^{-4}$  M de complejo (II) en una mezcla MeOH: DMF (1:3), a 120 K, el que se presenta en la **Figura 3-21**. El mejor ajuste de los datos obtenidos en esa solución dio como resultado para los componentes del tensor giromagnético ( $g$ ) y las constantes de acoplamiento hiperfino ( $A$ ), los siguientes valores:  $g_{\parallel} = 2,236$ ;  $A_{\parallel} = 17,8$  mT ( $185,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) y  $g_{\perp} = 2,052$ ;  $A_{\perp} = 1,5$  mT ( $14,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), los que son comparables a los determinados anteriormente. La secuencia que surge de estos datos para los valores de  $g$ :  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$  indica que el electrón desapareado del ion Cu(II) ocupará preferentemente el orbital  $dx^2-dy^2$ . Este resultado sugiere que el estado fundamental característico de una geometría piramidal de base cuadrada se mantiene en solución, en buen acuerdo con los resultados cristalográficos (parámetro de Addison,  $\tau = 0,12$ ). [10]



**Figura 3-21.** Espectro EPR, medido en una solución  $\sim 5 \times 10^{-4}$  M de complejo<sup>6</sup>, en MeOH: DMF (1:3), a 120 K (línea sólida) y simulado (línea discontinua), mediante el programa WINEPR SimFonia [11].

<sup>6</sup> Detalles experimentales: frecuencia de modulación = 100 kHz, amplitud de modulación = 0,1 mT, constante de tiempo = 40,96 ms, tiempo de conversión = 327,68 ms, ganancia =  $6,3 \times 10^4$  mW, potencia = 2,0 mW, frecuencia de microonda = 9,4151 GHz.

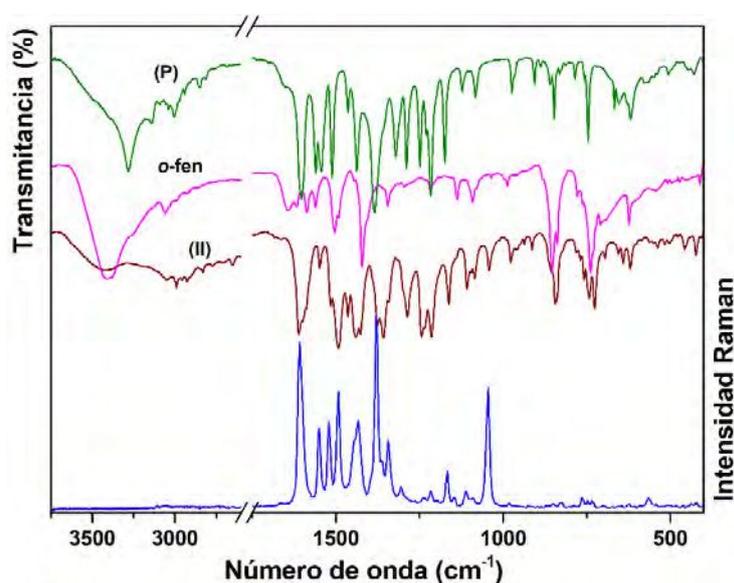
## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

El valor de  $G$  calculado para las medidas en la solución congelada es 4,5, como se espera para interacciones magnéticas despreciables entre monómeros [12]. Por otra parte, la representación de  $A_{||}$  vs.  $g_{||}$  se encuentra en el área predicha por Peisach y Pilbrow [37,38] para complejos neutros de Cu(II) conteniendo en su base el conjunto  $N_2O_2$  de átomos donores, lo que concuerda con la estructura propuesta para el complejo.

### 3.1.2.2.4. Espectroscopia vibracional

Mediante espectroscopia FTIR y Raman se estudiaron las propiedades vibracionales del complejo (II) en estado sólido, en la región comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Se empleó la línea de excitación de 532 nm para la obtención del espectro Raman, y para el espectro FTIR se usó la técnica de pastilla de KBr.

Para la asignación de las bandas se comparó su espectro FTIR con el del complejo precursor (P) y el del heterociclo (*o*-fen), como se observa en la **Figura 3-22**. En la **Tabla 3-14**, se listan algunos números de ondas seleccionados de ambos complejos y sus respectivas asignaciones, las que fueron realizadas en base a los estudios previamente descritos para el ligando  $H_2L1$  y el compuesto precursor (P) y datos reportados en la literatura [13,14]. En la **Tabla S3-2 del Apéndice 2** se presenta la asignación completa de las bandas vibracionales observadas.



**Figura 3-22.** Espectros FTIR comparativos del complejo (II), 1,10-fenantrolina (*o*-fen) y el complejo precursor (P). Se incluye el espectro Raman del complejo (II), en azul.

De acuerdo con lo determinado para el complejo (P), la banda intensa a 1603  $\text{cm}^{-1}$  asignada a los modos de estiramiento  $\nu C=N1$  y  $\nu C=O2$ , acoplados con vibraciones del anillo del fragmento del aldehído, se encuentra ausente en el complejo (II). En su lugar, aparecen dos bandas características que se observan en la región comprendida entre 1650 y 1350  $\text{cm}^{-1}$ . La primera, una banda IR muy fuerte a 1611  $\text{cm}^{-1}$ , con una contraparte intensa en Raman, se

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

atribuye a la vibración de estiramiento de los átomos que forman la cadena central conjugada de la hidrazona (C8=N1-N2=C9), acoplada con las vibraciones de estiramiento C=C del anillo del *o*-HVA, modos esperados en esa zona. La segunda banda IR, de intensidad media, se observa a  $1376\text{ cm}^{-1}$  y se asigna al modo  $\nu\text{C9-O2}$ . La presencia de esta nueva vibración y la ausencia de la banda debida a la vibración  $\nu\text{C9=O2}$  estaría de acuerdo con lo que se espera cuando el ligando coordina en su forma enol, a través del átomo de oxígeno O2. [39,40]

Asimismo, la banda fuerte a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , observada en el espectro FTIR del complejo (P) y del complejo (I), característica del nitrato en su forma iónica [17], está ausente en el espectro FTIR del compuesto, lo que está de acuerdo con el carácter neutro del complejo [Cu(L1)(*o*-fen)].

Ambos resultados espectroscópicos concuerdan con los datos cristalográficos y permiten concluir que, durante el período de tiempo necesario para que la reacción de obtención del complejo (II) se complete, la sustitución de las moléculas de agua de coordinación en el compuesto precursor (P) por el heterociclo (*o*-fen) ocurre con enolización del ligando, el que cambia de  $\text{HL1}^-$  a  $\text{L1}^{2-}$ .

La coordinación de  $\text{L1}^{2-}$  mediante el átomo de oxígeno del grupo fenóxido (O1), se evidencia por la ausencia de las bandas de flexión en el plano  $\delta(\text{O1H})$  y fuera del plano  $\gamma(\text{O1H})$  del fragmento del aldehído, presentes en el ligando a  $1368\text{ cm}^{-1}$  y  $837\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. [13]

Asimismo, por efecto de la coordinación a través del átomo de N1, la banda debida al estiramiento (N1-N2) se desplaza  $30\text{ cm}^{-1}$  hacia mayores números de onda, respecto al valor encontrado en el ligando. Este comportamiento es similar al observado para el complejo precursor (P) y el complejo (I).

Respecto a la coordinación del heterociclo, al comparar el espectro del complejo (II) con el de la base nitrogenada (**Figura 3-22**), se observa que en el complejo aparecen nuevas bandas características de la *o*-fen. Algunas de ellas, modifican su posición y/o intensidad por efecto de la coordinación, mientras que otras quedan enmascaradas por vibraciones de grupos característicos de la hidrazona. Asimismo, al igual que en el complejo (I), la formación de los pseudo-anillos de coordinación ocasionan la aparición de nuevas bandas debidas a vibraciones de estiramiento y/o de deformación (**Tabla 3-14**).

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

**Tabla 3-14.** Bandas FTIR Y Raman características del complejo (II) y sus respectivas asignaciones, en la región 1600-400  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluyen las del complejo (P) y (*o*-fen) para comparación.

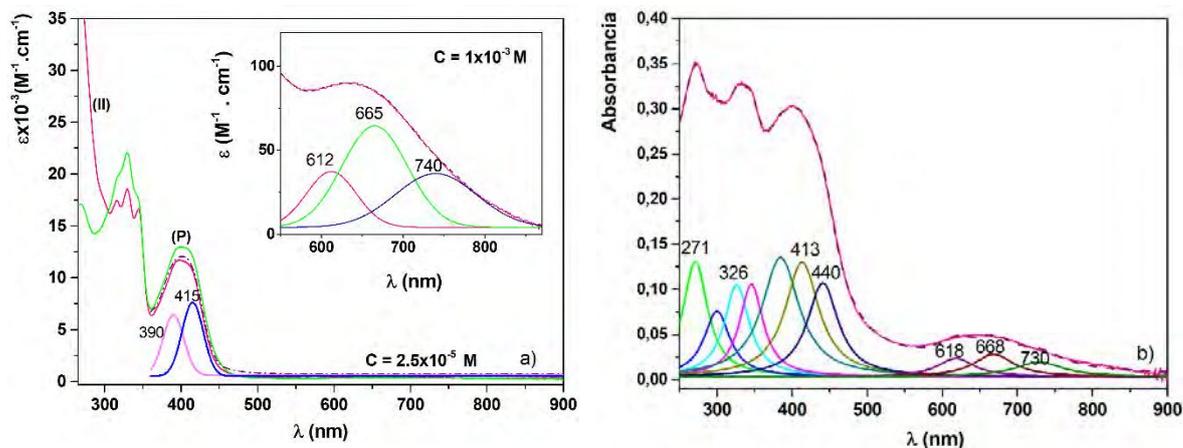
Complejo (P)	<i>o</i> -fen	Cu(L1)( <i>o</i> -fen)] (II)		
IR	IR	IR	Ra	Asignación
1603 s				$\nu_{\text{C}=\text{N}1} + \nu_{\text{C}=\text{O}2} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
	1617 m	1600 sh		$\nu_{\text{R}}^{\text{fen}}$
		1611 vs	1609 vs	$\nu(\text{C}8=\text{N}1-\text{N}2=\text{C}9) + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
	1587 m	1591 sh	1585 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{fen}}$
1543 m		1549 w	1551 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1511 s		1516 m	1522 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta(\text{C})\text{N}2\text{H} + \nu_{\text{as}}\text{C}10\text{C}9\text{O}2$ $\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{as}}\text{C}10\text{C}9\text{O}2$
	1493 m	1493 s	1493 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{fen}}$
1464 w				$\delta(\text{C})\text{N}2\text{H} + \nu_{\text{C}9=\text{O}2} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1438 m		1441 m-s	1434 m	$\nu_{\text{QR}}(\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
	1422 s	1427 s		$[\nu_{\text{R}}\text{C}=\text{N} + \delta\text{CH}]^{\text{fen}}$
1384 s,b				$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
		1376 m		$\nu_{\text{C}9-\text{O}2}(\text{Cu})$
		1358 m	1365 sh	$\nu_{\text{QR}}(\text{CuN}3\text{C}2\text{C}2\text{C}6\text{N}4)^{\text{fen}}$
1322 m, b		1343 m	1344 m,w	$\nu_{\text{as}}\text{C}10\text{C}9-\text{N}2 + \delta(\text{C})\text{N}2\text{H}$
	$\nu_{\text{as}}\text{C}10\text{C}9=\text{N}2 + \nu_{\text{C}2-\text{O}1}(\text{Cu})$			
1312 sh	$\nu_{\text{C}2-\text{O}1}(\text{Cu})$			
1218 s		1214 m		$\nu_{\text{N}-\text{N}} + \nu_{\text{C}10\text{C}9} + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$
1175 m		1163 m	1167 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
		914 vw		$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN}1\text{N}2\text{C}9\text{O}2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
	854 s	855 sh		$[\gamma\text{CH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{fen}}$
848 m		845 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
	830 m	839 m-s		$\gamma\text{CH}^{\text{fen}}$
	739 s	742 m-w		$[\gamma\text{CH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{fen}}$
747 m		727 m	733 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta\text{N}2\text{N}1\text{C}8 + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
577 vw		550 vvw		$\nu_{\text{s}}(\text{N}1\text{CuO}) + \delta(\text{C}3\text{OCH}3)$
506 vw		480 vvw		$\nu_{\text{CuN}1} + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1)$
430 vw		424 vw	422 vvw	$\nu_{\text{CuO}2}$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), fen: 1,10-fenantrolina, R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media-débil

### 3.1.2.2.5. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

El espectro de absorción electrónica del complejo (II) registrado en el rango espectral de 260-900 nm, en una solución de DMSO  $2,5 \times 10^{-5}$  M se presenta en la **Figura 3-23 a)**, comparativamente con el del compuesto (P), en las mismas condiciones experimentales. Las transiciones *d-d*, presentadas en el recuadro de la figura, pudieron registrarse al emplear soluciones más concentradas ( $1,0 \times 10^{-3}$  M) de cada complejo en DMSO.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-23. a)** Espectro electrónico del complejo (II) comparado con el de (P), en soluciones de DMSO. **b)** Espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa, en una muestra sólida de (II).

Las longitudes de onda correspondientes a los máximos de las bandas con su absorptividad molar ( $\epsilon$ ) y la asignación propuesta, se enumeran en la **Tabla 3-15**.

En la región entre 260 y 500 nm, el espectro del complejo (II) se asemeja al obtenido en solución de DMSO con el complejo (I) y presenta similitudes y diferencias con (P), ya discutidas en la sección 3.1.2.1.5 de este capítulo. Por ello, la asignación propuesta es similar a la descrita anteriormente para (I). Un hombro a 278 nm, que no se observa en el espectro de (P) y que en el de la *o*-fen se observa a 271 nm, se atribuye a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos del heterocíclico. [27]

A mayores longitudes de onda, entre 500 y 900 nm, se evidencia una banda ancha de baja intensidad debida a los tránsitos *d-d* esperados para el ion  $\text{Cu}^{2+}$ . La deconvolución de esta banda ajusta a tres componentes, situados a 612, 665 y 740 nm.

Por otra parte, si se compara el espectro de absorción de una muestra sólida de (II) medido por reflectancia difusa (**Figura 3-23 b**) con el registrado en solución, se observa que ambos espectros presentan un patrón de absorción similar. Entre 270 y 550 nm, el espectro del sólido deconvolucionado, muestra una muy buena correspondencia con el obtenido en solución, como se muestra en la **Tabla 3-15**.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

**Tabla 3-15.** Espectro electrónico de los complejos (II) y (P) en soluciones de DMSO. Se incluye el espectro del sólido medido por reflectancia difusa.

Complejo (P)		Complejo [Cu(L1)(o-fen)] (II)				
Solución (nm) ( $\epsilon$ , $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )	Solución (nm) ( $\epsilon$ , $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )	R. difusa (II) (nm)		Asignación		
269 ( $1,7 \times 10^4$ )					Transferencia de carga	
	266**				Transferencia de carga + $\pi \rightarrow \pi^{*(fen)}$	
	278 sh		271**a		$\pi \rightarrow \pi^{*(o-fen)}$	
306 sh					Transferencia de carga	
	315 ( $1,8 \times 10^4$ )		300**a		Transferencia de carga + $\pi \rightarrow \pi^{*(fen)}$	
329 ( $2,2 \times 10^4$ )	329 ( $1,9 \times 10^4$ )		326**a		Transición intra-ligando	
342 ( $1,8 \times 10^4$ )	344 ( $1,7 \times 10^4$ )		346**a		Transición intra-ligando	
398 ( $1,3 \times 10^4$ )	390**a ( $6,4 \times 10^3$ )		380**a		Transición intra-ligando	
408 sh	415**a ( $7,6 \times 10^3$ )		413**a 440**a		Transferencia de carga	
707**b (109)	637**a 700**a 778**a	645**b (90)	612**a 665**a 740**a	650	618**a 668**a 730**a	Transición <i>d-d</i>

\*\*a Datos obtenidos por deconvolución, \*\*b La banda se registró empleando una solución  $1 \times 10^{-3}$  M,

\*\* Absorción que debe considerarse con precaución, se encuentra en el límite de corte del solvente

No se logró determinar con precisión el máximo de la banda que, en solución, aparece próxima al corte de absorción del solvente, a aproximadamente 266 nm. En la zona del espectro entre 350 y 550 nm, el mejor ajuste se logra mediante la superposición de tres bandas con máximos situadas a 380, 413 y 440 nm, que se correlacionan con las observadas en solución a 390 y 415 nm, asignadas a transiciones intraligando y de transferencia de carga L-M. Esta última, al igual que en el complejo (I), podría originarse por la superposición, en la misma región del espectro, de dos transiciones de transferencia de carga:  $O \rightarrow Cu$  y  $N \rightarrow Cu$  [28,29]. Como se observa en la **Figura 3-23 b**), la banda ancha con máximo próximo a 650 nm ajusta a tres campanas gaussianas, que se asignan a las transiciones  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (618 nm),  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (668 nm) y  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (730nm), de acuerdo con lo esperado según la geometría del complejo.

### 3.1.3 OVAHBH con cloruro de cobre(II): [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl)

El compuesto [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl), que en adelante se denominará complejo (III), se obtuvo a partir de la sal CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y del ligando H<sub>2</sub>L1 (analizado en la *sección 2.1*, capítulo 2), como se describe a continuación.

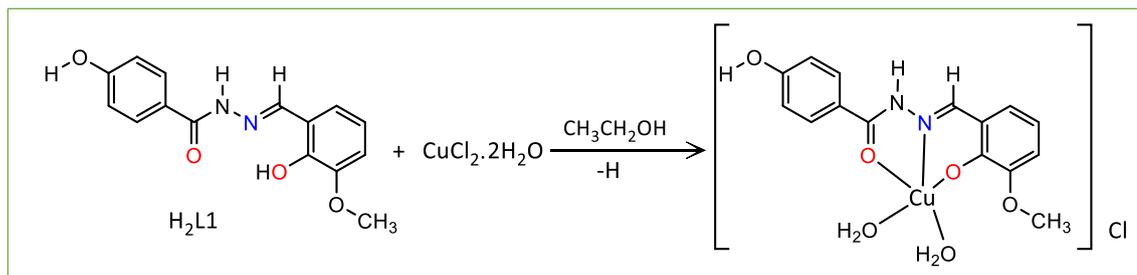
#### 3.1.3.1. Síntesis

Para la obtención del compuesto (III), se utilizaron 0,0852 g (0,5 mmol) de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O disueltos en 25mL de EtOH 96%. Posteriormente, se agregaron 0,1523 g (0,5 mmol) de H<sub>2</sub>L1 disueltos en 15 mL del mismo solvente. Se observó un cambio de coloración en la solución resultante, que viró inicialmente de verde claro a verde musgo y posteriormente a verde oscuro, la cual se tornó turbia. El sistema estuvo sometido a calentamiento (50°C) y agitación

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

continúa durante 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró. No fue posible obtener por métodos de recristalización, cristales apropiados para la determinación estructural por DRX de monocristal.

De acuerdo con los resultados espectroscópicos obtenidos, los que se discutirán a continuación y por comparación con el complejo (P), se plantea el siguiente esquema de reacción donde, como se observa, el compuesto (III) propuesto se diferencia del complejo (P) solo en el contraión (**Esquema 3-4**). El rendimiento de la reacción fue de 88% (0,1855 g) y el punto de fusión 239°C.

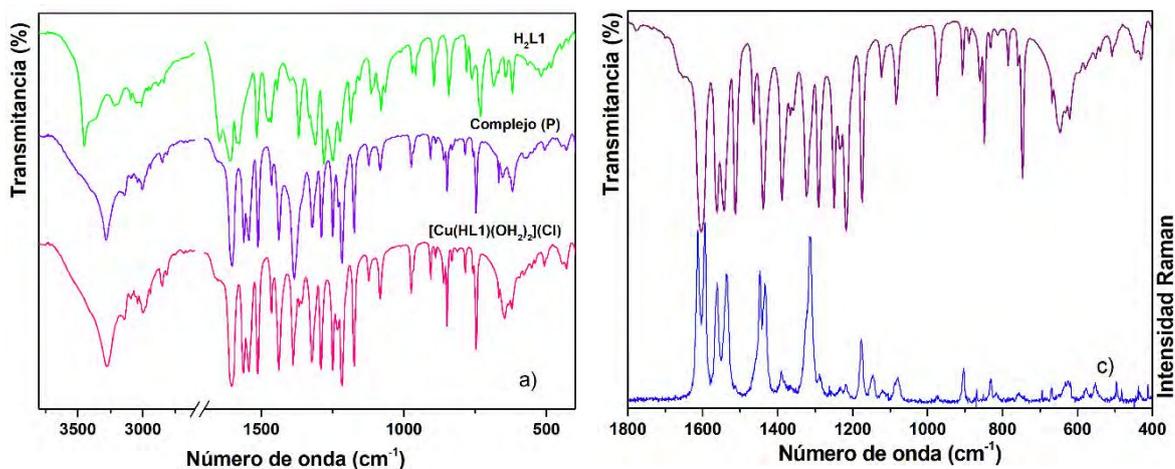


**Esquema 3-4.** Reacción de obtención del complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{Cl})$  (III)

#### 3.1.3.2 Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibraciones del compuesto (III) se determinaron en estado sólido mediante espectroscopias FTIR, empleando la técnica de pastilla de KBr, y Raman, utilizando la línea de 647,1 nm, en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos se presentan en la **Figura 3.24 a) y b)**.

La asignación de las bandas se realizó en base a datos de la bibliografía [13,14], considerando, además, los resultados obtenidos para el ligando  $\text{H}_2\text{L1}$  y el complejo (P), discutidos en las *secciones 2.1.5 y 3.1.2.5*. Con fines comparativos, pueden observarse en la **Figura 3.24 a)** los espectros FTIR de las tres especies.



**Figura 3-24.** a) Espectros FTIR comparativos de  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{Cl})$ , complejo (P) y el ligando ( $\text{H}_2\text{L1}$ ). b) Espectro FTIR y Raman del complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{Cl})$ .

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

Una observación importante para remarcar es la similitud de los espectros FTIR y Raman de los complejos (III) y (P), lo que permitió deducir que ambos poseen, en el sólido, el mismo entorno de coordinación ( $\text{CuO}_4\text{N}$ ). Por otra parte, la presencia de las bandas de absorción de los modos vibracionales característicos de los grupos  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{N}_2\text{H}$  corroboran que  $\text{H}_2\text{L1}$  coordina al centro metálico en su forma ceto-amina (amida). [41]

A continuación, se analizan y discuten brevemente algunos modos vibracionales del compuesto (III). Otras bandas importantes, que ya fueron discutidas para (P) se presentan en la **Tabla 3-16**. La asignación completa de los distintos modos vibracionales se puede consultar en la **Tabla S3-3 del Apéndice 2**.

**Tabla 3-16.** Bandas FTIR Y Raman características del complejo (III), en la región  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y sus respectivas asignaciones. Se incluye el ligando y el complejo (P) para comparación.

<b>H<sub>2</sub>L1</b>		<b>(P)</b>		<b>[Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl), (III)</b>	
<b>IR</b>	<b>Asignación</b>	<b>IR</b>	<b>IR</b>	<b>Ra</b>	<b>Asignación</b>
1646 vs	$\nu\text{C}=\text{O}_2 + \delta\text{N}_2\text{H}$				
1608 s	$\nu\text{C}=\text{N}_1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1603 s	1604 s	1613 s	$\nu\text{C}=\text{N}_1 + \nu\text{C}=\text{O}_2 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1586 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1$	1561 m	1562 s	1595 s 1562 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord } 2}$ $\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1 + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord } 2}$
1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1543 m	1543 s	1536 m-s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord } 1}$
1516 m-s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}_9\text{N}_2 + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1511 s	1513 s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_2)$
1466 m	$\nu\text{C}_9\text{N}_2 + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1464 w	1465 w	1465 sh 1447 m	$\delta\text{CN}_2\text{H} + \nu\text{C}_9\text{O}_2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$ $\nu\text{C}_9\text{N}_2(\text{H}) + \nu(\text{H})\text{C}_8\text{N}_1 + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}}$
		1438 m	1438 s	1434 m	$\nu_{\text{QR}}(\text{CuO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1)$
1368 m-s	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$		1367 w		$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
		1384 s,b			$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)^-$
1322 sh	$\nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + \delta\text{CN}_2\text{H}$	1322 m, b	1323 s,b	1326 sh	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{N}_2) + \delta\text{CN}_2\text{H}$
1311 m	$\nu\text{C}_2-\text{O}_1(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1312 sh		1313 s	$\nu\text{C}_2-\text{O}_1 + [\delta\text{CH}]^{\text{anillos}}$
1280 m-s	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1289 m	1291 s	1288 vw	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1249 m, b	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1249 m	1249 s		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1186 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + \delta\text{CH}^{\text{anillos}}$	1218 s	1217 s	1218 vw	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{anillos}}$
1172 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1175 m	1175 s	1177 m-w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
894 m	$\delta(\text{N}_2\text{C}_9\text{O}_2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	907 w	906 w	904 w	$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN}_1\text{N}_2\text{C}_9\text{O}_2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
843 m	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	848 m	848 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$				
730 m-w	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N}_2\text{N}_1\text{C}_8)$	747 m	746 s		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N}_2\text{N}_1\text{C}_8) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1)$
		630 sh	633 vw	634 vvw	$\rho_{\text{r}}^{\text{H}_2\text{O coord.2}}$
		577 vw	577 vvw	577 vvw	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_1-\text{Cu}-\text{O}_1) + \delta(\text{C}_3\text{OCH}_3)$
		550 vw	550 vw	553 vvw	$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{coord.2}}$
		506 vw	507 w		$\nu(\text{Cu}-\text{N}_1) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1)$
		430 vw	430 w	435 vvw	$\nu(\text{Cu}-\text{O}_2)$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo, anilos: HBH + OHVA  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho$ : rocking;  $\rho_{\text{r}}$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media-débil

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

La banda ancha que se observa entre 3400 y 3100  $\text{cm}^{-1}$  involucra, al igual que en el complejo (P), distintos modos vibracionales asociados con los estiramientos de los grupos N2H y O3H del fragmento de la hidracida (4-HBH) y con los que corresponden a ambas moléculas de H<sub>2</sub>O coordinadas. Las bandas restantes en la zona alta del espectro, entre 2800 y 3100  $\text{cm}^{-1}$ , se asignan a los modos de estiramiento de los grupos C-H presentes en los distintos fragmentos que conforman la hidrazona (anillos *o*-HVA y 4-HBH, cadena central y grupo metoxi).

La coordinación del ligando mediante el átomo de oxígeno (O1) del grupo fenóxido deprotonado, se evidencia por la ausencia de sus modos vibracionales característicos. Así, las bandas asignadas a la deformación en el plano y fuera del plano de este grupo, situadas a 1368  $\text{cm}^{-1}$  y 837  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del ligando libre, no se observan en el espectro del complejo.

Por otra parte, las bandas IR y Raman debidas a la vibración de estiramiento del grupo azometina de la hidrazona,  $\nu(\text{C}=\text{N}1)$ , se desplazan hacia menores frecuencias (IR: 1603  $\text{cm}^{-1}$  y Ra: 1613  $\text{cm}^{-1}$ ) en el complejo, respecto a las observadas para H<sub>2</sub>L1. Asimismo, de manera similar a lo que ocurre en (P), se estima que este modo se encontraría acoplado con el del grupo carbonilo C=O del fragmento de la hidracida (4-HBH).

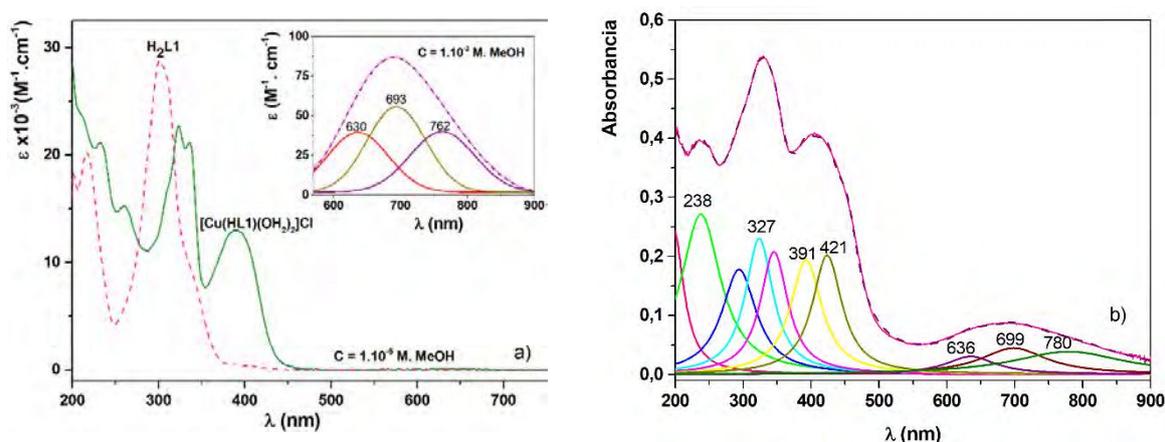
Como se observa en la **Tabla 3-16**, una serie de bandas débiles a números de onda menores que 600  $\text{cm}^{-1}$ , que están ausentes en el espectro del ligando, se asignan, por analogía con el compuesto (P), a modos de estiramiento M-Ligando.

#### 3.1.3.3. Espectroscopía Electrónica UV-visible

Los espectros de absorción electrónica se registraron en el rango de 200-900 nm, en una solución de MeOH 1,5x10<sup>-5</sup> M. Para registrar las transiciones *d-d* se usó una concentración 1,0x10<sup>-3</sup>M. En la **Figura 3-25 a)** se muestra el espectro del complejo en solución, comparativamente con el del ligando (H<sub>2</sub>L1), donde se puede observar claramente el desplazamiento hacia menores energías de las bandas del ligando por efecto de la coordinación, así como la aparición de nuevas bandas que corresponden a las transiciones que involucran al centro metálico.

En la **Figura 3-25 b)** se presenta el espectro de Kubelka-Munk [19] de la muestra sólida, en la región entre 200 y 900 nm. Los valores de los máximos de absorción, obtenidos mediante deconvolución, se listan en la **Tabla 3-17**, junto con los observados en el espectro de la muestra en solución de MeOH. En la tabla se incluyen, también, los valores de los máximos de absorción observadas para la solución del complejo (P) en el mismo solvente (*sección 3.1.1.6.1*).

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-25.** a) Espectros electrónicos del complejo (III) y de H<sub>2</sub>L1 en solución de MeOH ( $1 \times 10^{-5}$  M). Las transiciones *d-d* se registraron empleando soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M (recuadro). b) Espectro de absorción del sólido obtenido por reflectancia difusa.

En la **Tabla 3-17** se observa una muy buena correspondencia entre los máximos observados en solución y en el sólido para el complejo (III). La banda a 261 nm y el hombro a 306 nm en el espectro de la solución, se correlacionan con una única banda a 295 nm en el espectro del sólido. De acuerdo con lo determinado por DFT para el complejo (P), estas señales corresponderían a dos transiciones de transferencia de carga (L→M), las que, en el sólido, se encontrarían solapadas.

**Tabla 3-17.** Espectro electrónico del complejo (III) y complejo (P) en solución  $1 \times 10^{-5}$  M de MeOH.

[Cu(HL1)(OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )		[Cu(HL1)(OH) <sub>2</sub> ](Cl)				
Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa (nm)	Asignación			
235 (2,3x10 <sup>4</sup> )	234 (2,1x10 <sup>4</sup> )	238 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando			
260 (1,6x10 <sup>4</sup> )	261 (1,5x10 <sup>4</sup> )	295 <sup>*a</sup>	Transición de transferencia de carga (L→M)			
306 sh	306 sh		Transición de transferencia de carga (L→M)			
324 (2,4x10 <sup>4</sup> )	323 (2,3x10 <sup>4</sup> )	327 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando			
335 (2,2x10 <sup>4</sup> )	334 (2,1x10 <sup>4</sup> )	348 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando			
389 (1,4.10 <sup>4</sup> )	389 (1,3.10 <sup>4</sup> )	391 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando			
		421 <sup>*a</sup>	Transición de transferencia de carga (L→M)			
690 <sup>*b</sup> (90)	617 <sup>*a</sup> 680 <sup>*a</sup> 750 <sup>*a</sup>	688 <sup>*b</sup> (87)	630 <sup>*a</sup> 693 <sup>*a</sup> 762 <sup>*a</sup>	687 <sup>*b</sup>	636 <sup>*a</sup> 699 <sup>*a</sup> 780 <sup>*a</sup>	Transición <i>d-d</i>

<sup>\*a</sup> Datos obtenidos por deconvolución, <sup>\*b</sup> La banda se registró empleando una solución  $1 \times 10^{-3}$  M.

La banda ancha y asimétrica a 389 nm en el espectro en solución, se asocia con las dos bandas obtenidas por deconvolución, con máximos a 391 y 421 nm, en el espectro del sólido, comportamiento similar al observado para los compuestos anteriores. Nuevamente, este resultado permite inferir que la señal a 421 nm, ausente en el espectro del ligando, es consecuencia de la transición de transferencia de carga ligando-metal esperada en esta zona.

En la región comprendida entre 550 y 900 nm de ambos espectros (**Figura 3-25**) se observa una banda ancha a 688 nm en solución y a 687 nm en el sólido, las que por deconvolución

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

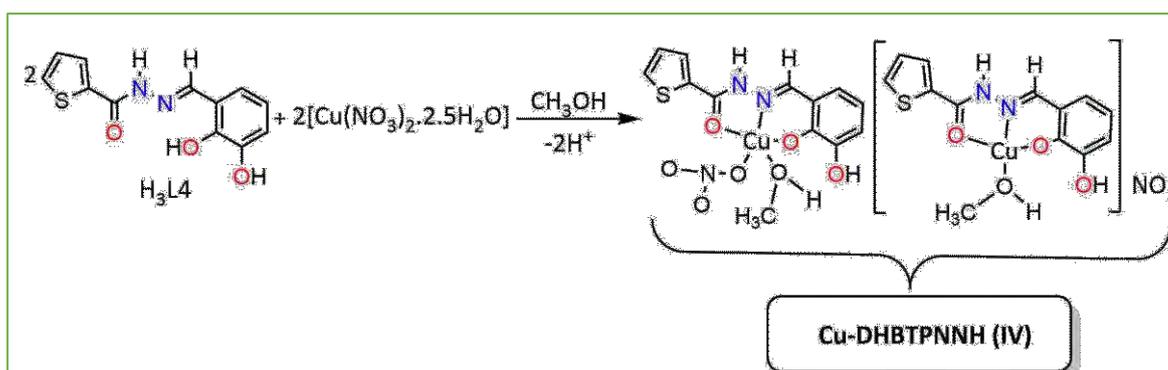
ajustan a tres señales que corresponden a las transiciones *d-d* esperadas para un complejo de Cu(II) con geometría piramidal de base cuadrada [12,42]. La buena correlación entre estas señales permite concluir que en solución el complejo conserva la esfera de coordinación propuesta para el sólido (**Tabla 3-17**).

### 3.1.4 DHBTPNNH con nitrato de cobre (II)

Mediante la reacción del ligando H<sub>3</sub>L4 (DHBTPNNH), descrito en la *sección 2.4* del capítulo 2 y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O en metanol, se obtuvo un nuevo compuesto de coordinación, de estequiometría [Cu(H<sub>2</sub>L4)(HOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>, al que por simplicidad llamaremos Cu-DHBTPNNH o complejo (IV).

#### 3.1.4.1. Síntesis

Se disolvieron 0,1163 g (0,5 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O en 10 mL de MeOH. Posteriormente, se agregaron gota a gota 0,1326 g (0,5 mmol) del ligando H<sub>3</sub>L4 disueltos en 15 ml del mismo solvente. Se observó un cambio de coloración en la mezcla de reacción, que viró inicialmente de azul agua marina a verde claro. El sistema estuvo sometido a calentamiento (50°C) y agitación continua durante 4 horas, luego de lo cual se dejó enfriar a temperatura ambiente. Transcurridos dos días, se observaron monocristales de color verde oscuro, los que resultaron adecuados para la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos X. El rendimiento de la reacción fue 68% (0,1421 g). No fue posible determinar el punto de fusión del compuesto, ya que aproximadamente a 240 °C se descompone. La reacción de obtención del compuesto se muestra en el **Esquema 3-5**.



**Esquema 3-5.** Reacción de formación del compuesto Cu-DHBTPNNH (IV)

#### 3.1.4.2. Características estructurales del complejo (IV)

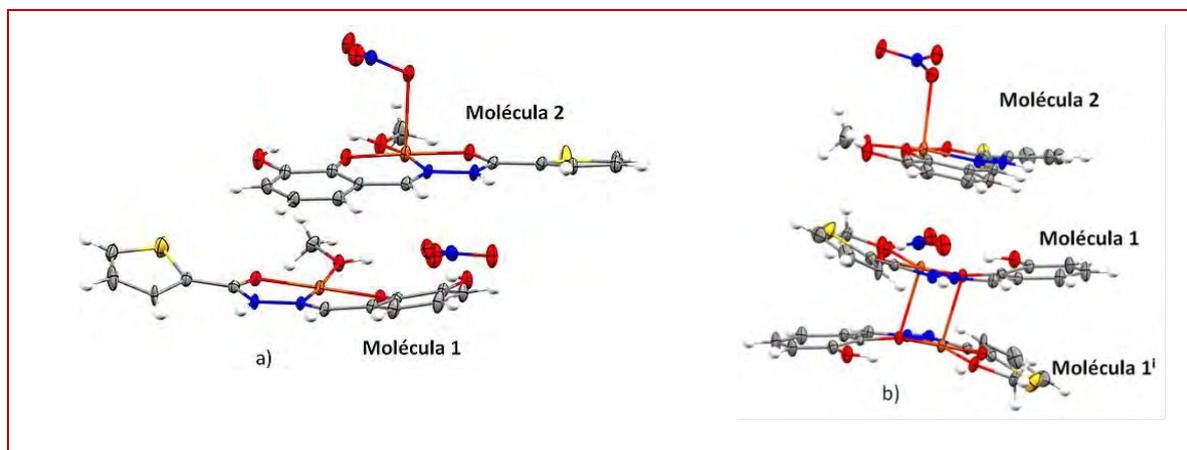
La estructura cristalina del complejo Cu-DHBTPNNH se determinó por difracción de rayos X de monocristal. En la **Tabla 3-18** se presentan los datos cristalográficos y los resultados más relevantes del refinamiento de la estructura.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

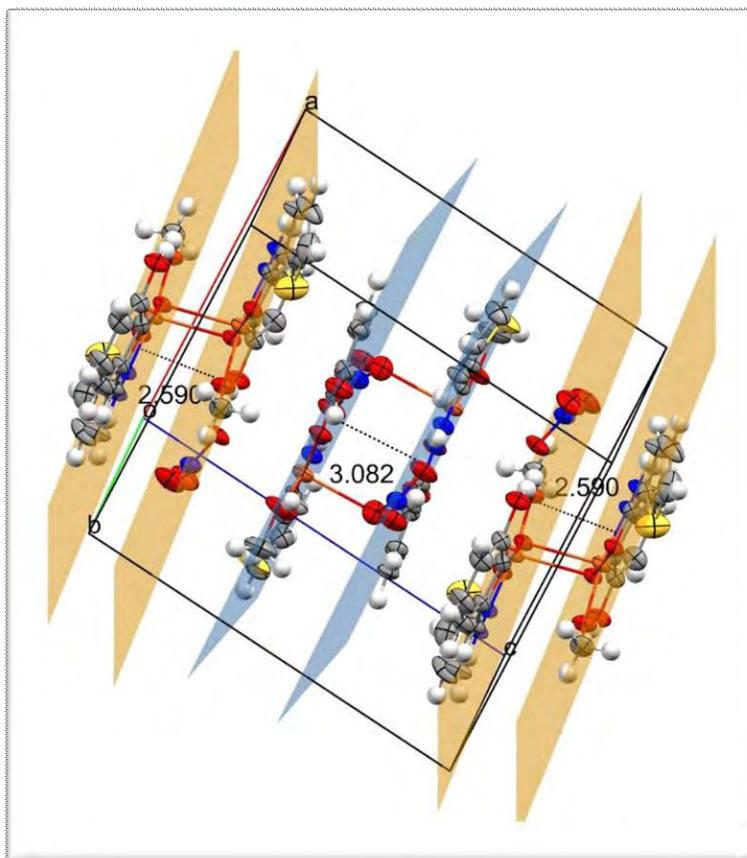
**Tabla 3-18.** Datos cristalográficos de Cu-DHBTPNNH (IV)

Fórmula química	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S
Peso fórmula	418,86 g/mol
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad:	
	a = 10,9101(4)
	b = 10,9437(4)
	c = 13,9831(6)
	$\alpha = 103,977(4)^\circ$
	$\beta = 98,885(4)^\circ$
	$\gamma = 100,691(3)$
Volumen	1556,8(1) Å <sup>3</sup>
Z	4

El complejo cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  con 4 moléculas por celda unidad. La unidad asimétrica contiene dos moléculas independientes de igual estequiometría, que se identificarán como Molécula 1 y Molécula 2, en adelante y se representan en la **Figura 3-26 a)**. La Molécula 1 es un catión complejo con el centro metálico ubicado en un entorno cuadrado plano, O<sub>3</sub>N, y un ion nitrato como contraión. La particularidad de esta molécula es que forma un dímero a través de uno de los átomos de oxígeno de otra molécula igual (Molécula 1<sup>i</sup>), invertida respecto a ella, perteneciente a la celda unidad adyacente (**Figura 3-26 b)**). El átomo de oxígeno de la Molécula 1<sup>i</sup> se ubica en posición apical y como resultado de la interacción se origina un puente Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre ambas moléculas. Los iones Cu(II) adquieren, finalmente, geometría piramidal de base cuadrada, con una separación entre planos de 2,590 Å, como se observa en la **Figura 3-27**. La Molécula 2 es neutra, con el ion Cu<sup>2+</sup> en un entorno piramidal de base cuadrada, O<sub>4</sub>N. En la celda unidad, estas moléculas se ubican invertidas de a pares, a una distancia de 3,082 Å (**Figura 3-27**).



**Figura 3-26.** a) Representación de las dos moléculas en la unidad asimétrica del cristal. b) Representación de la Molécula 2 y del dímero formado por interacción de las Moléculas 1 y 1<sup>i</sup> de celdas adyacentes.



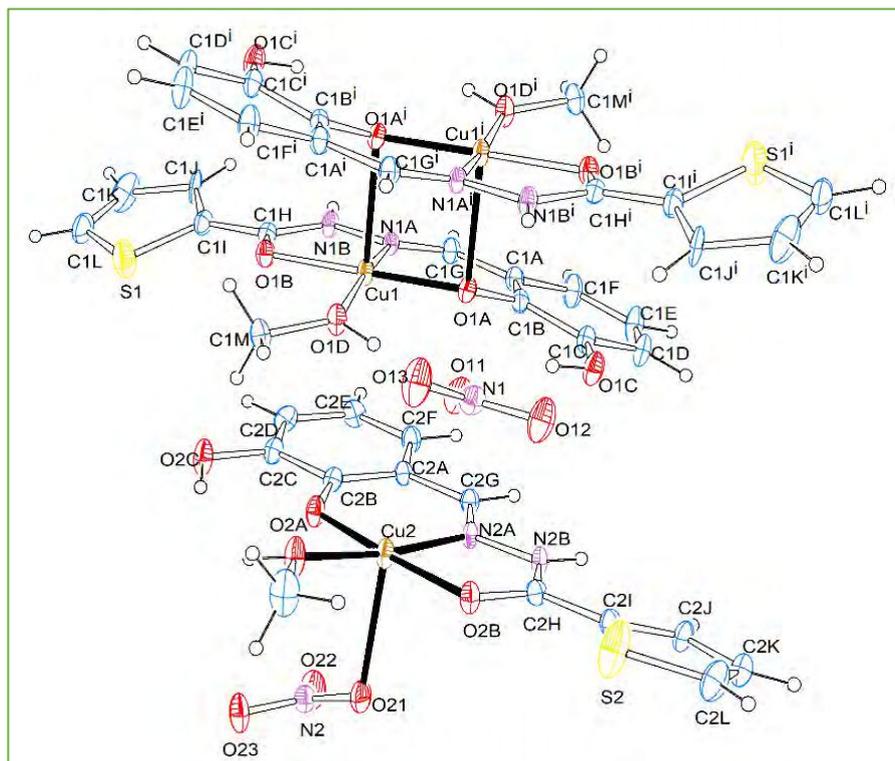
**Figura 3-27:** Representación de la celda unidad del complejo (IV) mostrando las cuatro moléculas y su disposición en ella, la formación del dímero con moléculas de celdas unitarias adyacentes y la separación entre planos. Las moléculas situadas sobre los planos celestes corresponden a las denominadas 2. Las restantes corresponden a las moléculas diferenciadas como 1 en la celda unidad y 1' en la celda adyacente.

En la **Figura 3-28** se muestra la representación ORTEP [1] del compuesto (IV) incluyendo la numeración de los átomos que componen las Moléculas 1, 1' y 2, anteriormente mencionadas.

En la **Tabla 3-19** se presentan valores seleccionados de ángulos y distancias de enlace. Los resultados cristalográficos muestran que en ambas moléculas (1 y 2) el ligando coordina al centro metálico como monoanión ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) en su forma tautomérica ceto-amina (**Figura 2-32**, capítulo 2). Se ubica en el plano basal de una pirámide de base cuadrada, actuando como tridentado a través del átomo de oxígeno del grupo fenóxido, [ $d(\text{Cu}-\text{O}) = 1,889 \text{ \AA}$  (1A) y  $1,867 \text{ \AA}$  (2A)], del átomo de nitrógeno del grupo azometina [ $d(\text{Cu}-\text{N}) = 1,931 \text{ \AA}$  (1A) y  $1,929 \text{ \AA}$  (2A)] y del átomo de oxígeno carbonílico [ $d(\text{Cu}-\text{O}(1\text{B})) = 1,957 \text{ \AA}$  y  $1,968 \text{ \AA}$  (2B)]. La cuarta posición se completa con el átomo de oxígeno de una molécula de metanol [ $d(\text{Cu}-\text{O}) = 1,945 \text{ \AA}$  (1D) y  $1,954 \text{ \AA}$  (2D)] (ver **Tabla 3-19**). Como se observa todas las longitudes de enlace de la base de la pirámide son menores a  $2 \text{ \AA}$ .

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

El átomo de oxígeno que ocupa la posición apical en la molécula 1 proviene del grupo fenóxido de una molécula vecina, relacionada con ella mediante una operación de simetría de inversión [ $d(\text{Cu1-O1A}^i) = 2,490 \text{ \AA}$ ], dando lugar a un dímero débilmente acoplado, como se mencionó anteriormente. El puente  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  que se establece entre ambas moléculas forma un rectángulo ligeramente distorsionado, donde los ángulos ( $\angle\text{Cu-O-Cu}$ ) toman valores alternados entre  $92,03^\circ$  y  $87,17^\circ$  siendo la distancia entre los centros de cobre,  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu}) = 3,198 \text{ \AA}$ .



**Figura 3-28.** ORTEP del complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L4})(\text{HOCH}_3)(\text{NO}_3)][\text{Cu}(\text{H}_2\text{L4})(\text{HOCH}_3)](\text{NO}_3)$  (IV).

El ion nitrato, que actúa como contraión de la Molécula 1 (o  $1^i$ ), se ubica aproximadamente en el plano de coordinación y actúa como nexo entre moléculas vecinas. La molécula se estabiliza a través de un puente de hidrógeno bifurcado donde uno de los átomos de oxígeno del nitrato (O11) interacciona con el átomo de hidrógeno del grupo OH no coordinado del fragmento del aldehído (O1C-H) y con el de la molécula de metanol coordinada (O1D-H). A su vez, el átomo O13 del contraión interacciona con el hidrógeno del grupo N1B-H de una molécula vecina. Estas interacciones por puente de hidrógeno,  $\text{O11}\cdots\text{H-O1C}$ ,  $\text{O11}\cdots\text{H-O1D}$  y  $\text{O13}\cdots\text{H-N1B}$  (**Tabla 3-20**), generan una cadena entre las unidades monoméricas de la Molécula 1 (o  $1^i$ ). Este patrón individual entre moléculas del mismo tipo ( $1$  y  $1^i$ ) da origen en el dímero ( $1-1^i$ ), a una estructura bidimensional, en capas, que se extiende a lo largo del cristal, como se observa en la parte inferior de la **Figura 3-29** y en la **Figura 3-30 a**.

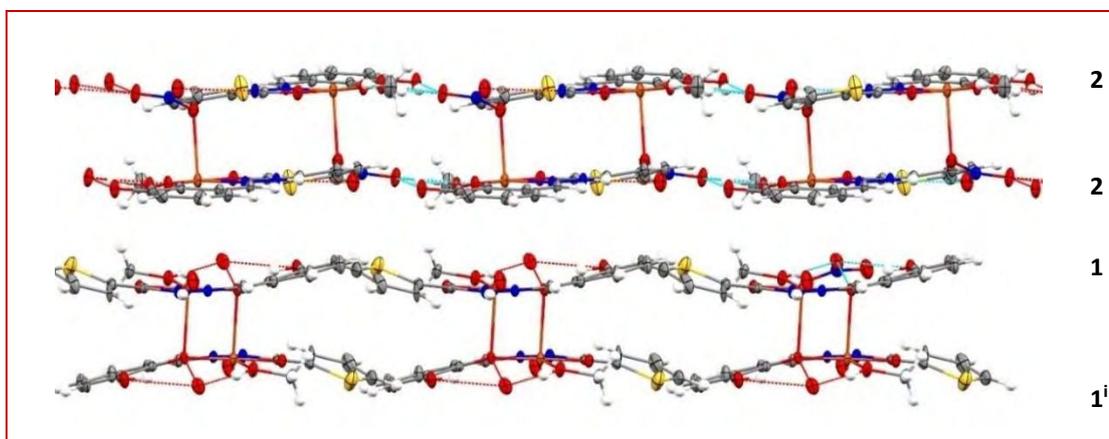
### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

**Tabla 3-19.** Parámetros geométricos seleccionados para  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L4})(\text{HOCH}_3)(\text{NO}_3)][\text{Cu}(\text{H}_2\text{L4})(\text{HOCH}_3)](\text{NO}_3)$ .

Distancias de enlace [Å]	Molécula 1	Distancias de enlace [Å]	Molécula 2
C1B-O1A	1,334(5)	C2B-O2A	1,316(5)
C1G-N1A	1,290(5)	C2G-N2A	1,277(5)
N1A-N1B	1,385(4)	N2A-N2B	1,384(4)
C1H-N1B	1,338(5)	C2H-N2B	1,332(5)
C1H-O1B	1,259(5)	C2H-O2B	1,265(5)
Cu1-N1A	1,931(3)	Cu2-N2A	1,929(3)
Cu1-O1A	1,889(3)	Cu2-O2A	1,867(3)
Cu1-O1B	1,957(3)	Cu2-O2B	1,968(3)
Cu1-O1D	1,945(3)	Cu2-O2D	1,954(3)
Cu1-O1A <sup>i</sup>	2,4901(1)	Cu2-O21	2,488(1)
Ángulos de enlace [°]		Ángulos de enlace [°]	
O1A-Cu1-N1A	92,93(12)	O2A-Cu2-N2A	93,05(13)
O1A-Cu1-O1B	174,71(12)	O2A-Cu2-O2B	175,05(12)
N1A-Cu1-O1B	81,87(12)	N2A-Cu2-O2B	82,05(12)
O1A-Cu1-O1D	87,50(12)	O2A-Cu2-O2D	85,27(12)
N1A-Cu1-O1D	171,25(14)	N2A-Cu2-O2D	172,08(15)
O1B-Cu1-O1D	97,48(12)	O2B-Cu2-O2D	99,48(12)
		O2A-Cu2-O21	92,02(1)
		O2B-Cu2-O21	89,18(1)

O1A<sup>i</sup>: corresponde al átomo de oxígeno del grupo fenóxido de una molécula vecina, que se une al ion Cu1 para la formación del dímero. El superíndice i corresponde a la transformación de simetría empleada para generar átomos equivalentes -x, -y, -z.

En la molécula 2, el vértice de la pirámide está ocupado por el átomo de oxígeno (O21) de un anión nitrato, coordinado a una distancia mayor a la que se encuentran los átomos de la base [ $d(\text{Cu}2 \cdots \text{O}21) = 2,488 \text{ \AA}$ ]. Esta elongación en el eje z, produce una distorsión del poliedro de coordinación, similar a la observada en los compuestos de cobre analizados en las secciones anteriores de este mismo capítulo, que fue interpretada en términos de un efecto Jahn-Teller de segundo orden. [4,5]



**Figura 3-29.** Representación del empaquetamiento de las moléculas que componen la unidad asimétrica del cristal.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

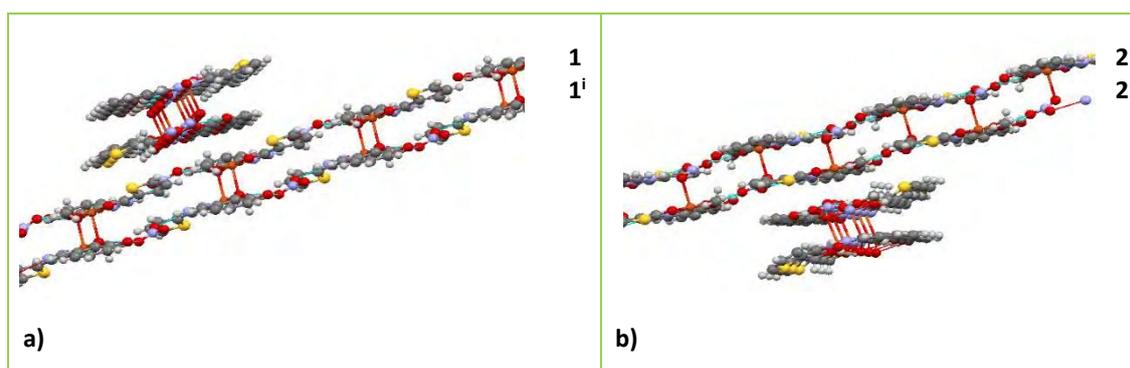
En esta molécula se origina un puente de hidrógeno intramolecular O(2A)⋯H-O(2C), entre el átomo de oxígeno de la molécula de metanol coordinada y el grupo OH no coordinado del fragmento del aldehído.

**Tabla 3-20.** Enlaces de hidrogeno para el compuesto en [Å] y ángulos en [°].

D-H ⋯ A	d(D-H)	d(H ⋯ A)	d(D ⋯ A)	<(DHA)	Operación de simetría
N(1B)-H⋯O(13) <sup>i</sup>	0,86	2,10	2,924(5)	160,1	x-1, y, z
N(2B)-H⋯O(22) <sup>ii</sup>	0,86	2,04	2,898(5)	176,0	-x+1, -y+1, -z+1
O(1D)-H⋯O(11)	0,86(1)	1,84(1)	2,695(4)	178(4)	
O(2C)-H⋯O(2A)	0,86(1)	2,22(6)	2,653(4)	112(5)	
O(2C)-H⋯O(23) <sup>iii</sup>	0,86(1)	2,10(3)	2,907(5)	158(6)	-x+1, -y, -z+1
O(2D)-H⋯O(23) <sup>iii</sup>	0,86(1)	1,90(2)	2,731(4)	165(5)	-x+1, -y, -z+1
O(1C)-H⋯O(11)	0,85(1)	2,11(2)	2,932(5)	163(5)	

Los superíndices *i*, *ii*, y *iii* corresponden a la transformación de simetría empleada para generar átomos equivalentes.

Cuando se analizan las interacciones que se producen entre las Moléculas 2 de la unidad asimétrica se observa que moléculas vecinas interaccionan a través de enlaces de hidrógeno que se establecen entre el O23 de cada ion nitrato coordinado y el átomo de hidrógeno del grupo OH no coordinado del fragmento del aldehído y el de la molécula de metanol coordinada. De esta manera, cada molécula establece con su vecina los enlaces: O23⋯H-O(2C) y O23⋯H-O(2D) (**Tabla 3-20**). Como resultado de estas interacciones se forman dímeros, los que, a su vez, se unen mediante puentes de hidrógeno entre el O22 del anión nitrato coordinado y el grupo N(2B)-H del fragmento central de la hidrazona. Se origina, consecuentemente, una bicapa polimérica, en forma de cinta, que se extiende a lo largo del cristal, como se observa en la parte superior de la **Figura 3-29** y en la **Figura 3-30 b**).



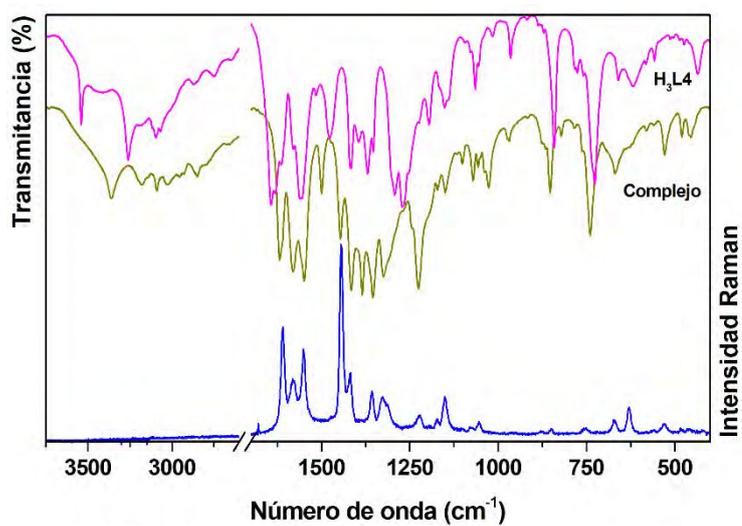
**Figura 3-30.** Distintas vistas del empaquetamiento de las moléculas en el cristal. **a)** estructura bidimensional en forma de capas de los dímeros formados entre las moléculas 1 y 1<sup>i</sup>, **b)** ordenamiento en forma de cinta entre las moléculas 2 de cada unidad asimétrica.

### 3.1.4.3. Espectroscopia vibracional

Los espectros FTIR y Raman del compuesto (IV) se registraron para muestras sólidas del complejo, en la región comprendida entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> y se presentan, junto con el espectro FTIR del ligando, en la **Figura 3-31**. El espectro Raman se obtuvo usando línea de

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

excitación de 647,1 nm, mientras que el espectro IR se registró empleando el método de pastilla de KBr.

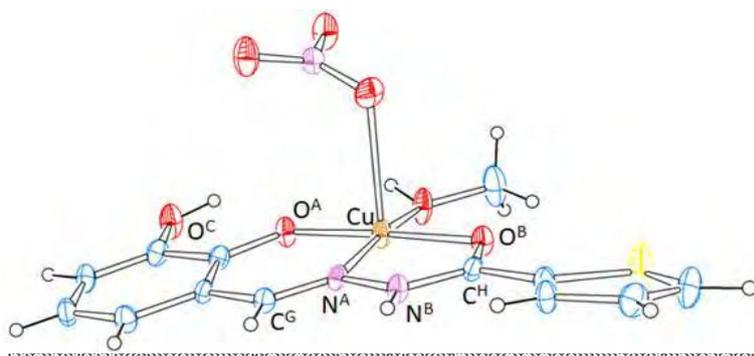


**Figura 3-31.** Espectros FTIR y Raman del compuesto (IV). Se incluye el espectro FTIR del ligando con fines comparativos.

Las asignaciones propuestas se realizaron por comparación con los estudios vibracionales anteriormente discutidos para los distintos complejos en este capítulo y para el ligando H<sub>3</sub>L4 en la *sección 2.4.4.* del *capítulo 2* y también sobre la base de datos bibliográficos [13,14]. En la **Tabla 3-22.** se listan los números de onda correspondientes a algunas de las señales más características del complejo y/o del ligando. En la **Tabla S3-4 del Apéndice 2** se presenta la asignación completa de los espectros FTIR y Raman.

Para la presente discusión los átomos del complejo se identifican con las letras impuestas durante las medidas de DRX, las que se muestran en el gráfico ORTEP de la **Figura 3-28.** Para facilitar la comprensión y lectura de lo que se discutirá en esta sección, el gráfico ORTEP de la Molécula 2, con la identificación de los átomos que rodean al centro metálico, se representa en la **Figura 3-32.** Asimismo, se debió adaptar la numeración inicial impuesta al ligando, adecuándola a la del complejo, con la finalidad de poder comparar los resultados de ambos estudios vibracionales.

En la región superior del espectro FTIR del complejo, se observa una banda ancha entre 3250 y 3600 cm<sup>-1</sup>, con una banda en 3361 cm<sup>-1</sup>. Esta absorción, que no se encuentra presente en el espectro del ligando, se atribuye a la vibración de estiramiento de los grupos OH de las moléculas de MeOH coordinadas, mientras que un hombro, a aproximadamente 3507 cm<sup>-1</sup>, se atribuye al estiramiento del grupo O<sup>C</sup>-H del fragmento del aldehído, no involucrado en la coordinación. La vibración de estiramiento del grupo ν<sup>N<sup>B</sup></sup>-H, que en el ligando se asocia con una banda de intensidad media a 3260 cm<sup>-1</sup>, se observa como un hombro a 3190 cm<sup>-1</sup>, atribuyéndose el desplazamiento observado a la existencia de puentes de hidrogeno intramoleculares.



**Figura 3-32.** Representación ORTEP de la Molécula 2 del complejo (IV) con identificación de los átomos empleada en la **Tabla 3-22**.

Por comparación con los compuestos previamente analizados y considerando los estudios DFT realizados para H<sub>3</sub>L4, se asigna la banda intensa a 1618 cm<sup>-1</sup> a la vibración de estiramiento de los modos C=N<sup>A</sup> y C=O<sup>B</sup> los que se encuentran acoplados (Ra: 1609 cm<sup>-1</sup>), junto con los modos de estiramiento del anillo DHB y con la deformación en el plano del grupo N<sup>B</sup>H.

En el espectro IR del complejo la banda de intensidad media a 1384 cm<sup>-1</sup> se asigna al estiramiento asimétrico del contraión nitrato en la Molécula 1, análogamente a lo observado en el espectro FTIR del complejo (P) (sección 3.1.2).

En la Molécula 2, el ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> está coordinado, por lo que se esperan tres bandas asignables a los modos de estiramiento, dos de ellas entre 1400 cm<sup>-1</sup> y 1300 cm<sup>-1</sup> y la restante, a aproximadamente 1000 cm<sup>-1</sup> [43]. En los espectros del complejo se observan dos bandas a 1446 y 1325 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1444 y 1328 cm<sup>-1</sup>) y un hombro a 1035 cm<sup>-1</sup>. Por comparación con los compuestos presentados anteriormente, la primera de ellas correspondería al estiramiento del pseudo-anillo de seis miembros, originado por la coordinación. Esa banda podría interpretarse como el resultado de un acoplamiento del modo de estiramiento de este pseudo anillo con el estiramiento asimétrico del grupo [(O)N-O2] del nitrato coordinado, mientras que, las señales correspondientes al estiramiento simétrico [(O)N-O2] y la originada por la vibración ν(NO) se observan a 1325 cm<sup>-1</sup> y a 1035 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

En el espectro FTIR del ligando libre, se observan a 1140 y 1152 cm<sup>-1</sup> las absorciones relacionadas con la deformación en el plano, de los grupos O<sup>A</sup>-H y O<sup>C</sup>-H, respectivamente. Debido a la deprotonación del grupo O<sup>A</sup>-H al coordinar al ion metálico, el hombro a 1140 cm<sup>-1</sup> se encuentre ausente en el espectro del compuesto.

La banda asociada con la vibración de estiramiento νN<sup>A</sup>-N<sup>B</sup> se manifiesta, al igual que en el ligando libre, a 1226 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1222 cm<sup>-1</sup>) pero con un importante cambio de intensidad. Probablemente, esta banda contiene la contribución debida al estiramiento C-O del grupo (C-O<sup>C</sup>H), involucrado en interacciones puente de hidrógeno intra e intermoleculares, el que,

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

en el ligando libre, se encuentra acoplado con otros modos vibracionales y se observa como una banda intensa a  $1292\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 3-22.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) características del complejo (IV). Se incluye la asignación para el ligando H<sub>3</sub>L4 discutida en el capítulo 2, para comparación.

H <sub>3</sub> L4			Complejo (IV)		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
1642 vs		$[\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta\text{N}^{\text{B}}\text{H}]^{\text{TPNNH}}$			
1632 sh	1608 vs	$\nu\text{C}=\text{N}^{\text{A}*} + \nu_{\text{R}}^{\text{DHB}}$	1618 vs	1609 vs	$\nu\text{C}=\text{N}^{\text{A}*} + \nu\text{C}=\text{O}^{\text{B}} + \delta\text{N}^{\text{B}}\text{H} + \nu_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
1615 m		$\nu_{\text{R}}^{\text{DHB}} + [\delta\text{OH}]^{\text{A,C}} + \nu\text{C}=\text{N}^{\text{A}}$	1611 sh		$\nu_{\text{R}}^{\text{DHB}} + \delta\text{O}^{\text{C}}\text{H} + \nu\text{C}=\text{N}^{\text{A}}$
1580 m-w	1588 s	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O}^{\text{A}}\text{H}$	1580 s	1581 m	$\nu_{\text{R}}$
1556 vs	1564 m	$\nu\text{C}^{\text{H}}-\text{N}^{\text{B}} + \delta\text{N}^{\text{B}}\text{H} + \nu\text{C}=\text{C}^{\text{Tph}}$	1549 vs	1551	$\nu\text{C}^{\text{H}}-\text{N}^{\text{B}} + \delta\text{N}^{\text{B}}\text{H} + \nu\text{C}=\text{C}^{\text{Tph}}$
1476 m, b	1475w	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{N}^{\text{B}}\text{H} + [\delta\text{OH}]^{\text{A,C}}$	1500 m-w		$\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH} + \delta\text{N}^{\text{B}}\text{H} + [\delta\text{OH}]^{\text{C}}$
		$\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH} + \delta\text{O}^{\text{A}}\text{H}$			
			1446 m-s	1444 vs	$\nu_{\text{QR}}[\text{CuO1C2C1C8N1}] + \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)^{\text{coord}}$
1417 m-s	1419 s	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	1416 m	1419 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
			1384 m		$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
1369 w		$[\delta\text{OH}]^{\text{A,C}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1364 sh		$\delta\text{O}^{\text{C}}\text{H} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
1353 m	1355 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H} + \nu\text{C}^{\text{H}}-\text{N}^{\text{B}}$	1354 m,b	1356 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \delta\text{OH}^{\text{MeOH}} + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H} + [\nu\text{C}-\text{O}^{\text{A}}]$
			1325 m-w	1328 w	$\nu_3(\text{NO}_2)^{\text{coord}}$
1292 s	1287 m-s	$[\nu\text{C}-\text{O}^{\text{A}}(\text{H}) + \delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}] + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H}$			
1271 m-s	1270 sh	$[\nu\text{C}-\text{O}^{\text{C}}(\text{H}) + \delta\text{O}^{\text{A}}\text{H}] + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H}$			
1226 sh	1229 w	$\nu\text{N}^{\text{A}}-\text{N}^{\text{B}}$	1226 s	1222 w	$\nu\text{N}^{\text{A}}-\text{N}^{\text{B}} + [\nu\text{C}-\text{O}^{\text{C}}]$
1195 w		$\delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1194 sh		$\delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
			1172 vw	1174 vw	$\rho_{\text{r}}\text{CH}_3$
1152 w		$\delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}$	1150 w	1150 w	$\delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}$
1140 sh	1137 w	$\delta\text{O}^{\text{A}}\text{H}$			
1065 m		$\nu\text{C}-\text{C}^{\text{Tph}}$	1071 w		$\nu\text{C}-\text{C}^{\text{Tph}}$
			1035 sh		$\nu(\text{NO})^{\text{coord}}$
			1027 m-w		$\nu\text{C}-\text{O}^{\text{MeOH}}$
871 vvw		$\nu(\text{H})\text{C}^{\text{I}}-\text{S}$	865 vw		$\nu(\text{H})\text{C}^{\text{I}}-\text{S}$
842 s	845 w	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$ $\delta_{\text{R}} + \nu\text{C}-\text{O}^{\text{A}}$	853 m	849 vvw	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}} + \delta_{\text{R}} + \nu\text{C}-\text{O}^{\text{A}}$
759 vw		$[\gamma\text{C}^{\text{H}}=\text{O} + \gamma\text{C}-\text{H}]^{\text{Tph}} + \gamma\text{O}^{\text{A}}\text{H}$			
739 sh	734 vw	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH}]^{\text{DHB}} + \gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$	739 s	751 vvw	$[\gamma_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{DHB}} + \text{Tph} + \gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$
726 s		$\gamma\text{CH}^{\text{Tph}}$			
			529 w,b	529 vw	$\nu\text{Cu}-\text{L}$
			480 w		$\nu\text{Cu}-\text{L}$
			461 w		$\nu\text{Cu}-\text{L}$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), Las letras corresponden a las especificada en la **Figura 3-32**. R: anillo; QR: pseudo anillo;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

El reemplazo del átomo de hidrógeno del grupo  $\text{C}-\text{O}^{\text{A}}(\text{H})$  por el ion Cu(II) origina una disminución de la longitud del enlace C-O en el complejo que conduciría a un aumento relativo de la fuerza de esa unión. La banda asignada al estiramiento de este enlace debería, consecuentemente, desplazarse hacia mayores números de onda. Sin embargo, como no es posible establecer con exactitud la posición de esta señal, se estima que el modo  $[\nu\text{C}-\text{O}^{\text{A}}]$  se encuentra acoplado con los modos vibracionales responsables de la banda ancha de intensidad media ubicada a  $1354\text{ cm}^{-1}$ .

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

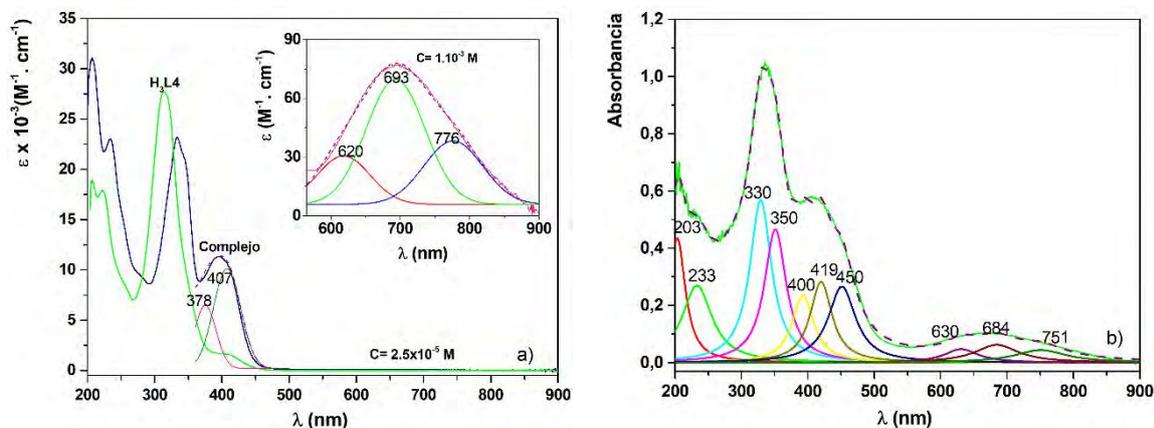
Además, de manera similar a lo observado en los otros complejos de Cu(II) analizados en este capítulo, aparecen bandas débiles a números de onda inferiores a  $550\text{ cm}^{-1}$ , que no están presentes en el espectro del ligando libre. Estas bandas se asignan a los modos de estiramiento que involucran el centro metálico y a los átomos  $O^A$ ,  $N^A$  y/o  $O^B$  de la hidrazona.

#### 3.1.4.4. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

El complejo se estudió mediante espectroscopia electrónica de absorción UV-Vis en solución y reflectancia difusa en el sólido.

En la **Figura 3-33 a)** se presenta el espectro de absorción electrónica del complejo en solución de MeOH  $2,5 \times 10^{-5}\text{ M}$ , comparativamente con el del ligando  $\text{H}_3\text{L4}$ , en el rango espectral de 200-900 nm. El recuadro muestra el registro de la región correspondiente a los tránsitos  $d-d$ , obtenido con una solución más concentrada. Se realizaron también medidas en solución de DMSO en el rango comprendido entre 260 y 800 nm, obteniéndose un espectro similar al registrado en MeOH, con una pequeña diferencia en la intensidad de las bandas y un leve desplazamiento hacia el rojo, similar al observado en los complejos anteriormente descritos. El espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa en una muestra sólida del complejo, entre 200 y 900 nm, se muestra en la **Figura 3-33 b)**.

En la **Tabla 3-23** se resume la información espectroscópica obtenida de las mediciones realizadas en el sólido y en solución de MeOH.



**Figura 3-33. a)** Espectros electrónicos comparativos de  $\text{H}_3\text{L4}$  y complejo (IV) en solución  $2,5 \times 10^{-5}\text{ M}$  de MeOH. Las transiciones  $d-d$  se registraron empleado soluciones  $1 \times 10^{-3}\text{ M}$  (recuadro). **b)** Espectro de absorción medido mediante reflectancia difusa en el sólido, mostrando las curvas deconvolucionadas.

Análogamente a lo observado en los otros complejos de Cu(II), por efecto de la coordinación el espectro de (IV) se encuentra desplazado hacia mayores longitudes de onda respecto al del ligando, como se observa en la **Figura 3-3 a)**.

En el espectro del complejo, las absorciones observadas entre la banda con máximo a 207 nm y el hombro a 346 nm, se correlacionan con las bandas del espectro del ligando registradas entre 202 y 343 nm, por lo que se asignan a transiciones intraligando.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

La banda asimétrica en el espectro del complejo, con un máximo a aproximadamente 400 nm, puede describirse como la contribución de dos señales, a 378 y 407 nm, respectivamente, resueltas por deconvolución. Por comparación con el espectro del ligando libre y lo determinado para los otros complejos estudiados, esta banda puede asignarse a una transferencia de carga ligando  $\rightarrow$  metal superpuesta con la transición intraligando que da lugar a la banda con máximo a 395 nm en el espectro de H<sub>3</sub>L4.

Finalmente, en la región de menor energía, que se muestra en el recuadro de la **Figura 3-33 a)**, se observa una banda ancha en el rango 570-900 nm que ajusta, por deconvolución, a tres campanas gaussianas, que pueden ser asignadas a las transiciones  $d_{xz, yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (620 nm),  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (693 nm) y  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (776 nm), esperadas para un entorno piramidal de base cuadrada distorsionada. [12,18]

El espectro registrado para la muestra sólida por reflectancia difusa, que se presenta en la **Figura 3-33 b)**, muestra un comportamiento similar al medido en solución. En particular, en la zona entre 550 y 900 nm, se observa una banda ancha, centrada en 669 nm, que muestra, por deconvolución, las tres componentes (**Tabla 3-23**) correspondientes a los tránsitos  $d-d$  en muy buen acuerdo con lo observado en solución, lo que permite inferir que el entorno de coordinación del Cu(II) se conserva.

**Tabla 3-23.** Espectro electrónico del complejo (IV) y del ligando en solución de MeOH.

H <sub>3</sub> L4		Complejo (IV)			
Solución (nm)( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Solución (nm)( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa <sup>*a</sup> (nm)	Asignaciones		
202 (1,9x10 <sup>4</sup> )	207 (3,1x10 <sup>4</sup> )	203 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando		
218 (1,8x10 <sup>4</sup> )	232 (2,3x10 <sup>4</sup> )	233 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando		
250 sh	249 sh		Transición intra-ligando		
309 (2,7x10 <sup>4</sup> ) 320 sh	333 (2,3x10 <sup>4</sup> )	330 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando		
343 sh	346 sh	350 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando		
395 (2x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	378 (6x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup> 407 (1x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	400 <sup>*a</sup> 419 <sup>*a</sup> 450 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando Transición transferencia de carga		
	694(77) <sup>*b</sup>	620 <sup>*a</sup> 693 <sup>*a</sup> 776 <sup>*a</sup>	669	630 <sup>*a</sup> 684 <sup>*a</sup> 751 <sup>*a</sup>	Transición $d-d$

<sup>\*a</sup> Datos obtenidos por deconvolución, <sup>\*b</sup> La banda se registró empleando una solución 1x10<sup>-3</sup> M.

### 3.2. Ensayos de bioactividad

Desde la aprobación del cis-diaminodicloroplatino(II) (cisplatino o CDDP) y otros fármacos conteniendo platino como quimioterapéuticos efectivos, diversas familias de complejos de cobre han sido desarrolladas, caracterizadas y evaluadas como una nueva generación de agentes antitumorales. De acuerdo con los avances científicos, algunos de estos compuestos minimizarían ciertas desventajas y efectos secundarios, asociados con el uso terapéutico del cisplatino y compuestos relacionados, fundamentalmente en tratamientos quimioterapéuticos prolongados. [44-46]

Reconocidos grupos de investigación han propuesto que los efectos citotóxicos demostrados "in vitro" y/o "in vivo" por distintos compuestos de cobre podrían entenderse y explicarse considerando un mecanismo de acción, biodistribución y toxicidad diferente de aquellos actualmente conocidos para los platino-fármacos [45,46]. Específicamente, en las dos últimas décadas, se ha establecido la potencialidad terapéutica de ciertas hidrazonas de cobre como agentes antitumorales [44-49], antioxidantes [48,50], antimicrobianos y antibacterianos [23,51,52], entre otras propiedades.

#### 3.2.1. Ensayos de citotoxicidad

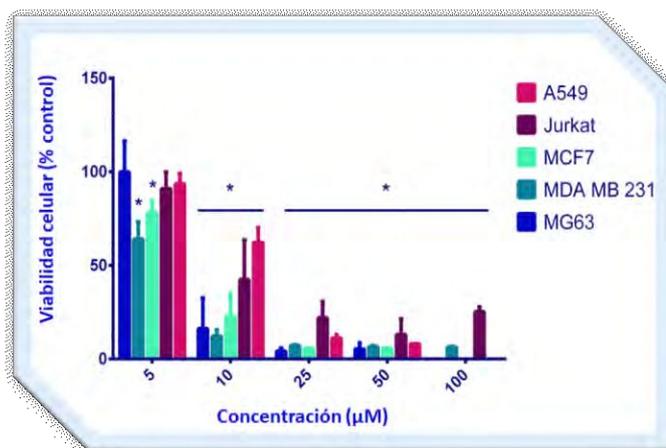
De los cinco complejos presentados en este capítulo, se realizaron estudios de citotoxicidad para  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$  (P),  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{bipi})](\text{NO}_3)$  (I) y  $[\text{Cu}(\text{L1})(o\text{-fen})]$  (II), los que se describen a continuación.

Los estudios fueron realizados mediante el ensayo de reducción del MTT descrito en la *sección 1.13, capítulo 1*, utilizando las líneas celulares tumorales: MG63 (osteosarcoma humano), MCF7 (adenocarcinoma de mama), MDA-MB-231 (adenocarcinoma de mama triple negativo) y A549 (adenocarcinoma pulmonar) para los complejos (I) y (II). Para el complejo (P) se empleó, además, la línea celular Jurkat (linfoblastos leucémicos).

Cada ensayo se realizó exponiendo las células tumorales al efecto del ligando  $\text{H}_2\text{L1}$ , a la sal empleada para la obtención del complejo,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , a los respectivos complejos y al fármaco de referencia cisplatino (CDDP), durante 24 horas a  $37^\circ\text{C}$ .

En el caso del complejo (P), se probó el efecto de la complejación sobre la viabilidad celular en las cinco líneas celulares mencionadas. Como puede observarse en la **Figura 3-34**, los resultados obtenidos muestran que este compuesto disminuye la viabilidad celular a partir de una concentración  $5 \mu\text{M}$  ( $p < 0.01$ ) y ejerce un efecto inhibitorio sobre las líneas celulares MG-63, MCF-7 y MDA-MB-231, en el rango de concentraciones entre 5 y  $10 \mu\text{M}$ . Se observa, además, un efecto antiproliferativo del complejo sobre las células tumorales A549 y Jurkat, para concentraciones en el rango  $10\text{-}25 \mu\text{M}$ .

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)



**Figura 3-34.** Efectos del complejo (P) en MG-63, A549, MCF-7, MDA-MB-231 y en células Jurkat. Los resultados se expresan como % del nivel basal y representan la media  $\pm$  el error estándar de la media (n=18). \* diferencia significativa en comparación con el nivel basal ( $p < 0.01$ ).

La efectividad del complejo (P) sobre las cinco líneas celulares se determinó comparando su efecto citotóxico con el del metalofármaco de referencia cisplatino. En la **Tabla 3-24**, se presentan los valores de  $IC_{50}$  obtenidos para ambos, de donde puede deducirse que la citotoxicidad del complejo (P) es significativamente mayor que la del cisplatino, en todas las líneas celulares probadas excepto para las de leucemia, donde los valores son comparables. Asimismo, la efectividad antitumoral del complejo en las líneas de pulmón, hueso, mama, y leucemia muestra un incremento de acuerdo con el siguiente orden: A549 < Jurkat < MG-63 < MCF-7 < MDA-MB-231.

**Tabla 3-24.** Valores de  $IC_{50}$  ( $\mu M$ ) de los complejos (P), (I), (II) y cisplatino (CDDP) testados después de 24 hrs de incubación.

Líneas celulares	$IC_{50}$ ( $\mu M$ ) $\pm$ SD			
	Complejo (P)	Complejo (I)	Complejo (II)	CDDP
Jurkat	10,6 $\pm$ 0,3	----	----	10,08 $\pm$ 1,2 <sup>(a)</sup>
A549	12 $\pm$ 1,2	7,7 $\pm$ 0,7	7,0 $\pm$ 0,4	114 $\pm$ 2,0 <sup>(b)</sup>
MG-63	8,8 $\pm$ 0,3	5,6 $\pm$ 1,0	3,5 $\pm$ 0,3	39 $\pm$ 1,8 <sup>(b)</sup>
MCF-7	7,4 $\pm$ 1,1	10,8 $\pm$ 1,9	4,0 $\pm$ 1,7	43 $\pm$ 3,0 <sup>(b)</sup>
MDA-MB.231	5,8 $\pm$ 0,4	11,4 $\pm$ 0,6	5,3 $\pm$ 0,2	131 $\pm$ 2,5 <sup>(b)</sup>

Estudios similares llevados a cabo con los complejos (I) y (II), sobre cuatro de las cinco líneas celulares mencionadas anteriormente, dieron como resultado los valores de  $IC_{50}$  que se presentan en la **Tabla 3-24**, junto con los correspondientes a (P) y a (CDDP). Como puede observarse, el complejo (I) disminuye la viabilidad de las células cancerosas para concentraciones entre 5 y 15  $\mu M$ , mientras que el complejo (II) lo hace entre 2,5 y 10  $\mu M$ . Estos valores indican que este último compuesto produce un mayor efecto antitumoral que (I), en las líneas celulares probadas.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

Como se deduce de la tabla, al igual que en P, la citotoxicidad de ambos complejos es significativamente mayor que la del cisplatino en todas las líneas celulares probadas, pero principalmente en la de células cancerosas de pulmón (A549) y de mama (MDA-MB.23).

Los ensayos realizados con el ligando H<sub>2</sub>L1 y con la sal de Cu(II), sobre las cinco líneas celulares especificadas, muestran que ambos causan un efecto inhibitorio, sólo a altas concentraciones, con valores de IC<sub>50</sub> mayores a 100 µM, indicando que su actividad citotóxica es bastante menor que la de los tres complejos.

Todos los resultados obtenidos, en conjunto, sugieren que la coordinación juega un papel importante en la modulación de la actividad antitumoral del complejo.

Resulta interesante remarcar que los valores de IC<sub>50</sub> para los complejos (I) y (II), en células tumorales óseas (MG63) y pulmonares (A549), son menores que los encontrados para el compuesto (P), [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>). Esto sugiere que el reemplazo de las moléculas de agua de coordinación por un ligando N,N donador, como la 2,2' bipyridina o la 1,10 fenantrolina, con capacidad de intercalar entre bases adyacentes del ADN generando su distorsión y ruptura, podría ser la causa del incremento de la citotoxicidad de (I) y (II).

Finalmente, teniendo en cuenta que diversos complejos de cobre, con valores de IC<sub>50</sub> en el orden de concentración micromolar (menor a 10 µM) y submicromolar, han sido reconocidos como potentes agentes citotóxicos frente a diferentes líneas celulares tumorales humanas [44-46], los tres complejos podrían evaluarse como promisorios agentes anticancerígenos, con una efectividad citotóxica potencial importante considerando los valores de IC<sub>50</sub> obtenidos. Como otros complejos activos de cobre, es probable que sigan un mecanismo de acción y biodistribución diferente al de los agentes quimioterapéuticos actuales basados en platino [45,46]. Sin embargo, para llegar a dilucidar y comprender el posible mecanismo de acción y biodistribución, resulta imprescindible profundizar el estudio de estas especies mediante el empleo de técnicas bioquímicas más específicas y complejas.

### 3.2.2. Actividad antioxidante

Se evaluó también la actividad antioxidante de los complejos (P), (I) y (II) empleando el método de reducción del radical ABTS<sup>•+</sup>, descrito en la *sección 1-12* del capítulo 1 y de manera análoga a lo realizado para los ligandos, presentado en el *capítulo 2 (sección 2.5)*. La **Figura 3-35** muestra los gráficos de porcentaje (%) de inhibición del radical para cada uno de los complejos, a diferentes concentraciones.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

[Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (P)

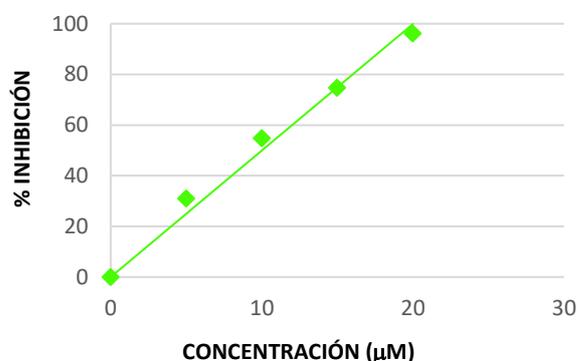
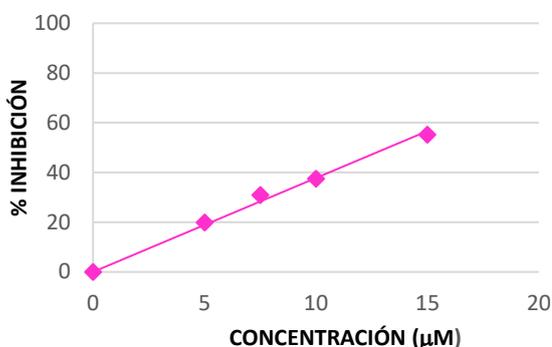
Y=3,7764

R<sup>2</sup>=0,9942

[Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>) (I)

Y=4,9937

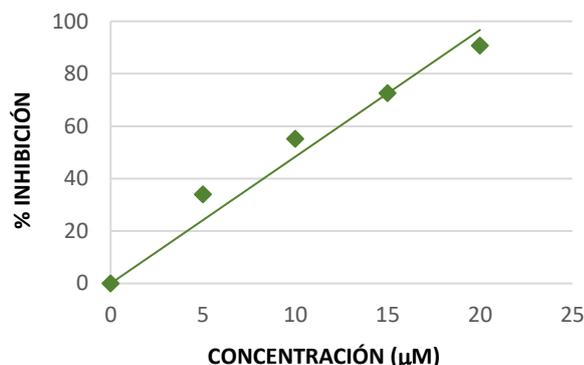
R<sup>2</sup>=0,9869



[Cu(L1)(o-fen)] (II)

Y=4,8339

R<sup>2</sup>=0,9638



**Figura 3-35.** Representación del % de inhibición del radical para cada uno de los compuestos a diferentes concentraciones.

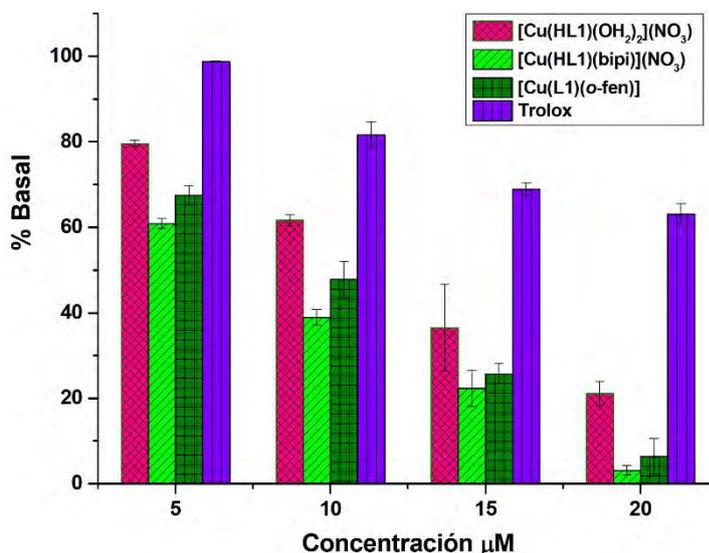
Los resultados de la actividad antioxidante de los compuestos se expresan mediante el parámetro TEAC, que se expresa como la concentración de Trolox que presenta actividad equivalente a la unidad de concentración del compuesto analizado, y se determina como se mencionó anteriormente (*sección 1-14, capítulo 1*). En la **Tabla 3-25**, se presentan los valores obtenidos para los compuestos. Se determinó que los complejos (I) y (II) presentan mejor actividad antioxidante que el complejo de partida [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (P) y que la diferencia entre los valores obtenidos para los complejos [CuHL1(bipi)](NO<sub>3</sub>) y [CuL1(o-fen)] no es significativa. Por otra parte, teniendo en cuenta que el valor de TEAC obtenido para el ligando libre (H<sub>2</sub>L1) se encuentra en el orden del determinado para ambos complejos, se concluye que la coordinación no mejora significativamente la actividad antioxidante del ligando.

**Tabla 3-25.** Valores de TEAC determinados a partir de la pendiente de la curva de % de inhibición.

Compuesto	H <sub>2</sub> L1	[Cu(HL1)(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	[Cu(HL1)(bipi)](NO <sub>3</sub> )	[Cu(L1)(o-fen)]
TEAC	2,36	1,97	2,70	2,60

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

El gráfico de barras en la **Figura 3-36**, muestra el porcentaje de radical ABTS<sup>+</sup> remanente en la solución luego de la reacción con cada compuesto a concentraciones fijas. La ausencia de agente antioxidante implica la existencia de 100% de radical en la solución, mientras que, la captación de ABTS<sup>+</sup> según la actividad antioxidante de cada compuesto, origina una disminución de este porcentaje.



**Figura 3-36.** Representación del % Basal para los complejos a concentraciones 5, 10, 15 y 20 µM comparados con el estándar de referencia TROLOX.

Puede observarse que a una concentración de 10 µM, [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>), y [Cu(L1)(o-fen)] muestran una actividad entre el 40% y 50% de inhibición del radical respectivamente, mientras que, a 20 µM se observa un incremento en la actividad de ambos complejos, siendo más marcado el efecto con el complejo (I) que inhibe el 97 % del radical ABTS<sup>+</sup>, mientras que el complejo (II) lo hace en un 93%.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

### 3.3. Conclusiones parciales

Se sintetizaron y caracterizaron cuatro complejos monoméricos de cobre con el ligando H<sub>2</sub>L1: [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) o (P), [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>) o (I), [Cu(L1)(*o*-fen)] o (II) y [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl) o (III). Con el ligando H<sub>3</sub>L4 se obtuvo un complejo [Cu(H<sub>2</sub>L4)(HOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>, denominado Cu-DHBTPNNH o (IV), cuya unidad asimétrica contiene dos moléculas independientes, de igual estequiometría, con características distintivas. Todos ellos fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas. Se realizó la asignación completa de los espectros vibracionales FTIR y Raman y de los espectros electrónicos, UV-Vis en solución y mediante medidas de reflectancia difusa en muestras sólidas.

Para cuatro de los cinco complejos sintetizados [(P), (I), (II) y (IV)], se obtuvieron monocristales de buena calidad, lo que posibilitó la determinación de sus respectivas estructuras cristalinas. Los compuestos se estabilizan mediante puentes de hidrógeno intra e intermoleculares. El análisis de las interacciones intermoleculares en los respectivos sólidos, permitió determinar el arreglo tridimensional, en cada uno de ellos.

En los cuatro compuestos obtenidos con el ligando H<sub>2</sub>L1 el Cu(II) se encuentra pentacoordinado, con entorno de geometría piramidal de base cuadrada distorsionada, donde el ligando coordina, mono o dianiónico, a través de sus átomos donores O,N,O, ocupando la posición basal de la misma.

En el compuesto (IV), el ligando H<sub>3</sub>L4 coordina monoaniónico (H<sub>2</sub>L4<sup>-</sup>) y tridentado, en su forma tautomérica ceto-amina. La unidad asimétrica del compuesto contiene dos moléculas independientes de igual estequiometría. Una de ellas, es un catión complejo con un ion nitrato como contraión. Presenta el Cu(II) tetracoordinado y forma un dímero con una molécula equivalente, invertida, de la celda unidad adyacente, a través de los respectivos átomos de oxígeno. Se origina así un doble puente Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con entorno de geometría piramidal de base cuadrada para los centros de Cu(II). La segunda molécula es neutra, ya que posee un ion nitrato ligado, dando lugar a un entorno piramidal de base cuadrada, O<sub>4</sub>N, para el Cu(II).

El compuesto (P), [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>), se empleó como precursor para la síntesis de dos nuevos complejos ternarios con ligandos mixtos, [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>) (I) y [Cu(L1)(*o*-fen)] (II). Durante la reacción se produce el reemplazo de las dos moléculas de agua de coordinación por los ligandos heterocíclicos N,N donores, 2,2'-bipiridina u *o*-fenantrolina y un cambio en la forma tautomérica de la hidrazona coordinada, en este último caso.

En [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>), [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl), [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>) y Cu-DHBTPNNH, la hidrazona coordina al ion cúprico, como monoanión, en la forma tautomérica ceto-amina, mientras que, en el complejo [Cu(L1)(*o*-fen)] lo hace como dianión, en la forma tautomérica enol-imina. En los compuestos con ligandos mixtos, los heterociclos (bipi u *o*-fen) completan

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

la pentacoordinación a través de sus átomos donores N,N'.

Para el complejo (III),  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{Cl})$ , no fue posible obtener monocristales adecuados para la determinación de su estructura por DRX. La caracterización estructural se realizó a partir del análisis de los resultados analíticos y espectroscópicos y por comparación con el complejo (P), estrechamente relacionado.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) son consistentes con un estado basal  $dx^2-dy^2$ . En el **Esquema 3-5** para  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{bipi})](\text{NO}_3)$  y  $[\text{Cu}(\text{L1})(o\text{-fen})]$ , lo que está de acuerdo con la geometría piramidal de base cuadrada distorsionada,  $\text{CuO}_4\text{N}$  y  $\text{CuO}_2\text{N}_3$ , determinada mediante los estudios cristalográficos.

El análisis de los espectros electrónicos en solución de solventes orgánicos (DMSO y/o MeOH) en comparación con los obtenidos por reflectancia difusa para muestras sólidas, permitió determinar que los cinco complejos conservan, sin cambios significativos, los entornos de coordinación determinados para los respectivos sólidos.

La citotoxicidad de  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{bipi})](\text{NO}_3)$  y  $[\text{Cu}(\text{L1})(o\text{-fen})]$ , evaluada en líneas tumorales humanas de hueso, mama, pulmón y leucemia mostró que en estas líneas celulares, los complejos son significativamente más citotóxicos que el metalofármaco de referencia cisplatino (CDDP), siendo mayor el efecto en la línea de pulmón (A549) y en la de mama triple negativa (MDA-MB-231). Asimismo, se concluyó que la coordinación mejora notablemente la actividad del ligando.

Es de destacar que el reemplazo de las dos moléculas de agua, en la esfera de coordinación del cobre, por los ligandos heterocíclicos N,N donores, mejora el efecto citotóxico de los complejos, en comparación con el compuesto de partida  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$ . Los valores de  $\text{IC}_{50}$  obtenidos muestran, además, que el complejo  $[\text{Cu}(\text{L1})(o\text{-fen})]$ , genera el mayor efecto antitumoral en las líneas celulares probadas. Esto podría deberse a que contiene un reconocido agente intercalante de ADN, como la 1,10- fenantrolina, en su esfera de coordinación.

Los resultados de los ensayos de capacidad antioxidante de los complejos (P), (I) y (II), mostraron valores de TEAC similares a los obtenidos para el ligando libre  $\text{H}_2\text{L1}$ , evidenciando que la coordinación al ion metálico no tiene efecto positivo sobre esta actividad.

## Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

### 3.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a graphical user Interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565–566.
- [2] H. Hosseini-Monfared, E. Pousaneh, S. Sadighian, S.W. Ng, E.R.T. Tiekink, Syntheses, structures, and catalytic activity of Copper(II)-aroylhydrazone complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 435–442. Doi:10.1002/zaac.201200395.
- [3] R. Bikas, F. Ajormal, M. Emami, N. Noshiranzadeh, A. Kozakiewicz, Catalytic oxidation of benzyl alcohols by new Cu(II) complexes of 1,3-oxazolidine based ligand obtained from a solvent free reaction, *Inorg. Chim. Acta* 478 (2018) 77–87. Doi:10.1016/j.ica.2018.03.038.
- [4] S. Roy, P. Mitra, A.K. Patra, Cu(II) complexes with square pyramidal (N<sub>2</sub>S)CuCl<sub>2</sub> chromophore: Jahn-Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties, *Inorg. Chim. Acta* 370 (2011) 247–253. Doi:10.1016/j.ica.2011.01.068.
- [5] R.G. Pearson, Concerning Jahn-Teller effects (first-order, pseudo, and second-order Jahn-Teller effects/symmetry rules), *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 72 (6) (1975) 2104–2106. Doi:10.2307/64656.
- [6] J.-F. Lu, 4-Hydroxy- N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzohydrazide monohydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E*, 64 (2008) o2032–o2032. Doi:10.1107/S1600536808030894.
- [7] H. Hosseini-Monfared, H. Falakian, R. Bikas, P. Mayer, Intramolecular hydrogen bond effect on keto-enolization of aroylhydrazone in copper(II) complexes, *Inorg. Chim. Acta* 394 (2013) 526–534. Doi:10.1016/j.ica.2012.08.022.
- [8] B.B. Tang, X.P. Sun, G.L. Liu, H. Li, Crystal structures of transition metal complexes with an asymmetrical tridentate Schiff-base ligand, *J. Mol. Struct.* 984 (2010) 111–116. Doi:10.1016/j.molstruc.2010.09.014.
- [9] G. Xu, B. Tang, L. Gu, P. Zhou, H. Li, Open coordination sites-induced structural diversity of a new series of Cu(II) complexes with tridentate aroylhydrazone Schiff base, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 205–214. Doi:10.1016/j.molstruc.2016.05.034.
- [10] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C.J. 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(Nmethylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, *Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349–1356.
- [11] WINEPR SimFonia v1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, 1996.
- [12] B.J. Hathaway, D.E. Billing, The electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the copper ion, *Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 143–207.
- [13] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, INC., Boston, 1991.
- [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A*, 6th edition, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [15] 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.
- [16] 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.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

- [17] B.M. Gatehouse, E. Livingston, R.S. Nyholm, Infrared spectra of some nitrate-coordination complexes, *J. Chem. Soc.* (1957) 4222–4225. Doi:10.1039/JR9570004222.
- [18] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2da. Edition, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [19] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (II), *TV-TG*. 18 (2011) 117–124.
- [20] G. Kortün, *Reflectance Spectroscopy (Principles, Methods, Applications)*, Springer-Verlag, New York, 1969.
- [21] S. Y. Ebrahimipour, I. Sheikhshoae, M. Mohamadi, S. Suarez, R. Baggio, M. Khaleghi, M. Torkzadeh-Mahani, A. Mostafavi, Synthesis, characterization, X-ray crystal structure, DFT calculation, DNA binding and antimicrobial assays of two new mixed-ligand ternary copper (II) complexes, *Spectrochim. Acta*, 142 (2015) 410–422. Doi:10.1016/j.saa.2015.01.088.
- [22] R. Bikas, V. Kuncser, J. Sanchiz, G. Schinteie, M. Siczek, H. Hosseini-Monfared, T. Lis, Structure and magnetic behavior of unpredictable EE-azide bridged tetranuclear Mn(II) complex with ONO-donor hydrazone ligand and its transformation to dinuclear Mn(III) complex, *Polyhedron*, 147 (2018) 142–151. Doi:10.1016/j.poly.2018.03.019.
- [23] V.P. Singh, P. Gupta, Synthesis, physico-chemical characterization and antimicrobial activity of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes with some acyldihydrazones, *J. Enz. Inhib. Med. Chem.* 23 (2008) 797–805. Doi:10.1016/j.saa.2007.11.004.
- [24] M. Mishra, K. Tiwari, S. Shukla, R. Mishra, V.P. Singh, Synthesis, structural investigation, DNA and protein binding study of some 3d-metal complexes with N'-(phenyl-pyridin-2-yl-methylene)-thiophene-2- carboxylic acid hydrazide, *Spectrochim. Acta Part A*, 132 (2014) 452–464. Doi:10.1016/j.saa.2014.05.007.
- [25] P. Sathyadevi, P. Krishnamoorthy, M. Alagesan, K. Thanigaimani, P. Thomas, Muthiah, N. Dharmaraj, Synthesis, crystal structure, electrochemistry and studies on protein binding, antioxidant and biocidal activities of Ni(II) and Co(II) hydrazone complexes, *Polyhedron*. 31 (2012) 294–306. Doi:10.1016/j.poly.2011.09.021.
- [26] J.S. Strukl, J.L. Walter, Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds-IV. The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridin, *Spectrochim. Acta*, 27A (1971) 223–238. Doi:10.1016/0584-8539(71)80028-4.
- [27] P.R. Reddy, A. Shilpa, N. Raju, P. Raghavaiah, Synthesis, structure, DNA binding and cleavage properties of ternary amino acid Schiff base-phen/bipy Cu(II) complexes, *J. Inorg. Biochem.*, 105 (2011) 1603–1612. Doi:10.1016/j.jinorgbio.2011.08.022.
- [28] S. T. Chew, K. M. Lo, S. K. Lee, M. P. Heng, W. Y. Teoh, K. S. Sim, K. W. Tan, Copper complexes with phosphonium containing hydrazone ligand: Topoisomerase inhibition and cytotoxicity study, *Eur. J. Med. Chem.*, 76 (2014) 397–407. Doi:10.1016/j.ejmech.2014.02.049.
- [29] U.L. Kala, S. Suma, M.R.P. Kurup, S. Krishnan, R.P. John, Synthesis, spectral characterization and crystal structure of copper(II) complexes of 2-hydroxyacetophenone-N(4)-phenyl semicarbazone, *Polyhedron*. 26 (2007) 1427–1435. Doi:10.1016/j.poly.2006.11.035.
- [30] A.A. Recio Despaigne, J.G. Da Silva, A.C.M. Do Carmo, O.E. Piro, E.E. Castellano, H. Beraldo, Copper(II) and zinc(II) complexes with 2-benzoylpyridine-methyl hydrazone, *J. Mol. Struct.*, 920 (2009) 97–102. Doi:10.1016/j.molstruc.2008.10.025.
- [31] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, L. Sieroń, A. Gutiérrez, Synthesis, crystal structure, spectroscopic study, and magnetic behavior of the first dinuclear Mn(II) complex of hydrazone-based ligand-

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

- containing dicyanamide bridging groups, *J. Coord. Chem.*, 66 (2013), 4023-4031. Doi:10.1080/00958972.2013.858811.
- [32] N. Mathew, M. Sithambaresan, M.R.P. Kurup, Spectral studies of copper(II) complexes of tridentate acylhydrazone ligands with heterocyclic compounds as coligands: X-ray crystal structure of one acylhydrazone copper(II) complex, *Spectrochim. Acta Part A*, 79 (2011) 1154-1161. Doi:10.1016/j.saa.2011.04.036.
- [33] I. Bertini, D. Gatteschi, P. Paoletti, A. Scozzafava, A comment on the Jahn-Teller effect in the complex  $K_2PbCu(NO_2)_6$ , *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 5-6. Doi:10.1016/S0020-1693(00)90164.
- [34] L. Husáriková, Z. Repická, J. Moncol, D. Valigura, M. Valko, M. Mazúr, Unusual EPR spectra with Inverse axial g values of chlorosalicylate-Cu(II)-2,6-pyridinedimethanol complex in frozen water-methanol solution, *Appl. Magn. Reson.* 44 (2013) 571–582. Doi:10.1007/s00723-012-0431-9.
- [35] H. Abe, K. Ôno, Paramagnetic resonance spectra of some cupric salts (I), *J. Phys Soc. Jpn.*, 11 (1956), 947-956. Doi:10.1143/JPSJ.11.947.
- [36] J. García-Tojal, A. García-Orad, J. L. Serra, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, Synthesis and spectroscopic properties of copper( II) complexes derived from thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. Structure and biological biological activity of  $[Cu(C_6H_6N_3S_2)_2]$ , *J. Inorg. Biochem.*, 75 (1999) 45-54. Doi:10.1016/S0162-0134(99)00031-8.
- [37] 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.
- [38] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*; Oxford Science Publications: Oxford, 1990.
- [39] V. Vrdoljak, G. Pavlović, N. Maltar-Strmečki, M. Cindrić, Copper(II) hydrazone complexes with different nuclearities and geometries: synthetic methods and ligand substituent effects, *New J. Chem.*, 40 (2016) 9263-9274. Doi:10.1039/C6NJ01036A.
- [40] M. Cindrić, A. Bjelopetrović, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, D. Matković-Čalogović, V. Vrdoljak, Copper(ii) complexes with benzhydrazone-related ligands: synthesis, structural studies and cytotoxicity assay, *New J. Chem.*, 41 (2017) 2425-2435. Doi:10.1039/c6nj03827a.
- [41] M. Sutradhar, E.C.B.A. Alegria, M.F.C. Guedes Da Silva, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, Aroylhydrazone Cu(II) complexes in keto form: structural characterization and catalytic activity towards cyclohexane oxidation, *Molecules*. 21 (2016) 425. Doi:10.3390/molecules21040425.
- [42] M.A. Hitchman, Single-crystal electronic spectrum of quinolinebis(acetylacetonato)copper(II) and its implications on the d orbital energies of planar  $\beta$ -ketoenolate-copper(II) complexes, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2218–2223. Doi:10.1021/ic50139a031.
- [43] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 6th edition, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [44] C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano, Advances in copper complexes as anticancer agents *Chem. Rev.*, 114 (2014) 815-862. Doi:10.1021/cr400135x.
- [45] T. Wang, Z. Guo, Copper in medicine: homeostasis, chelation therapy and antitumor drug design., *Curr. Med. Chem.*, 13 (2006), 525-537. Doi: 10.2174/092986706776055742
- [46] C. Marzano, M. Pellei, F. Tisato, C. Santini, Copper Complexes as Anticancer Agents, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, 9 (2009) 185-211. Doi:10.2174/187152009787313837.

### Capítulo 3. Compuestos de coordinación de Cu(II)

- [47] K. Hu, G. Zhou, Z. Zhang, F. Li, J. Li, F. Liang, Two hydrazone Copper (II) complexes: synthesis, crystal structure, cytotoxicity and action mechanism, *RSC Adv.* 6 (2016) 36077–36084. Doi:10.1039/c6ra03478k.
- [48] D.S. Raja, N.S.P. Bhuvanesh, K. Natarajan, Structure–activity relationship study of copper(II) complexes with 2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde (4'-methylbenzoyl) hydrazone: synthesis, structures, DNA and protein interaction studies, antioxidative and cytotoxic activity, *J. Biol. Inorg. Chem.* 17 (2012) 223–237. Doi:10.1007/s00775-011-0844-1.
- [49] M. Alagesan, N.S.P. Bhuvaneshb, N. Dharmaraj, Potentially cytotoxic new copper (II) hydrazone complexes: synthesis, crystal structure and biological properties, *Dalton Trans.* 42 (2013) 7210–7223. Doi:10.1039/c3dt50371b.
- [50] Y.P. Singh, R.N. Patel, Y. Singh, R.J. Butcher, P.K. Vishakarma, R.K. Bhubon Singh, Structure and antioxidant superoxide dismutase activity of copper(II) hydrazone complexes, *Polyhedron* 122 (2017) 1–15. Doi:10.1016/j.poly.2016.11.013.
- [51] M.V. Angelusiu, S.-F. Barbuceanu, C. Draghici, G.L. Almajan, New Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes with aroyl-hydrazone based ligand. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antibacterial evaluation, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 2055–2062. Doi:10.1016/j.ejmech.2010.01.033.
- [52] J. Patole, U. Sandbhor, S. Padhye, D.N. Deobagkar, C.E. Anson, A. Powell, Structural chemistry and in vitro antitubercular activity of acetylpyridine benzoyl hydrazone and its copper complex against mycobacterium smegmatis, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 51–55. Doi:10.1016/S0960-894X(02)0085.

---

**Capítulo 4.**  
**Compuestos de coordinación de V(V)**

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

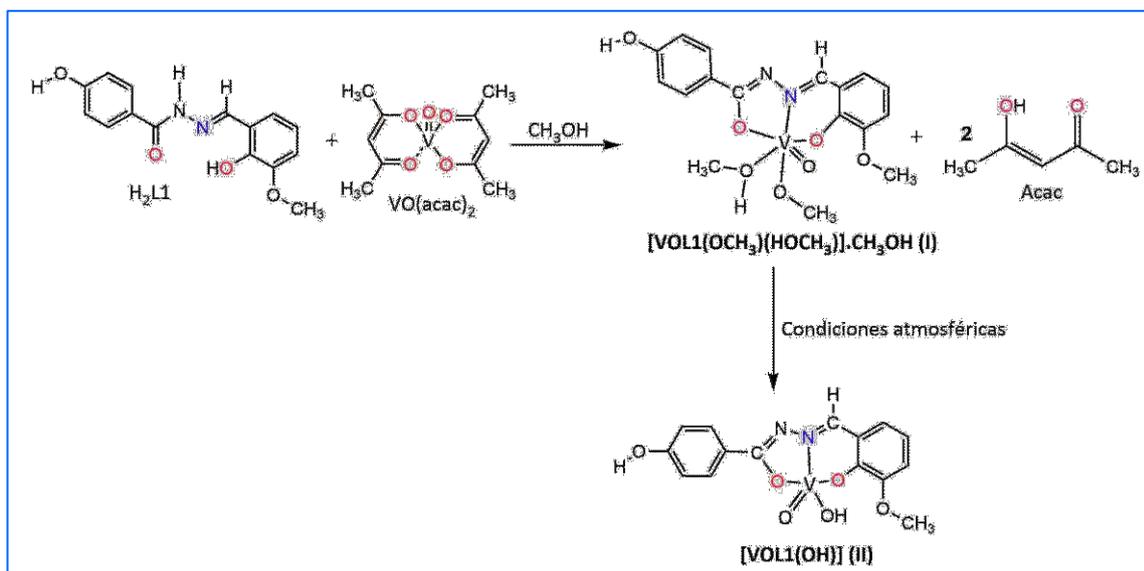
### 4.1. Complejos de vanadio (V)

#### 4.1.1 Ligando H<sub>2</sub>L1 con VO(acac)<sub>2</sub>: [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(HOCH<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH (I) y [VOL1(OH)] (II)

En esta sección se presentará la síntesis y caracterización estructural de dos complejos de vanadio (V) obtenidos por interacción de un complejo precursor de dicho metal con el ligando H<sub>2</sub>L1, presentado en el capítulo 2, *sección 2.1*, en adelante llamados complejo (I) y complejo (II).

##### 4.1.1.1. Síntesis

La reacción de síntesis se ilustra en el **Esquema 4-1**. En un balón de 50 ml se disolvieron 0,3043 g (1 mmol) de ligando H<sub>2</sub>L1 (OVAHBH, *capítulo 2*) en 15 ml de MeOH. A esta solución se le adicionó gota a gota 0,2632 g (1 mmol) de acetilacetonato de vanadilo (VO(acac)<sub>2</sub>) disueltos en 15 ml del mismo solvente. La solución resultante viró inicialmente de amarillo pálido a marrón. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo y agitación continua durante media hora. A continuación, se disminuyó la temperatura gradualmente y se dejó en reposo a temperatura ambiente. Por evaporación lenta del solvente, luego de una semana, precipitaron cristales de color negro, adecuados para la determinación estructural del compuesto formado mediante difracción de rayos X. Durante el proceso de síntesis el V(IV) es oxidado a V(V) por el oxígeno disuelto en el medio de reacción.



**Esquema 4-1.** Reacción de formación del complejo (I) y su transformación en complejo (II).

El rendimiento de la reacción fue del 69% (0,3070 g). No fue posible determinar el punto de fusión del compuesto, debido a que se descompone aproximadamente a 236 °C sin fundir.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

El análisis de composición elemental para el complejo (I) ( $C_{18}H_{23}N_2O_8V$ ) (PM: 446,32g/mol) dio los siguientes resultados: C: 48,60%; H: 5,39%; N: 6,25 %, Calculado, C: 48,44%; H: 5,19%; N: 6,28%.

Resulta importante mencionar que, al estar expuesto a condiciones atmosféricas, los cristales negros del compuesto (I) se transforman en un polvo de color rojo claro. De acuerdo con los resultados analíticos y de caracterización espectroscópica, que se discutirán más adelante, el compuesto obtenido es el que se propone en el **Esquema 4-1**, en adelante denominado complejo (II). El complejo (II) no funde en el límite máximo de temperatura del instrumento (330°C). El análisis elemental para  $C_{15}H_{13}N_2O_6V$  (PM = 368,2 g/mol), arrojó los siguientes resultados: C: 48,92%; H: 3,49%; N: 7,59%, Calculado, C: 48,90%; H:3,56%; N: 7,61%.

Se demostró, además, que la disolución del complejo (I) en agua origina luego de unos días la precipitación de un sólido puro del complejo (II). Este proceso es reversible, ya que la disolución de (II) en metanol permite recuperar el complejo (I) monocristalino, con buen rendimiento.

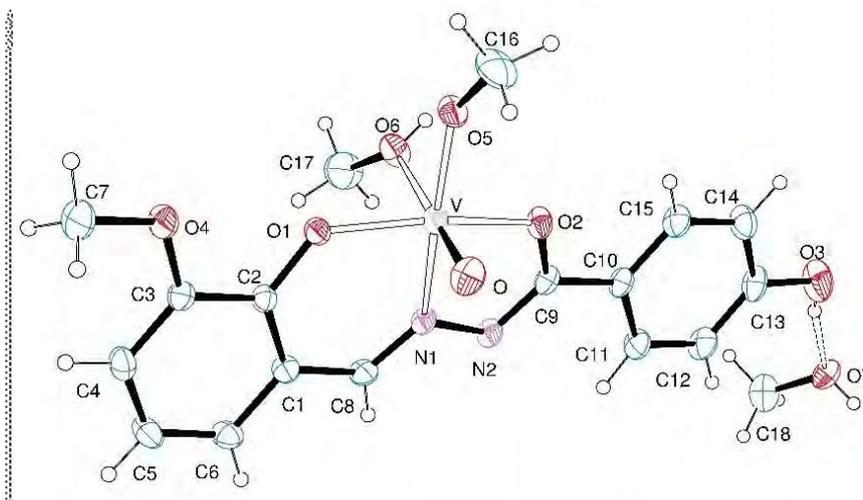
### 4.1.1.2. Características estructurales del complejo

El análisis estructural del complejo (I) se realizó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la **Tabla 4-1**, se presentan algunos datos cristalográficos relevantes.

**Tabla 4-1.** Datos cristalográficos y resultados de refinamiento de la estructura del complejo (I).

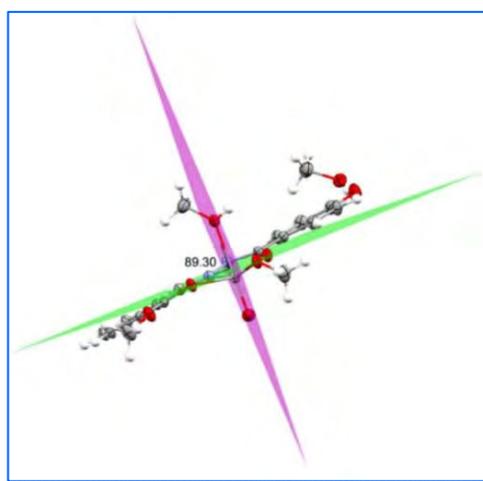
Formula empírica	$C_{18}H_{23}N_2O_8V$
Peso Fórmula	446,32 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	a = 21,3354(8) Å
	b = 7,2066(3) Å
	c = 13,4241(5) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 96,695(4)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2049,96(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1,446 Mg/m <sup>3</sup>

El complejo cristaliza en el sistema monoclínico grupo espacial  $P 2_1/c$ , con cuatro moléculas por celda unidad. En el compuesto neutro de estequiometría  $[VOL1(OCH_3)(OHCH_3)]CH_3OH$ , que se muestra en el diagrama ORTEP [1] de la **Figura 4-1**, la hidrazona coordina al ion  $VO^{3+}$  como dianión en la forma tautomérica enol-imina (ver **Esquema 2-1**, capítulo 2). En la **Tabla 4-2** se incluyen también algunos parámetros geométricos del ligando, que serán utilizados en la discusión con fines comparativos.



**Figura 4-1.** Representación ORTEP del complejo  $[\text{VOL1}(\text{OCH}_3)(\text{OHCH}_3)]\text{CH}_3\text{OH}$  (I).

El centro metálico se encuentra rodeado por seis átomos donores en un entorno octaédrico distorsionado,  $\text{VO}_5\text{N}$ . Tres de los átomos coordinantes pertenecen al ligando, el que interacciona como dianión ( $\text{L1}^{2-}$ ) mediante los átomos O1 del grupo fenóxido, el N1 del grupo azometina y O2 del enolato, ubicándose en el plano ecuatorial del octaedro junto con el átomo de oxígeno (O5) de un grupo metóxido. Al igual que en los complejos de cobre analizados en el *capítulo 3*, la coordinación del ligando origina dos pseudo-anillos de coordinación, uno de cinco y otro de seis miembros, cuyos ángulos ( $\text{N1-V1-O2} = 74,24^\circ$  y  $\text{N1-V-O1} = 83,73^\circ$ ) tienen valores análogos a los reportados para compuestos de vanadio con ligandos similares [2-4]. El átomo de oxígeno del grupo oxovanadio (V) ocupa uno de los restantes vértices del octaedro [ $d(\text{V}=\text{O}) = 1,584(18)$ ] Å y, en posición trans a éste, se ubica una molécula de metanol débilmente enlazada [ $d(\text{V}-\text{O6}) = 2,3401(19)$ ] Å, lo que genera una importante elongación del octaedro en esa dirección. El desplazamiento del átomo de vanadio por encima del plano de coordinación es de aproximadamente 0,256 Å y se observa que el valor del ángulo entre el plano ecuatorial y el plano axial es  $89,30^\circ$  (ver **Figura 4-2**).



**Figura 4-2.** Planos del entorno de coordinación del compuesto (I).

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

Por otra parte, al igual que lo reportado para compuestos de vanadio similares [3,5], las longitudes de enlace V-O en el plano ecuatorial del octaedro (**Tabla 4-2**) siguen el orden: V-O<sub>5</sub>metóxido < V-O<sub>1</sub>fenolato < V-O<sub>2</sub>enolato, indicando una disminución de la fuerza del enlace en el mismo sentido. El átomo N1, se encuentra ubicado en posición trans respecto al oxígeno del grupo metóxido, a una distancia (V-N1) de 2,1168(17) Å.

Algunos valores seleccionados de distancias y ángulos de enlace y de torsión, que involucran el átomo de vanadio y los átomos donores del ligando, se presentan en la **Tabla 4-2**.

**Tabla 4-2.** Parámetros geométricos seleccionados del compuesto [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(OHCH<sub>3</sub>)]CH<sub>3</sub>OH (I) y del ligando H<sub>2</sub>L1.

	Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]		
	H <sub>2</sub> L1	(I)	H <sub>2</sub> L1	(I)	
C2-O1	1,352 (6)	1,335 (2)	O1-C2-C1	123,7 (5)	121,54(19)
C1-C2	1,407 (7)	1,408 (3)	C2-C1-C8	121,8 (5)	121,13(19)
C1-C8	1,440 (7)	1,438 (3)	C1-C8-N1	122,9 (5)	124,41(19)
C8-N1	1,279 (6)	1,283 (3)	C8-N1-N2	115,4 (4)	116,83(17)
N1-N2	1,385 (6)	1,399 (2)	N1-N2-C9	120,4 (4)	109,21(17)
C9-N2	1,328 (6)	1,307 (3)	O2-C9-N2	122,1 (5)	121,9(2)
C9-O2	1,240 (6)	1,306 (2)	N2-C9-C10	117,1 (5)	120,39(19)
C9-C10	1,480 (7)	1,465 (3)	C11-C10-C9	122,5(5)	121,7(2)
V-N1		2,1168 (17)	O1-V-N1		83,73(7)
V-O1		1,8455(15)	O1-V-O2		152,47(7)
V-O2		1,9669(15)	N1-V-O2		74,24(6)
V-O5		1,7694(15)	O1-V-O5		102,45(7)
V-O6		2,3401(19)	N1-V-O5		158,28(8)
V-O		1,5840(18)	O2-V-O5		92,82(7)
			O1-V-O6		80,88(7)
Ángulos de torsión [°]			N1-V-O6		80,68(7)
C7-O4-C3-C2	-165,5 (6)	-171,7(2)	O2-V-O6		79,45(7)
O1-C2-C1-C8	-1,3 (8)	1,4(3)	O6-V-O5		79,81(8)
C2-C1-C8-N1	5,6 (8)	9,0(3)	O1-V-O		100,48 (8)
C1-C8-N1-N2	-176,5 (5)	-178,5(2)	O5-V-O		103,63(9)
C8-N1-N2-C9	-172,5 (5)	-175,7(2)	O2-V-O		97,93(8)
N1-N2-C9-O2	5,7 (8)	-2,5(3)	N1-V-O		95,53(8)
O2-C9-C10-C11	-163,8 (5)	170,7(2)	O6-V-O		175,84(8)

Como se mencionó anteriormente, en el compuesto (I) el ligando se encuentra coordinado en la forma tautomérica enol-imina, L<sup>-2</sup>. Comparando los datos cristalográficos del compuesto con los valores del ligando libre, se observan las variaciones esperadas como consecuencia de la enolización y deprotonación de éste. Las mayores diferencias se producen en las longitudes y ángulos de enlace que forman parte de la cadena central de la hidrazona. Así, de acuerdo con los cambios observados en las longitudes de enlace C9O2 y C9N2, respecto a los valores determinados para el ligando, la cadena central de la hidrazona se modifica de [(H)C8=N1-N2(H)-C9=O2] en H<sub>2</sub>L1, a [(H)C8=N1-N2=C9-O2(H)], en el complejo. La primera de estas distancias aumenta 0,066 Å, adquiriendo carácter de enlace simple, mientras que la segunda disminuye 0,021 Å, resultados acordes con el cambio de la forma tautómera del ligando desde ceto-amina a enol-imina, en el complejo. Al coordinar mediante el átomo O2 del grupo carbonilo enolizado y deprotonado se reemplaza el enlace

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

(C9)O-H en el ligando, por el (C9)O-V en el complejo (**Tabla 4-2**). Consecuentemente, la distancia N1-N2 cambia, mostrando una diferencia de 0,014 Å respecto al valor obtenido con el ligando libre.

Los ángulos de enlace entre los átomos de la cadena central evidencian algunas diferencias, sobre todo en los ángulos N1-N2-C9 y N2-C9-C10. El compuesto (I) presenta, además, diferencias en el ángulo de torsión C8-N1-N2-C9. Ese ángulo en el ligando libre es 172,5° mientras que para el ligando coordinado es 175,7°, lo que es esperado debido a los cambios mencionados en la cadena central de la hidrazona.

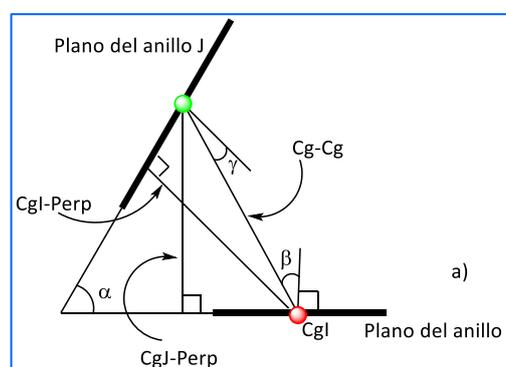
En el complejo se producen, entre unidades estructurales adyacentes, interacciones intermoleculares clásicas y no clásicas [6], las que se muestran en la **Tabla 4-3**.

Las interacciones intermoleculares clásicas involucran, como dadores de H, a los grupos O(6)-H(6O) de la molécula de metanol coordinada y O(3)-H(3) del fragmento de la hidracida y como aceptores a los átomos de oxígeno de dos moléculas de metanol de la esfera de cristalización. A su vez, el átomo de nitrógeno del grupo imina C=N2 interactúa comoceptor de H con una tercera molécula de solvente. Por otra parte, se establece una interacción intramolecular, no clásica, en la que interviene el O1 del grupo fenóxido y un hidrógeno H-C(17) del metanol coordinado.

**Tabla 4-3.** Enlaces de hidrógenos, distancias (Å) y ángulos de enlace (°).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DH...A)	Operación de simetría
C(17)-H(17)...O(1)	0,96(3)	2,66	3,323(4)	126,8	x, y+1, z
O(3)-H(3) ..O(7)	0,74(3)	1,92(3)	2,702(3)	169(4)	
O(6)-H(6O) ..O(7)	0,74(3)	2,08(3)	2,804(3)	168(3)	-x+1,-y+1,-z+1
O(7)-H(7O) ...N(2)	0,74(3)	2,03(3)	2,754(3)	169(4)	-x+1, y-1/2,-z+1/2

La estructura supramolecular del compuesto se estabiliza, además, por interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , las que involucran un ordenamiento espacial de anillos aromáticos en planos aproximadamente paralelos, separados por distancias menores a 4 Å. En el **Esquema 4-2** se muestran los parámetros que permiten evaluarlas.



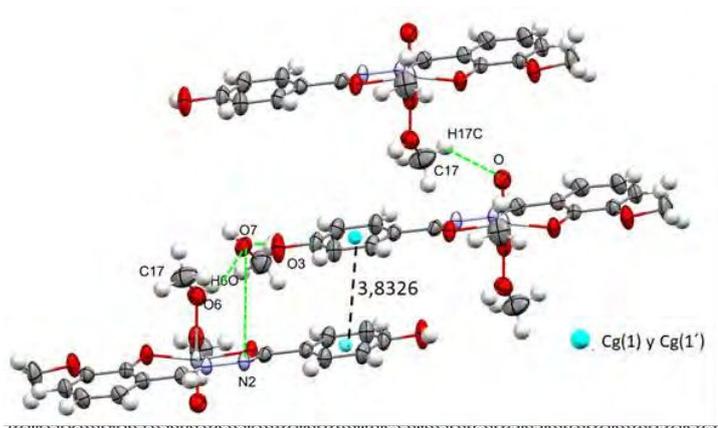
**Esquema 4-2.** Esquema ilustrativo de los parámetros geométricos [7].

El ángulo diedro  $\alpha$  establece el grado de paralelismo entre anillos apilados, mientras que los ángulos  $\beta$  y  $\gamma$ , indican el grado de desplazamiento entre estos. Un valor de  $\alpha$  cercano a cero implica anillos apilados en una disposición "cara a cara" prácticamente paralela. Cuando este

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

ángulo y el grado de desplazamiento entre los anillos aumenta, se llega a situaciones en las que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  dejan de ser efectivas y deben considerarse otro tipo de interacciones, por ejemplo, las denominadas C-H $\cdots$  $\pi$  [7].

Como se observa en la **Figura 4-3**, las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  en (I), involucran principalmente a los anillos aromáticos del fragmento de la hidracida (4-HBH) Cg(1) $\cdots$ Cg(1)', siendo Cg(1) el centroide del anillo aromático (C10C11C12C13C14C15), y Cg(1)' el centroide del anillo aromático (C10C11C12C13C14C15) de una molécula vecina.



**Figura 4-3.** Interacciones intermoleculares del tipo  $\pi$ - $\pi$  (línea punteada de color negro) y puentes de H (líneas punteadas de color verde), en la estructura del compuesto (I).

En la **Tabla 4-4** se muestran los valores de los parámetros definidos en el **Esquema 4-2** que fueron determinados a partir de los datos obtenidos por DRX, utilizando el programa PLATON [8]. Como puede verse, el valor de la distancia entre los centroides es de 3,8326 Å, este valor se encuentra dentro de los límites aceptables y es similar al reportados en la bibliografía [7,9].

**Tabla 4-4.** Parámetros geométricos de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Distancias de enlace (Å), y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ).

Anillos 1—1'	Rc <sup>(a)</sup>	R1v <sup>(b)</sup>	R2v <sup>(c)</sup>	$\alpha$ <sup>(d)</sup>	$\beta$ <sup>(e)</sup>	$\gamma$ <sup>(f)</sup>	Desplazamiento
Cg(1) $\cdots$ Cg(1') <sup>i</sup>	3,8326(2)	3,5670	3,5670	0	21,5	21,5	1,402

Operación de simetría i): 1-X,1-Y,1-Z.

a) Distancia entre los centroides de los anillos 1 y 1'; (b) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1 al anillo 1'; (c) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1' al anillo 1; (d) Ángulo diedro entre los planos medios (1) y (1'); (e) Ángulo entre el vector Cg(1) $\cdots$ Cg(1') y el vector normal al plano (1); (f) Ángulo entre el vector Cg(1) $\cdots$ Cg(1') y el vector normal al plano (1')

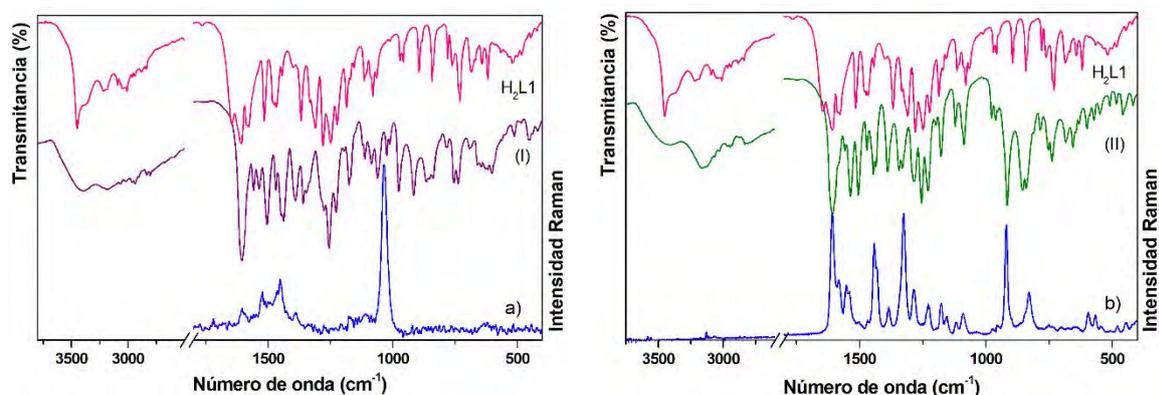
### 4.1.1.3. Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibracionales de los complejos [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(OHCH<sub>3</sub>)]CH<sub>3</sub>OH (I) y (VO(L1)(OH)) (II) se analizaron en estado sólido mediante espectroscopias FTIR y Raman en la región 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Se empleó la línea de excitación de 647,1 nm para la obtención de los espectros Raman, y para los espectros FTIR se usó la técnica de pastilla de KBr. Los espectros vibracionales FTIR y Raman de ambos complejos se compararon con el espectro

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

FTIR obtenido para el ligando libre H<sub>2</sub>L1, como se muestra en la **Figura 4-4 a) y b)**. En la **Tabla 4-5** se detalla la asignación de las bandas seleccionadas correspondientes a los modos de vibración para los complejos (I) y (II). La asignación completa del espectro puede consultarse en la **Tabla S4-1 del Apéndice 3**.

Las asignaciones se realizaron considerando datos reportados en la literatura [10,11], por comparación con los compuestos anteriormente analizados y con el respaldo de los cálculos realizados para H<sub>2</sub>L1, discutidos en el **capítulo 2, sección 2.1.5**. Como resulta esperable, los modos del ligando más afectados por la formación del complejo son aquellos que involucran a los átomos coordinantes. Los modos característicos de los anillos, *o*-HVA y 4-HBH, que conforman el ligando, se modifican levemente por efecto de la coordinación, mostrando pequeños desplazamientos y disminución de la intensidad de algunas de las bandas.



**Figura 4-4.** Espectros FTIR y Raman: **a)** del complejo (I), y **b)** del complejo (II). Se incluye el espectro FTIR del ligando en ambos casos.

En los espectros FTIR de ambos complejos se observa una banda ancha en la región comprendida entre 3700 y 3300 cm<sup>-1</sup> para (I) y entre 3700 y 3340 cm<sup>-1</sup> para (II). Esta banda se atribuye en el complejo (I) al solapamiento de las bandas de absorción debidas al estiramiento del grupo OH de las moléculas de metanol (coordinada y de cristalización). En el complejo (II) esta señal probablemente se origine por la presencia de agua absorbida por la muestra, ya que, de acuerdo con el análisis elemental y la estequiometría propuesta el complejo no contiene moléculas de solventes en su esfera de cristalización.

Entre 3280 y 3080 cm<sup>-1</sup>, se distingue, además, en el espectro FTIR de cada complejo, una banda ancha con dos contribuciones, las que difieren en forma e intensidad. De acuerdo con lo determinado previamente para el ligando, en esta región se esperan las absorciones debidas a la vibración de estiramiento del grupo O3-H del fragmento de la hidracida (4-HBH) y de uno de los modos  $\nu(\text{C-H})$  del anillo del fragmento del aldehído (*o*-HVA). De acuerdo con ello, las señales que aparecen, a 3178 y 3122 cm<sup>-1</sup> en el espectro del complejo (I), y a 3164 y 3124 cm<sup>-1</sup> en el complejo (II), se asignan a estos modos vibracionales (**Tabla S4-1 del Apéndice 3**).

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

**Tabla 4-5.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) características del complejo (I) y (II), en la región 1650-500  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluye el ligando H<sub>2</sub>L1 para comparación.

H <sub>2</sub> L1		[VO1(OCH <sub>3</sub> )(OHCH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> OH (I)]			(VO(L1) (OH)) (II)		
IR	Asignación	IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
1646 vs	$\nu\text{C}=\text{O}_2 + \delta\text{N}_2\text{H}$						
1608 s	$\nu\text{C}=\text{N}_1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1605 vs	1605 w	$\nu\text{C}8=\text{N}_1-\text{N}_2=\text{C}_9 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1608 vs	1609 vs	$\nu\text{C}8=\text{N}_1-\text{N}_2=\text{C}_9 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1586 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1$	1580 sh	1594 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}_1-\text{C}_8=\text{N}_1$	1583 sh	1584 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}_1-\text{C}_8=\text{N}_1$
1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1536 m-w	1521 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1536 s	1542 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1516 m-s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}_9-\text{N}_2 + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1505 s,b	1505 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}_9=\text{N}_2 + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1506 s	1505 vw	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}_9=\text{N}_2 + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9$
1475 m	$[\delta_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$			$[\delta_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$			$[\delta_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$
1466 m	$\nu\text{C}_9-\text{N}_2 + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1470 m	1465 sh	$\nu\text{C}_9=\text{N}_2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1472	1468 vw	$\nu\text{C}_9=\text{N}_2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1444 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_s\text{CH}_3$	1447 s	1448 m,b	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + [\delta_s\text{CH}_3]^{\text{OHVA} + \text{MeOH}}$	1446 m- s	1442 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + [\delta_s\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$
		1438 s		$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1]$	1435 s	1433 sh	$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1]$
		1399 sh		$[\delta\text{OH}]^{\text{MeOH}}$			
1399 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1391 m-s	1391 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1389 s	1385 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
		1346 m- w		$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}_2\text{C}_9\text{N}_2\text{N}_1]$	1344 m-s		$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}_2\text{C}_9\text{N}_2\text{N}_1]$
1322 sh	$\text{C}_{10}\text{C}_9 + \delta\text{CN}_2\text{H}$	1326 sh		$\nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1331 m-s	1326 vs,b	$\delta\text{OH}^{\text{V-OH}} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9$
1311 m	$\nu\text{C}_2-\text{O}_1(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1330 sh		$\nu\text{C}_2-\text{O}_1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$			$\nu\text{C}_2-\text{O}_1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$
1280 m-s	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1287 sh		$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1287 sh	1285 m	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{OH}^{\text{V-OH}}$
		1276 m-w		$\nu(\text{C}_9-\text{O}_2)^{\cdot}$	1280 s, b		$\nu(\text{C}_9-\text{O}_2)^{\cdot}$
1255 sh	$[\nu\text{C}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$	1255 s		$[\nu\text{C}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$	1255 vs		$[\nu\text{C}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$
1249 m,b	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$			$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$			$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1186 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1178 m	1169 vw	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1178 s	1177 w	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$
1106 sh	$\nu\text{C}_9-\text{N}_2 + \delta\text{CH}^{\text{HBH}} + \delta(\text{N}_2\text{N}_1\text{C}_8)$	1121 sh		$\nu\text{C}_9=\text{N}_2 + \delta\text{CH}^{\text{HBH}} + \delta(\text{N}_2\text{N}_1\text{C}_8)$	1122 m		$\nu\text{C}_9=\text{N}_2 + \delta\text{CH}^{\text{HBH}} + \delta(\text{N}_2\text{N}_1\text{C}_8)$
1066 m-w	$[\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$	1061 m		$[\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$	1077 m-s		$[\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$
		1024 w(1013)	1034 s,b	$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{MeOH}} / \nu(\text{C}-\text{O})^{\text{OMe}}$			
		977 s	971 vw	$\nu(\text{V}=\text{O})$	978 m	974 wvw	$\nu(\text{V}=\text{O})$
894 m	$\delta(\text{N}_2\text{C}_9\text{O}_2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	916 m-s	921vw	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO}_2\text{C}_9\text{N}_2\text{N}_1) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	916 vs	919 vs	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO}_2\text{C}_9\text{N}_2\text{N}_1) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
					855 s	846 sh	$\nu(\text{V}-\text{OH}^{\text{coord.}})$
		782 sh		$\delta_{\text{QR}}[\text{VO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1]$	780 sh		$\delta_{\text{QR}}[\text{VO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1]$
		622 vw		$\nu(\text{V}-\text{O}_6)^{\text{MeOH}}$			
		602 w		$\nu_{\text{as}}(\text{O}_1-\text{V}-\text{O}_2)$	600 w		$\nu_{\text{as}}(\text{O}_1-\text{V}-\text{O}_2)$
		563 vvw		$\nu_s(\text{O}_1-\text{V}-\text{O}_2)$	573 w	567 w	$\nu_s(\text{O}_1-\text{V}-\text{O}_2)$
		545 vvw		$\gamma\text{OH}^{\text{MeOH}}$	550 w	543 vw	$\gamma\text{OH}^{\text{coord.}}$
		455 w		$\nu(\text{V}-\text{N}_1)$	458 w		$\nu(\text{V}-\text{N}_1)$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo-anillo;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidad de las bandas:** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro; m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media- débil.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

La señal a  $3124\text{ cm}^{-1}$  en el complejo (II), sin embargo, tiene características distintas a las de (I) por lo que se asume que ella es el resultado del modo de estiramiento del grupo hidroxilo coordinado (V-OH), ausente en el complejo (I), acoplado con el modo  $\nu(\text{C-H})$  del anillo del aldehído. El número de onda, inferior al característico para este modo, puede ser consecuencia de una interacción intramolecular por puente de hidrógeno del OH con el O4 del grupo metóxido del ligando (**Esquema 4-1**). Las bandas débiles en la región  $3080\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a los estiramientos C-H de los anillos y del grupo metilo del ligando no presentan cambios significativos por efecto de la coordinación.

Las bandas del espectro FTIR del ligando relacionadas con los modos característicos del grupo NH, así como la banda intensa a  $1646\text{ cm}^{-1}$ , asignada al estiramiento C=O del fragmento de la hidracida, están ausentes en los espectros de los complejos. Esto es consistente con la enolización y la consecuente presencia del grupo C-O2H en el ligando, que coordina al centro metálico mediante el oxígeno O2, previa deprotonación. Así, una nueva banda de intensidad media a  $1276\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del complejo (I) y de mayor intensidad a  $1280\text{ cm}^{-1}$  en el del complejo (II), se asignan al modo de estiramiento del grupo enolato (C9-O2<sup>-</sup>) coordinado.

Debido a la redistribución electrónica en la cadena central de la hidrazona, por efecto de la tautomerización del ligando, en los espectros FTIR de ambos complejos se observa una banda fuerte, a  $1605\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1605\text{ cm}^{-1}$ ) en (I), y a  $1608\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1609\text{ cm}^{-1}$ ) en (II), respectivamente, que se asignan al modo de estiramiento de los enlaces C8=N1-N2=C9. [12]

En los espectros FTIR de ambos complejos, las bandas relacionadas con la vibración de estiramiento y con los modos de deformación en el plano de los pseudo-anillos de coordinación [VO1C2C1C8N1-] y [VO2C9N2N1-], se observan entre  $1440\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  y por debajo de  $900\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

En la zona media del espectro FTIR de ambos complejos se manifiesta una banda fuerte alrededor de  $977\text{ cm}^{-1}$ , que no está presente en el espectro FTIR del ligando libre, y que se atribuye al modo de estiramiento característico del grupo V=O. [12-15]

En el espectro del complejo (II), se aprecian dos nuevas bandas a  $855\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $846\text{ cm}^{-1}$ ) y a  $550\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $543\text{ cm}^{-1}$ ), que se asignan, la primera al modo de estiramiento V-OH, y la segunda al modo de deformación fuera del plano del grupo OH coordinado, propio de este tipo de compuestos. Una banda Raman intensa a  $1326\text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo de deformación en el plano de este grupo, acoplado con el modo  $\nu\text{C10C9}$  el que, en el complejo(I), corresponde a un hombro a  $1326\text{ cm}^{-1}$ .

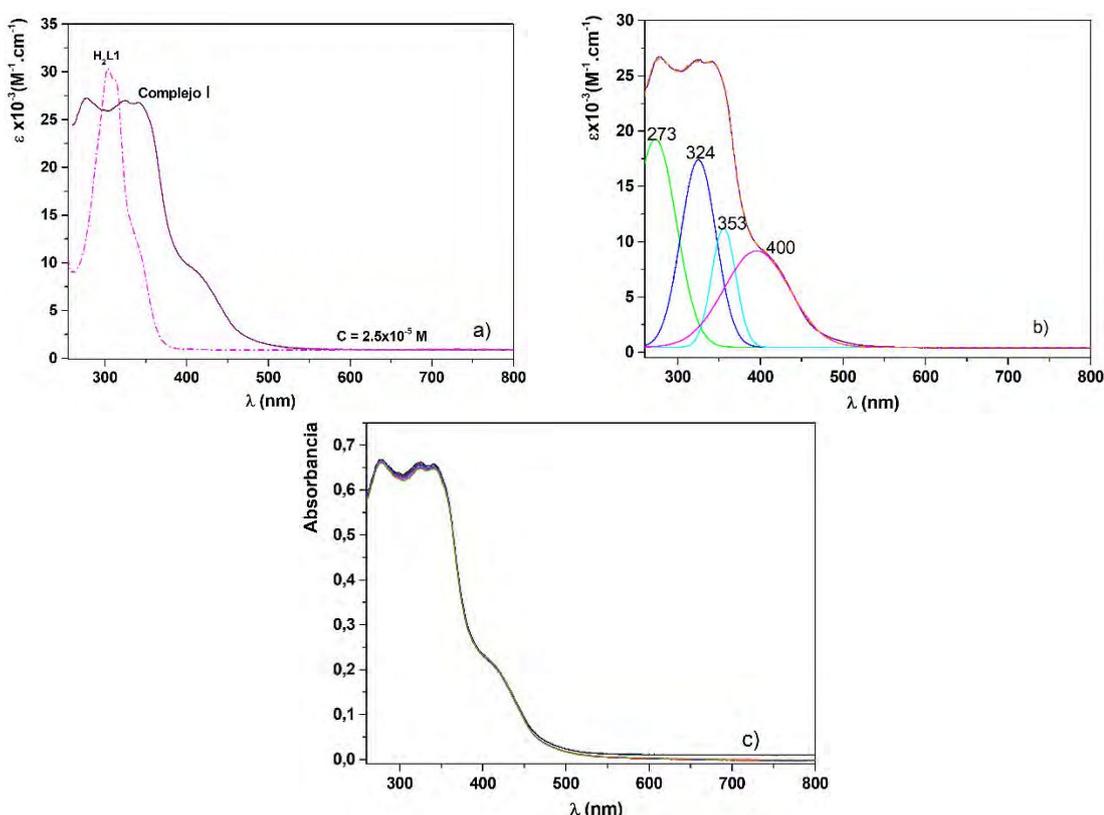
En la zona de bajas frecuencias en los espectros FTIR de los complejos se observa la aparición de una banda débil a  $455\text{ cm}^{-1}$  para el complejo (I) y  $458\text{ cm}^{-1}$  para el complejo (II), respectivamente, correspondiente al estiramiento del grupo V-N1. Las bandas, a  $602$  y  $563\text{ cm}^{-1}$  en el complejo (I) y a  $600$  y  $573\text{ cm}^{-1}$  en el complejo (II), se asocian al estiramiento antisimétrico y simétrico O1-V-O2. [16]

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

### 4.1.1.4. Espectroscopía Electrónica

#### 4.1.1.4.1. UV-visible en solución

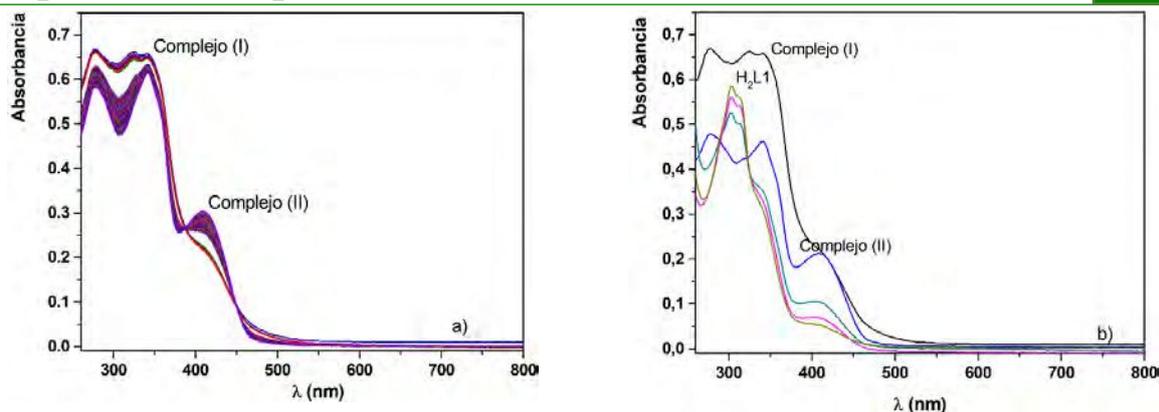
El espectro de absorción electrónica del complejo (I), registrado entre 260-800 nm en una solución de DMSO  $2,5 \times 10^{-5}$  M, se muestra, comparativamente con el del ligando  $H_2L1$ , en la **Figura 4-5 a)** y, junto al resultado de su deconvolución, en la **Figura 4-5 b)**. El compuesto en MeOH presenta muy baja solubilidad, motivo por el cual no fue posible realizar las medidas en dicho solvente. Se determinó la estabilidad del compuesto (I) en solución de DMSO, mediante el registro de espectros cada 10 min durante 1 hora (**Figura 4-5 c)**. Los resultados obtenidos muestran que el compuesto permanece estable durante el periodo especificado. Sin embargo, después de 1 hora, se observan cambios importantes en las bandas de absorción y en el color de la solución.



**Figura 4-5. a)** Espectros electrónicos del complejo (I) y del ligando  $H_2L1$ , en solución de DMSO  $2,5 \times 10^{-5}$  M, entre 260 y 800 nm. **b)** Espectro electrónico del complejo (I) deconvolucionado en la región 260 - 500 nm. **c)** Espectros electrónicos registrados durante 1 hora, cada 10 minutos.

De la misma solución del compuesto (I) después de 1h, se registraron espectros cada 5 min durante 4 horas, presentando cambios significativos, como se observa en la **Figura 4-6 a)** y dando como resultado final un espectro análogo con el del complejo (II), que se discutirá más adelante. Posteriormente, se registraron espectros cada 24 horas, en los que se observa claramente que el compuesto se descompone, obteniéndose finalmente un espectro coincidente con el del ligando libre (**Figura 4-6 b)**).

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)



**Figura 4-6. a)** Espectros electrónicos del complejo (II) obtenidos de la solución del compuesto (I) después de una 1 hora, registrados cada 5 min durante 4 horas. **b)** Espectros electrónicos obtenidos de la solución del compuesto (I) registrados cada 24 horas durante un período de 72 hs.

En base a lo discutido anteriormente para el ligando libre (Capítulo 2, sección 2.1.5) las bandas ubicadas a longitudes de onda por debajo de 400 nm en los espectros de ambos complejos se deben a transiciones intraligando. La deprotonación, enolización y coordinación de H<sub>2</sub>L1 al centro metálico modifica su distribución electrónica, lo que ocasiona un desplazamiento de las bandas del ligando coordinado hacia menores energías en los espectros de los complejos.

En el espectro de la solución inicial del complejo (I) se manifiestan cuatro absorciones a, 273, 324, 353, y 400 nm (valores obtenidos por deconvolución, Figura 4-5 a), las que se detallan, junto con las asignaciones propuestas, en la **Tabla 4-6**. Las tres últimas bandas pueden correlacionarse con las que presenta el espectro del ligando en 303, 314 y 339 nm, respectivamente. En particular, a la banda con máximo en 400 nm contribuye, además, la transición de transferencia de carga ligando-metal desde el orbital  $p_{\pi}$  en el oxígeno del grupo fenóxido a los orbitales  $d$  vacíos del ion vanadio, análogamente a lo que se observa en otros compuestos similares [4,13-15]. La transición de transferencia carga O→V del grupo oxovanadio, se espera a mayores energías, en la región espectral correspondiente a las transiciones intraligando, solapada con bandas con valores de  $\epsilon$  entre  $10^3$  y  $10^4$  Mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [3,17]. Así, puede considerarse que la banda intensa a 273 nm se debe a esta transición, junto con la propia del ligando que se registra a 217 nm en solución de MeOH y sufre el mencionado desplazamiento hacia el rojo, la cual queda fuera de la ventana espectral del solvente en solución de DMSO. Por otra parte, debido a la configuración  $d^0$  del centro metálico de V(V), no se esperan transiciones entre los orbitales  $d$  del metal.

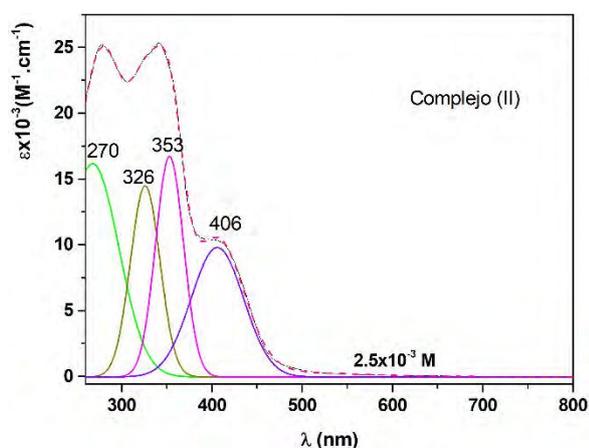
## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

**Tabla 4-6.** Espectro electrónico de [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(OHCH<sub>3</sub>)]CH<sub>3</sub>OH (I) y VO(L1) (OH)] (II) en solución de DMSO. Las longitudes de onda se expresan en nm y la absorptividad molar ( $\epsilon$ ) en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

H <sub>2</sub> L1	Complejo (I)		Complejo (II)		Asignación
Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa (nm)	Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa (nm)	
	273 (1,9x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	268 <sup>*a</sup>	270 (1,6x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	270 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando y TC
303 (2,9 x10 <sup>4</sup> )	324 (1,8x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	324 <sup>*a</sup>	326 (1,5x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	319 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando
314 sh	353 (1,1x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	351 <sup>*a</sup>	353 (1,7x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	349 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando
339 sh					Transición intra-ligando
	400 (9x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	411 <sup>*a</sup> 611 <sup>*a</sup>	406 (9 x10 <sup>3</sup> ) <sup>*a</sup>	434 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando y TC

<sup>\*a</sup> Valores determinados por deconvolución. TC: Transferencia de carga

En la **Figura 4-7** se presenta el espectro de absorción electrónica del complejo (II), obtenido en una solución de DMSO 2,5x10<sup>-5</sup> M en el rango de 260-800 nm y su correspondiente deconvolución. Los valores de los máximos de absorción, obtenidos mediante deconvolución, se listan en la **Tabla 4-6**, junto con los determinados en el espectro del complejo (I). Como se observa en la tabla puede establecerse una buena correlación entre los máximos observados en los espectros de ambos complejos, presentando sólo diferencias poco significativas en la forma e intensidad de las bandas, por lo que la asignación se estableció por analogía.



**Figura 4-7:** Espectro electrónico del complejo (II) deconvolucionado en la región entre 260 y 800 nm.

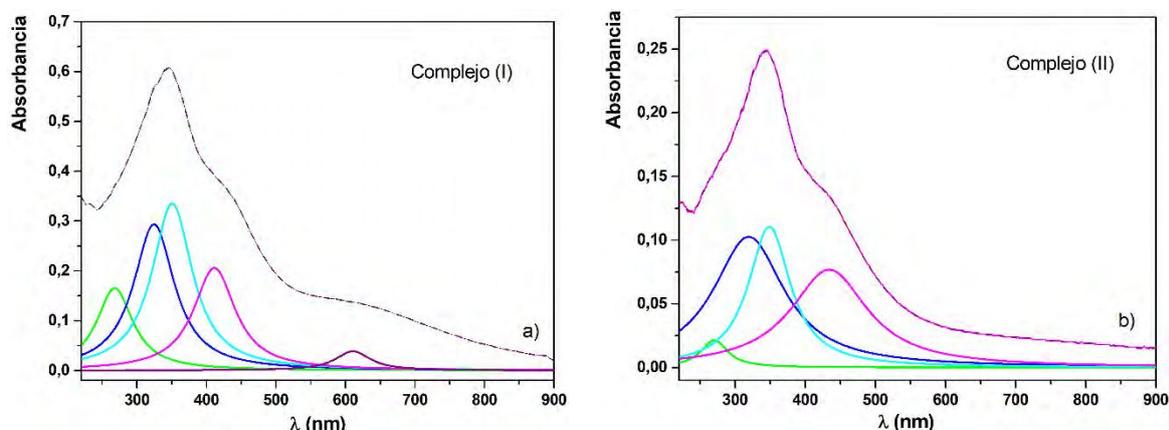
### 4.1.1.4.2. Reflectancia difusa

Se registraron los espectros de reflectancia difusa en el rango de 220-900 nm, para la muestra sólida de los complejos (I) y (II), y se transformaron en absorbancia mediante el tratamiento matemático de Kubelka-Munk [18] (**Figura 4-8**).

En la **Tabla 4-6** se presentan los datos de los máximos de absorción de los espectros de ambos complejos, junto con los obtenidos para las respectivas soluciones.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

Las bandas ubicadas a longitudes de onda entre 270 y 360 nm corresponden a transiciones intraligando, con algunas contribuciones de transiciones de transferencia de carga L→M y O→V del grupo oxovanadio.



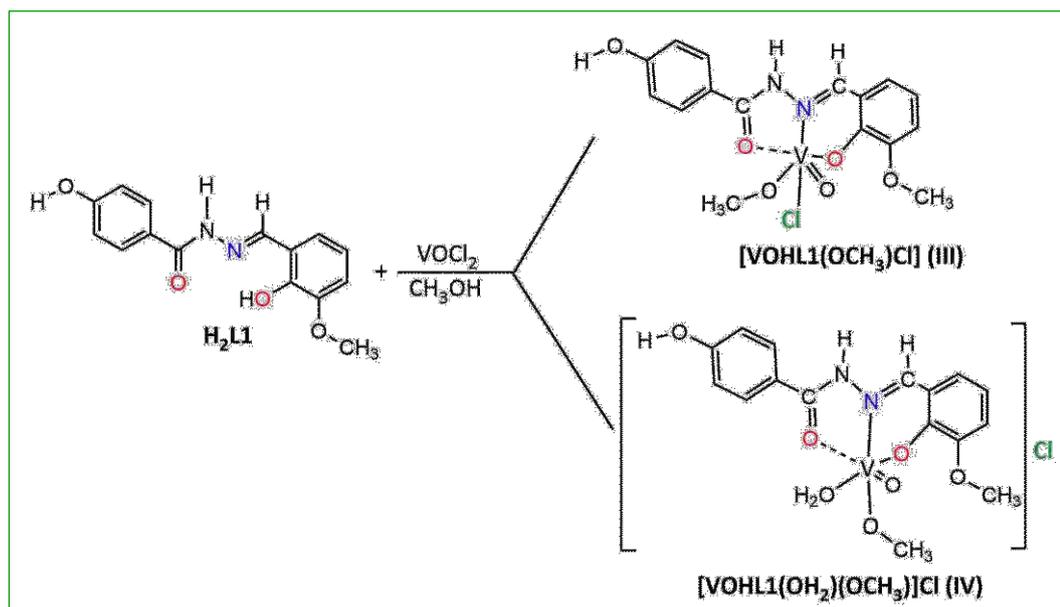
**Figura 4-8:** Espectros de absorción deconvolucionados obtenidos a partir de medidas de reflectancia difusa. a): complejo (I) b): complejo (II).

Las bandas, cuyos máximos se determinaron por deconvolución, en 411 nm para el complejo (I) y 434 nm en el complejo (II), se asignan también a transiciones de transferencia de carga ligando-metal. Las diferencias observadas pueden asociarse con la variación en la esfera de coordinación del metal en ambos complejos. El espectro del complejo (I) presenta, además, una “cola de absorción” hacia menores energías, en la que se logra identificar una banda de poca intensidad con máximo en 611 nm, que no se encuentra para el complejo (II). Si se comparan estos resultados con los espectros medidos en solución, se observa que el espectro UV-Vis del complejo (I) presenta una cola de absorción hasta aproximadamente 550 nm, que se pierde al transformarse en el complejo (II). Estas señales, en el rango espectral de 500-600 nm, son características de la formación de ésteres (V-O-Me) en los complejos de vanadio (V), lo que es consecuente con lo reportado en la bibliografía para este tipo de compuestos [19,20]. Como consecuencia de la sustitución del grupo O-Me por el OH en la esfera de coordinación, estas absorciones están ausentes en los espectros del complejo (II).

### 4.1.2. Ligando H<sub>2</sub>L1 con cloruro de vanadilo (IV): complejos (III) y (IV)

En este apartado se describirá la síntesis de dos complejos de vanadio (V) obtenidos a partir del cloruro de oxovanadio (IV) con el ligando H<sub>2</sub>L1 y su respectiva caracterización estructural por DRX y espectroscópica.

Al realizar la síntesis que se detalla a continuación, se obtuvieron simultáneamente dos complejos de vanadio estructuralmente diferentes. Uno de ellos, de estequiometría [VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl], cristaliza de la solución, en el fondo del vaso de precipitado, y el otro, de estequiometría [VO(HL1)(OH<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>)]Cl, cristaliza en las paredes del mismo, por evaporación del solvente. En el **Esquema 4-3**, se presenta un esquema de la síntesis de los dos complejos, a los que se denominará (III) y (IV), respectivamente.



**Esquema 4-3.** Reacción de obtención de los compuestos  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OCH}_3)\text{Cl}]$  y  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$ .

#### 4.1.2.1. Complejos $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OCH}_3)\text{Cl}]$ (III) y $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$ (IV)

##### 4.1.2.1.1 Síntesis

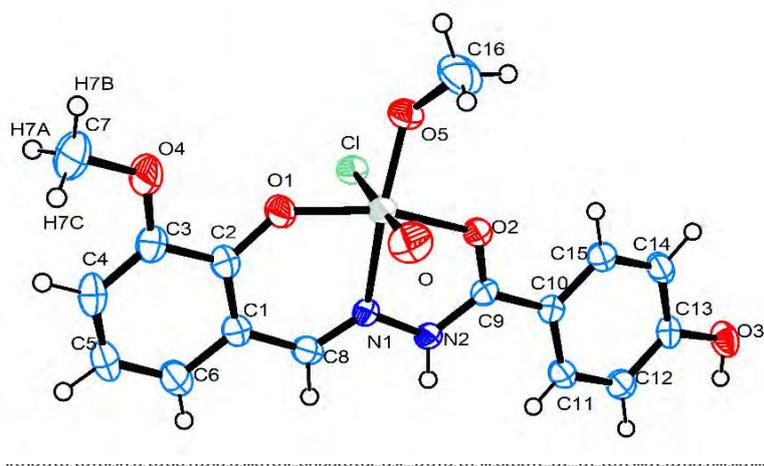
Se disolvieron 0,1521 g (0,5 mmol) de ligando  $\text{H}_2\text{L1}$  en 15 ml de MeOH y se adicionaron 180  $\mu\text{l}$  (0,5 mmol) de solución de  $\text{VOCl}_2$  al 50% en ácido clorhídrico, disueltos en 15 ml del mismo solvente, de acuerdo con el **Esquema 4-3**. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo y agitación durante 1 h. La solución obtenida, de color marrón, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Transcurrido aproximadamente un mes, por evaporación lenta del solvente, se obtuvieron cristales de color negro tanto en las paredes como en el fondo del vaso, los que resultaron de calidad y tamaño adecuados para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El rendimiento fue de 39% (0,0820 g) para  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OCH}_3)\text{Cl}]$  (III) y 25% (0,0554 g) para  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$  (IV).

Ambos complejos descomponen a aproximadamente a 230 °C, sin fundir. El análisis de composición elemental para (III) y (IV) dio los siguientes resultados: complejo (III) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{V}$ ) (PM: 418,79 g/mol), C: 45,93%; H: 3,89%; N:6,63%, Calculado, C: 45,90%; H: 3,85%; N: 6,69%; complejo (IV) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{V}$ ) (PM = 436,7 g/mol): C: 44,06%; H: 4,12%; N: 6,44%, Calculado, C: 44,0%; H: 4,15 %; N: 6,41%.

##### 4.1.2.1.2. Análisis estructural del complejo $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OCH}_3)\text{Cl}]$ (III)

En la **Figura 4-9** se presenta el diagrama ORTEP [1] del complejo (III) y, en la **Tabla 4-7**, los datos cristalográficos más relevantes. El complejo cristaliza en el grupo espacial I 2/a del sistema monoclinico, con ocho moléculas por celda unidad.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)



**Figura 4-9.** Diagrama ORTEP del complejo  $[VO(HL1)(OCH_3)Cl]$  (III).

**Tabla 4-7.** Datos cristalográficos y resultados de refinamiento de la estructura del complejo (III).

Formula empírica	$C_{16}H_{16}ClN_2O_6V$
Peso Formula	418,70 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	I 2/a
Dimensiones de la celda unidad	
	a = 18,5068(10) Å
	b = 6,2067(3) Å
	c = 30,9100(16) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90,294(5)^\circ$ ,
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3550,5(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad (calculada)	1,567 Mg/m <sup>3</sup>

El entorno de coordinación del V(V) es un octaedro distorsionado ( $VO_4NCl$ ). El ligando actúa monoaniónico ( $HL1^-$ ) y tridentado, tal como se observa en la **Figura 4-9**, en su forma tautomérica ceto-amina (**Esquema 2-1**, capítulo 2). Coordina al metal a través del átomo de oxígeno del grupo fenóxido, el átomo de nitrógeno del grupo azometina y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, en el plano ecuatorial del octaedro, que se completa con un átomo de oxígeno del grupo metóxido. El átomo metálico se ubica a una distancia de 0,316 Å por fuera de dicho plano, el cual forma un ángulo de  $89,59^\circ$  con el plano axial, lo que puede observarse en la **Figura 4-10**. El átomo de oxígeno del grupo oxovanadio se ubica en una de las posiciones axiales con una distancia  $V=O = 1,581(18)$  Å que corresponde a un doble enlace característico de los complejos de oxovanadio (V). El átomo de cloro se ubica en el otro vértice del octaedro débilmente enlazado [ $d(V-Cl) = 2,8751(7)$  Å], en posición trans respecto al átomo de oxígeno, lo que genera una elongación del octaedro en la dirección del

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

eje *z*, como se observa en la **Tabla 4-8**, donde se detallan valores experimentales de parámetros geométricos seleccionados del compuesto (III).

Algunos valores experimentales seleccionados de distancias y ángulos del compuesto (III) se presentan en la **Tabla 4-8** y se los compara con los valores de H<sub>2</sub>L1, discutidos anteriormente.

**Tabla 4-8.** Parámetros geométricos seleccionados para el complejo [VO(HL)(OCH<sub>3</sub>)Cl] y H<sub>2</sub>L1.

	Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]		
	H <sub>2</sub> L1	(III)		H <sub>2</sub> L1	(III)
C2-O1	1,352 (6)	1,336(3)	O1-C2-C1	123,7 (5)	121,8(2)
C2-C1	1,407 (7)	1,405(3)	C2-C1-C8	121,8 (5)	121,7(2)
C1-C8	1,440 (7)	1,427(3)	C1-C8-N1	122,9 (5)	123,0(2)
C8-N1	1,279 (6)	1,287(3)	C8-N1-N2	115,4 (4)	117,78(19)
N1-N2	1,385 (6)	1,385(2)	N1-N2-C9	120,4 (4)	114,70(18)
C9-N2	1,328 (6)	1,324(3)	O2-C9-N2	122,1 (5)	118,0(2)
C9-O2	1,240 (6)	1,267(3)	N2-C9-C10	117,1 (5)	121,2(2)
C9-C10	1,480 (7)	1,464(3)	C11-C10-C9	122,5(5)	122,6(2)
V-N1		2,111(18)	O-V-O2		94,05(8)
V-O1		1,810(17)	O-V-N1		97,06(9)
V-O2		2,004(15)	O1-V-N1		83,56(7)
V-O5		1,756(16)	O1-V-O2		153,98(8)
V-O		1,581(18)	N1-V-O2		74,67(7)
V-Cl		2,8751(7)	O1-V-O5		104,16(8)
			N1-V-O5		156,44(8)
			O2-V-O5		91,11(7)
Ángulos de torsión [°]					
C7-O4-C3-C2	-165,5 (6)	-171,1(2)			
O1-C2-C1-C8	-1,3 (8)	3,9(4)			
C2-C1-C8-N1	5,6 (8)	4,9(4)			
C1-C8-N1-N2	-176,5 (5)	-178,0(2)			
C8-N1-N2-C9	-172,5 (5)	175,3(2)			
N1-N2-C9-O2	5,7 (8)	-1,7(3)			
O2-C9-C10-C11	-163,8 (5)	173,7(2)			

Como puede observarse en la **Tabla 4-8**, los datos cristalográficos muestran que tanto las distancias como los ángulos de enlace de la cadena central de la hidrazona y los átomos involucrados en la coordinación presentan diferencias respecto a los valores obtenidos para los complejos (I) y (II), discutidos anteriormente en la sección 4.1.1.2. En éstos últimos el ligando coordina al centro metálico en la forma tautomérica enol-imina, mientras que en los complejos (III) y (IV) lo hace en la forma ceto-amina, presente en el ligando libre [21]. Así, los parámetros geométricos de los complejos (III) y (IV) resultan más próximos a los correspondientes a H<sub>2</sub>L1 que los observados para (I) y (II).

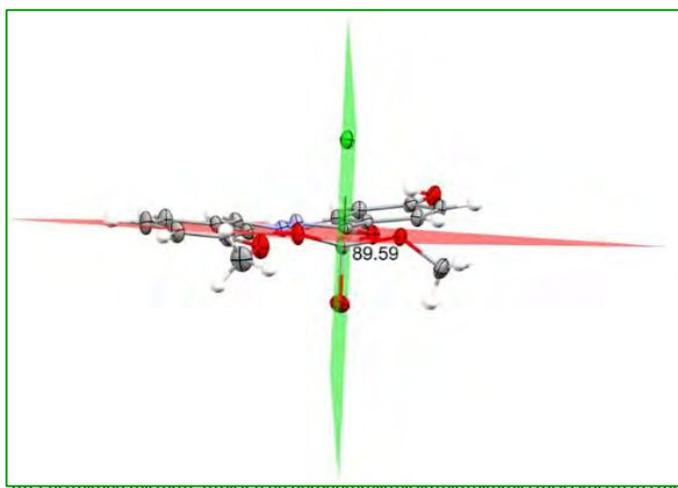
Las principales diferencias entre los complejos y el ligando libre se observan en las distancias de enlace de los grupos involucrados en la unión al metal. Debido a la deprotonación y coordinación del grupo O1H, la longitud del enlace C2-O1 en el complejo disminuye respecto al valor reportado para H<sub>2</sub>L1, al sustituir el enlace O1-H del ligando por el O1-V en el complejo. Asimismo, como consecuencia de la coordinación del ligando mediante el átomo

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

de nitrógeno del grupo imina y el oxígeno del grupo carbonilo, en el complejo los enlaces (H)C8=N1 y C9=O2 presentan mayor longitud que en H<sub>2</sub>L1.

La coordinación del ligando al ion metálico origina dos pseudo-anillos de cinco (VO2C9N2N1) y seis miembros (VO1C2C1C8N1), respectivamente. La presencia de estos anillos también contribuye a la distorsión de la geometría del entorno octaédrico, encontrándose las principales diferencias en relación con los valores correspondientes al octaedro regular, en los ángulos N1-V1-O2 = 74,67(7)° y N1-V-O1 = 83,56(7)°, tal como se observó en (I).

Por otra parte, las distancias de enlace V-O en el plano ecuatorial del octaedro (**Tabla 4-8**) se encuentran en el siguiente orden decreciente: V-O2<sub>carbonilo</sub> (2,004(15) Å) > V-O1<sub>fenolato</sub> (1,810(17) Å) > V-O5<sub>metóxido</sub> (1,756(16) Å). El átomo N1, se encuentra ubicado en ese mismo plano, a una distancia de 2,111(18) Å.



**Figura 4-10.** Proyección de la estructura del compuesto (III) en la que se definen los planos ecuatorial y axial.

En la estructura cristalina del complejo (III), las moléculas se vinculan a través de distintas interacciones intermoleculares, clásicas y no-clásicas del tipo C-H...A (A = O, Cl o N) [6], que se listan en la **Tabla 4-9**. Se producen interacciones por puente de hidrógeno entre el átomo de Cl coordinado con los átomos de hidrógeno del grupo amina (N2H) y del grupo hidroxilo (O3H) de 4-HBH, de dos moléculas adyacentes, N(2)-H...Cl y O(3)-H...Cl.

Las interacciones por puente de hidrógeno no clásicas involucran a los átomos de hidrógeno del grupo metoxilo del fragmento del aldehído, los que se diferencian mediante las letras A, B y C, como se muestra en la **Figura 4-9**. Este grupo actúa como puente entre dos moléculas adyacentes, interaccionando a través de uno de sus átomos de hidrógeno, H(7B), con el átomo de oxígeno O4 del grupo metoxilo de una molécula vecina, y a través del átomo H(7C) con el átomo de oxígeno del grupo oxovanadio de otra molécula generando los enlaces C(7)-H(7B)...O(4) y C(7)-H(7C)...O.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

**Tabla 4-9.** Enlaces de hidrógenos, distancias (Å) y ángulos de enlace (°).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Operaciones de simetría
C(7)-H(7B)...O(4)	0,96	2,56	3,324(4)	136,9	-x+1/2, -y-1/2, -z+3/2
C(7)-H(7C)...O	0,96	2,65	3,564(4)	158,2	-x+1/2, -y+1/2, -z+3/2
N(2)-H...Cl	0,88(3)	2,29(3)	3,150(2)	167(2)	x, y+1, z
O(3)-H...Cl	0,90(3)	2,17(3)	3,065(2)	174(3)	-x+1, -y+1, -z+1
C(8)-H(8)...Cl	1,00(2)	2,72(2)	3,557(2)	141(2)	x, y+1, z
C(12)-H(12)...Cl	0,97(2)	2,93(2)	3,616(2)	129(2)	-x+1, -y+1, -z+1

Por otra parte, y análogamente a lo descrito para el complejo (I), se observa que la estructura se estabiliza por interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  (**Figura 4-1 a**), que involucran principalmente el anillo del fragmento de 4-HBH del ligando, dando lugar a la interacción Cg(1)...Cg(1)', siendo Cg(1) el centroide del anillo aromático (C10C11C12C13C14C15) y Cg(1)' el centroide del anillo aromático (C10C11C12C13C14C15) de una molécula vecina. Los datos obtenidos para los parámetros geométricos correspondientes a esta interacción, definidos previamente en el **Esquema 4-2**, se muestran en la **Tabla 4-10**.

**Tabla 4-10.** Parámetros geométricos de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Distancias en (Å) y ángulos (°).

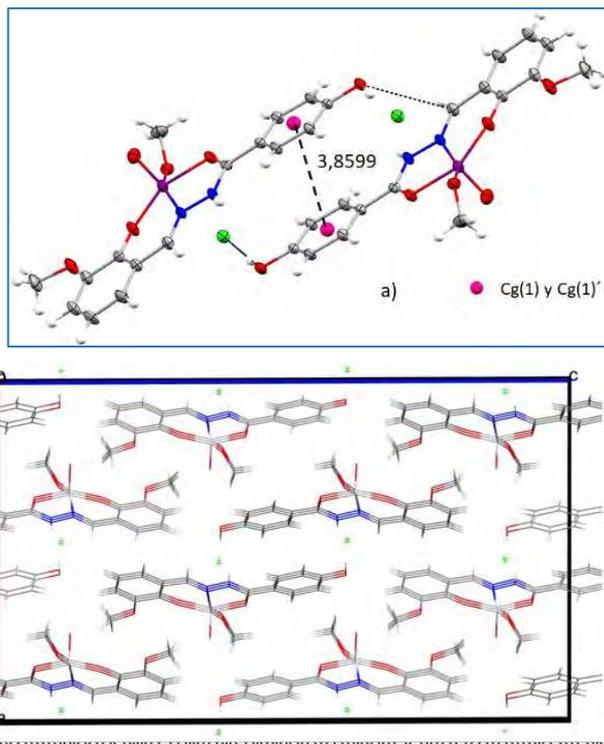
Anillos 1-1'	Rc <sup>(a)</sup>	R1v <sup>(b)</sup>	R2v <sup>(c)</sup>	$\alpha$ <sup>(d)</sup>	$\beta$ <sup>(e)</sup>	$\gamma$ <sup>(f)</sup>	Desplazamiento
Cg(1)...Cg(1)' <sup>i</sup>	3,8599(2)	3,4878	3,4878	0	25,4	25,4	1,653

Operación de simetría i): 1-X,-Y,-Z.

(a) Distancia entre los centroides de los anillos 1 y 1', (b) Distancia vertical desde el centroide del anillo I al anillo 1', (c) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1' al anillo 1, (d) Ángulo diedro entre los planos medios (1) y (1'), (e) Ángulo entre el vector Cg(1)...Cg(1') y el vector normal al plano (1), (f) Ángulo entre el vector Cg(1)...Cg(1') y el vector normal al plano (1').

Si bien la distancia entre los anillos es 3,8599 (2) Å, se encuentra dentro de los valores compatibles con este tipo de interacciones, de acuerdo con los datos reportados en la bibliografía [7,9,15]. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , generadas por el apilamiento de los anillos de los ligandos de complejos adyacentes, conducen a la formación de una estructura bidimensional en capas (ver **Figura 4-11 b**), que se extiende a lo largo del cristal, de manera similar a lo encontrado en compuestos estructuralmente relacionados. [22]

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)



**Figura 4-11.** a) Interacciones intermoleculares del tipo  $\pi$ - $\pi$  (líneas punteadas) y puentes de H, en la estructura del compuesto (III). b) Proyección de la estructura de (III) según el eje b.

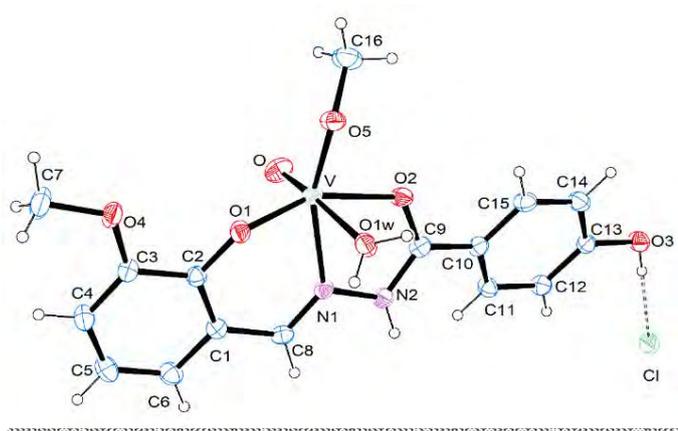
### 4.1.2.1.3. Análisis estructural del complejo $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$ (IV)

El compuesto  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$ , cristaliza en el grupo espacial  $P\bar{1}$  del sistema triclinico, con dos moléculas por celda unidad. En la **Tabla 4-11**, se presentan los principales datos cristalográficos obtenidos, y en la **Figura 4-12** la representación ORTEP [1].

**Tabla 4-11.** Datos cristalográficos y resultados de refinamiento de la estructura del complejo (IV).

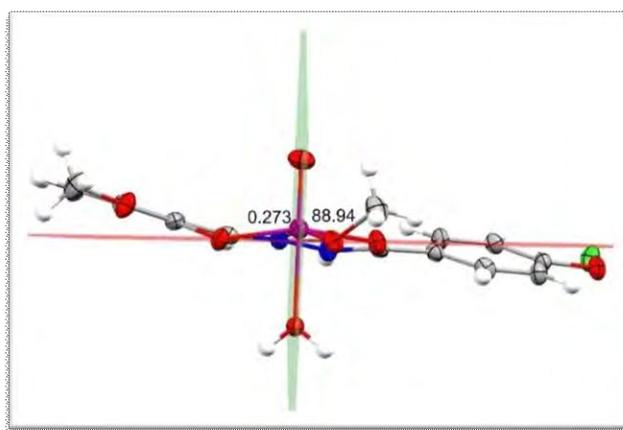
Formula empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{V}$
Peso Formula	436,71 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 6,8198(3)$ Å
	$b = 10,1329(4)$ Å
	$c = 14,1450(7)$ Å
	$\alpha = 104,958(4)^\circ$ ,
	$\beta = 99,050(4)^\circ$ ,
	$\gamma = 97,924(4)^\circ$ ,
Volumen	$916,14(7)$ Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad (calculada)	1,583 Mg/m <sup>3</sup>

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)



**Figura 4-12.** Representación ORTEP del complejo  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$ .

La geometría del poliedro de coordinación,  $\text{VO}_5\text{N}$ , es octaédrica distorsionada. El ligando tridentado coordina al metal como monoanión ( $\text{HL1}^-$ ), a través de los átomos de, oxígeno del grupo fenóxido, nitrógeno del grupo azometina y oxígeno del grupo carbonilo. El plano ecuatorial del octaedro se completa con un átomo de oxígeno del grupo metóxido. El átomo de vanadio se ubica 0,271 Å por encima del plano ecuatorial, el que forma un ángulo de 88,94° con el plano axial, como se observa en la **Figura 4-13**. Análogamente a lo descrito en los complejos (I) y (III), la coordinación del ligando da lugar a la formación de dos pseudoanillos que involucran al metal, uno de cinco miembros ( $\text{VN1N2C9O2}$ ), y otro de seis miembros ( $\text{VN1C8C1C2O1}$ ), los que comparten el enlace V-N1 (ver **Figura 4-12**). El átomo de oxígeno del grupo oxovanadio ocupa uno de los vértices axiales del octaedro [ $d(\text{V}=\text{O}) = 1,588(2)$  Å], y en posición trans a éste, se ubica una molécula de agua [ $d(\text{V}-\text{O6}) = 2,242(2)$  Å], estos valores verifican la distorsión del entorno de coordinación en esa dirección, con respecto a la geometría octaédrica regular.



**Figura 4-13.** Proyección de la estructura del compuesto en la que se definen los planos ecuatorial y axial.

En la **Tabla 4-12** se observa que los ángulos y distancias de enlace de  $\text{HL1}^-$  coordinado, presentan cambios leves con respecto a los valores reportados para el ligando libre en estado sólido [21], lo que es esperable debido a que en ambos casos se encuentra en la forma tautomérica ceto-amina, como se mencionó anteriormente. Las mayores diferencias

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

entre el ligando libre y el complejo se producen principalmente en los grupos atómicos involucrados en la unión con el metal. Así, el enlace que involucra al átomo de oxígeno, O1, del grupo fenóxido se acorta debido a la coordinación y la longitud de enlace del grupo carbonilo C9=O2 coordinado aumenta, sin perder su carácter de doble enlace. Estas distancias se correlacionan muy bien con las determinadas para el complejo (III) [ $d(\text{C-O1}) = 1,336$  y  $d(\text{C9-O2}) = 1,267$ ], en el que el ligando se encuentra en la misma forma tautomérica, así como con las encontradas para hidrazonas coordinadas en la forma ceto-amina [23,24]. Por otra parte, en los valores observados en los ángulos de enlace del entorno de coordinación del metal se aprecian algunas desviaciones respecto a los valores correspondientes a la geometría octaédrica ideal, principalmente en los ángulos quelatos,  $\text{N1-V1-O2} = 74,50(9)^\circ$  y  $\text{N1-V-O1} = 84,13(9)^\circ$ , y en los ángulos  $\text{O-V-O(1W)} = 173,13(11)^\circ$  y  $\text{N1-V-O5Me} = 158,48(10)^\circ$ , respectivamente.

**Tabla 4-12.** Parámetros geométricos seleccionados del complejo  $[\text{VO}(\text{HL1})(\text{OH}_2)(\text{OCH}_3)]\text{Cl}$  y  $\text{H}_2\text{L1}$ .

Distancias de enlace [Å]			Ángulos de enlace [°]		
	H <sub>2</sub> L1	(IV)		H <sub>2</sub> L1	(IV)
C2-O1	1,352(6)	1,340(4)	O1-C2-C1	123,7(5)	122,0(3)
C2-C1	1,407(7)	1,406(4)	C2-C1-C8	121,8(5)	122,0(3)
C1-C8	1,440(7)	1,443(4)	C1-C8-N1	122,9(5)	121,7(3)
C8-N1	1,279(6)	1,290(4)	C8-N1-N2	115,4(4)	118,5(2)
N1-N2	1,385(6)	1,387(3)	N1-N2-C9	120,4(4)	114,0(2)
C9-N2	1,328(6)	1,331(4)	O2-C9-N2	122,1(5)	118,5(3)
C9-O2	1,240(6)	1,270(3)	N2-C9-C10	117,1(5)	121,0(3)
C9-C10	1,480(7)	1,457(4)	C11-C10-C9	122,5(5)	121,8(3)
V-N1		2,125(2)	O-V-O(1W)		173,13(11)
V-O1		1,826(2)	O-V-O2		94,77(11)
V-O2		2,019(2)	O-V-N1		92,93(11)
V-O5		1,773(2)	O1-V-N1		84,13(9)
V-O(1W)		2,242(2)	O1-V-O2		154,52(9)
V-O		1,588(2)	N1-V-O2		74,50(9)
Ángulos de torsión [°]			O1-V-O(1W)		80,59(9)
C7-O4-C3-C2	-165,5(6)	176,7(3)	N1-V-O(1W)		80,32(9)
O1-C2-C1-C8	-1,3 (8)	-5,2(5)	O2-V-O(1W)		82,25(9)
C2-C1-C8-N1	5,6 (8)	-11,8(5)	O1-V-O5		107,43(10)
C1-C8-N1-N2	-176,5(5)	-176,3(3)	N1-V-O5		158,48(10)
C8-N1-N2-C9	-172,5(5)	173,9(3)	O2-V-O5		89,17(9)
N1-N2-C9-O2	5,7(8)	5,1(4)	O(5)-V-O(1W)		83,70(10)
O2-C9-C10-C11	-163,8(5)	-157,2(3)			

Análogamente a lo observado en el complejo (III) y en otros complejos con estructuras similares [5], las longitudes de enlace V-O en el plano ecuatorial del octaedro, siguen el orden:  $\text{V-O2}_{\text{carbonilo}} (2,019(2) \text{ Å}) > \text{V-O1}_{\text{fenolato}} (1,826(2) \text{ Å}) > \text{V-O5}_{\text{metóxido}} (1,773(2) \text{ Å})$ . El átomo N1, se encuentra ubicado en ese mismo plano, a una distancia de  $2,111(18) \text{ Å}$ .

En el compuesto, las moléculas se vinculan a través de diferentes interacciones intermoleculares del tipo clásicas, no clásicas y del tipo  $\pi$ - $\pi$  [6]. Una de las interacciones por

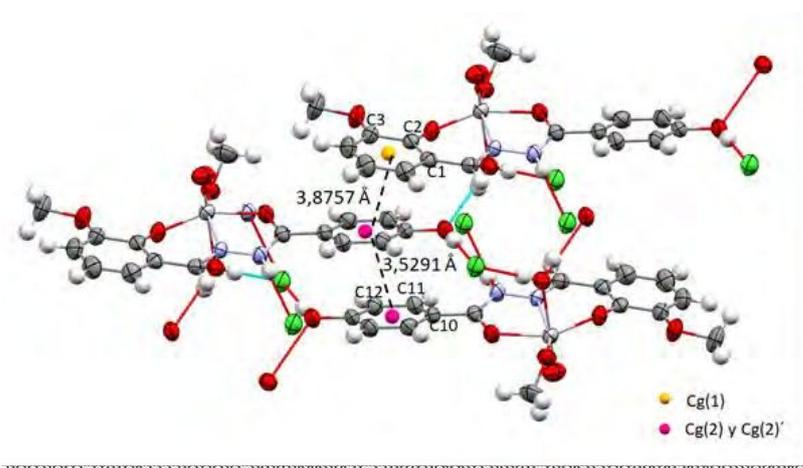
## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

puente de hidrogeno clásica, es la que se establece entre la molécula de agua coordinada con el átomo de O3 del fragmento 4-HBH de una molécula adyacente, como aceptor de hidrógeno, O(1W)-H(1A)···O(3). También se presentan interacciones por puentes de hidrogeno del tipo no clásicas, como por ejemplo C(12)-H(12)···Cl, en la que interviene un átomo de H del anillo del fragmento de 4-HBH y el contraión cloruro [25] (ver **Tabla 4-13**).

**Tabla 4-13.** Enlaces de hidrogeno: Distancias [Å] y ángulos [°].

D-H··A	d(D-H)	d(H··A)	d(D··A)	<(DHA)	Operaciones de simetría
C(12)-H(12)···Cl	0,93	2,93	3,622(3)	132,4	
C(16)-H(16C)···O	0,96	2,49	3,239(4)	134,9	-x+1,-y+1,-z+2
N(2)-H(1)···Cl	0,86	2,30	3,141(3)	164,7	-x+2,-y,-z+1
O(1w)-H(1A)···O(3)	0,85(1)	2,02(1)	2,841(3)	163(3)	x,y+1,z
O(1w)-H(1B)···Cl	0,86(1)	2,21(1)	3,063(2)	177(3)	-x+1,-y,-z+1
O(3)-H(3)···Cl	0,86(1)	2,16(1)	3,014(3)	179(4)	

Como se observa en la **Figura 4-14**, análogamente a lo detallado para los complejos (I) y (III), los anillos de los ligandos de los complejos vecinos en la red cristalina se encuentran dispuestos en forma paralela, participando de interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  que contribuyen a la estabilización de la estructura tridimensional. Las distancia entre los centroides Cg(2) y C(g)2' de los anillos (C10C11C12C13C14C15) del fragmento de la 4-HBH es 3,5291 Å, mientras que entre Cg(2) y el anillo (C1C2C3C4C5C6) del fragmento del aldehído del complejo adyacente Cg(1), es aproximadamente 3,8757 Å. Ambas distancias son menores a 3,9 Å, valor estipulado como máximo para considerar interacciones efectivas de este tipo [7,9]. En la **Tabla 4-13** se listan los valores de los parámetros de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , definidos en el **Esquema 4-2**.



**Figura 4-14.** Interacciones intermoleculares del tipo  $\pi$ - $\pi$  (---) y puentes de H (···) en la estructura del compuesto (III). siendo Cg(n) el centroide del anillo aromático.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

**Tabla 4-14.** Parámetros geométricos [ $\text{Å}$ ,  $^\circ$ ] de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ .

Anillos I-J	Rc <sup>(a)</sup>	R1v <sup>(b)</sup>	R2v <sup>(c)</sup>	$\alpha$ <sup>(d)</sup>	$\beta$ <sup>(e)</sup>	$\gamma$ <sup>(f)</sup>	Desplazamiento
Cg(1)⋯Cg(2) <sup>i</sup>	3,8757(2)	3,3371	3,6799	14	18,3	30,6	1,216
Cg(2)⋯Cg(2) <sup>ii</sup>	3,5291(2)	3,3675	3,3675	0	17,4	17,4	1,653

Operación de simetría i): X,1+Y,Z; ii): 1-X,2-Y,1-Z.

(a) Distancia entre los centroides de los anillos I y J, (b) Distancia vertical desde el centroide del anillo I al anillo J. (c) Distancia vertical desde el centroide del anillo J al anillo I, (d) Ángulo diedro entre los planos medios (I) y (J), (e) Ángulo entre el vector Cg(I) ⋯ Cg(J) y el vector normal al plano (I), (f) Ángulo entre el vector Cg(I) ⋯ Cg(J) y el vector normal al plano (J).

### 4.1.2.1.4. Espectroscopia vibracional para los complejos (III) y (IV)

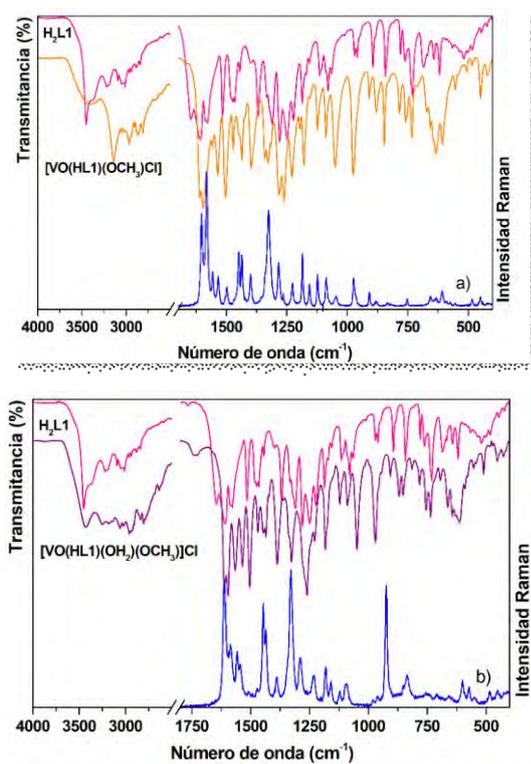
Los espectros FTIR y Raman de ambos complejos se registraron en la región comprendida entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros Raman se obtuvieron usando línea de excitación de 647,1 nm, mientras que los espectros FTIR se registraron empleando el método de pastilla de KBr. Los espectros FTIR y Raman de los complejos han sido analizados en forma comparativa, juntamente con los correspondientes al ligando (ver **Figura 4-15 a y b**). En la **Tabla 4-15** se detalla la ubicación de algunas bandas seleccionadas en los espectros de ambos complejos y sus respectivas asignaciones. las cuales se realizaron en base a los estudios anteriormente descritos, estudios previos [26–28] y datos reportados en la literatura [10,11]. Además, fueron considerados los resultados obtenidos para H<sub>2</sub>L1, analizados previamente en el **capítulo 2, sección 2.1.4**. En la **Tabla S4-2 del Apéndice 3** se presenta la asignación completa de los espectros FTIR y Raman.

En la **Figura 4-15 b**) se muestra el espectro FTIR del complejo (IV), en el que se observa una banda de intensidad media a 3433  $\text{cm}^{-1}$  y otra más débil a 3252  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de la molécula de agua de coordinación, respectivamente. Cabe señalar, además, que la señal correspondiente al modo de deformación en el plano de esta molécula se encuentra superpuesta con las atribuidas a otros modos característicos del ligando, manifestándose como una banda intensa a 1611  $\text{cm}^{-1}$  (Ra: 1612  $\text{cm}^{-1}$ ), análogamente a lo encontrado para el complejo (P), analizado en el capítulo 3, sección 3.1.1. El espectro el complejo (III) (**Figura 4-15 a**) presenta en 3426  $\text{cm}^{-1}$  una banda ancha y poco intensa, característica de la presencia de agua absorbida por la muestra.

La señal asignada al estiramiento del grupo NH, distintivo de la forma tautomérica cetoamina de la hidrazona, se encuentra a aproximadamente 3140  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de ambos complejos.

En los espectros, de H<sub>2</sub>L1 y en el de los complejos aparece, entre 3100 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , una serie de bandas débiles que se atribuyen a los modos de estiramiento C-H de los anillos aromáticos, del grupo OCH<sub>3</sub> del fragmento del aldehído y del grupo metoxilo coordinado. Asimismo, las absorciones debidas a los modos de deformación en el plano y fuera del plano de los CH de ambos anillos se observan en las regiones esperadas. [27,28]

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)



**Figura 4-15.** Espectros FTIR y Raman: **a)** del complejo (III), y **b)** del complejo (IV). Se incluye el espectro FTIR del ligando en ambos casos.

En el espectro del ligando libre, el estiramiento del enlace O-CH<sub>3</sub>, se observa como una banda de intensidad media-débil a 1066 cm<sup>-1</sup> en IR y una banda de intensidad fuerte a 1051 cm<sup>-1</sup> en Raman. Este modo se manifiesta a 1051 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1046 cm<sup>-1</sup>) en el complejo (III) y 1049 cm<sup>-1</sup> en el complejo (IV), junto con los modos de estiramiento del grupo metoxilo coordinado, mostrando diferencias en la intensidad respecto a la banda presente en el espectro del ligando. La banda de intensidad media a aproximadamente 1470 cm<sup>-1</sup> y el hombro alrededor de 1490 cm<sup>-1</sup>, en los espectros FTIR de ambos complejos, se asignan a la deformación asimétrica de los grupos CH<sub>3</sub> del fragmento de *o*-HVA [26-28] y del metoxilo, respectivamente.

El espectro FTIR de la hidrazona presenta una banda fuerte a 1646 cm<sup>-1</sup>, que se atribuye al estiramiento del grupo C=O acoplado con la deformación en el plano del grupo N<sub>2</sub>H. En el espectro IR de ambos complejos se observa un desplazamiento de alrededor de 35 cm<sup>-1</sup> en esta banda hacia menores números de onda, ubicándose a 1610 cm<sup>-1</sup> en el complejo (III) y 1611 cm<sup>-1</sup> (Ra: 1612 cm<sup>-1</sup>) en el complejo (IV), lo que es esperable debido a la participación de este grupo en la formación de los complejos. Estas señales son características de los complejos en los que la hidrazona coordina en la forma ceto-amina, como se observó en los complejos de Cu(II) analizados en el capítulo 3, en las secciones 3.1.1, 3.1.2.1 y 3.1.3.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

**Tabla 4-15.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) características del complejo (III) y (IV), en la región  $1650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . Se incluye el ligando H<sub>2</sub>L1 para comparación.

H <sub>2</sub> L1 (OVAHBH)		[VO(HL1)(OCH <sub>3</sub> )Cl] (III)			[VO(HL1)(OH <sub>2</sub> )(OCH <sub>3</sub> )Cl] (IV)		
IR	Asignación	IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
1646 vs	$\nu\text{C}=\text{O}2 + \delta\text{N}2\text{H}$	1610 vs		$\nu\text{C}=\text{O}2 + \delta\text{N}2\text{H}$	1611 vs	1612 vs	$\nu\text{C}=\text{O}2 + \delta\text{N}2\text{H} + \delta\text{H}_2\text{O}$
1608 s	$\nu\text{C}=\text{N}1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1596 s	1601 s	$\nu\text{C}=\text{N}1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1596 s	1585 m	$\nu\text{C}=\text{N}1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1586 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}1$	1582 sh	1580 vs	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}1$	1566 m	1559 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}1$
1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \nu\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1536 m	1532 w	$[\nu_{\text{R}} + \nu\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1535 m	1545 m	$[\nu_{\text{R}} + \nu\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1516 m-s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}9-\text{N}2 + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu\text{C}10\text{C}9$	1504 s	1496 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu_{\text{s}}\text{C}10\text{C}9$	1504 s	1508 vvw	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu\text{C}10\text{C}9$
		1496 sh	1488 sh	$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OMe}}$	1490 sh		$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OMe}}$
1475 m	$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$	1472 m-w		$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$	1470 m-w		$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$
1444 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1449 sh	1447 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1447 w	1447 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
		1436 m	1435 m	$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1]$	1435 m	1436 m-s	$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1]$
1311 m	$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1341 m		$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1340 sh		$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$
1280 m-s	$[\nu\text{C}-\text{O}3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1282 s	1283 m	$[\nu\text{C}-\text{O}3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1280 sh	1290 m-w	$[\nu\text{C}-\text{O}3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1186 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}10\text{C}9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1179 m-s	1185 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}10\text{C}9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1183 m-s	1181 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}10\text{C}9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$
1114 w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1123 m	1122 w	$[\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + [\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1121 m-w	1122 vw	$[\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + [\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1066 m-w	$\nu\text{O}-\text{CH}_3 + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1051 s	1046 vw	$[\nu\text{O}-\text{CH}_3]^{\text{OHVA} + \text{OMe}} + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1049 s		$[\nu\text{O}-\text{CH}_3]^{\text{OHVA} + \text{OMe}} + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
		976 s	973 m	$\nu(\text{V}=\text{O})$	970 s		$\nu(\text{V}=\text{O})$
960 w	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O}-\text{CH}_3$	956 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O}-\text{CH}_3$	956 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O}-\text{CH}_3$
894 m	$\delta(\text{N}2\text{C}9\text{O}2) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	909 w	908 w	$\delta_{\text{QR}}(\text{N}1\text{N}2\text{C}9\text{O}2\text{V}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	907 w	924 vs	$\delta_{\text{QR}}(\text{N}1\text{N}2\text{C}9\text{O}2\text{V}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
843 m	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	847 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	853 m-w	851 sh	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
762 w	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C}9(\text{O}2)$	759 m-w	761 sh	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C}9(\text{O}2)$	755 m-w	756 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C}9(\text{O}2)$
		606 m	607 m	$\nu_{\text{as}}\text{O}1-\text{V}-\text{O}2$	613 m-w	600 m-w	$\nu_{\text{as}}\text{O}1-\text{V}-\text{O}2$
					592 vw		$\rho\text{w}(\text{H}_2\text{O})$
		577 sh		$\nu_{\text{s}}\text{O}1-\text{V}-\text{O}2$	581 vw	572 w	$\nu_{\text{s}}\text{O}1-\text{V}-\text{O}2$
519 vw	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$	506 vw		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$	511 w		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$
484 vw	$\gamma\text{NH}$	484 vw	483 vw	$\gamma\text{NH}$	481 vw	484 vw	$\gamma\text{NH}$
446 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	449 m-w	449 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	453 w	454 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
		421 w	422 vw	$\nu\text{V}-\text{N}1$	426 vw	424 vvw	$\nu\text{V}-\text{N}1$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo-anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho\text{w}$ : wagging;  $\rho\text{r}$ : rocking;  $\rho\text{t}$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidad de las bandas** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

En los espectros del ligando libre, el estiramiento del enlace C=N acoplado con los del anillo del *o*-HVA, se manifiestan a  $1608\text{ cm}^{-1}$  en el espectro FTIR y a  $1609\text{ cm}^{-1}$  en Raman [11,27]. Como consecuencia de la coordinación, esta banda se desplaza hacia menores números de onda, debido a la participación del nitrógeno del grupo azometina en la coordinación al centro metálico, resultando coincidente en ambos complejos (IR:  $1596\text{ cm}^{-1}$ ).

Por otro lado, análogamente a lo observado en los complejos (I) y (II), la formación de los pseudo-anillos de coordinación ocasiona la aparición de nuevas bandas debidas a vibraciones de estiramiento y de deformación. Para ambos complejos, las primeras se manifiestan alrededor de  $1436\text{ cm}^{-1}$  tanto en los espectros FTIR como Raman y las deformaciones en el plano, alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro FTIR del ligando libre, las bandas a  $1368\text{ cm}^{-1}$  y  $837\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de flexión en el plano y fuera del plano del grupo O1H del fragmento del aldehído. Estas señales no están presentes en los espectros de ambos complejos, debido a la deprotonación de este grupo y la coordinación al ion metálico a través del átomo de O1.

En los espectros FTIR de ambos complejos puede observarse una banda, a  $976\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $973\text{ cm}^{-1}$ ) para el complejo (III) y  $970\text{ cm}^{-1}$  para el complejo (IV), que no está presente en el espectro FTIR del ligando libre y que se atribuye al modo de estiramiento del grupo V=O. Estos valores son comparables con los predichos e informados para este tipo de complejos de oxovanadio (V). [5,29,30]

En los espectros FTIR de los complejos aparecen en la región comprendida entre  $610$  y  $580\text{ cm}^{-1}$ , las bandas debidas a los modos de estiramiento antisimétrico y simétrico O1-V-O2, mientras que alrededor de  $420\text{ cm}^{-1}$  se observan las asociadas con los modos de estiramiento V-N1, análogamente a lo determinado para los complejos (I) y (II) y de acuerdo con lo reportado en la bibliografía. [16,31]

### 4.1.2.1.5. Espectroscopía Electrónica

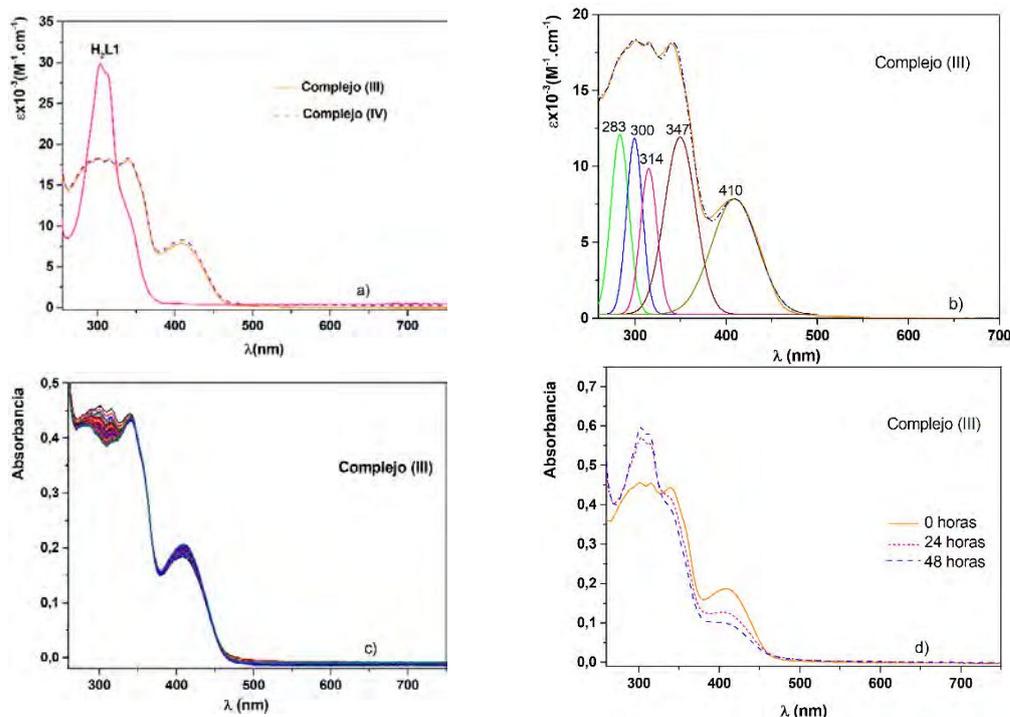
#### 4.1.2.1.5.1. UV-Visible en solución

Los espectros UV-Vis de los complejos (III) y (IV) se midieron en solución  $2,5 \times 10^{-5}\text{ M}$  de DMSO, en la región comprendida entre  $250$  a  $750\text{ nm}$  y se presentan en la **Figura 4-16 a)** junto con el del ligando. Dada la semejanza entre los espectros de ambos complejos, la **Figura 4-16 b)** muestra el resultado de la deconvolución para el complejo (III). No fue posible registrar los espectros de los complejos en MeOH, debido a que no son solubles en este solvente.

Para determinar la estabilidad de los compuestos se registraron los espectros electrónicos en DMSO, inicialmente durante 2 horas, cada 30 segundos, luego a las 24 horas y finalmente a las 48 horas. Los resultados obtenidos muestran que, durante las primeras dos horas, ambos compuestos presentan cambios en las intensidades de las bandas de absorción.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

En la **Figura 4-16 c)** se presentan los espectros electrónicos medidos para el complejo (III), los resultados del análisis de estabilidad del complejo (IV) resultaron similares, por lo que no se muestran los espectros correspondientes. Los registros posteriores (**Figura 4-16 d)** muestran la descomposición de ambos compuestos, para dar finalmente un espectro coincidente con el del ligando.



**Figura 4-16. a)** Espectros electrónicos comparativos de H<sub>2</sub>L1 y los complejos (III) y (IV), en solución de DMSO  $2.5 \times 10^{-5}$  M. **b)** Espectro electrónico de (III) deconvolucionado entre 260 y 500 nm. **c)** Registro de estabilidad durante 2 horas del complejo (III). **d)** Espectros electrónicos de (III) registrados cada 24 h.

Analizando la coincidencia de los espectros en solución (**Figura 4-16 a)**, se puede inferir que la geometría del entorno de coordinación en los sólidos, VO<sub>4</sub>NCl en el complejo (III) y VO<sub>5</sub>N en el complejo (IV), se modifica en solución de DMSO. Se propone que, en ambos casos, una molécula de solvente pasa a formar parte del entorno del metal, desplazando en el complejo (III) al ion Cl<sup>-</sup> y en el complejo (IV) a la molécula de H<sub>2</sub>O, lo que conduciría a la misma especie en solución.

Como en los complejos previamente analizados, las absorciones atribuibles al ligando se desplazan hacia menores energías, respecto al espectro del ligando libre. En la **Tabla 4-16** se observa que las bandas asignadas a las transiciones intra-ligando se localizan en la región comprendida entre 280 y 350 nm. La banda con máximo a 410 nm se atribuye a la transición de transferencia de carga L $\rightarrow$ V [14,15]. Análogamente a lo descrito para los complejos (I) y (II), la señal correspondiente a la transición O $\rightarrow$ V del grupo oxovanadio se espera en la región UV del espectro coincidente con absorciones de mayor intensidad [3,17]. La ausencia de bandas en la región visible del espectro de los complejos es esperable, debido a la configuración electrónica del ion V(V) (d<sup>0</sup>).

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

**Tabla 4-16.** Espectros electrónicos de [VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl] (III) y [VO(HL1)(OH<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>)]Cl (IV), comparativos con los del ligando H<sub>2</sub>L1, en soluciones de DMSO (2,5 x10<sup>-5</sup> M).

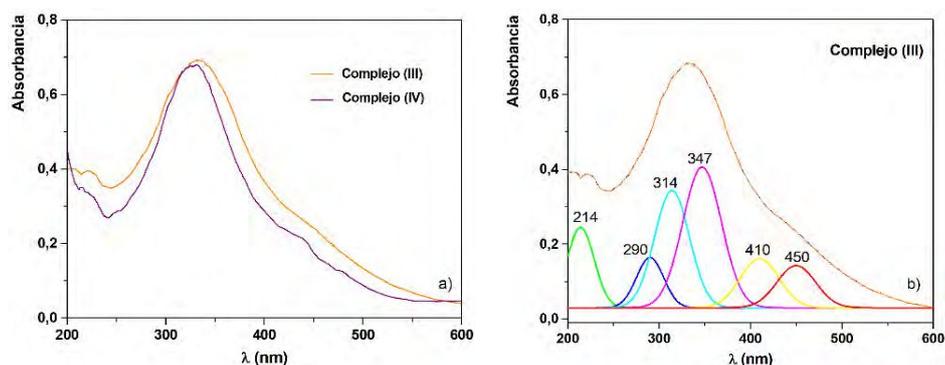
H <sub>2</sub> L1	Complejo (III) y (IV) * <sup>a</sup>		Asignación
Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Solución (nm) ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. difusa* <sup>b</sup> . (nm)	
		214	Transición intra-ligando
	283 (1,8x10 <sup>4</sup> )		Transición intra-ligando y Transf. Carga
303 (2,9 x10 <sup>4</sup> )	300 (1,2x10 <sup>4</sup> )	290	Transición intra-ligando
314 sh	314 (1,0x10 <sup>4</sup> )	314	Transición intra-ligando
339 sh	347 (1,2x10 <sup>4</sup> )	347	Transición intra-ligando
	410 (8x10 <sup>3</sup> )	410	Transición transferencia de carga L-V
		450	Transición transferencia de carga Cl-V

\*<sup>a</sup> Valores determinados por deconvolución. \*<sup>b</sup> Valores obtenidos para el complejo (III).

### 4.1.2.1.5.2. Reflectancia difusa

Los registros de reflectancia difusa para muestras sólidas, medidos entre 200 y 800 nm, fueron transformados en absorbancia mediante una función diferencial basada en la teoría de Kubelka-Munk [18], y se muestran en la **Figura 4-17 a)**. Como los espectros de los complejos (III) y (IV) son similares en la zona entre 200 y 600 nm, se realiza la deconvolución sólo del primero, el que se presenta en la **Figura 4-17 b)**.

Por comparación con lo observado para los espectros en solución, se puede inferir que los complejos sufren una redistribución electrónica, como consecuencia de cambios en el entorno de coordinación. En el espectro del sólido del complejo (IV), se observa un pequeño desplazamiento de las bandas intra-ligando y de la banda de transferencia de carga de menor energía, respecto al del complejo (III) (ver **Figura 4-17 a)**.



**Figura 4-17. a)** Espectros de absorción obtenidos a partir de medidas de reflectancia difusa de los complejos (III) y (IV). **b)** Espectro deconvolucionado del complejo (III).

De acuerdo con la asignación propuesta (**Tabla 4 16**), en los espectros de reflectancia difusa de ambos complejos, las bandas ubicadas a mayores longitudes de onda se atribuyen a transiciones de transferencia de carga L→M. El desplazamiento observado en esta región, hacia el rojo, en el espectro del complejo (III), puede atribuirse a la presencia del cloruro en su esfera de coordinación, dando origen a una transición de transferencia de carga,  $\pi(\text{Cl})\rightarrow\text{V}$ , esperable a menor energía que las anteriormente mencionadas y que podría contribuir a la banda con máximo a 450 nm determinada por deconvolución. [32]

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

### 4.2. Conclusiones parciales

Se sintetizaron y caracterizaron cuatro nuevos complejos de vanadio(V) con el ligando H<sub>2</sub>L1, de estequiometría [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(HOCH<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH (I), [VOL1(OH)] (II), [VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl] (III) y VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Cl (IV). Los dos primeros se obtuvieron a partir del precursor VO(acac)<sub>2</sub>, mientras que para la síntesis de (III) y (IV) se utilizó VOCl<sub>2</sub>.

De los cuatro complejos, solo para el complejo (II) no fue posible obtener cristales adecuados para la determinación de su estructura cristalina por DRX. Debido a esto, la estructura propuesta, en la que el ion V(V) se encuentra pentacoordinado en un entorno O<sub>4</sub>N, se determinó a partir del análisis de los resultados espectroscópicos y analíticos. Los datos cristalográficos muestran que en los tres restantes complejos el centro metálico se encuentra rodeado de seis átomos donores, en un entorno octaédrico distorsionado, VO<sub>5</sub>N, para (I) y (IV) y VO<sub>4</sub>NCl para (III). La estructura tridimensional de los complejos se estabiliza mediante interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno y de tipo π-π entre unidades estructurales adyacentes.

Al estar expuesto a condiciones atmosféricas, el complejo (I), que se obtiene como un sólido cristalino color negro, se transforma en complejo (II), un polvo de color rojo claro. En solución de metanol, el proceso de transformación de (I) en (II) es reversible recuperándose el primero en forma cristalina con buen rendimiento. Por su parte, los complejos (III) y (IV), sólidos cristalinos de color negro son estables en las mismas condiciones.

El ligando H<sub>2</sub>L1 está presente en su forma tautomérica enol-imina, en los complejos (I) y (II), donde actúa como dianión L1<sup>2-</sup>, mientras que en los compuestos (III) y (IV) se encuentra en la forma tautomérica ceto-amina, como monoanión, HL1<sup>-</sup>. En los cuatro complejos coordina tridentado, a través del grupo de átomos donores O,N,O.

Los espectros vibracionales mostraron buen acuerdo con la estructura de los complejos y con la carga y tipo de coordinación del ligando, en cada caso.

En los complejos (I) y (II), la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento del grupo C=O y la aparición de una señal debida al estiramiento del nuevo grupo C-OH, así como la desaparición de las bandas relacionadas con los modos vibracionales del grupo NH en los espectros de H<sub>2</sub>L1 libre, son consistentes con la enolización de la función amida del ligando coordinado.

En los complejos (III) y (IV), la banda del ligando debida al estiramiento del grupo C=O, acoplado con la deformación en el plano del grupo NH, experimenta un desplazamiento hacia menores números de onda, lo que es esperable debido a la participación de este grupo en la formación de ambos complejos.

En la región media de los espectros FTIR de todos los complejos pudo identificarse la banda característica que se atribuye al modo de estiramiento del grupo V=O, ausente en el espectro del ligando. Asimismo, los modos de estiramiento que involucran el centro metálico y a los átomos donores (O,N,O) de la hidrazona, así como los correspondientes a

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

otros grupos coordinados, se identificaron en la zona espectral esperada. La desaparición de los modos vibracionales característicos del grupo hidroxilo del fragmento del aldehído, así como la modificación de las bandas relacionadas con el grupo azometina confirman la coordinación a través de ellos.

Los espectros electrónicos registrados para soluciones de los cuatro complejos empleando DMSO como solvente, y en diferentes intervalos de tiempo, permitieron analizar la estabilidad de estos compuestos en solución. Así, se pudo determinar que el compuesto (I) permanece estable durante aproximadamente una hora y que, después de ese tiempo, los registros son coincidentes con el espectro del complejo (II). Los registros posteriores, cada 24 horas, muestran que el compuesto se descompone, obteniéndose finalmente un espectro coincidente con el del ligando libre.

Las medidas de reflectancia difusa evidencian las diferencias en el entorno de coordinación entre los complejos (I) y (II). Los espectros obtenidos para ambos compuestos resultaron ser coincidentes en la región comprendida entre 270 y 360 nm. Las diferencias observadas se encuentran en la región de baja energía, donde el espectro del complejo (I) presenta una señal característica de la presencia del éster (V-O-Me), ausente en el del complejo (II). Esto se asocia a la sustitución del grupo O-Me (complejo I) por un grupo OH (complejo II), en la esfera de coordinación del metal.

Los resultados obtenidos para los complejos (III) y (IV) en solución, muestran que ambos compuestos presentan cambios inmediatos en las intensidades de las bandas de absorción y, finalmente, se observa su descomposición, obteniéndose el espectro del ligando. La similitud de los espectros de ambos complejos, junto a las diferencias observadas en los espectros obtenidos para las muestras sólidas, sugiere que la geometría del entorno de coordinación se modifica en solución. Por ello, se propone que, en ambos casos, una molécula de solvente pasa a formar parte del entorno del metal, desplazando en el complejo (III) al ión  $\text{Cl}^-$  y en el complejo (IV), a la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , conduciendo a un mismo entorno de coordinación en ambos casos.

En los cuatro complejos, la ausencia de bandas en la región visible de los espectros es consistente con la configuración electrónica  $d^0$  del V(V). En todos los espectros se observa una banda en la región entre 400 y 410 nm, que se asigna a transferencia de carga desde el ligando hacia el metal. La relacionada con la transferencia  $\text{O} \rightarrow \text{V}$  del grupo oxovanadio se predice superpuesta con bandas intraligando más intensas a mayores energías.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

### 4.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565–566. Doi:10.1107/S0021889897003117.
- [2] M.R. Maurya, N. Jangra, F. Avecilla, I. Correia, 4,6-Diacetyl resorcinol based vanadium(v) complexes: reactivity and catalytic applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2019) 314–329. Doi:10.1002/ejic.201801243.
- [3] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, P. Mahboubi-Anarjan, A.J. Blake, V. Lippolis, N.B. Arslan, C. Kazak, Oxidovanadium(V) complexes containing hydrazone based O,N,O-donor ligands: Synthesis, structure, catalytic properties and theoretical calculations, *Polyhedron*. 69 (2014) 90–102. Doi:10.1016/j.poly.2013.11.020.
- [4] A.M. Li, Vanadium(V) complexes with hydrazone and benzohydroxamate ligands: Synthesis, structures and catalytic epoxidation, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 2076–2085. Doi:10.1080/00958972.2014.931577.
- [5] M. Sutradhar, A. J. 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.
- [6] T. Steiner, C-H-O hydrogen bonding in crystals, *Cryst. Rev.* 6 (1996) 1-57. Doi:10.1080/08893119608035394.
- [7] C. Janiak, A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000), 3885–3896. Doi: 10.1039/b003010o
- [8] A. L. Spek, PLATON, a multipurpose crystallographic tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2001.
- [9] A. Yaya, E.K. Tiburu, B. Onwona-Agyeman, D. Dodoo-Arhin, J. Efavi, A comparative study of DFT/LDA with higher levels of theory on  $\pi$ - $\pi$  interactions: A typical case for the benzene dimer, *J. Comput. Model.* 4 (2014) 27-42.
- [10] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, 1999.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6ta. edition, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [12] S. Nica, M. Rudolph, H. Görls, W. Plass, Structural characterization and electrochemical behavior of oxovanadium(V) complexes with N-salicylidene hydrazides, *Inorg. Chim. Acta.* 360 (2007) 1743–1752. Doi:10.1016/j.ica.2006.09.018.
- [13] I. Sheikhshoaie, S.Y. Ebrahimipour, N. Lotfi, J.T. Mague, M. Khaleghi, Synthesis, spectral characterization, X-ray crystal structure and antimicrobial activities of two cis dioxido-vanadium(V) complexes incorporating unsymmetrical dimalonitrile-based (NNO) Schiff base ligands, *Inorg. Chim. Acta.* 442 (2016) 151–157. Doi:10.1016/j.ica.2015.11.026.
- [14] S.Y. Ebrahimipour, I. Sheikhshoaie, A.C. Kautz, M. Ameri, H. Pasban-Aliabadi, H. Amiri Rudbari, G. Bruno, C. Janiak, Mono- and dioxido-vanadium(V) complexes of a tridentate ONO Schiff base ligand: Synthesis, spectral characterization, X-ray crystal structure, and anticancer activity, *Polyhedron*. 93 (2015) 99–105. Doi:10.1016/j.poly.2015.03.037.
- [15] S.Y. Ebrahimipour, M. Abaszadeh, J. Castro, M. Seifi, Synthesis, X-ray crystal structure, DFT calculation and catalytic activity of two new oxido-vanadium(V) complexes containing ONO tridentate Schiff bases, *Polyhedron*. 79 (2014) 138–150. Doi:10.1016/j.poly.2014.04.069.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

- [16] 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.
- [17] E.J. Baran, Review: Spectroscopic studies of oxovanadium coordination compounds, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 215–238. Doi:10.1080/00958970108022636.
- [18] Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (II), *TV-TG.* 18 (2011) 117–124.
- [19] A.C. González-Baró, E.J. Baran, Synthesis and Spectroscopic Behavior of Some Oxovanadium(IV) and Oxovanadium(V) Complexes of 7-Iodo-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate, *J. Braz. Chem. Soc.* 12 (2001) 208–214. Doi:10.1590/S0103-50532001000200014.
- [20] R. Ando, H. Inden, M. Sugino, H. Ono, D. Sakaeda, T. Yagyū, M. Maeda, Spectroscopic characterization of amino acid and amino acid ester-Schiff-base complexes of oxovanadium and their catalysis in sulfide oxidation, *Inorg. Chim. Acta.*, 357 (2004) 1337–1344. Doi:10.1016/j.ica.2003.10.030.
- [21] J.-F. Lu, 4-Hydroxy- N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzohydrazide monohydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E*, 64 (2008) o2032–o2032. Doi:10.1107/S1600536808030894.
- [22] L.H. Huo, S. Gao, J.W. Liu, J. Li, S.W. Ng, Methoxy[3-methoxysalicylaldehyde (4-methoxybenzoyl)hydrazonato(2-)-  $\kappa$ 3O,O',N]oxovanadium(V), *Acta Cryst. Sect. E*. 60 (2004) 758–760. Doi:10.1107/S1600536804010323.
- [23] H. Hosseini-Monfared, E. Pousaneh, S. Sadighian, S.W. Ng, E.R.T. Tiekink, Syntheses, structures, and catalytic activity of Copper(II)-aroylhydrazone complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 435–442. Doi:10.1002/zaac.201200395.
- [24] O. Pouralimardan, A.C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, Hydrazone Schiff base-manganese(II) complexes: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity, *Inorg. Chim. Acta.*, 360 (2007) 1599–1608. Doi:10.1016/j.ica.2006.08.056.
- [25] S. Thakur, M.G.B. Drew, A. Franconetti, A. Frontera, S. Chattopadhyay, Analysis of energies of halogen and hydrogen bonding interactions in the solid-state structures of vanadyl Schiff base complexes, *RSC Adv.*, (2019) 9,4789. Doi:10.1039/c8ra09947b.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] R. Pis-Diez, G.A. Echeverría, O.E. Piro, J.L. Jios, B.S. Parajón-Costa, A structural, spectroscopic and theoretical study of an *o*-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism, *New J. Chem.* 40 (2016) 2730–2740. Doi:10.1039/c5nj01039j.
- [29] I. Correia, J. Costa Pessoa, M.T. Duarte, M.F.M. Da Piedade, T. Jackush, T. Kiss, M.M.C.A. Castro, C.F.G.C. Geraldés, F. Avecilla, Vanadium(IV and V) complexes of Schiff bases and reduced Schiff bases derived from the reaction of aromatic *o*-hydroxyaldehydes and diamines: Synthesis, characterisation and solution studies, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 732–744. Doi:10.1002/ejic.200400481.

## Capítulo 4. Compuestos de coordinación de V(V)

- [30] M.R. Maurya, S. Agarwal, C. Bader, M. Ebel, D. Rehder, Synthesis, characterisation and catalytic potential of hydrazonovanadium(V) model complexes with  $[\text{VO}]^{3+}$  and  $[\text{VO}_2]^+$  cores, Dalton Trans. (2005) 537–544. Doi:10.1039/b416292g.
- [31] N. Wang, Two new oxovanadium(V) complexes with hydrazone ligands: Synthesis, characterization, and structure, Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem, 41 (2011) 378–383. Doi:10.1080/15533174.2011.555873.
- [32] C.D. Beard, R.J. Barrie, J. Evans, W. Levason, G. Reid, M.D. Spicer, Synthesis and properties of complexes of vanadium(V) oxide trichloride with nitrogen- and oxygen-donor ligands, Eur. J. Inorg. Chem. (2006) 4391–4398. Doi:10.1002/ejic.200600513.

---

**Capítulo 5.**  
**Compuestos de Coordinación**  
**Tetranucleares**

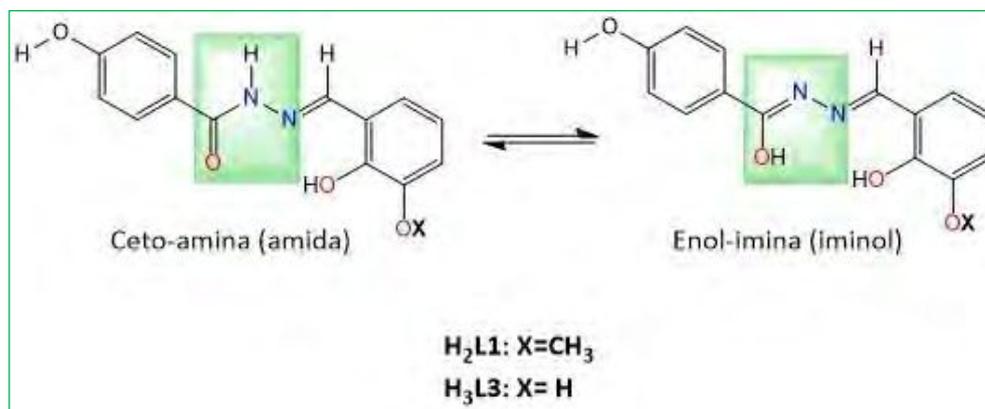
## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

### 5.1. Compuestos de cobre y vanadio tetranucleares

Debido a su capacidad quelante y flexibilidad estructural, las bases de Schiff en general y las hidrazonas en particular, se emplean tanto en la síntesis de compuestos metálicos mononucleares como los descritos anteriormente, así como en la obtención de compuestos polinucleares, muchos de los cuales poseen interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, además de farmacológicas. [1-7]

Entre las especies empleadas como ligandos en el diseño de nuevos compuestos poliméricos ensamblados y con estructuras tipo cubano, se encuentran distintas hidrazonas polidentadas, algunas de ellas derivadas de *o*-hidroxialdehídos sustituidos. Aquellas que contienen grupos funcionales fenoxo, alcoxo, o un grupo hidroxilo adicional, resultan adecuadas para interactuar, mediante los átomos de oxígeno de esos grupos, como puentes entre distintos centros metálicos. La forma tautomérica y el grado de deprotonación del ligando desempeñan un papel crucial en la formación de especies tetranucleares ( $M_4L_4$ ) con estructuras tipo cubano, doble cubano o cubano-abierto. [3-7]

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de tres compuestos tetranucleares de Cu(II) y uno de V(IV), con las N-acilhidrazonas  $H_2L1$  y  $H_3L3$ , analizadas en el *capítulo 2, secciones 2.1 y 2.3*, respectivamente y representadas nuevamente aquí, en el **Esquema 5-1**, para claridad.



**Esquema 5-1.** Formas tautoméricas de las hidrazonas  $H_2L1$  y  $H_3L3$

Ambos compuestos contienen en la cadena central de la hidracida el grupo donador O,N,O con el cual pueden coordinar como ligandos tridentados, neutros o aniónicos, por pérdida de uno o más protones, originando compuestos mono y polinucleares. La coordinación y el tipo de compuesto formado depende, en general, de diversos factores tales como la naturaleza del ion metálico, del anión de la sal precursora y del ligando, así como de las condiciones de síntesis impuestas a la reacción (concentración, pH del medio, temperatura, agitación, etc).

Específicamente, la reacción de los ligandos  $H_2L1$  o  $H_3L3$  con diferentes sales metálicas de Cu(II), en condiciones de síntesis que se describirán a continuación, dio lugar a complejos tetranucleares de fórmula general  $[CuL]_4^{0/n+}$ , donde  $L = L1^{2-}$ ,  $H_2L3^-$  o  $HL3^{2-}$ .

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

La reacción del ligando H<sub>3</sub>L3 con el compuesto [VO(acac)<sub>2</sub>] originó, un complejo tetranuclear de V(IV) neutro, [VO(HL3)]<sub>4</sub>, mientras que con el ligando H<sub>2</sub>L1 se originaron dos compuestos mononucleares de V(V), [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(HOCH<sub>3</sub>)]CH<sub>3</sub>OH y [VOL1(OH)], descritos y analizados en el capítulo 4. Cabe mencionar que no fue posible obtener compuestos puros por interacción del ligando H<sub>4</sub>L2 con sales de vanadio o de cobre, a pesar de haber empleado distintas estrategias sintéticas y métodos de purificación.

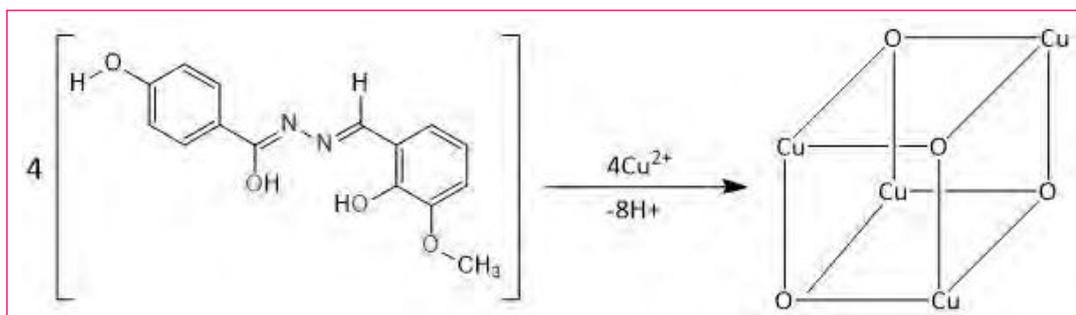
Los complejos monocristalinos obtenidos se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX), técnicas espectroscópicas y análisis térmico diferencial.

### 5.1.1. OVAHBH con acetato de cobre: [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>] · 7H<sub>2</sub>O

El ligando OVAHBH (H<sub>2</sub>L1) contiene más de un sitio probable de coordinación y grupos funcionales ácidos con posibilidad de desprotonarse (*Esquema 5-2*) para la formación de compuestos de coordinación mono o polinucleares estables. Como se describió en el capítulo 3, sección 3.1.1, la interacción de H<sub>2</sub>L1 con nitrato cúprico originó un complejo monomérico denominado complejo (P). En esta sección se describe la síntesis y estudio estructural, mediante difracción de rayos X y técnicas espectroscópicas, de un compuesto tetranuclear de cobre con estructura tipo cubano cerrado (M<sub>4</sub>L<sub>4</sub>), obtenido a partir de este ligando y acetato cúprico hidratado, como sal de partida. En la literatura se encuentra descrito un compuesto tetranuclear de Cu(II) con H<sub>2</sub>L1, el que cristalizó en un sistema y grupo espacial diferente, con una disposición distinta de los átomos donores en la esfera de coordinación de cada centro metálico. [3]

#### 5.1.1.1. Síntesis

El tetrámero [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]-7H<sub>2</sub>O, se obtuvo por reacción de una solución conteniendo 0,0998 g (0,5 mmol) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O disueltos en 20 ml de EtOH 96%, a la cual se adicionaron, gota a gota, 15 ml de una solución de H<sub>2</sub>L1 (0,1521 g, 0,5 mmol) disueltos en 15 ml del mismo solvente (*Esquema 5-2*). Durante el agregado se observó un cambio de coloración en la solución resultante, que viró inicialmente, de azul verdoso a verde claro y posteriormente a verde oscuro.



*Esquema 5-2.* Reacción de la obtención del complejo [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]-7H<sub>2</sub>O.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

El sistema estuvo sometido a calentamiento (50°C) y agitación continua durante cinco horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y, luego de quince días, se observó la aparición de monocristales de color verde oscuro, los que resultaron aptos para la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX). El rendimiento de la reacción fue de 68% (0,1296 g). No fue posible determinar el punto de fusión del compuesto debido a que descompone sin fundir.

### 5.1.1.2. Características estructurales del complejo $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La estructura cristalina del complejo tetranuclear, que en adelante se denominará (T1) por simplicidad, se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. El mapa de densidad electrónica mostró la presencia de siete moléculas de solvente, las que resultaron ser agua de cristalización, como fue corroborado posteriormente por medidas termogravimétricas (TGA/DTA), las que se discutirán en la *sección 5.1.1.4*. El compuesto anteriormente reportado cristaliza con 2,8 moléculas de EtOH y 0,2 moléculas de H<sub>2</sub>O, que se pierden rápidamente a temperatura ambiente, siendo este comportamiento otra diferencia con el tetrámero discutido en esta sección. [3]

Como la molécula presentó un grado variable de desorden que no pudo modelarse satisfactoriamente, se realizó un refinamiento mayor de la parte ordenada de la estructura,  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4]$ , empleando, para ello, el procedimiento descrito por Van der Sluis y Spek [8] e implementado en el programa SQUEEZE incluido en el programa PLATON [9].

La representación ORTEP [10] del complejo tetranuclear se representa en la **Figura 5-1** donde, a causa del desorden mencionado anteriormente, se han omitido las moléculas de agua de cristalización. En la figura se incluye la numeración impuesta a los átomos de cada molécula de ligando, donde el primer dígito identifica a las mismas.

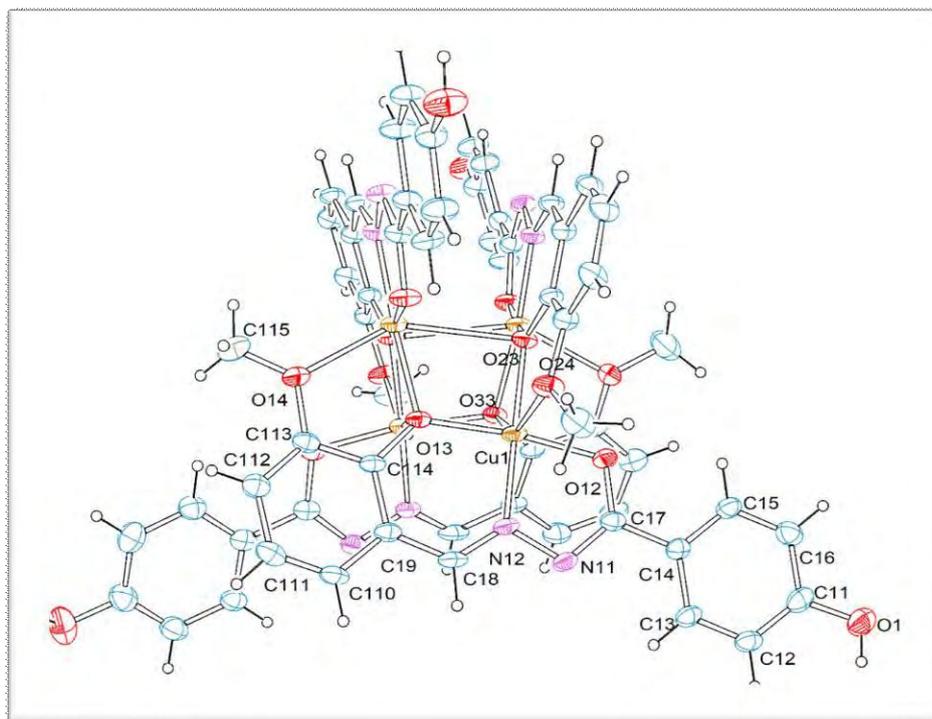
Los resultados cristalográficos establecen que cada ligando coordina a uno de los centros metálicos como tridentado (ONO) en la forma tautomérica enol-imina ( $\text{L1}^{2-}$ ) por pérdida de dos protones (**Esquema 5-1**) e interactúa, a su vez, con otro ion  $\text{Cu}^{2+}$ , mediante el átomo de oxígeno del grupo  $\text{OCH}_3$ . Como resultado de estas interacciones se origina un compuesto con estructura tipo cubano  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4]$ .

En la **Tabla 5-1**, se presentan los datos cristalográficos más relevantes obtenidos del refinamiento de la estructura.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-1.** Datos cristalográficos de  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (T1)

Formula empírica	$\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{23}$
Peso Formula	1517,33 g/mol
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P - 1$
Dimensiones celda unidad	$a = 12,574 (5) \text{ \AA}$
	$b = 15,008 (14) \text{ \AA}$
	$c = 19,067 (9) \text{ \AA}$
	$\alpha = 107,28 (6)^\circ$
	$\beta = 92,22 (4)^\circ$
	$\gamma = 96,13 (5)^\circ$
Volumen	$3406,8(4) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,479 \text{ Mg/m}^3$



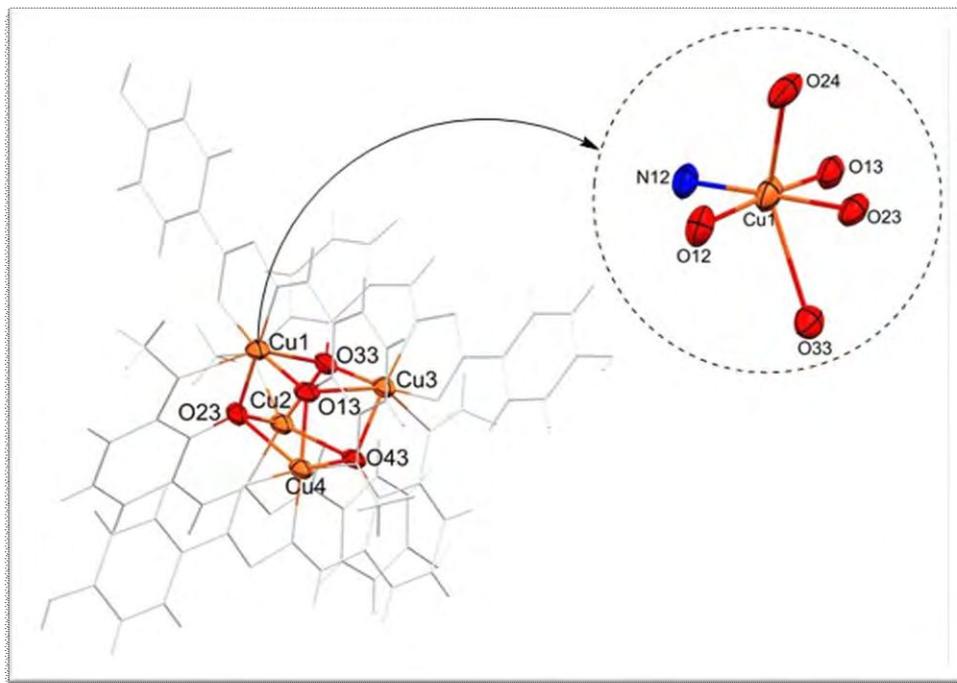
**Figura 5-1.** Representación ORTEP del complejo  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4]$  con la numeración impuesta a los átomos. El primer número se emplea para diferenciar el ligando al que pertenece cada átomo. Los iones  $\text{Cu}(\text{II})$  se representan en color anaranjado claro.

La unidad estructural del complejo (T1) contiene un núcleo principal  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ , donde cada uno de los iones  $\text{Cu}(\text{II})$  se encuentra unido a grupos fenoxo de tres ligandos distintos, en una disposición de átomos de cobre y oxígeno alternados, ocupando los vértices de un cubo distorsionado, como se observa en la **Figura 5-1** y **5-2**. Cada uno de los átomos de oxígeno actúa como triple puente entre los centros de cobre: O13 entre Cu(1), Cu(3) y Cu(4); O23 entre

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Cu(1), Cu(2) y Cu(4); O33 entre Cu(1), Cu(2) y Cu(3); O43 entre Cu(2), Cu(3) y Cu(4). Las distancias intramoleculares Cu...Cu se encuentran en el rango 3,209-3,415 Å.

Por otra parte, en el núcleo  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ , cada ion  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra hexacoordinado, en un entorno octaédrico,  $\text{O}_5\text{N}$ , distorsionado, como se observa en el recuadro de la **Figura 5-2**.

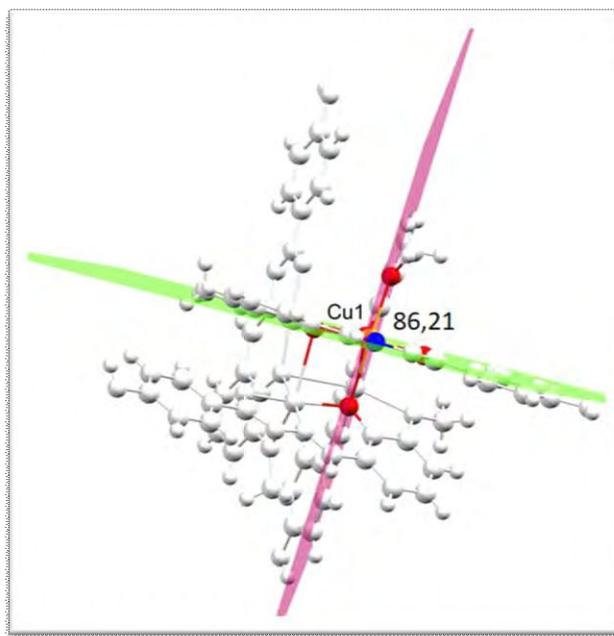


**Figura 5-2.** Estructura cristalina del complejo tetranuclear (T1) con la representación de la esfera de coordinación del ion Cu(1).

Debido a que los cuatro iones metálicos presentan la misma geometría y entorno de coordinación, los resultados cristalográficos se discutirán, en primera instancia, sólo para uno de los centros metálicos, Cu(1), y se diferenciarán los ligandos aniónicos mediante el empleo de superíndices,  $[\text{L}^{1-}]^{(n)}$ , con  $n = 1-4$ .

Los parámetros geométricos en el entorno de coordinación para los cuatro centros de cobre se presentan en la **Tabla 5-2**. Uno de los ligandos,  $[\text{L}^{1-}]^{(1)}$ , se ubica en la base del octaedro, coordinando al ion Cu(1), mediante el átomo de oxígeno fenólico deprotonado [ $d(\text{Cu}(1)\text{-O}13) = 1,965(4) \text{ \AA}$ ], el átomo de nitrógeno del grupo azometina [ $d(\text{Cu}(1)\text{-N}12) = 1,912(6) \text{ \AA}$ ] y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo enolizado [ $d(\text{Cu}(1)\text{-O}12) = 1,942(4) \text{ \AA}$ ]. La cuarta posición del plano ecuatorial contiene al grupo fenóxido O23, de otro ligando próximo  $[\text{L}^{1-}]^{(2)}$ , a una distancia de  $1,968(4) \text{ \AA}$ . Las posiciones axiales del octaedro están ocupadas por átomos de oxígeno pertenecientes al grupo metoxo (O24) y al grupo fenoxo (O33), de dos moléculas de ligando diferentes,  $[\text{L}^{1-}]^{(2)}$  y  $[\text{L}^{1-}]^{(3)}$ , respectivamente, a una distancia Cu-O mayor que las de la base [ $2,347(5) \text{ \AA}$  y  $2,598(4) \text{ \AA}$ ], evidenciando una elongación del octaedro según el eje z, por efecto Jahn Teller [11,12]. Como se observa en la **Figura 5-3**, el plano ecuatorial y el plano axial forman un ángulo de  $86,21^\circ$ , fuera del cuál, desplazados del eje z, se ubican los átomos O24 y O33, formando un ángulo O24-Cu1-O33 de  $146,8^\circ$ .

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-3.** Representación del entorno de coordinación de Cu1 mostrando los planos axial y ecuatorial.

La coordinación de  $[L1^{2-}]^{(4)}$  al centro metálico Cu(1) origina dos anillos quelato que comparten el enlace Cu-N12. Estos pseudo-anillos, uno de cinco miembros (Cu1-N12-N11-C17-O12) y el otro de seis (Cu-N12-C18-C19-C114-O13-), se encuentran ubicados en el plano basal del poliedro de coordinación y, sobre un plano que forma un ángulo de  $84,42^\circ$  con éste, se sitúa un tercer pseudo-anillo de cinco miembros (Cu1-O23-C214-C213-O24] originado por la interacción del ligando  $[L1^{2-}]^{(2)}$ , con el mismo centro metálico.

Al comparar en el tetrámero  $[Cu_4L_4]$  los parámetros geométricos de cada centro metálico y su entorno de coordinación se observa que las distancias de enlace, en la base de cada poliedro, toman valores comprendidos entre 1,912 y 2,004 Å (**Tabla 5-2**). Por otra parte, en cada uno de ellos, las longitudes de enlace ecuatoriales son menores que las apicales. De éstas últimas, aquellas que involucran al átomo de oxígeno del grupo metoxilo, de un segundo ligando, adquieren valores comprendidos entre 2,279(4) y 2,347(5) Å, siendo menores que las que involucran al átomo de oxígeno del grupo fenóxido de una tercera molécula de ligando, las que se encuentran en el rango 2,598(4)-2,691(4) Å.

En cada cubano, los valores promedio de los cuatro ángulos formados entre los átomos de la base, en posición cis, se encuentran entre  $83,1$  y  $97,1^\circ$  mientras que, los que se establecen entre los átomos en posición trans adquieren valores promedios entre  $171,2$  y  $176,4^\circ$ . Los átomos axiales forman, entre ellos, un ángulo  $O_{\text{metoxo}}\text{-Cu-O}_{\text{fenoxo}}$  cuyo valor promedio es de  $146^\circ$  y con los átomos ecuatoriales, ángulos mayores o menores a  $90^\circ$  según el que se considere, como se observa en la **Tabla 5-2**.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Estos parámetros geométricos muestran la distorsión de cada octaedro debido a la elongación tetragonal por efecto Jahn-Teller y a tensiones generadas por los anillos quelato originados por la coordinación.

**Tabla 5-2.** Parámetros geométricos seleccionados para el tetrámero (T1).

Distancias de enlace (Å)							
Cu(1)		Cu(2)		Cu(3)		Cu(4)	
Cu1-O12	1,942(4)	Cu2-O22	1,921(4)	Cu3-O32	1,954(3)	Cu4-O42	1,938(5)
Cu1-O13	1,965(4)	Cu2-O23	1,945(4)	Cu3-O33	1,979(3)	Cu4-O43	1,952(5)
Cu1-O23	1,968(4)	Cu2-O33	1,989(4)	Cu3-O43	1,979(4)	Cu4-O13	2,004(4)
Cu1-N12	1,912(6)	Cu2-N22	1,915(4)	Cu3-N32	1,905(7)	Cu4-N42	1,925(4)
Cu1-O24	2,347(5)	Cu2-O34	2,282(4)	Cu3-O44	2,279(4)	Cu4-O14	2,283(3)
Cu1-O33	2,598(4)	Cu2-O43	2,691(4)	Cu3-O13	2,652(5)t	Cu4-O23	2,683(4)
N11-N12	1,394(7)	N21-N22	1,399(7)	N31-N32	1,391(7)	N41-N42	1,399(8)
C17-O12	1,294(7)	C27-O22	1,298(7)	C37-O32	1,307(8)	C47-O42	1,276(8)
C114-O13	1,348(6)	C214-O23	1,349(8)	C314-O33	1,351(8)	C414-O43	1,354(6)
C113-O14	1,370(7)	C213-O24	1,385(7)	C313-O34	1,360(9)	C413-O44	1,364(8)
Ángulos de enlace (°)							
O23-Cu1-N12	178,6(2)	N22-Cu2-O33	174,2(2)	N32-Cu3-O43	176,2(2)	N42-Cu4-O13	176,4(2)
O12-Cu1-O13	170,8(2)	O22-Cu2-O23	173,5(2)	O32-Cu3-O33	169,8(2)	O42-Cu4-O43	170,6(2)
O13-Cu1-N12	92,5(2)	O23-Cu2-N22	92,8(2)	O33-Cu3-N32	92,6(2)	O43-Cu4-N42	91,7(2)
O23-Cu1-O12	97,3(2)	O33-Cu2-O22	96,2(2)	O43-Cu3-O32	96,7(2)	O13-Cu4-O42	98,2(2)
O23-Cu1-O13	88,5(2)	O33-Cu2-O23	88,9(2)	O43-Cu3-O33	89,6(2)	O13-Cu4-O43	88,3(2)
O12-Cu1-N12	81,6(2)	O22-Cu2-N22	81,8(2)	O32-Cu3-N32	81,7(2)	O42-Cu4-N42	81,4(2)
O24-Cu1-O33	146,8(1)	O34-Cu2-O43	145,9(1)	O13-Cu3-O44	146,9(1)	O23-Cu4-O14	144,8(1)
O24-Cu1-O23	74,3(2)	O34-Cu2-O33	74,6(2)	O44-Cu3-O43	75,5(2)	O14-Cu4-O13	75,0(2)
O24-Cu1-O13	98,4(2)	O34-Cu2-O23	97,3(2)	O44-Cu3-O33	95,8(2)	O14-Cu4-O43	97,7(2)
O33-Cu1-N12	106,4(2)	O43-Cu2-N22	103,2(2)	O13-Cu3-N32	112,0(2)	O23-Cu4-N42	106,4(2)
O33-Cu1-O12	90,5(1)	O43-Cu2-O22	93,0(1)	O13-Cu3-O32	91,7(1)	O23-Cu4-O42	91,0(1)
O24-Cu1-N12	106,5(2)	O34-Cu2-N22	110,6(2)	O44-Cu3-N32	101,1(2)	O14-Cu4-N42	108,5(2)
O12-Cu1-O24	90,1(2)	O22-Cu2-O34	88,0(2)	O32-Cu3-O44	93,6(2)	O42-Cu4-O14	90,5(2)
O33-Cu1-O13	84,4(1)	O43-Cu2-O23	84,8(1)	O13-Cu3-O33	82,7(1)	O23-Cu3-O43	84,9(1)
O33-Cu1-O23	72,7(1)	O43-Cu2-O33	71,3(1)	O13-Cu3-O43	71,4(1)	O23-Cu4-O13	70,0(1)

En la red cristalina se generan puentes de hidrógeno “no clásicos”, del tipo C-H...A (con A = O o N) [13], los que se listan en la **Tabla 5-3**, e interacciones no covalentes de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , las que en conjunto estabilizan la estructura cristalina.

**Tabla 5-3.** Enlaces puentes de hidrógeno, distancias (Å) y ángulos (°).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C15-H15...O12	0,93	2,45	2,7656(3)	100
C25-H25...O22	0,93	2,46	2,7685(3)	100
C33-H33...N31	0,93	2,48	2,8003(3)	100
C35-H35...O32	0,93	2,49	2,7973(3)	100
C43-H43...N41	0,93	2,52	2,8321(3)	100
C45-H45...O42	0,93	2,46	2,7778(3)	100

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

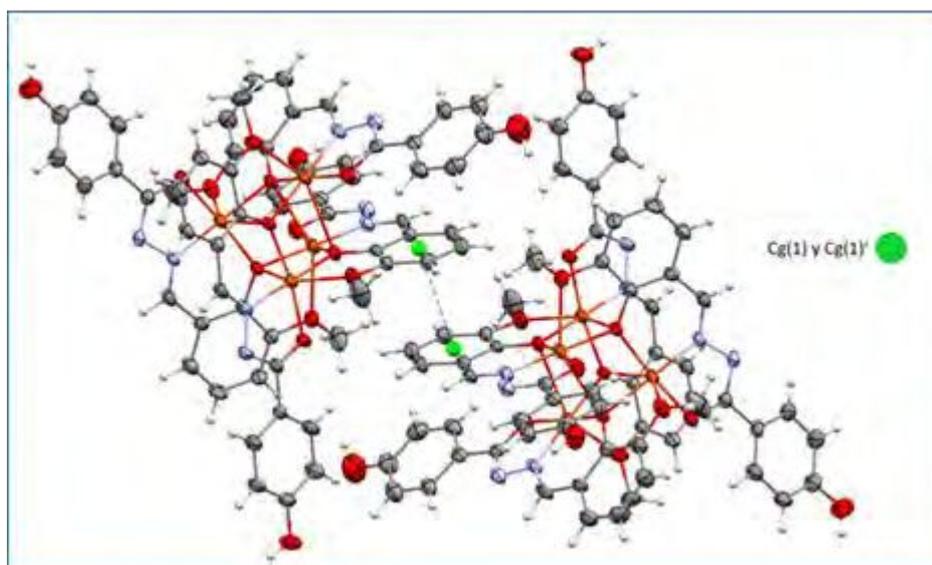
Los parámetros geométricos para estas interacciones fueron obtenidos a partir de los datos de DRX, utilizando el programa PLATON [9] y se detallan en la **Tabla 5-4**. En (T1) involucran principalmente a los anillos aromáticos (C9-C10-C11-C12-C13-C14) del fragmento del aldehído de tetrámeros adyacentes, siendo la distancia determinada entre centroides Cg(1)⋯Cg(1)' de 3,46 Å (**Figura 5-4** y **Tabla 5-4**), valor que indica una interacción de fuerza intermedia entre ellos. Los anillos de cada par se apilan alineándose paralelos entre sí, como se deduce del valor determinado del ángulo diedro entre planos. [14]

**Tabla 5-4.** Parámetros geométricos [Å, °] de las interacciones de tipo π-π.

Anillos 1-1'	Rc <sup>(a)</sup> [Å]	R1v <sup>(b)</sup> [Å]	R2v <sup>(c)</sup> [Å]	α <sup>(d)</sup>	Desplazamiento
Cg(1)⋯Cg(1)' <sup>i</sup>	3,455	3,411	3,411	0,00	0,549

Operación de simetría: i):1-x, 2-y, 1-z

(a) Distancia entre los centroides de los anillos 1 y 1', (b) Distancia vertical entre los centroides de los anillos 1 y 1'.  
(c) Distancia vertical entre los centroides de los anillos 1' y 1, (d) Ángulo diedro entre los planos medios (1) y (1').



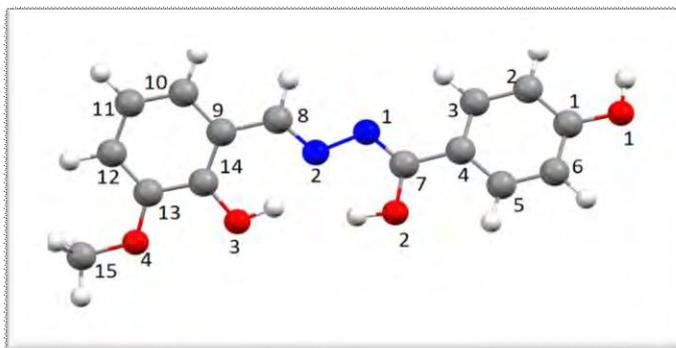
**Figura 5-4.** Interacciones intermoleculares π-π entre dos anillos 1 y 1', representadas con líneas punteadas, en la estructura del tetrámero (T1).

### 5.1.1.3. Espectroscopia vibracional

Las propiedades vibracionales del compuesto se analizaron comparativamente con las del ligando, cuya asignación se realizó con la ayuda de los cálculos DFT detallados en el *capítulo 2, sección 2.1.4*. Las asignaciones propuestas se basaron en esos resultados y en los obtenidos con los complejos monoméricos de cobre presentados en el *capítulo 3*, así como en datos reportados en la literatura. [15,16]

Para poder realizar una comparación entre los resultados obtenidos con el complejo y los previamente analizados para el ligando, se modificó la numeración de los átomos utilizada para H<sub>2</sub>L1 en la *sección 2.1.2 del capítulo 2*, para que coincidiera con la impuesta al complejo en las medidas de DRX. En la **Figura 5-5** se incluye un dibujo de la hidrazona, con la numeración de los átomos empleada en esta sección.

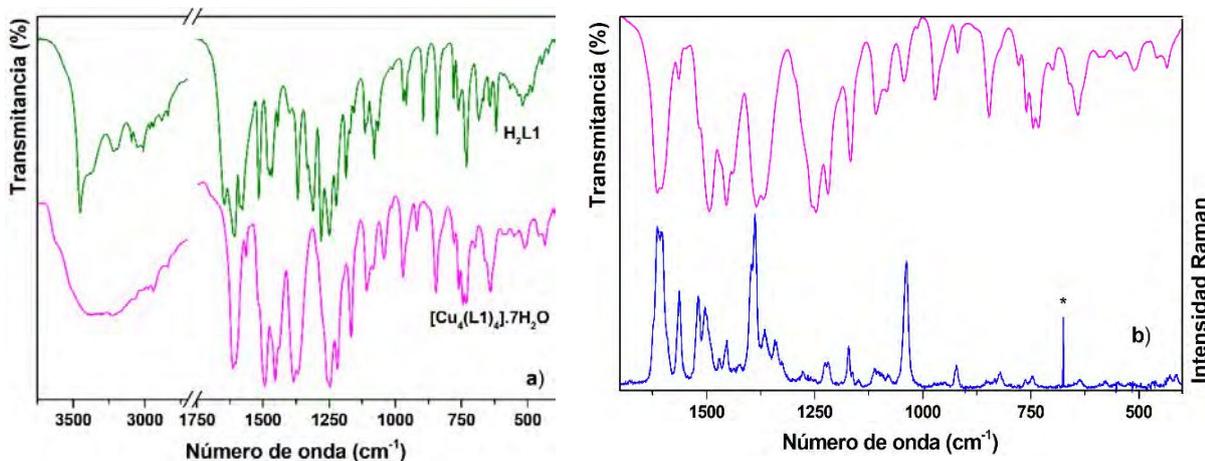
## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-5.** Representación del ligando  $H_2L1$  en su forma tautomérica enol-imina, con la numeración considerada para cada átomo en este capítulo. Por simplicidad se ha obviado el número inicial que, en la **Figura 5-1**, individualiza a cada ligando.

En la **Figura 5-6 a)** se presentan los espectros FTIR del complejo y de la hidrazona, ambos obtenidos en pastilla de KBr, en el rango espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros FTIR y Raman del tetrámero, en la región  $1800$ - $400\text{ cm}^{-1}$ , se muestran comparativamente en la **Figura 5-6 b)**. El espectro Raman fue medido usando la línea de excitación de  $647,1\text{ nm}$ .

Las bandas representativas de ambos compuestos, junto con la asignación propuesta, se listan en la **Tabla 5-5**, mientras que la asignación completa puede consultarse en la **Tabla S5-1 del Apéndice 4**. La tabla original del ligando fue modificada considerando esta nueva numeración, respetando las asignaciones previamente presentadas.



**Figura 5-6. a)** FTIR comparativos del ligando y del complejo entre  $3800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , **b)** Espectros FTIR y Raman del tetrámero en la zona  $1800$ - $400\text{ cm}^{-1}$ . \*Línea espuria del láser.

En el espectro IR del compuesto, la banda ancha entre  $3800$  y  $2750\text{ cm}^{-1}$  contiene hombros y señales pequeñas, pocos definidos. En esta región se superponen las bandas esperadas debidas a las vibraciones de las moléculas de agua de cristalización, los grupos O-H y C-H de los anillos y los estiramientos C-H del grupo metilo del fragmento del aldehído. Lo modos vibracionales debidos al estiramiento O-H de las moléculas de  $H_2O$  de cristalización se observan como hombros poco definidos, a  $3495$  y  $3389\text{ cm}^{-1}$ . Una banda Raman intensa a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la deformación en el plano de estas moléculas, acoplada con el estiramiento del anillo *o*-HVA.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Los modos de deformación fuera del plano, “rocking” y “wagging”, se asocian con bandas muy débiles, ausentes en el ligando, a números de onda menores a los  $700\text{ cm}^{-1}$ . [15,16]

Una de las primeras observaciones a remarcar es la obtención de espectros IR y Raman más simples que los esperados dada la complejidad de la molécula. Este resultado, que se repite en todos los complejos tetranucleares analizados en este capítulo, permite inferir que, en las distintas unidades monoméricas del tetrámero, algunas vibraciones estarían restringidas por el tipo de coordinación o no serían detectables. Así, modos vibracionales similares podrían originar bandas que se manifiestan a la misma frecuencia, que quedan enmascaradas por otras más intensas o desaparecen.

En la coordinación al centro metálico, se produce una modificación y redistribución electrónica de la cadena central de la hidrazona del ligando, de  $(-\text{O}=\text{C}7-\text{N}1(\text{H})-\text{N}2=\text{C}8)$  a  $(\text{HO}-\text{C}7=\text{N}1-\text{N}2=\text{C}8)$ , por efecto de la enolización del grupo carbonilo, **Esquema 5-1**. Como consecuencia, resulta esperable que en el espectro del complejo se observen cambios en la intensidad y posición de algunas bandas del ligando, asignadas a modos que involucran a los átomos de esta cadena.

La comparación de los espectros muestra que en el complejo se encuentran ausentes las bandas relacionadas con los distintos modos vibracionales del grupo N1H del ligando, así como la banda intensa a  $1646\text{ cm}^{-1}$ , asignada al acoplamiento entre los modos de estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}2$ ) y de deformación en el plano del grupo N1H. Este comportamiento, junto con la aparición de una nueva banda intensa en el espectro infrarrojo a  $1387\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1381\text{ cm}^{-1}$ ) debida al estiramiento del grupo carbonilo enolizado y deprotonado ( $\text{C}7-\text{O}2^-$ ), indica que el ligando  $\text{H}_2\text{L}1$  coordina al ion  $\text{Cu}(\text{II})$ , con carga -2, en la forma tautomérica enol-imina (iminol) [17,18] en concordancia con los resultados obtenidos por DRX. Esta banda no se observa en los espectros de los complejos de  $\text{Cu}(\text{II})$  discutidos en el Capítulo 3, donde la hidrazona coordina en su forma tautomérica ceto-amina.

La banda intensa en el espectro IR del ligando (Ra:  $1609\text{ cm}^{-1}$ ), asignada a vibraciones de estiramiento del grupo imina ( $\text{C}=\text{N}2$ ) y del anillo del fragmento del aldehído, se desdobra en el complejo, donde se detecta una banda muy intensa, con un hombro a  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda, situada a  $1615\text{ cm}^{-1}$ , posee una importante contraparte en Raman y se asigna a la vibración de estiramiento de los átomos que componen la cadena central de la hidrazona ( $\text{C}7=\text{N}1-\text{N}2=\text{C}8$ ), mientras que el hombro (Ra:  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) es el resultado del estiramiento del anillo del fragmento del aldehído acoplado con la deformación en el plano del agua de hidratación, como se explicó anteriormente.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-5.** Asignación propuesta para bandas IR y Ra seleccionadas entre 1600 y 400 $\text{cm}^{-1}$ , en  $\text{cm}^{-1}$ ; para (T1). Se incluyen datos del ligando con la numeración de los átomos indicada en la **Figura 5-4**.

$\text{H}_2\text{L1 (OVAHBH)}$			$[\text{Cu}_4(\text{L1})_4]\cdot 7\text{H}_2\text{O (T1)}$		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
1646 vs		$\nu\text{C7=O2} + \delta\text{N1H}$			
			1615 vs	1613 vs	$\nu(\text{C7=N1-N2=C8})$
1608 s,b	1609 vs	$\nu\text{C8=N2} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1605 sh	1600 s	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{crist}}$
1586 w	1592 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C-C=N2}$	1594 sh		$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C-C=N2}$
1516 m-s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7-N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C7C4}$	1518 m-w	1514 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7=N1} + \nu\text{C7C4}$
1481 sh		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1493 vs	1488 m	$\nu_{\text{QR}}[\text{CuO3C14C9C8N2}] + \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1475 m	1477 m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1470 sh		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1466 m	1466 sh	$\nu\text{C7-N1} + \delta\text{CN1H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1454 s	1455 vw	$\nu\text{C7=N1} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1444 w		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1438 m		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
			1387 vs	1381 vs	$\nu(\text{C7-O2})$
1368 m-s	1377 vw	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$	1367 s		$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1311 m	1314 vs	$\nu\text{C-O3(H)} + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$			<i>Ver texto</i>
1280 m-s	1282 m	$[\nu\text{C-O1(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1275 sh	1273 vw	$[\nu\text{C-O1(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
			1257 s		
1249 m,b	1267 vw	$\nu\text{C-O4(CH}_3) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$			$\nu\text{C-O4(CH}_3) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$
		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1247 m		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1223 m	1233 sh	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N-N}$	1218 m,s	1216 vw	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N-N}$
1186 m	1190 w	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C7C4} + [\delta\text{CH}]^{\text{anillos}}$	1167 m,s	1169 w	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C7C4} + [\delta\text{CH}]^{\text{anillos}}$
1066 m-w	1070 vw	$\nu\text{O4-CH}_3 + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1082 w		$\nu\text{O4-CH}_3 + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
			1043 w	1034 vs	<i>No identificada - Ver texto</i>
970 w		$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$	971 m		$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$
894 m		$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	920 m-w	917 vw	$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN2N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
843 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	847 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	839 vw	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$			
730 m-w	739 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N1N2C8})$	731 m,w	741 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$
			698 w		$\rho_{\text{r}}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
644 w	645 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH+ OHVA}}$	641 m-w		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH+ OHVA}}$
			593 vw	583 vvw	$\nu(\text{Cu-L1})$
			578 vw	572 vvw	$\nu(\text{Cu-L1})$
			554 vw		$\rho_{\text{w}}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
536 vvw		$\gamma_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	541 sh		$\gamma^{\text{OHVA}}$
			512 vw		$\nu(\text{Cu-L1})$
484 vw		$\gamma\text{NH}$			
446 vw	451 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	458 w,b		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			435 w		$\nu(\text{Cu-L1})$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo, anillos: HBH + OHVA,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho_{\text{r}}$ : rocking; ip: en fase; op: fuera de fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; sh: hombro m,b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

Una nueva banda muy intensa, a 1493  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro IR (Ra:1488  $\text{cm}^{-1}$ ), se asigna por similitud con los complejos presentados en el capítulo 3, al estiramiento del pseudo anillo de coordinación ( $\text{CuO3C14C9C8N2}$ ), originado entre el ion central y el fragmento del aldehído, acoplado con la la deformación asimétrica del grupo  $\text{CH}_3$ . La banda intensa a 1454  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del anillo del fragmento 4-HBH acoplado con el del grupo imina ( $\text{C=N1}$ ) que se origina por el reordenamiento electrónico durante la enolización del ligando.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Como se analizó en la *sección 3.1.2.2.4 del capítulo 3*, la coordinación de  $L1^{2-}$  mediante el átomo de oxígeno del grupo fenóxido (O3) se evidencia por la ausencia de las bandas de flexión en el plano y fuera del plano del grupo OH del fragmento del aldehído, observadas en el espectro IR del ligando a  $1368\text{ cm}^{-1}$  y  $837\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda debida al estiramiento  $\nu C-O3(H)$ , del grupo fenóxido, a  $1311\text{ cm}^{-1}$  en dicho espectro, se encuentra ausente en el del complejo. Considerando que en cada cubo  $Cu_4O_4$ , el átomo de oxígeno del grupo fenóxido de cada ligando coordina simultáneamente a tres centros metálicos, es previsible que este estiramiento se encuentre altamente restringido. Consecuentemente, es esperable un desplazamiento y una importante disminución de la intensidad de esta banda en el espectro del complejo, motivo por el cual resulta difícil su identificación.

Debido a la coordinación al cobre a través del átomo N2 (N12, N22, N32, N42, en los respectivos ligandos), la señal asignada al estiramiento N1-N2 en el ligando (IR:  $1186\text{ cm}^{-1}$ , Ra:  $1190\text{ cm}^{-1}$ ), se desplaza hacia menores números de onda en el complejo (IR:  $1167\text{ cm}^{-1}$ , Ra:  $1169\text{ cm}^{-1}$ ).

Una banda intensa en Raman, a  $1034\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del complejo, no pudo asignarse con precisión. Como una señal similar se observa en el espectro del compuesto  $[Cu(L1)(o-fen)]$ , donde el ligando coordina también como  $L1^{2-}$  en forma enol-imina, probablemente ésta sea el resultado de una vibración que involucra a alguno de los pseudo-anillos que se forman entre el ligando dianiónico y el centro metálico.

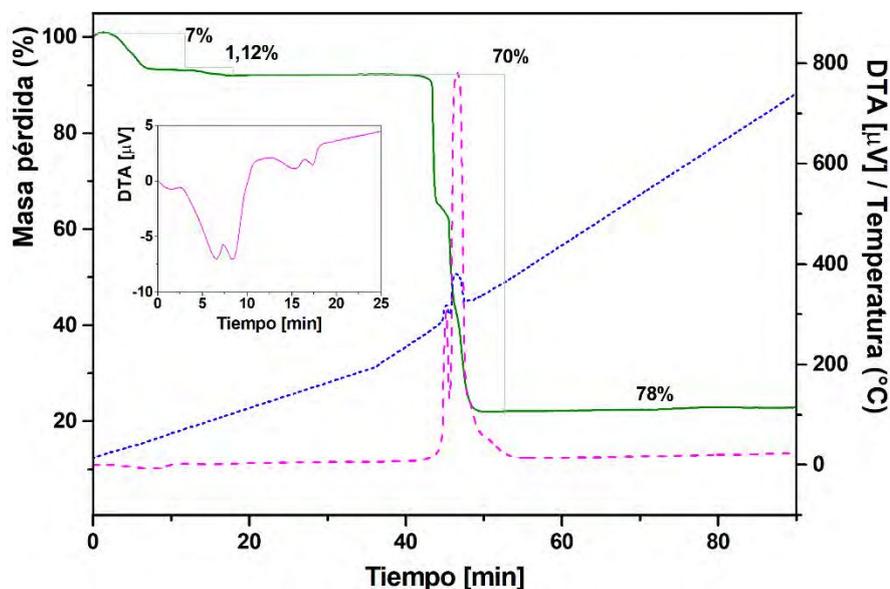
Además, de manera similar a lo observado con los complejos de Cu(II) analizados en el *capítulo 3*, aparecen bandas débiles a números de onda inferiores a  $600\text{ cm}^{-1}$ , que no se encuentran presentes en el espectro del ligando libre. Estas bandas se asignan a los modos de estiramiento que involucran el centro metálico y a los átomos de oxígeno y nitrógeno implicados en la coordinación.

### 5.1.1.4. Análisis térmico (TGA/DTA)

Como se señaló en la *sección 5.1.1.2*, el mapa de densidad electrónica de este compuesto mostró la presencia de siete moléculas de solvente con un cierto grado de desorden. Con la finalidad de corroborar la identidad de estas moléculas, se realizó el análisis termogravimétrico del compuesto mediante TGA y DTA.

El diagrama de descomposición térmica del complejo (T1), entre  $20\text{ °C}$  y  $800\text{ °C}$ , en atmósfera de  $O_2$ , con un flujo de gas de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , se muestra en la **Figura 5-7**.

La pérdida de las siete moléculas de solvente se produce en dos etapas consecutivas, entre  $70$  y  $120\text{ °C}$ . La primera pérdida de masa, de  $7,0\%$ , coincide con la eliminación de seis moléculas de agua de cristalización (valor teórico  $7,12\%$ ). En el segundo proceso, se produce una disminución de masa de  $1,01\%$ , donde se pierde la molécula de agua restante (valor teórico,  $1,19\%$ ). Al ampliar la curva DT en esa zona se distinguen cuatro picos endotérmicos asociados con ambos procesos, los que se observan en el recuadro de la figura. La diferenciación de los picos indicaría que las moléculas de agua son no equivalentes.



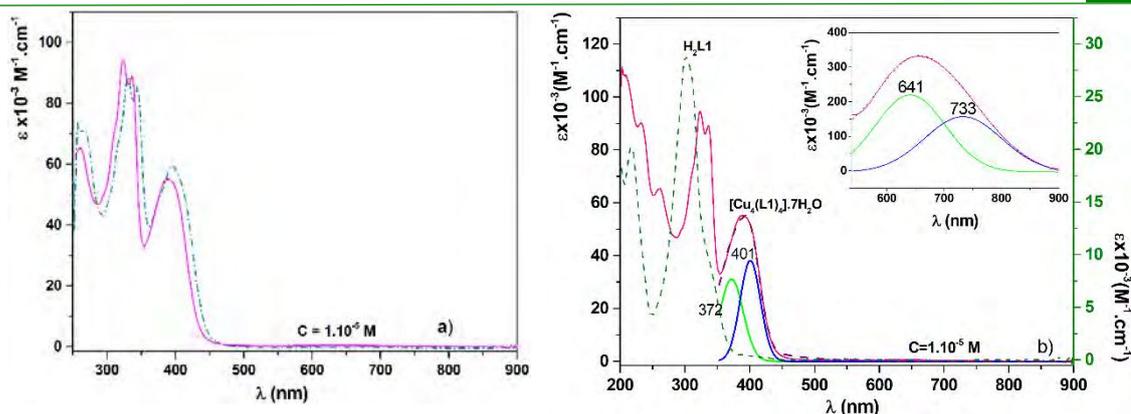
**Figura 5-7.** Curvas TG (—) y DT (---) del complejo  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en función del tiempo. En el recuadro se muestra una ampliación de la curva DT en la región donde se produce la pérdida de las moléculas de agua.

La descomposición del complejo se inicia a aproximadamente  $281^\circ\text{C}$  y ocurre en una serie de procesos exotérmicos superpuestos que finalizan a  $405^\circ\text{C}$ . Debido a esta superposición, resulta difícil asignar reacciones químicas individuales en esta etapa de degradación. El producto final de la descomposición corresponde a cuatro moléculas de  $\text{CuO}$ , lo que se comprobó por IR (experimental: 22 %, calculado: 21 %).

### 5.1.1.5. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Los espectros electrónicos del complejo registrados en solución de DMSO y de MeOH en el rango 260-900 nm y 200-900 nm, respectivamente, se presentan comparativamente en la **Figura 5-8 a)**. En solución de DMSO, se observa un pequeño cambio en la intensidad de las bandas, así como un leve desplazamiento hacia el rojo respecto a las obtenidas en MeOH, comportamiento similar al observado para los complejos de cobre anteriormente descritos. Como en el caso de éstos, la discusión se centrará en los espectros electrónicos obtenidos en solución de MeOH, por presentar un mayor rango de análisis. En la **Figura 5-8 b)** se muestra el espectro del complejo, en solución  $1 \times 10^{-5}$  M, comparativamente con el del ligando  $\text{H}_2\text{L1}$ . Se observa que el complejo presenta valores de coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) mucho mayores que los del ligando. Esto se debe a que la concentración molar está referida a (T2), que contiene cuatro moléculas de ligando por molécula de complejo. Por este motivo, la escala correspondiente al espectro del ligando se indica en el eje de la derecha.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-8.** a) Espectros electrónicos de (T1) en solución de MeOH (—) y DMSO (----) b) Espectros electrónicos de H<sub>2</sub>L1 y del complejo, en solución de MeOH 1x10<sup>-5</sup>. Las transiciones *d-d* se registraron empleando soluciones 1x10<sup>-3</sup> M (recuadro).

Por efecto de la coordinación, las absorciones del ligando se modifican de manera similar a lo discutido en el capítulo 3 para los complejos de cobre mononucleares con este ligando. Debido a ello, la interpretación de los espectros de (T1) y la asignación propuesta, que se presenta en la **Tabla 5-6**, es similar a la determinada anteriormente, apoyada mediante cálculos DFT.

**Tabla 5-6.** Espectro electrónico del complejo (T1) en solución de MeOH y en estado sólido.

H <sub>2</sub> L1 λ (nm) (ε, M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Complejo [Cu <sub>4</sub> L1 <sub>4</sub> ] λ (nm) (ε, M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	R. Difusa λ (nm)	Asignaciones
217 (2,2x10 <sup>4</sup> )	233 (9,0x10 <sup>4</sup> )		Transición intra-ligando
	260 (6,5x10 <sup>4</sup> )	265 <sup>*a</sup>	Transición transferencia de carga
	309 sh		Transición transferencia de carga
301 (2,9x10 <sup>4</sup> )	324 (9,5x10 <sup>4</sup> )	313 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando
311 sh	336 (8,9x10 <sup>4</sup> )	345 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando
336 sh	372 (3,1x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	387 <sup>*a</sup>	Transición intra-ligando
	401(3,8x10 <sup>4</sup> ) <sup>*a</sup>	423 <sup>*a</sup>	Transición transferencia de carga
	655 <sup>*b</sup> (331)	695	653 <sup>*a</sup> 762 <sup>*a</sup> Transición <i>d-d</i>

<sup>\*a</sup> Datos obtenidos por deconvolución. <sup>\*b</sup> La banda se registró empleando una solución 1x10<sup>-3</sup> M.

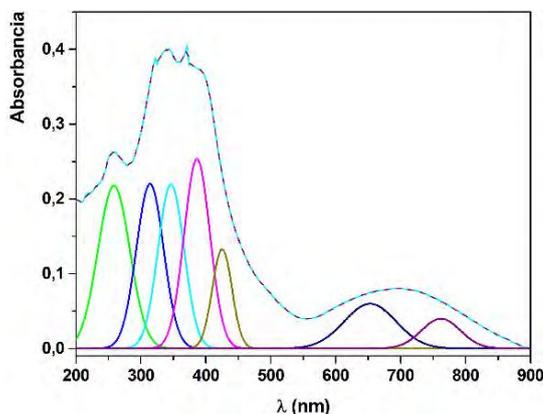
En complejos de Cu<sup>2+</sup>(d<sup>9</sup>), con geometría octaédrica regular, se espera solo una transición electrónica *d-d* entre los niveles de energía T<sub>2g</sub> y E<sub>g</sub>, que se manifiesta como una banda ancha de absorción, entre 600 y 900 nm. Para aquellos que contienen el grupo cromóforo CuO<sub>6</sub> o CuN<sub>6</sub>, se esperan bandas con máximos cercanos a 770 nm o 555 nm, respectivamente. [19]

De acuerdo con la estructura determinada por DRX para (T1), cada poliedro de coordinación, CuO<sub>5</sub>N, muestra una elongación axial por efecto Jahn Teller. Si cada centro de Cu(II) conserva en solución su entorno tetragonalmente distorsionado, el estado fundamental con un electrón desapareado correspondería al *dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>* [19,20]. Los tránsitos electrónicos entre los orbitales *d* del metal darían origen a tres bandas de absorción, las que, de acuerdo con el diagrama presentado en la Introducción, corresponderían, en orden decreciente de energía, a las transiciones: *dxz*, *dyz* → *dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>*, *dxy* → *dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>*, *dz<sup>2</sup>* → *dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>*. La banda ancha asimétrica entre 545-890 nm que se observa en el recuadro de la **Figura 5-8 b**), con máximo a 656 nm, está asociada

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

con estas transiciones electrónicas. La banda ajusta por deconvolución a la suma de dos campanas gaussianas con máximos en 641 y 733 nm, que corresponderían a las dos primeras transiciones mencionadas (**Tabla 5-6**). La tercera banda, de menor energía, se espera a longitudes de onda mayores que el valor de 900 nm registrado experimentalmente [21].

El espectro de absorción de la muestra sólida medido por reflectancia difusa, en el rango entre 200 nm y 900 nm, se muestra en la **Figura 5-9**. Las bandas intraligando y de transferencia de carga en solución y en el sólido muestran buena correspondencia entre ellas, como se observa en la **Tabla 5-6**. Los tránsitos *d-d* en el sólido dan origen a una banda muy ancha centrada en 695 nm, cuya deconvolución predice dos señales en 653 nm y 762 nm. En el espectro en solución esta banda se encuentra desplazada 40 nm hacia mayores energías respecto a la del sólido, lo que indicaría la existencia de algún tipo de interacción con el solvente, responsable de una distorsión mayor en la esfera de coordinación de cada centro metálico.



**Figura 5-9.** Espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa, en una muestra sólida de  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

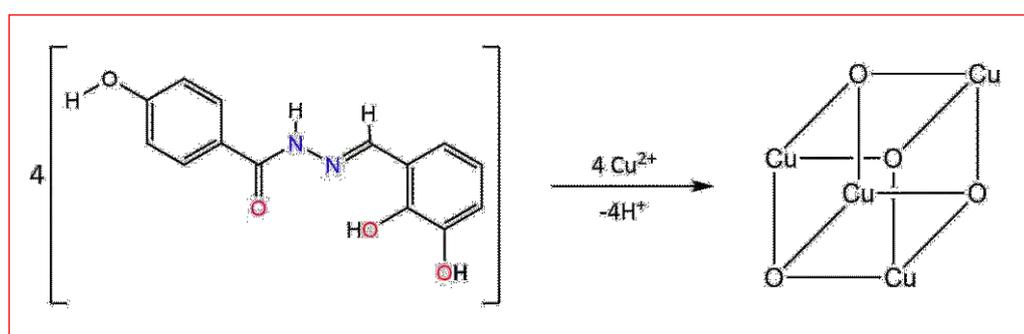
### 5.1.2. DHBHBH con Nitrato de Cobre(II): $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

En esta sección se describe la síntesis y el estudio estructural mediante difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas y termogravimetría de un segundo compuesto tetranuclear de cobre de estequiometría,  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4$ , que se denominará en adelante (T2). Este compuesto, con estructura tipo cubano cerrado, fue obtenido, como se describe a continuación, por interacción de nitrato cúprico con el ligando DHBHBH o  $\text{H}_3\text{L3}$ , {4-hidroxi-N'-[(E)-(2,3-dihidroxifenil)metilideno]benzohidrazona}, descrito en el Capítulo 2, sección 2.3. Esta hidrazona contiene cuatro grupos funcionales y más de un sitio probable de coordinación para la formación de compuestos de coordinación mono o polinucleares estables (**Esquema 5-3**). Se diferencia del ligando  $\text{H}_2\text{L1}$  (OVAHBH) por poseer, en posición meta respecto al grupo imina, un grupo hidroxilo en lugar de un metoxilo.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

### 5.1.2.1. Síntesis

Se disolvieron 0,1163 g (0,5 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  en 15 ml de etanol 96% y se adicionaron gota a gota 0,1365 g (0,5 mmol) de  $\text{H}_3\text{L3}$  disueltos en 15 ml del mismo solvente. La mezcla de reacción estuvo sometida a calentamiento y agitación continua durante 5 horas a  $40^\circ\text{C}$ , aproximadamente (**Esquema 5-3**). La solución resultante de color marrón se dejó en reposo a temperatura ambiente. Después de aproximadamente treinta días se obtuvieron monocristales color verde oscuro, adecuados para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El rendimiento de la reacción fue de 57% (0,1310 g). No fue posible determinar el punto de fusión del compuesto, ya que éste inicia su descomposición a partir de los  $175^\circ\text{C}$ , sin fundir.



**Esquema 5-3.** Esquema de reacción del complejo  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.1.2.2. Características estructurales del complejo

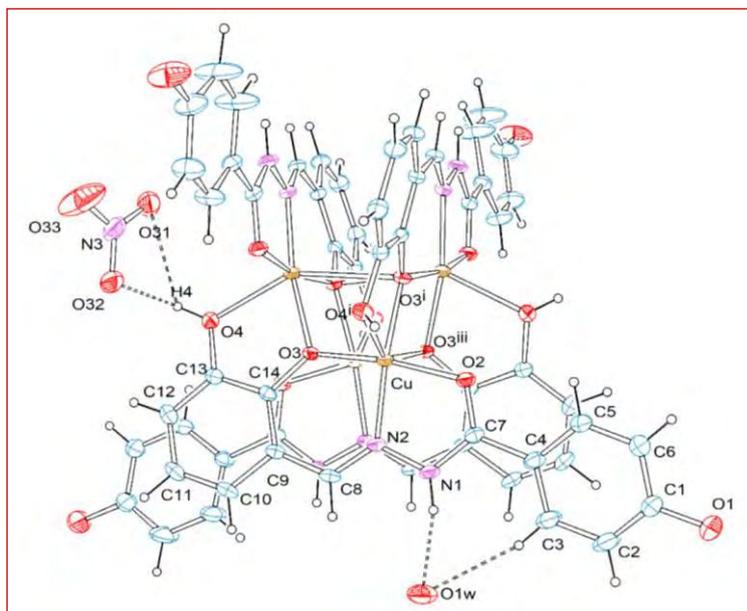
A partir de difracción de rayos X de monocristal, se determinó la estructura cristalina del compuesto (T2), el que cristaliza como un tetrámero con estructura cubana cerrada. En la **Figura 5-10** se muestra la representación ORTEP [10] del compuesto y en la **Tabla 5-7**, se presentan algunos datos cristalográficos que surgen del refinamiento de la estructura.

**Tabla 5-7.** Datos cristalográficos seleccionados para el complejo (T2).

Formula empírica	$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_{32}\text{Cu}_4$
Peso Fórmula	1659,23 g/mol
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I4_1/a$
Dimensiones celda unidad	$a = 18,2117(6)$ Å
	$b = 18,2117(6)$ Å
	$c = 20,7978(7)$ Å
	$\alpha = 90(6)^\circ$
	$\beta = 90(4)^\circ$
	$\gamma = 90(5)^\circ$
Volumen	$6897,92(5)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	$1,5861\text{Mg/m}^3$

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

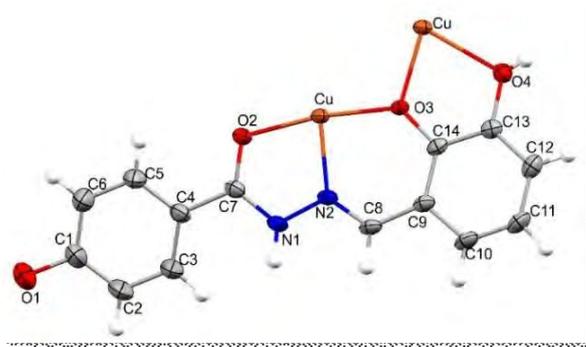
La interacción de cuatro ligandos monoaniónicos tetradentados con cuatro iones Cu(II) origina un tetrámero catiónico,  $[Cu_4L_4]^{4+}$ , que neutraliza su carga con cuatro aniones nitrato. En la **Figura 5-10**, por simplicidad, se representa sólo uno de estos aniones junto con una de las moléculas de agua de cristalización.



**Figura 5-10.** Representación ORTEP del compuesto (T2), donde por simplicidad se muestra sólo una molécula de nitrato y una de agua de cristalización.

De acuerdo con los parámetros geométricos, que se listan en la **Tabla 5-8**, las longitudes de enlace (C7=O2), (C7-N1), (C8=N2) y (C14-O3), y los enlaces equivalentes en los restantes ligandos, adquieren valores propios de enlaces dobles y simples [22-24], característicos de la coordinación del ligando en su forma tautómera ceto-amina/enol-imina para los fragmentos hidracida/aldehído, respectivamente (**Esquema 5-1**).

Como se observa en la **Figura 5-11**, cada ligando coordina tetradentado, con carga (-1), a dos centros metálicos de Cu(II), por deprotonación de uno de los grupos hidroxilos (O3H) del fragmento del aldehído. A su vez, interacciona con otro ion Cu(II) mediante el átomo de oxígeno (O4) del grupo O4H, en posición meta respecto al grupo imina, que permanece protonado.

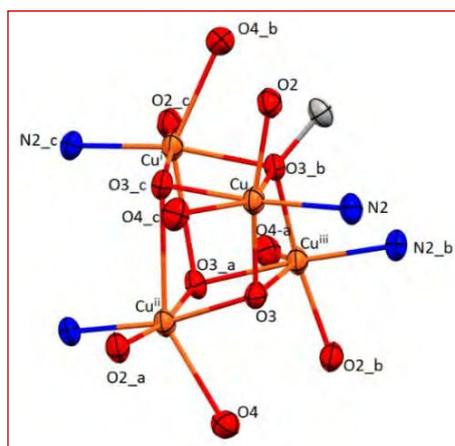


**Figura 5-11:** Representación ORTEP de una molécula de ligando, con la numeración impuesta a sus átomos, mostrando la interacción con dos centros de cobre de unidades adyacentes.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

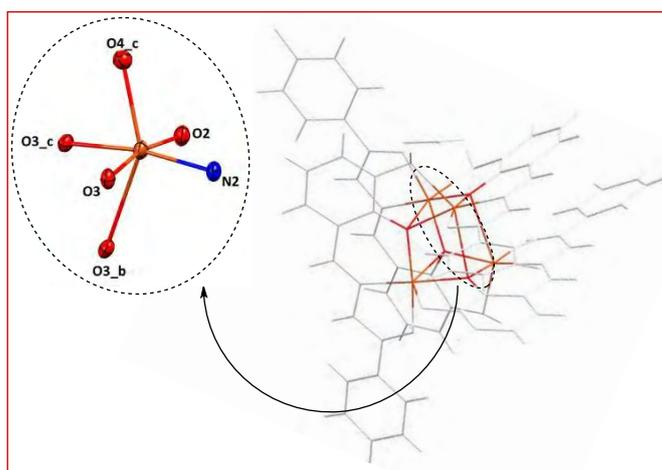
Como consecuencia de estas interacciones se generan dos pseudo-anillos de cinco miembros (Cu1-N2-N1-C7-O2-) y (Cu2-O4-C13-C14-O3-) y un pseudo anillo de seis miembros (Cu1-O3-C14-C9-C8-N2-), que comparte con el primer anillo el enlace Cu1-N2.

De manera similar a lo descrito para el tetrámero de cobre con H<sub>2</sub>L1, (T1), cada unidad estructural del complejo (T2) contiene un núcleo principal Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. En él, cada ion Cu(II) se encuentra unido a tres moléculas de ligando adyacentes a través de los respectivos grupos fenoxo (O3), en una disposición de átomos de cobre y oxígeno alternados, ocupando los vértices de un cubo distorsionado, como se observa en la **Figura 5-12** y la **Figura 5-13**.



**Figura 5-12:** Representación del núcleo Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> con estructura de cubano cerrado distorsionado y del entorno de coordinación de cada centro de cobre.

La distorsión del cubo se evidencia claramente a partir de sus parámetros geométricos. Las distancias de enlace Cu-O<sub>fenóxido</sub> toman valores comprendidos entre 1,951 y 2,719 Å. Los ángulos de enlace (< Cu-O3-Cu), son iguales en cuatro de las caras con valores de 86,64° y 112,53° y toma el valor de 97,74° en las dos restantes. Los centros de cobre se encuentran separados por distancias (Cu · · · Cu) de 3,267 y 3,553 Å, según la cara del cubo considerada.



**Figura 5-13.** Representación ORTEP del compuesto (T2) donde se resalta el arreglo cúbico Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> de uno de los tetrámeros. El entorno de coordinación de uno de los centros de cobre, con la numeración de los átomos, se presenta ampliado para claridad.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Cada ion Cu(II) del núcleo Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> se encuentra hexacoordinado, en un entorno O<sub>5</sub>N, como se representa en la **Figura 5-12**. La base del octaedro está ocupada por uno de los ligandos (H<sub>2</sub>L<sub>3</sub>), que coordina al metal mediante los átomos O<sub>3</sub><sub>fenóxido</sub>, N<sub>2</sub><sub>azometina</sub> y O<sub>2</sub><sub>carbonilo</sub>. En el plano ecuatorial se ubica el átomo de oxígeno O<sub>3</sub>.c del grupo fenóxido de una molécula de ligando adyacente, la que, a su vez, ocupa la posición axial a través del átomo O<sub>4</sub>.c del grupo OH protonado, a una  $d(\text{Cu-O4.c}) = 2,2567(1) \text{ \AA}$  como se observa en **Tabla 5-8**. El átomo de oxígeno del grupo fenóxido de una tercera molécula de ligando, coordina en posición trans, respecto a O<sub>4</sub>.c, a una distancia mayor, siendo el enlace más débil [ $d(\text{Cu-O3.b}) = 2,7189(1) \text{ \AA}$ ].

**Tabla 5-8.** Parámetros geométricos seleccionados para el ligando y para uno de los centros de cobre en (T2).

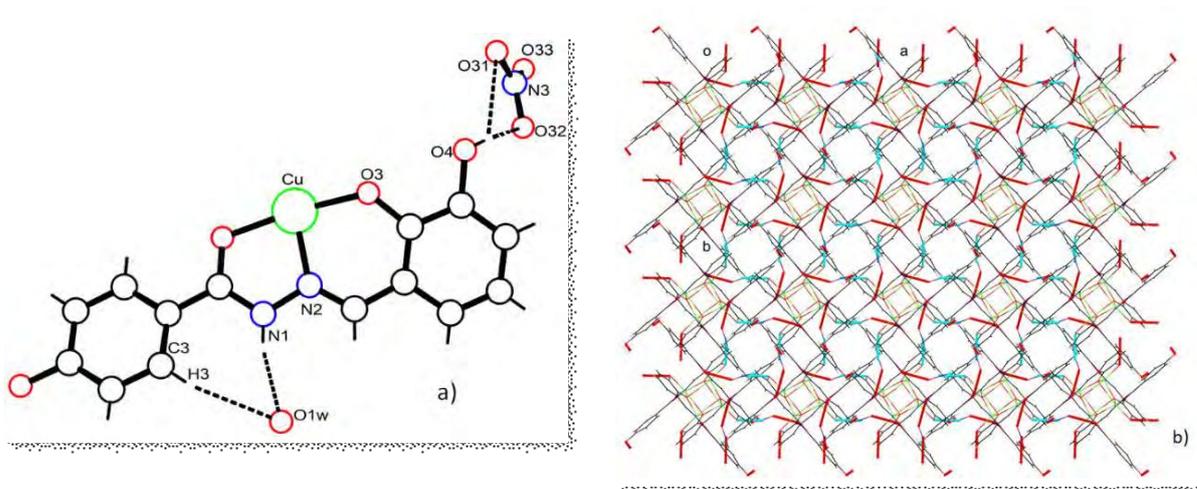
Distancia de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]			
Cu-O2	1,9685(1)	O2-Cu-O3	168,29(1)	O2-Cu-O3.b	91,08(1)
Cu-O3	1,9505(1)	N2-Cu-O3.c	168,55(2)	O3-Cu-O4.c	100,97(1)
Cu-N2	1,9316(2)	O2-Cu-O3.c	96,41(1)	Cu-O2-C7	112,26(2)
Cu-O3.c	1,9782(1)	O3-Cu-N2	90,77(1)	Cu-O3-C14	125,65(1)
Cu-O3.b	2,7189(3)	O2-Cu-N2	81,47(2)	Cu-N2-C8	129,00(1)
Cu-O4.c	2,2567(2)	O3-Cu-O3.c	89,46(2)	Cu-N2-N1	111,06(2)
C14-O3	1,3594(2)	O3.b -Cu-O4.c	146,99(1)	C7-N1-N2	115,28(1)
C7-O2	1,2589(1)	O3b -Cu-O3.c	70,11(1)	N2-C8-C9	123,51(1)
N1-N2	1,3791(2)	O3-Cu-O3.b	81,37(2)	C8-C9-C14	124,55(3)
C7-N1	1,3277(3)	N2-Cu-O3.b	98,61(1)	Cu-O3-Cu.b	97,74(1)
C8-N2	1,2861(1)	O2-Cu-O4.c	90,24(1)	O3-Cu-O4.c	100,97(1)
C13-O4	1,3817(1)	N2-Cu-O4.c	114,19(2)		
C1-O1	1,3569(1)	O3.c-Cu-O4.c	76,96(1)		

Los valores de distancias y ángulos de enlace muestran que cada octaedro se encuentra tetragonalmente distorsionado, con una elongación según el eje Z, por efecto Jahn-Teller [11,25]. Estos valores se presentan para uno de los centros de cobre y su entorno en la **Tabla 5-8**. En ella, se observa que el valor promedio de las distancias ecuatoriales es de 1,96 Å, mientras que el de las distancias axiales es de 2,643 Å. El valor del ángulo (< O3.b-Cu-O4.c) de 146,99°, muestra, además, el desplazamiento fuera del eje Z de los átomos de oxígeno ubicados en ambas posiciones axiales del octaedro. La distorsión del plano ecuatorial se evidencia al analizar las diferencias en las longitudes de enlace y en los valores de los ángulos de la base, respecto a los de un octaedro regular. Por otra parte, la tensión que produce la formación de los pseudo-anillos que se generan por la coordinación de los ligandos, favorece esta distorsión.

En el cristal, se establecen interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno débiles, en las que intervienen las moléculas de agua de cristalización y los aniones nitrato. Como se observa en la **Figura 5-14 a**), el átomo de oxígeno de la molécula de agua forma un puente de hidrógeno N1-H1...O1w<sup>i</sup> con el hidrógeno del grupo amina y establece a su vez, un puente “no clásico” (C3-H3...O1w<sup>i</sup>) con uno de los hidrógenos del anillo del fragmento de la hidracida. El átomo de hidrogeno del grupo hidroxilo O4H interviene en puentes de hidrógeno bifurcados a través de enlaces O4H...O, que involucran, como aceptores de hidrógeno, a los átomos O31 y O32 del anión nitrato, con distancias de enlace O4H...O de 2,49 y 1,83 Å, respectivamente. Las

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

interacciones originan redes poliméricas bastante complejas, que se extienden a lo largo del cristal en la dirección  $[0,0,1]$ , cómo se observa en la **Figura 5-14 b**). En la **Tabla 5-9** se presentan las distancias y ángulos de enlaces de estas interacciones.



**Figura 5-14. a)** Red de enlaces de hidrógeno de una unidad asimétrica. Las líneas discontinuas, representan los enlaces  $O1w \cdots N1H$ ,  $O1w \cdots C3H3$ ,  $O4 \cdots O32_{(nitrato)}$  y  $O4 \cdots O31_{(nitrato)}$ . **b)** Proyección según la dirección del plano cristalográfico  $[0,0,1]$

**Tabla 5-9.** Enlaces de hidrógeno, distancias (Å) y ángulos [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1...O1 <sup>w</sup>	0,86	1,92	2,7623(1)	165
O4-H4...O31 <sup>i</sup>	0,85	2,49	3,0965(1)	129
O4-H4...O32 <sup>i</sup>	0,85	1,83	2,6579(1)	163
C3-H3...O1w <sup>i</sup>	0,93	2,44	3,3283(1)	161

Operación de simetría: i):  $-x, 1/2-y, z$

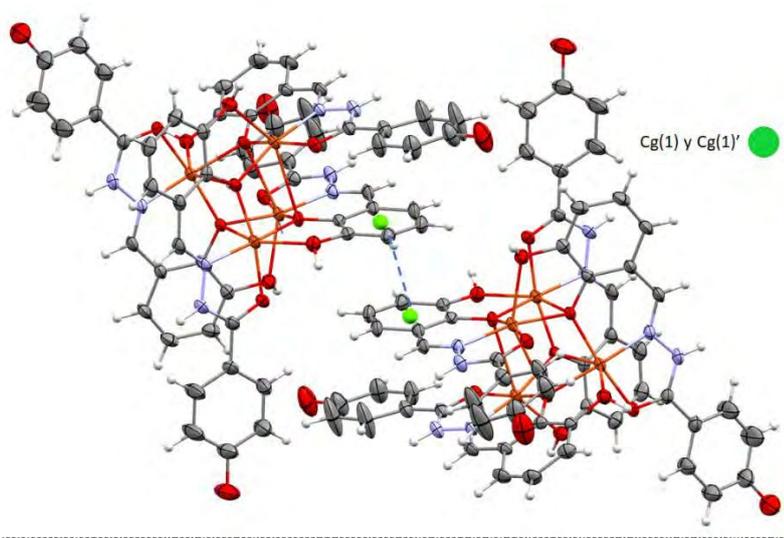
Por otra parte, se originan también interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  [14], que involucran principalmente a los anillos aromáticos del fragmento del aldehído DHB y que se ejemplifican, para dos moléculas de (T2), en la **Figura 5-15**. Los parámetros geométricos obtenidos se presentan en la **Tabla 5-10**, donde Cg(1) y Cg(1') corresponden al centroide de los anillos aromáticos (C9-C10-C11-C12-C13-C14) de dos moléculas adyacentes.

**Tabla 5-10.** Parámetros geométricos [Å, °] de las interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Anillos 1-1'	Rc <sup>(a)</sup>	R1v <sup>(b)</sup>	R2v <sup>(c)</sup>	$\alpha$ <sup>(d)</sup>	Desplazamiento
Cg(1) ... Cg(1') <sup>i</sup>	3,5117(1)	3,4171	3,4171	0	0,810

Operaciones de simetría: i):  $1-x, 2-y, 1-z$ .

(a) Distancia entre los centroides de los anillos 1 y 1', (b) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1 al del anillo 1'. (c) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1' al del anillo 1, (d) Ángulo diedro entre los planos medios (1) y (1').



**Figura 5-15.** Representación de las interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  (en líneas de puntos) que se establecen en el cristal, ejemplificadas con dos moléculas de (T2).

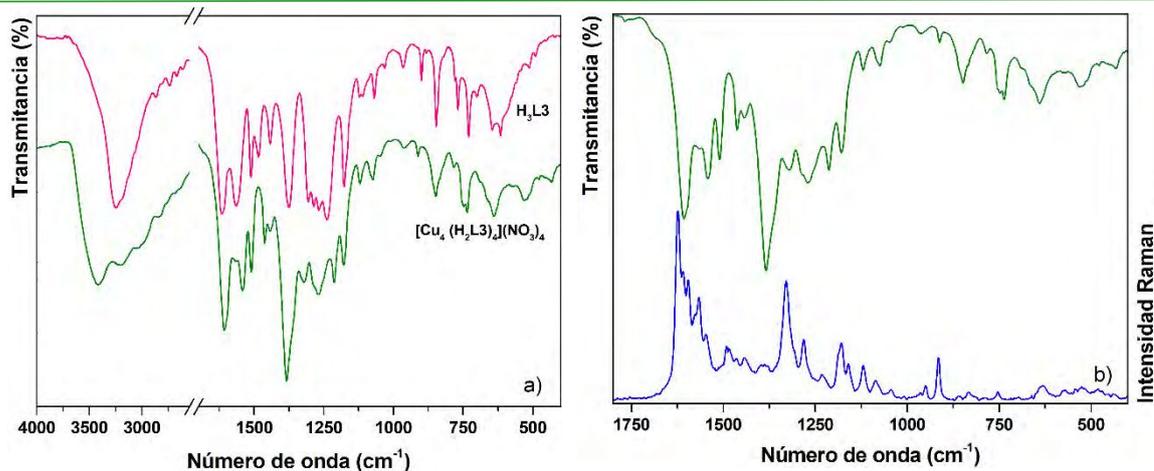
### 5.1.2.3. Espectroscopia vibracional

Se realizó el estudio espectroscópico FTIR y Raman del compuesto en estado sólido, en la región comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron analizados comparativamente con los del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$ . El espectro Raman se obtuvo usando la línea de 647,1 nm como radiación de excitación.

En las **Figuras 5-16 a)** se compara el espectro FTIR del complejo (T2) y el del ligando, mientras que en la **Figura 5-16 b)** se muestran los espectros FTIR y Raman del complejo. En la **Tabla 5-11**, se presentan las bandas vibracionales más importantes con la asignación propuesta basada en los estudios presentados en capítulos anteriores y en datos bibliográficos. La tabla completa de (T2) comparativamente con la del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  se presenta en el **Apéndice 4, Tabla S5-2**.

La banda ancha asimétrica, de intensidad media, entre 3670 y 3300  $\text{cm}^{-1}$ , con un máximo a 3423  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro a 3524  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico del agua de cristalización. El correspondiente modo de deformación en el plano  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , acoplado con los modos de estiramiento C=C de ambos anillos, se asigna a una banda de intensidad media en el espectro Raman, a 1596  $\text{cm}^{-1}$ , vinculada con un hombro en el espectro IR a la misma frecuencia. Las vibraciones de estiramiento de los grupos O4-H y N1-H, involucrados en puentes de hidrógeno, dan lugar a una banda ancha poco intensa, entre 3285 y 3089  $\text{cm}^{-1}$ , que contiene dos pequeños componentes a 3235 y 3187  $\text{cm}^{-1}$ . A números de onda menores se distinguen pequeñas bandas relacionadas con los estiramientos en fase y fuera de fase de los grupos CH de ambos anillos.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-16** a) Espectros FTIR del ligando y del complejo (T2) entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ ; b) Espectros FTIR y Raman del complejo (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Debido a que cada ligando coordina a dos centros de Cu(II) mediante el átomo O3 del grupo OH deprotonado, ubicado en posición orto respecto al grupo imina (**Figura 5-11**), los modos vibracionales relacionados con este grupo se encuentran ausentes en el espectro del complejo. Por otra parte, el grupo hidroxilo O4H del mismo ligando interacciona con un centro de cobre de una molécula adyacente e interviene, además, como dador de H, en una interacción por puente de hidrógeno con dos de los átomos de oxígeno del anión nitrato. Debido a estas interacciones es de esperar que los modos de deformación en el plano y fuera del plano, que involucran a este grupo, se encuentren restringidos, con cambios de intensidad y desplazamientos, respecto a los determinados para el ligando libre, motivo por el cual resulta difícil predecir su ubicación.

De acuerdo con los cálculos DFT realizados con el ligando H<sub>3</sub>L3 y por comparación con datos de la bibliografía, la banda intensa y ancha a 1607  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro FTIR del complejo se asigna a los modos de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) y azometina (C=N), acoplados con otras vibraciones características de la molécula. A diferencia de lo que sucede con el ligando, esta banda presenta dos contribuciones intensas en Raman. La primera de ellas, a 1624  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna al estiramiento del grupo C7=O2 y a la deformación en el plano del grupo amina (N1H). Se asume que la deformación en el plano  $\delta$ O4H, contribuye a la intensidad de esta banda, manifestándose a un número de onda ligeramente mayor que en el espectro del ligando libre, debido a su intervención en las interacciones anteriormente mencionadas. La segunda banda Raman, a 1611  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a los modos de estiramiento del grupo C8=N2 y C=C del anillo del fragmento del aldehído, de acuerdo a lo determinado para el ligando.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-11.** Asignación de bandas FTIR y Raman características del complejo (T2), en  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluyen los espectros del ligando, discutido en el capítulo 2, para comparación.

$\text{H}_3\text{L3}$ (DHBHBH)			$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
1615 vs, b	1614 vs	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}}$	1607 s,b	1624 vs	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}} + \delta\text{O4H}$
		$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$		1611 s	$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$
			1596 sh	1596 s	$\delta(\text{H}_2\text{O}) + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \text{HBH}$
1564 vs, b	1585 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1562 sh	1567 m-s	$[\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \text{HBH}$
1555 sh	1574 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1542 m-w	1547 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1512 m-s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1510 m-w		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$
			1463 m-w	1467 vw	$\nu_{\text{QR}}(\text{CuO3C14C9C8N2})$
1442 m		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1443 vw	1443 vw	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1376 vs, b	1370 w	$[\delta\text{C8H} + (\delta\text{OH})^{\text{O3,O4}} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$	1384 vs	1385 vw	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
		$[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1363 sh	1379 vw	$[\delta\text{C8H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$ $[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
1286 vs	1294 m	$[\nu\text{C-O3H} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$	1288 sh	1281 m	$[\nu\text{C-O3} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$
		$[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$			$[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1268 vs		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$	1270 m-w		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$
		$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$			$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$
1239 vs	1229 w	$\nu\text{C8C9} + (\delta\text{OH})^{\text{O3,O4}} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$	1250 sh	1231 vw	$\nu\text{C8C9} + [\delta\text{CH}]^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$
1193 sh		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1213 m-w		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}$
1177 s	1178 w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1179 m	1176 m	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
900 w	904 w	$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	912 vw	915 m-w	$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
				859 sh	860 vw
847 m-s	852 vw	$\gamma\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$	848 m-w		$\gamma\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$
				835 sh	833 vw
768 m-w		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma[\text{C7(O2)}]$	754 sh	753 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma[\text{C7(O2)}]$
				748 m	
731 m		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C8H}]^{\text{DHB}}$	736 m-w		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C8H}]^{\text{DHB}}$
				531 w	525 vw
			509 sh		Cu-L
			433 w		Cu-L

**Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y DHB (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico. **Intensidad de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro; m-s: media-fuerte; m-w: media-débil; vs,b: muy fuerte, ancha.

En la región del espectro entre  $1427$  y  $1440 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda IR fuerte que presenta un máximo a  $1384 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1363 \text{ cm}^{-1}$  y que se asignan al modo de estiramiento asimétrico característico del anión nitrato cuando actúa como contraión [16] y a modos vibracionales del ligando, que se manifiestan en el espectro IR de éste como una banda de intensidad fuerte a  $1376 \text{ cm}^{-1}$ .

La coordinación del ligando a través del átomo de nitrógeno del grupo azometina se evidencia también por el desplazamiento de la banda asociada con el estiramiento del grupo N1-N2 hacia mayores frecuencias, tendencia observada en la mayoría de los complejos estudiados en este trabajo. Las bandas asignadas a los modos de estiramiento de los grupos C-O3 y C-O4H experimentan, por efecto de la coordinación, cambios importantes en la intensidad de las bandas con respecto a las del ligando, no así en la posición.

Una nueva banda a  $1463 \text{ cm}^{-1}$  se asigna, por comparación con los otros complejos descritos en capítulos anteriores, al estiramiento del pseudo-anillo de seis miembros originado por la coordinación. Asimismo, dos hombros, a  $859$  y  $835 \text{ cm}^{-1}$ , y una banda de intensidad media a  $748 \text{ cm}^{-1}$ , que no se observan en el espectro del ligando, pero sí en el del tetrámero (T3) que se

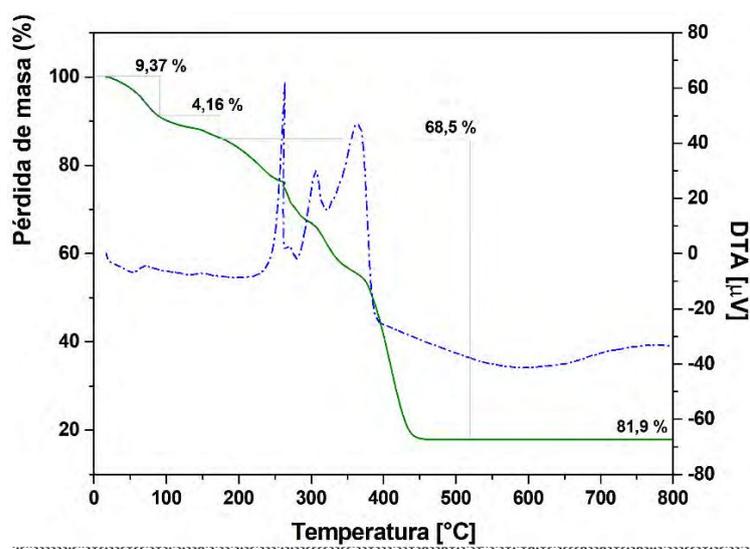
## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

discutirá en la sección 5.1.3.3, se asignan a deformaciones en el plano de los pseudo-anillos de coordinación.

Las bandas débiles a número de ondas inferiores a  $550\text{ cm}^{-1}$ , ausentes en el espectro del ligando libre, se asignan a modos de estiramiento metal-ligando.

### 5.1.2.4. Análisis térmico (TGA/DTA)

El análisis termogravimétrico del compuesto (T2) se realizó en atmósfera de  $\text{O}_2$ , entre  $20\text{ °C}$  y  $800\text{ °C}$ , con un flujo de gas de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . En la **Figura 5-17** se presentan las curvas TG y DT en función de la temperatura.



**Figura 5-17.** Curvas TG (—) y DT (----) en función de la temperatura determinadas para el complejo (T2).

La curva TG muestra que la descomposición ocurre en varias etapas, no delimitadas claramente. En la primera etapa, entre  $20\text{ °C}$  y  $100\text{ °C}$ , se pierden moléculas de solvente y de agua absorbida por la muestra. La segunda pérdida de masa que se produce entre  $100\text{ °C}$  y  $175\text{ °C}$  está asociada con la eliminación de aproximadamente cuatro moléculas de agua (experimental:  $4,16\%$ , teórico:  $4,34\%$ ), las que corresponden a las determinadas por DRX, involucradas en puentes de hidrógeno de distinta magnitud.

La descomposición del complejo, que se inicia a  $175\text{ °C}$  y finaliza a  $486\text{ °C}$ , sucede como un continuo de etapas no claramente definidas mediante una serie de procesos exotérmicos, como se observa en la curva DT. La superposición de los distintos procesos en esta región dificulta la correcta asignación de las reacciones químicas individuales. La masa del residuo obtenido corresponde a aproximadamente cuatro moléculas de óxido cúprico,  $\text{CuO}$ , lo que se verificó por IR (experimental:  $18,1\%$ , calculado:  $19,2\%$ ).

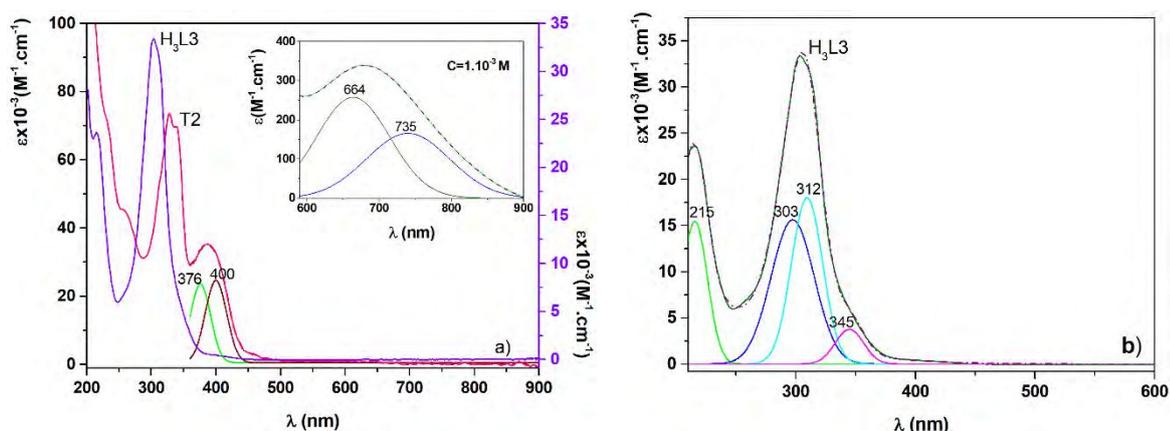
## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

### 5.1.2.5. Espectroscopía Electrónica

Se midieron los espectros electrónicos de (T2) en solución  $1 \times 10^{-6}$  M de MeOH y DMSO, en el rango espectral de 200-800 nm y 260-800 nm, respectivamente. Para registrar las bandas correspondientes a los tránsitos *d-d* se emplearon soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M. Se registró, asimismo, el espectro de absorbancia del compuesto sólido mediante medidas de reflectancia difusa, entre 200 y 900 nm.

En ambos solventes los espectros electrónicos son similares, observándose sólo un leve desplazamiento hacia menores energías de las bandas espectrales en solución de DMSO, análogamente a lo descrito para el ligando y los compuestos estudiados anteriormente. Como en casos anteriores, la discusión se centrará en los espectros obtenidos en soluciones de MeOH.

La comparación de los espectros electrónicos del ligando y del complejo (T2) se presenta en la **Figura 5-18 a**), donde los coeficientes de extinción molar del ligando se representan en el eje de la izquierda y los del complejo en el eje de la derecha, análogamente a lo detallado para (T1). El espectro deconvolucionado de H<sub>3</sub>L3 en solución de MeOH  $2,5 \times 10^{-5}$  M, en la región comprendida entre 200 y 600 nm, se muestra en la **Figura 5-18 b**) y los valores de los máximos, con los coeficientes de extinción que surgen de este procedimiento, se listan en la **Tabla 5-12**.



**Figura 5-18. a)** Espectros electrónicos en solución de MeOH de H<sub>3</sub>L3  $2,5 \times 10^{-5}$  M y del complejo (T2)  $1 \times 10^{-6}$  M. Las transiciones *d-d* se registraron empleado soluciones  $1 \times 10^{-3}$  M (recuadro). **b)** Espectro deconvolucionado de H<sub>3</sub>L3 entre 200 y 600 nm.

En el espectro del complejo, se observan desplazamiento de las bandas del ligando hacia mayores longitudes de onda, por efecto de la coordinación (**Tabla 5-12**). Las señales observadas a 260 nm, 313 nm y la determinada por deconvolución a 400 nm se asignan a transiciones de transferencia de carga ligando  $\rightarrow$  metal.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-12.** Espectro electrónico del complejo (T2) en solución de MeOH y en estado sólido.

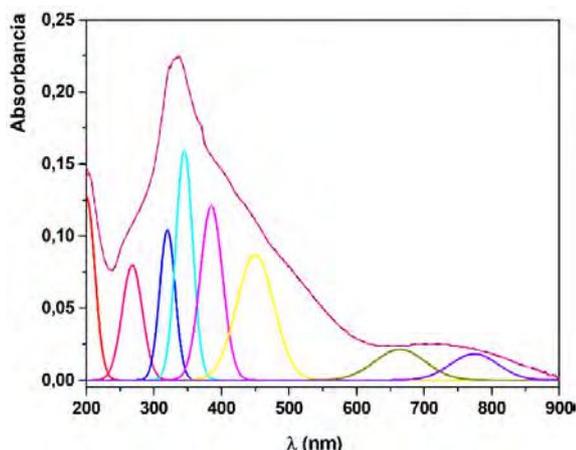
H <sub>3</sub> L3	Complejo [Cu <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> L3) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O		
Solución (nm)(ε, M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Solución (nm)(ε, M <sup>-1</sup> .cm)	R.Difusa (nm)	Asignaciones
215 (1,54x10 <sup>4</sup> )* <sup>a</sup>	227 sh	200* <sup>a</sup>	Transición intra-ligando
	260 sh	268* <sup>a</sup>	Transición transferencia de carga
	313 sh		Transición transferencia de carga
303 (1,56x10 <sup>4</sup> )* <sup>a</sup>	327 (7,34x10 <sup>4</sup> )	320* <sup>a</sup>	Transición intra-ligando
312 (1,80x10 <sup>4</sup> )* <sup>a</sup>	338 (6,98x10 <sup>4</sup> )	345* <sup>a</sup>	Transición intra-ligando
345 (3,78 x10 <sup>3</sup> )* <sup>a</sup>	376 (2,36x10 <sup>4</sup> )* <sup>a</sup>	385* <sup>a</sup>	Transición intra-ligando
	400 (2,46x10 <sup>4</sup> )* <sup>a</sup>	450	Transición transferencia de carga
	678* <sup>b</sup> (340)	670* <sup>a</sup> 774* <sup>a</sup>	Transición d-d

\*<sup>a</sup> Valores determinados por deconvolución. La deconvolución del ligando se muestra en la **Figura 5-18 b**).

\*<sup>b</sup> La banda fue registrada usando una solución 1x10<sup>-3</sup> M.

Una banda ancha, entre 590 y 900 nm, con máximo a 678 nm, que se representa en el recuadro de la **Figura 5-18 a**), corresponde a las transiciones d-d. Como se explicó anteriormente, cada centro de cobre hexacoordinado O<sub>5</sub>N experimenta una distorsión tetragonal según el eje Z por efecto Jahn Teller, lo que da lugar a tres transiciones posibles. La deconvolución de la banda a 678 nm ajusta a dos campanas gaussianas con máximos a 664 nm y 735 nm, que corresponden a las transiciones  $dxz, dyz \rightarrow dx^2-y^2$  y  $dxy \rightarrow dx^2-y^2$ , respectivamente. La tercera banda, debida a la transición  $dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$ , no se observa ya que se espera por encima de los 900 nm. [19]

El espectro de absorción obtenido mediante la técnica de reflectancia difusa, entre 200 y 900 nm, se muestra en la **Figura 5-19**). Si bien el espectro es más ancho y por ello menos definido que el obtenido en solución, el procedimiento de deconvolución permitió realizar algunas comparaciones.



**Figura 5-19.** Espectro de absorción de la muestra sólida obtenido por reflectancia difusa: Se muestra la mejor deconvolución lograda para este espectro.

Para la deconvolución de las bandas entre 200 y 400 nm, se realizaron diversos procedimientos hasta lograr el mejor ajuste, con máximos de absorbancia en 200, 268, 320, 345, 385 y 450 nm. El hombro que en el espectro en solución se observa a 313 nm no pudo detectarse en el espectro de la muestra sólida. En la región de baja energía se observa una banda ancha sin

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

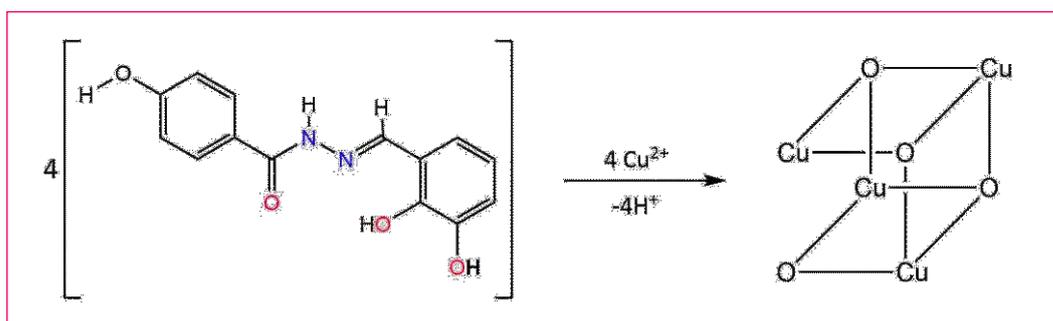
máximo definido, que corresponde a los tránsitos  $d-d$ , que ajusta a dos campanas gaussianas con máximos a 670 y 774 nm. La diferencia encontrada para la banda de transferencia de carga situada a 450 nm y la banda a 774 nm, debida al tránsito  $dxy \rightarrow dx^2-y^2$ , respecto a los valores obtenidos en el espectro de la solución (400 y 735 nm, respectivamente), permite deducir que en solución ocurre algún tipo de interacción con el solvente, lo que ocasiona, como en (T1), una distorsión aún mayor en la esfera de coordinación de cada centro metálico, sin ruptura del complejo.

### 5.1.3. DHBHBH con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ : $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

En esta sección se presenta la síntesis y caracterización estructural en estado sólido y en solución del compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4$ , al que en adelante se denominará complejo (T3), obtenido por reacción de perclorato cúprico con el ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  (analizado en la *sección 2.3 del capítulo 2*). Una característica que diferencia este compuesto del tetrámero (T2) es que cristaliza como un cubano abierto, en el que no todos los centros metálicos poseen la misma esfera de coordinación, como se observa en el *Esquema 5-4* y se discutirá a continuación.

#### 5.1.3.1. Síntesis

Se disolvieron 0,1853 g (0,5 mmol) de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  en 10 ml de MeOH y se adicionaron gota a gota 0,1366 g (0,5 mmol) de  $\text{H}_3\text{L3}$  disueltos en 15 ml del mismo solvente. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo y agitación continua durante 4 horas. Se trasvasó la solución resultante a un cristizador y se la dejó en reposo a temperatura ambiente. Luego de aproximadamente un mes se obtuvieron monocristales de color verde, de calidad adecuada para el análisis estructural por DRX (*Esquema 5-4*). El rendimiento de la reacción fue de 45% (0,1673g). No pudo determinarse el punto de fusión del complejo debido a que no funde en el límite máximo de temperatura del instrumento (330°C).



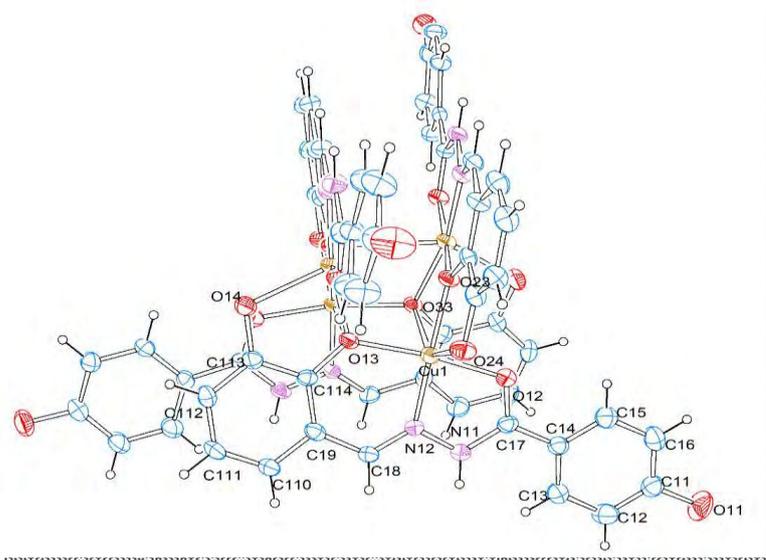
*Esquema 5-4.* Esquema de reacción del complejo  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

#### 5.1.3.2. Características estructurales del complejo

La estructura cristalina del compuesto se determinó por difracción de rayos X de monocristal cuya representación ORTEP [10] se presenta en la *Figura 5-20*. El mapa de densidad electrónica

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

mostró la presencia de moléculas de solvente, las que por encontrarse con un grado variable de desorden no pudieron modelarse satisfactoriamente. Los datos cristalográficos más relevantes que surgen del refinamiento de la estructura se presentan en la **Tabla 5-13**.



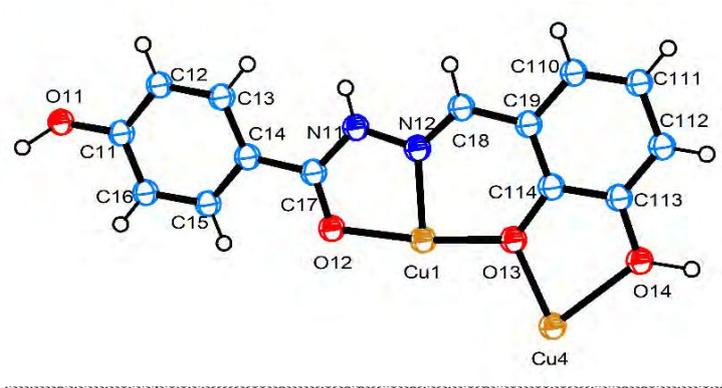
**Figura 5-20.** Representación ORTEP del compuesto (T3) con la numeración impuesta a los átomos. El primer número se emplea para diferenciar el ligando al que pertenece cada átomo.

**Tabla 5-13.** Datos cristalográficos seleccionados de  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4$  (T3)

Formula empírica	$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{Cl}_4\text{O}_{32}$
Peso Formula	1736,95 g/mol
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones celda unidad	$a = 11,8712(4)\text{Å}$
	$b = 32,2590(9)\text{Å}$
	$c = 19,6548(7)\text{Å}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 100.344(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$7404,53\text{Å}^3$
Z	4

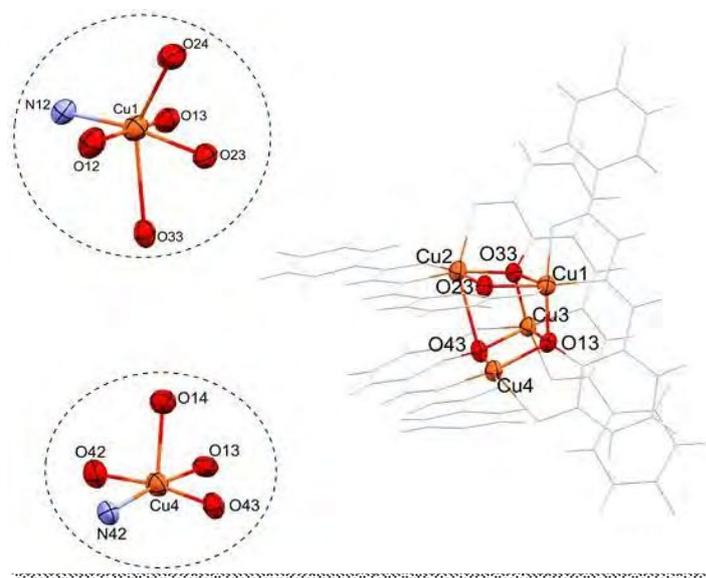
Los resultados cristalográficos muestran que cada ligando coordina con carga -1, a dos centros de Cu(II) de manera similar a lo descrito anteriormente para (T2), generando tres pseudoanillos, dos de cinco y uno de seis miembros, como se observa en la **Figura 5-21**.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-21:** Representación ORTEP de una molécula de ligando con la correspondiente numeración de los átomos, donde se muestra el carácter tetradentado del ligando al interactuar con dos centros de cobre.

La coordinación origina, al igual que en los dos tetrámeros previamente descritos, un cubo distorsionado Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> que se diferencia de los anteriores por tener uno de sus lados abierto. Como puede observarse en la **Figura 5-22**, en los vértices de este cubano se ubican, de manera alternada, átomos de cobre y de oxígeno de grupos fenóxido, de distintos ligandos, los que actúan como puente entre tres átomos de cobre. Tres de ellos, Cu(1), Cu(2) y Cu(3), se encuentran hexacoordinados, en un entorno O<sub>5</sub>N, con geometría octaédrica distorsionada, mientras que el restante, Cu(4), se encuentra pentacoordinado (O<sub>4</sub>N), con geometría piramidal de base cuadrada, también distorsionada.



**Figura 5-22.** Representación ORTEP (T3) resaltando la estructura de cubano abierto y la esfera de coordinación alrededor de los átomos de Cu1 y Cu4.

Como tres de los iones Cu(II) presentan el mismo entorno de coordinación con características geométricas similares, la discusión se centrará en el ion Cu(1), escogido como representativo, y en el ion Cu(4), por encontrarse en la red cristalina con una geometría diferente. Los cuatro ligandos monoaniónicos se diferenciarán en el texto como [H<sub>2</sub>L3]<sup>(n)</sup>, con n = 1-4.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Como se observa en la **Figura 5-22**, el ion Cu(1) ocupa el centro de un octaedro distorsionado, en el cuál cinco de los átomos coordinantes son oxígenos de tres ligandos distintos y el sexto, corresponde al átomo de nitrógeno azometina, de uno de ellos. En el plano ecuatorial del octaedro se ubica uno de los ligandos,  $[\text{H}_2\text{L}_3^-]^{(1)}$ , que interacciona con el centro metálico mediante los átomos O13 del grupo hidroxilo deprotonado, N12 del grupo azometina y O12 del grupo carbonilo. Un segundo ligando,  $[\text{H}_2\text{L}_3^-]^{(2)}$ , ocupa la otra posición ecuatorial y una de las posiciones axiales del octaedro, coordinando a través del átomo de oxígeno del grupo fenoxo O(23) y el átomo de oxígeno del grupo O24H protonado, respectivamente. En posición trans a éste último se ubica el átomo de oxígeno O(33) perteneciente al grupo fenóxido de un tercer ligando  $[\text{H}_2\text{L}_3^-]^{(3)}$ , que completa la esfera de coordinación octaédrica.

El átomo O13 del ligando  $[\text{H}_2\text{L}_3^-]^{(1)}$ , a su vez, se une con el centro de Cu(4) como se observa en la **Figura 5-21**.

Las distancias de enlace en el plano ecuatorial del octaedro son menores a 2 Å, con valores comprendidos entre 1,923 y 1,977 Å. La máxima diferencia, de 0,052 Å, se produce entre las distancias que involucran al átomo O23  $[\text{d}(\text{Cu}1\text{-O}23)]$  y al átomo N2, en posición trans a él  $[\text{d}(\text{Cu}1\text{-N}12)]$  (**Tabla 5-14**). Las longitudes de enlace axiales son mayores que las ecuatoriales,  $[\text{d}(\text{Cu}1\text{-O}24) = 2,258(4)$  Å y  $\text{d}(\text{Cu}1\text{-O}33) = 2,724(3)$  Å. Los ángulos formados por estos enlaces con los ecuatoriales se encuentran en el rango 69,8°-102,3° y 77,2°-110,5° y entre ellos forman un ángulo de 146,9°. La distorsión con respecto a la geometría regular también se refleja en los valores de las distancias y ángulos de enlace en el entorno de coordinación de los centros metálicos Cu(2) y Cu(3), los que adquieren valores característicos como se muestra en la **Tabla 5-14**.

El ion Cu(4) se encuentra en el centro de una pirámide de base cuadrada distorsionada, con el ligando  $[\text{H}_2\text{L}_3^-]^{(4)}$  coordinando en la base, mediante el átomo de oxígeno del grupo fenóxido (O43), el nitrógeno del grupo azometina (N42) y el átomo de oxígeno carbonílico (O42). La base se completa con el átomo (O13) del grupo fenóxido de la molécula  $[\text{H}_2\text{L}_3^-]^{(1)}$ . Ésta interacciona, a su vez, con el centro metálico a través del átomo (O14) del grupo hidroxilo, en posición meta respecto al grupo imina. Este átomo se ubica en el vértice de la pirámide, a una distancia de enlace mayor que las de la base, las que presentan valores comprendidos entre 1,935(3) Å y 1,977(1) Å, como se muestra en la última columna de la **Tabla 5-14**.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-14.** Parámetros geométricos seleccionados para el compuesto (T3).

Distancias de enlace (Å)							
Cu(1)	Cu(2)		Cu(3)		Cu(4)		
Cu1-O12	1,977(4)	Cu2-O22	1,965(3)	Cu3-O32	1,980(4)	Cu4-O42	1,951(4)
Cu1-O13	1,968(4)	Cu2-O23	1,940(3)	Cu3-O33	1,967(4)	Cu4-O43	1,935(3)
Cu1-O23	1,975(3)	Cu2-O33	2,001(3)	Cu3-O43	1,982(3)	Cu4-O13	1,977(3)
Cu1-N12	1,923(4)	Cu2-N22	1,944(4)	Cu3-N32	1,934(4)	Cu4-N42	1,916(4)
Cu1-O24	2,258(4)	Cu2-O34	2,303(4)	Cu3-O44	2,256(3)	Cu4-O14	2,233(4)
Cu1-O33	2,724(3)	Cu2-O43	2,796(4)	Cu3-O13	2,750(3)	Cu3-O23	----
N12-N11	1,374(7)	N22-N21	1,379(6)	N31-N32	1,372(7)	N41-N42	1,391(6)
C113-O14	1,358(7)	C214-O23	1,365(6)	C313-O34	1,382(7)	C413-O44	1,381(6)
C114-O13	1,347(7)	C213-O24	1,381(7)	C314-O33	1,342(7)	C414-O43	1,354(6)
C18=N12	1,281(8)	C28=N22	1,281(7)	C38=N32	1,265(8)	C48=N42	1,295(7)
C17-N11	1,338(8)	C27-N21	1,333(6)	C37-N31	1,344(8)	C47-N41	1,344(7)
C17-O12	1,268(7)	C27-O22	1,260(6)	C37-O32	1,255(7)	C47-O42	1,252(7)
Ángulos de enlace (°)							
O12-Cu1-N12	80,7(2)	O22-Cu2-N22	80,9(2)	O32-Cu3-N32	81,3(2)	O42-Cu4-N42	81,6(2)
O13-Cu1-N12	91,0(2)	O23-Cu2-N22	91,3(2)	O33-Cu3-N32	91,6(2)	O43-Cu4-N42	91,4(2)
O23-Cu1-N12	171,3(2)	O33-Cu2-N22	166,8(2)	O43-Cu3-N32	166,8(2)	O13-Cu4-N42	169,3(2)
O24-Cu1-N12	110,5(2)	O34-Cu2-N22	116,9(2)	O44-Cu3-N32	115,6(2)	O14-Cu4-N42	112,6(2)
O33-Cu1-N12	102,3(1)	O43-Cu2-N22	97,7(1)	O13-Cu3-N32	97,5(1)	O23-Cu4-N42	-----
O12-Cu1-O13	169,1(2)	O22-Cu2-O23	170,5(1)	O32-Cu3-O33	170,2(1)	O42-Cu4-O43	170,6(2)
O12-Cu1-O23	95,8(2)	O22-Cu2-O33	97,6(1)	O32-Cu3-O43	95,1(1)	O42-Cu4-O13	95,2(2)
O12-Cu1-O24	89,2(1)	O22-Cu2-O34	86,2(1)	O32-Cu3-O44	91,5(1)	O42-Cu4-O14	87,8(1)
O12-Cu1-O33	91,8(1)	O22-Cu2-O43	93,6(1)	O32-Cu3-O13	91,9(1)	O23-Cu4-O42	-----
O13-Cu1-O23	91,4(1)	O23-Cu2-O33	88,8(1)	O33-Cu3-O43	90,4(1)	O43-Cu4-O13	90,5(1)
O13-Cu1-O24	100,4(1)	O23-Cu2-O34	102,2(1)	O33-Cu3-O44	97,7(1)	O43-Cu4-O14	100,8(1)
O13-Cu1-O33	83,0(1)	O23-Cu2-O43	82,0(1)	O33-Cu3-O13	82,3(1)	O23-Cu4-O43	-----
O23-Cu1-O24	77,2(1)	O33-Cu2-O34	76,0(1)	O43-Cu3-O44	77,1(1)	O13-Cu3-O14	77,4(1)
O23-Cu1-O33	69,8(1)	O33-Cu2-O43	69,2(1)	O43-Cu3-O13	69,8(1)	O13-Cu3-O23	----
O24-Cu1-O33	146,9(1)	O44-Cu2-O43	144,8(1)	O13-Cu3-O44	146,8(1)		

Las distancias Cu...Cu en la distintas caras del cubano abierto son diferentes, siendo la distancia Cu(3)...Cu(4) la menor, con un valor de 3,2621(8) Å, lo que sugiere que no existe interacción directa entre los centros metálicos. Los parámetros geométricos muestran que tanto los iones Cu(1), Cu(2) y Cu(3) hexacoordinados, como el ion Cu(4) pentacoordinado, presentan geometrías distorsionadas por efecto Jahn-Teller [6] aunque con distinto grado de distorsión según el centro de cobre analizado.

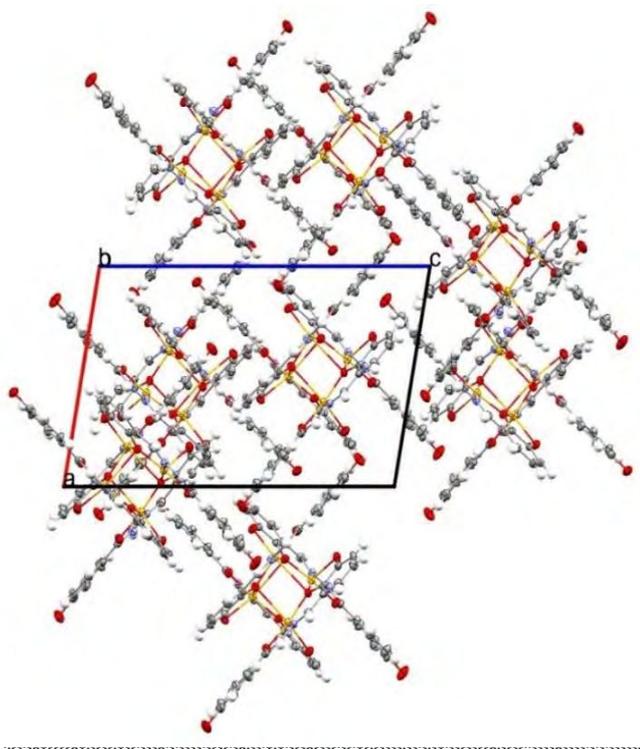
En el compuesto se observan interacciones intramoleculares por puente de hidrogeno no clásico C-H...A (con A = O o N) [13], las que se listan en la **Tabla 5-15**.

**Tabla 5-15.** Enlaces de hidrogeno para el compuesto en [Å] y ángulos en [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C13-H13...N11	0,93	2,54	2,8561(1)	100
C25-H25...O22	0,93	2,43	2,7496(1)	100
C35-H35...O32	0,93	2,46	2,7811(1)	100
C45-H45...O42	0,93	2,45	2,7718(1)	100

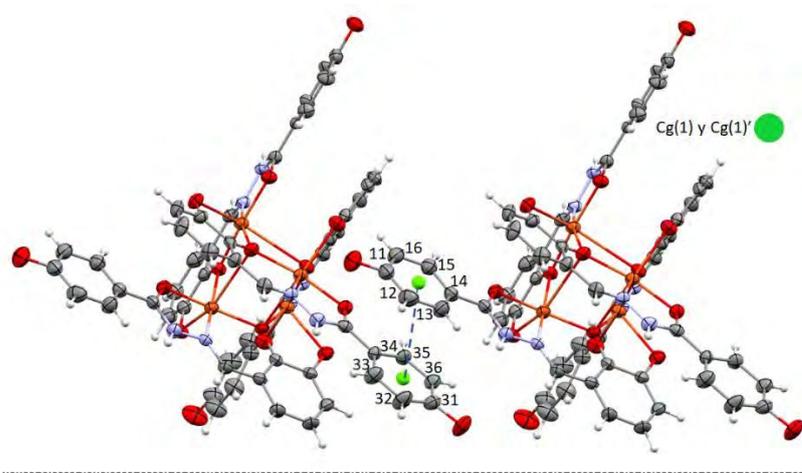
## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Los tetrámeros se interconectan generando una red polimérica bidimensional, la que se representa según el eje *b*, en la **Figura 5-23**.



**Figura 5-23.** Proyección de la red polimérica bidimensional.

Asimismo, se establecen interacciones no covalentes del tipo  $\pi$ - $\pi$ , en las que están implicados los anillos aromáticos del fragmento 4-HBH,  $Cg(1) \cdots Cg(1)'$ , siendo  $Cg(1)$  el centroide del anillo aromático (C12-C11-C14-C15-C16-C13) de la molécula  $[H_2L3]^{(4)}$ , y  $Cg(1)'$  el centroide del anillo aromático (C35-C33-C32-C34-C36-C31) de una molécula vecina  $[H_2L3]^{(3)}$ , rotado  $180^\circ$  respecto al primero, tal como se observa en la **Figura 5-24**.



**Figura 5-24.** Representación de dos tetrámeros adyacentes donde se muestra, en líneas punteadas, una de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre dos anillos del fragmento 4-HBH.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

En la **Tabla 5-16** se presentan los valores de los parámetros, definidos en el **Esquema 5-5**. En cada par, los anillos se encuentran apilados prácticamente paralelos siendo el valor del ángulo diedro  $\alpha$  de  $1,17^\circ$ . La distancia entre centroides, de  $3,8 \text{ \AA}$ , se encuentra dentro de los límites considerados para la existencia de interacciones de apilamiento, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía. [14,26]

**Tabla 5-16.** Parámetros geométricos [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ .

Anillos I—J	R <sub>c</sub> <sup>(a)</sup>	R1 <sub>v</sub> <sup>(b)</sup>	R2 <sub>v</sub> <sup>(c)</sup>	$\alpha$ <sup>(d)</sup>	Desplazamiento
Cg(1)···Cg(1') <sup>i</sup>	3,793	3,453	3,478	1,17	1,55

Operación de simetría: i)  $1+x, y, z$ .

(a) Distancia entre centroides de los anillos 1 y 1', (b) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1' al anillo 1.

(c) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1 al anillo 1' (d) Ángulo diedro entre los planos medios (1) y (1').

### 5.1.3.3. Espectroscopia vibracional

Se registraron los espectros FTIR y Raman del compuesto y se analizaron de forma comparativa con los del ligando H<sub>3</sub>L3. El espectro FTIR se registró empleando el método de pastilla de KBr, mientras que el espectro Raman se obtuvo usando línea de excitación de  $647,1 \text{ nm}$ .

El espectro FTIR registrado para el compuesto (T3) se muestra en la **Figura 5-25 a)** comparativamente con el del ligando, entre  $3800$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ . En la **Figura 5-25 b)**, se representan los espectros FTIR y Raman de (T3) entre  $1800$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros FTIR y Raman obtenidos con este compuesto se asemejan a los del tetrámero (T2), por lo que la asignación de las bandas es similar a la anteriormente presentada. Las señales debidas a algunos modos característicos del compuesto se resumen en la **Tabla 5-17**. La asignación completa de las bandas vibracionales de este compuesto puede consultarse en la **Tabla S5-2, Apéndice 4**, la que se presenta junto con la del tetrámero (T2) y la del ligando para una adecuada comparación.

En la descripción y en la tabla, a fin de compatibilizar con la nomenclatura establecida para el ligando en el capítulo 2, se ha obviado el primer número, necesario en la parte cristalográfica para diferenciar átomos equivalentes en los distintos ligandos. Los resultados espectroscópicos obtenidos muestran una buena correspondencia con la información cristalográfica y corroboran la coordinación tridentada del ligando (O,N,O) a uno de los centros metálicos. Como resulta esperable, los modos asignados a las vibraciones características de los grupos OH, C=N y C=O se modifican por efecto de la coordinación.

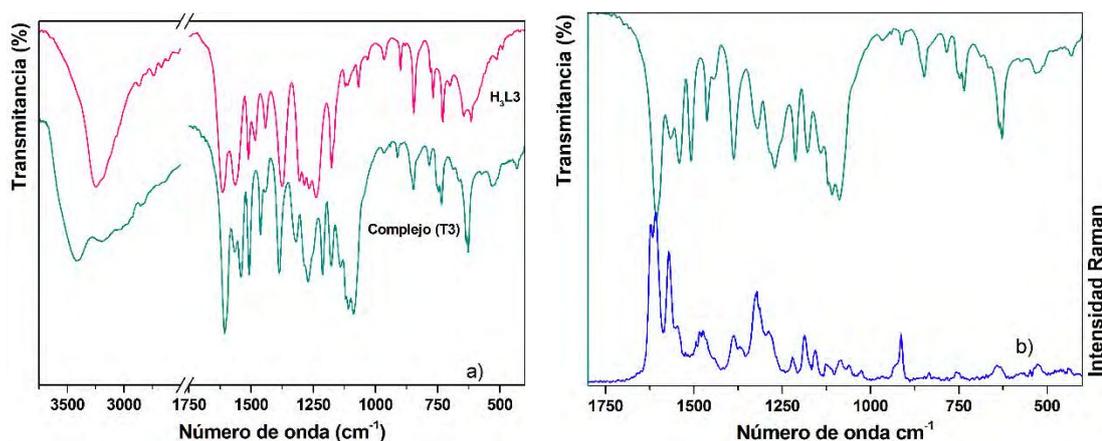
La ausencia de las bandas debidas a las vibraciones del grupo hidroxilo O3H en el ligando confirma la deprotonación de este grupo y la coordinación al centro metálico como monoanion (H<sub>2</sub>L3<sup>-</sup>), a través del átomo de oxígeno (O3) de cada ligando.

En la zona alta del espectro se observan las señales debidas a los modos de estiramiento asimétrico (hombro a  $3522 \text{ cm}^{-1}$ ) y simétrico ( $3391 \text{ cm}^{-1}$ ) de las moléculas de agua de hidratación, que no pudieron determinarse con exactitud por DRX debido al desorden

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

anteriormente mencionado. La presencia de estas moléculas en la red cristalina se deduce de la posición de estas señales dentro de la banda ancha asimétrica, de intensidad media, en esa región del espectro y de la señal asociada con el modo de deformación en el plano, que se observa como un hombro a  $1598\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1601\text{ cm}^{-1}$ ), con valores similares a los obtenidos para el tetrámero (T2) analizado en la *sección 5.1.2*.

Las señales débiles que aparecen en la cola de esta banda ancha, a números de onda menores a  $3250\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a los modos de estiramiento de los grupos N1H, O4H y CH de ambos anillos, esperados en esta zona.



**Figura 5-25.** a) Espectros FTIR comparativos del ligando y del complejo (T3), entre  $3800$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . b) Espectros FTIR y Raman del complejo ( $1800$ - $400\text{ cm}^{-1}$ )

De manera similar a lo determinado para el tetrámero (T2), la banda fuerte observada en el espectro IR de (T3) a  $1607\text{ cm}^{-1}$ , con dos componentes Raman muy intensas a  $1610\text{ cm}^{-1}$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$ , se asigna a los modos de estiramiento  $\text{C7}=\text{O2}$  y  $\text{C8}=\text{N2}$ . El primero de ellos se encuentra acoplado con los modos de deformación en el plano de los grupos N1H y O4H, y el segundo, con el del estiramiento del anillo DHB. Asimismo, se observan, como en el espectro de (T2), nuevas bandas asociadas con los modos estiramiento y de deformación en el plano de los pseudo-anillos de coordinación (**Tabla 5-17**).

Al comparar los espectros de los tetrámeros (T2) y (T3), se observan algunas diferencias importantes vinculadas con los modos vibracionales de los grupos  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ , respectivamente, los que presentan bandas características diferenciables según se encuentren coordinados o como contraiones.

Para el ion  $\text{ClO}_4^-$  se esperan cuatro modos normales de vibración debidos a los estiramientos (Cl-O) asimétrico y simétrico de este grupo y a las deformaciones en el plano, en fase y fuera de fase. De acuerdo con la bibliografía, estas vibraciones originan cuatro bandas Raman situadas a  $1110$ ,  $932$ ,  $626$  y  $460\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, de las cuales sólo dos son activas en IR ( $1110$  y  $626\text{ cm}^{-1}$ ) [27-29]. En el espectro IR del complejo se observa una intensa señal con varios máximos entre  $1150$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  que es el resultado de distintas absorciones superpuestas en esa zona. En ella se distingue una banda a  $1087\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1084\text{ cm}^{-1}$ ) que se asigna al modo de estiramiento asimétrico de este anión. Las otras vibraciones características dan origen a una banda IR de intensidad media a  $627\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $625\text{ cm}^{-1}$ ) y un hombro en el espectro Raman, a

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

932 cm<sup>-1</sup>. La cuarta banda, que se espera como una señal Raman débil, no pudo distinguirse con precisión en el espectro obtenido.

Las bandas IR a 575, 509 y 430 cm<sup>-1</sup>, ausentes en el espectro del ligando libre, corresponden a los modos de estiramientos metal-ligando.

**Tabla 5-17.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en cm<sup>-1</sup>) características del complejo (T3). Se incluye la asignación para el ligando H<sub>3</sub>L3, discutida en el capítulo 2, para comparación.

H <sub>2</sub> L3 (DHBHBH)			[Cu <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> L3) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·x H <sub>2</sub> O		
IR	Ra	Asignación	IR		Asignación
1615 vs, b	1614 vs	[νC7=O2 + δN1H] <sup>HBH</sup>	1607 vs, b	1622 vs	[νC7=O2 + δN1H] <sup>HBH</sup> + δO4H <sup>DHB</sup>
		νC8=N2 + [ν <sub>R</sub> + δO3H + δO4H] <sup>DHB</sup>		1610 vs	νC8=N2 + [ν <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup>
			1598 sh	1601 sh	δ(H <sub>2</sub> O) + [ν <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup> + HBH
1564 vs, b	1585 s	[ν <sub>R</sub> + δO3H] <sup>DHB</sup> + ν <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>	1562 w	1571 s	[ν <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup> + HBH
1555 sh	1574 s	[ν <sub>R</sub> + δO1H] <sup>HBH</sup>	1541 m-s	1547 w	[ν <sub>R</sub> + δO1H] <sup>HBH</sup>
1512 m-s		ν <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> + νC7N1 + δCN1H + νC4C7	1508 s		ν <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> + νC7N1 + δCN1H + νC4C7
			1463 m-w	1475 w	ν <sub>QR</sub> (Cu1O3C14C9C8N2-)
1442 m		[ν <sub>R</sub> + δO1H] <sup>HBH</sup>	1441 w		[ν <sub>R</sub> + δO1H] <sup>HBH</sup>
1376 vs,b	1370 w	[δC8H + δO3H + δO4H + ν <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup> + δN1H	1385 s	1385 w	[δC8H + ν <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup> + δN1H
		[δO1H + ν <sub>R</sub> ] <sup>HBH</sup>			[δO1H + ν <sub>R</sub> ] <sup>HBH</sup>
1307 vs	1306 m	ν <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>	1318 m-w	1323 m	ν <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>
1286 vs	1294 m	[νC-O3H + νC-O4H + νC9C8 + δCH] <sup>DHB</sup>	1287 sh	1288 w	[νC-O3 + νC-O4H + νC9C8 + δCH] <sup>DHB</sup>
		[νC-O1H + δCH] <sup>HBH</sup>			[νC-O1H + δCH] <sup>HBH</sup>
1268 vs		[νC-O4H + δO3H + δCH + δ <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup>	1272 m-w		[νC-O4H + δCH + δ <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup>
		[δCH + δO1H] <sup>HBH</sup> + νC7C4 + δCN1H			[δCH + δO1H] <sup>HBH</sup> + νC7C4 + δCN1H
1239 vs	1229 w,b	νC8C9 + [δO3H + δO4H + δCH] <sup>DHB</sup> + νN1-N2		1229 vw	νC8C9 + δCH <sup>DHB</sup> + νN1-N2
1193 sh		[νN1-N2 + νC7C4 + δCH] <sup>HBH</sup> + δCH <sup>DHB</sup>	1212 m		[νN1-N2 + νC7C4 + δCH] <sup>HBH</sup> + δCH <sup>DHB</sup>
1177 s	1178 w	[δO1H + δCH] <sup>HBH</sup>	1177 w	1188 w	[δO1H + δCH] <sup>HBH</sup>
				1087 s	1084 w
				936 sh	δ <sub>op</sub> (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
900 w	904 w	δ(N1C7O2) + δ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>	912 vw	913 m-w	δ(N1C7O2) + δ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>
				859 sh	
847 m-s	852 vw	γCH <sub>ip</sub> <sup>HBH</sup>	847 m-w		γCH <sub>ip</sub> <sup>HBH</sup>
				835 sh	
768 m-w		γ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> + γC7(O2)	747 m		γ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> + γC7(O2)
731 m		[γ <sub>R</sub> + γ C8H] <sup>DHB</sup>	734 m		[γ <sub>R</sub> + γ C8H] <sup>DHB</sup>
616 w	620 vw	δ <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> + DHB	627 m-s	625 sh	ν <sub>s</sub> (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
				532 w	528 vw
			509 sh		ν(Cu-L)
			430w		ν(Cu-L)

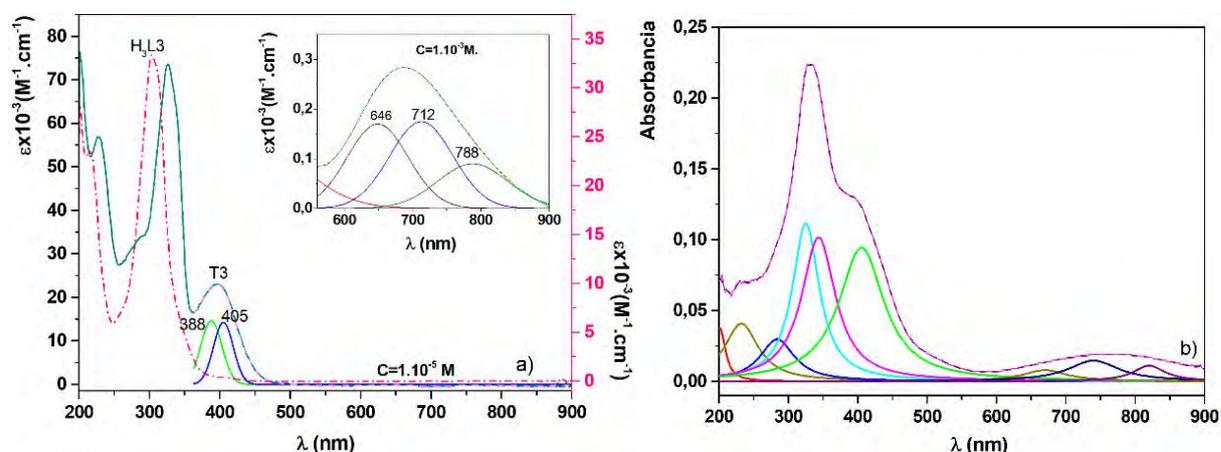
**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y DHB (aldehído). R: anillo; QR = pseudo-anillo, ν: estiramiento; δ: deformación en el plano; γ: deformación fuera del plano; ip: en fase; ν<sub>as</sub>: estiramiento asimétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

### 5.1.3.4. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Los espectros electrónicos del ligando y del complejo (T3), medidos en solución de metanol entre 200 y 900 nm, se presentan en la **Figura 5-26 a)**. En el recuadro de la figura se muestra el espectro deconvolucionado en la zona correspondiente a los tránsitos *d-d*. De manera semejante a lo determinado para los complejos de cobre descritos anteriormente, no se observan cambios importantes al emplear DMSO como solvente. En la **Figura 5-26 b)**, se

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

presenta el espectro de absorción registrado por reflectancia difusa para la muestra sólida entre 200 y 900 nm y los máximos obtenidos por deconvolución.



**Figura 5-26 a)** Espectros electrónicos de (T3) y de H<sub>3</sub>L3 en solución de MeOH  $1 \times 10^{-5}$ . Las transiciones *d-d* se registraron empleando una solución  $1 \times 10^{-3}$  M (recuadro). **b)** Espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa, en una muestra sólida de (T3).

Los máximos observados en el espectro del complejo en solución de MeOH y en estado sólido se comparan, junto con el del ligando en solución en la **Tabla 5-18**. En la **sección 2.3.5 del capítulo 2** se determinó, por deconvolución del espectro del ligando, que éste presenta cuatro máximos de absorción a 215, 303, 312 y 345 nm, los que en el complejo se desplazan hacia menores energías como se observa en la **Tabla 5-18**. Al igual que en el complejo (T2), se distinguen tres absorciones debidas a transiciones de transferencia de carga (TCLM), a 287, 313 y 405 nm. El espectro en solución muestra, en esta región, una buena correspondencia con el de absorción del sólido. El hombro a 313 nm en el espectro de la solución no se distingue en el espectro del sólido, posiblemente porque en esa zona se superpone la cola de la banda con máximo a 284 nm con la parte ascendente de la banda a 325 nm.

**Tabla 5-18.** Espectro electrónico del complejo (T3) en solución de MeOH y en estado sólido.

H <sub>3</sub> L3		T3		Asignaciones	
Solución (nm)( $\epsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Solución (nm)( $\epsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	R. difusa (nm)			
215 ( $1,5 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>	228 ( $5,7 \times 10^4$ )	232 <sup>*a</sup>		Transición intra-ligando	
	287 ( $3,4 \times 10^4$ )	284 <sup>*a</sup>		Transferencia de carga	
	313 sh			Transferencia de carga	
303 ( $1,6 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>	326 ( $7,4 \times 10^4$ )	325 <sup>*a</sup>		Transición intra-ligando	
312 ( $1,8 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>	338 sh	343 <sup>*a</sup>		Transición intra-ligando	
345 ( $4,0 \times 10^3$ ) <sup>*a</sup>	388 ( $1,5 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>			Transición intra-ligando	
	405 ( $1,4 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>	400 <sup>*a</sup>		Transición transferencia de carga	
	687 <sup>*b</sup>	646 <sup>*a</sup> 712 <sup>*a</sup> 788 <sup>*a</sup>	767	670 <sup>*a</sup> 740 <sup>*a</sup> 810 <sup>*a</sup>	Transición <i>d-d</i>

<sup>\*a</sup> Datos obtenidos por deconvolución. <sup>\*b</sup> La banda se registró empleando una solución  $1 \times 10^{-3}$  M. Los datos del ligando se pueden consultar en la sección 5.1.2.5. de este capítulo o en el capítulo 2.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

Como ya se ha descrito, en el sólido, cada cubano abierto  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  contiene tres iones  $\text{Cu(II)}$  en un entorno octaédrico, y el cuarto en uno piramidal de base cuadrada, lo que dificulta la interpretación del espectro en la zona correspondiente a los tránsitos  $d-d$ . En el espectro de la solución, la banda debida a las transiciones que involucran a los orbitales  $d$  del metal se extiende desde 550 a 900 nm con un máximo a 687 nm, mientras que, en el espectro de absorbancia del sólido se encuentra entre 600 y 900 nm, con un máximo a 767 nm. Ambos valores concuerdan con los esperados para complejos de  $\text{Cu(II)}$  penta y hexacoordinados con grupos cromóforos  $\text{CuO}_4\text{N}$  y  $\text{CuO}_5\text{N}$ . [19]

La diferencia observada entre los valores de los máximos de las curvas en solución (687 nm) y en estado sólido (767 nm) podría interpretarse como un cambio de la esfera de coordinación de los átomos de  $\text{Cu}$  hexacoordinados. Probablemente se produzca una ruptura del enlace axial más débil, que involucra al átomo de oxígeno situado fuera del eje  $z$  a una distancia promedio,  $d(\text{Cu-O})$ , de 2,74 Å (**Figura 5-22**), favorecida por la polaridad del solvente. En contraposición, cómo se observa en la **Figura 5-20 a) y b)**, la deconvolución de las curvas de ambos espectros ajusta a la suma de tres campanas gaussianas, cuyos máximos presentan un buen acuerdo dentro de los límites aceptables al comparar dos técnicas con distinto fundamento (**Tabla 5-18**), motivo por el cual los estudios realizados en solución no permiten determinar de manera concluyente el cambio en la esfera de coordinación en este medio.

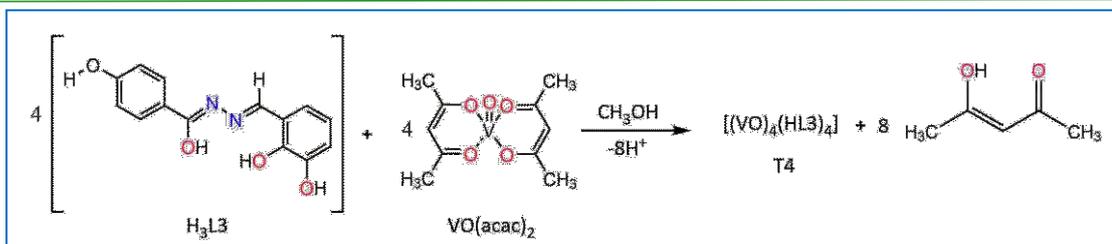
### 5.1.4 DHBHBH con $\text{VO}(\text{acac})_2$ : $[(\text{VO})_4(\text{HL3})_4] \cdot x\text{Solvente}$

En esta sección se describe la síntesis y caracterización, estructural por DRX y espectroscópica, de un nuevo complejo tetranuclear de  $\text{V(IV)}$ , al que por simplicidad se denominará  $[(\text{VO})_4(\text{HL3})_4]$  o (T4), el que se obtuvo por interacción del compuesto acetilacetato de vanadilo  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  con el ligando  $\text{H}_3\text{L3}$ .

#### 5.1.4.1. Síntesis

En un tubo de 50 ml conteniendo 0,1361 g (0,5 mmol) del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  disueltos en 10 ml de una mezcla  $\text{MeOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:4), se agregó cuidadosamente 1 ml de  $\text{MeOH}$  para que éste no se incorpore a la mezcla anterior y se establezcan dos fases. Posteriormente, se adicionaron, gota a gota, 10 ml de solución de acetilacetato de vanadilo (0,1316 g, 0,5 mmol) en  $\text{MeOH}$ , observándose en el tubo tres fases, las que fueron mezclándose lentamente. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente (entre 20°C-25°C) aproximadamente dos meses, luego de lo cual se obtuvieron monocristales de color negro apropiados para la determinación estructural del compuesto mediante DRX. El rendimiento de la reacción fue de 56% (0,1893 g). El compuesto descompone sin fundir por lo que no pudo determinarse su punto de fusión. La reacción de formación del complejo (T4) se muestra en el **Esquema 5-5**.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



Esquema 5-5. Reacción de formación del complejo (T4)

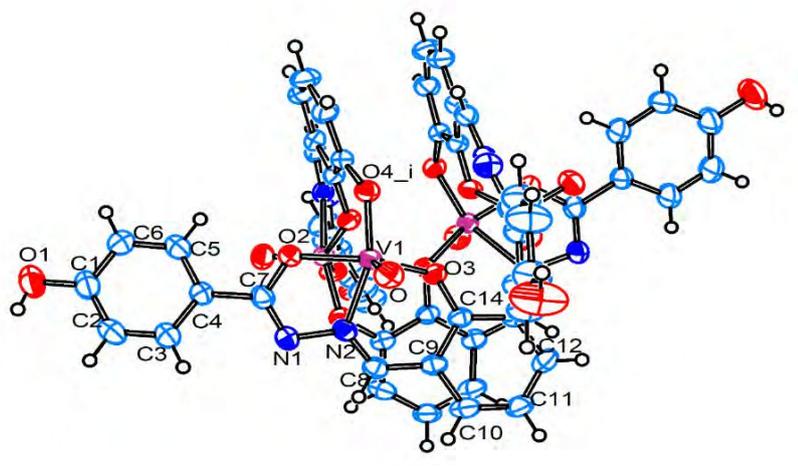
### 5.1.4.2. Características estructurales del complejo

Mediante la técnica de DRX de monocristal se determinó la estructura cristalina de (T4), cuya representación ORTEP se presenta en la **Figura 5-23**. El complejo cristaliza en el sistema tetragonal grupo espacial  $I4_1/a$ , con seis moléculas por celda unidad. Los datos cristalográficos más relevantes se listan en la **Tabla 5-19**.

**Tabla 5-19.** Datos cristalográficos seleccionados de  $[(VO)_4(HL3)_4]$  (T4)

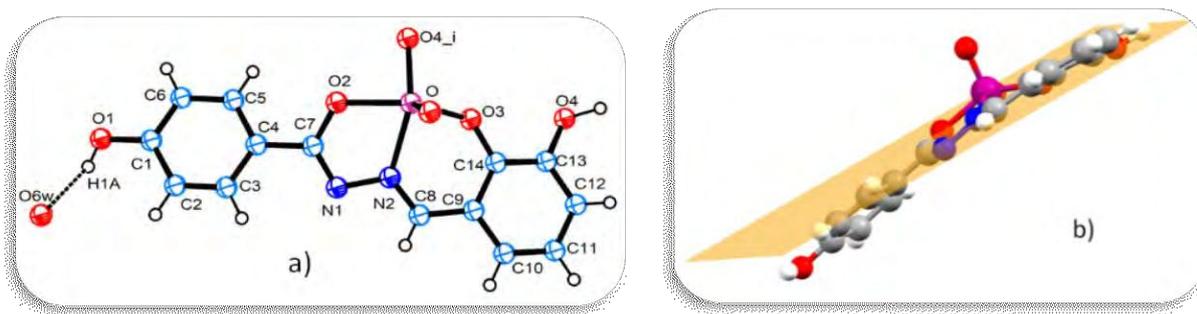
Formula empírica	$C_{56}H_{40}N_8O_{20}V_4$
Peso Formula	1348,68
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I4_1/a$
Dimensiones celda unidad	$a = 16,6118(3) \text{Å}$
	$b = 16,6118(3) (6) \text{Å}$
	$c = 24,2402(7) \text{Å}$
	$\alpha = 90 (6)^\circ$
	$\beta = 90 (4)^\circ$
	$\gamma = 90 (5)^\circ$
Volumen	$6689,1(3) \text{Å}^3$
Z	6

La hidrazona  $H_3L3$  coordina al ion  $VO^{2+}$  como dianión ( $HL3^{2-}$ ) en la forma tautomérica enol-imina (**Esquema 2-4**, capítulo 2). Como resultado de la interacción se origina un compuesto tetranuclear neutro, de estequiometría  $[(VO)_4(HL3)_4]$ , donde cada ligando se une a dos centros metálicos originando una estructura particular, abierta en uno de sus extremos, como se observa en la **Figura 5-23**. Para este complejo tampoco resultó posible determinar con exactitud la identidad y número de las moléculas de solvente por presentar éstas un alto grado de desorden.



**Figura 5-23.** Representación ORTEP del compuesto (T4). Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: i:  $1/2 - X, - Y, 1/2 + Z$ ; ii:  $3/4 - Y, 1/4 + X, 1/4 + Z$ ; iii:  $3/4 + Y, 3/4 - X, 3/4 + Z$

Cada centro de V(IV) se encuentra rodeado por cinco átomos donores en un entorno piramidal de base cuadrada,  $VO_4N$  (**Figura 5-24 a**). Uno de los ligandos  $(HL3^{2-})^{(1)}$  coordina mediante el átomo O3, del grupo fenóxido, el átomo de nitrógeno del grupo azometina (N2) y el átomo O2 del grupo carbonilo enolizado. Completa la base de la pirámide un segundo ligando  $(HL3^{2-})^{(2)}$ , el que coordina al centro metálico mediante el átomo de oxígeno O14\_i del grupo OH situado en posición meta respecto al grupo imina. En la posición apical se ubica el átomo de oxígeno del grupo oxovanadio(IV), a una distancia  $[d(V=O) = 1,5903(1)\text{Å}]$ . El átomo metálico se encuentra desplazado aproximadamente  $0,369\text{ Å}$  por encima del plano basal, como se observa en la **Figura 5-24 b**). La coordinación del ligando origina dos pseudo-anillos, uno de cinco (V1-O2-C7-N1-N2) y otro de seis miembros (V1-N2-C8-C9-C14-O3), los que comparten el enlace V-N2, análogamente a lo observado en los compuestos de cobre analizados anteriormente.



**Figura 5-24.** a) Representación ORTEP de uno de los centros de cobre y su entorno de coordinación. b) Disposición de esa unidad sobre el plano del ligando.

Debido a que los parámetros geométricos son equivalentes para las cuatro unidades monoméricas que forman el compuesto tetranuclear, en la **Tabla 5-20** se presentan sólo aquellos asociados al entorno de coordinación de uno de los centros de V(IV).

Como se observa en la **Figura 5-24 a**), el ligando se encuentra coordinado al catión vanadilo  $VO^{2+}$  en la forma enol-imina, lo que se establece a partir de los cambios observados en la cadena

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

central de la hidrazona al pasar de la forma ceto-amina [(H)C8=N2-N1(H)-C7=O2], en el ligando H<sub>3</sub>L3 libre, a la forma enol-imina deprotonada [(H)C8=N2-N1=C7-O2<sup>-</sup>], en (T4). Debido a la redistribución electrónica que se produce en esta cadena por la enolización del fragmento de la hidracida, las longitudes de enlace C7O2 y C7N1 adoptan carácter de enlace simple y doble, respectivamente (**Tabla 5-20**), con valores típicos de hidrazonas que coordinan en la forma tautomérica enol-imina [22,30]. A su vez, por efecto de la coordinación a través del átomo de nitrógeno N2, la distancia N1-N2, aumenta 0,0386 Å respecto a la del ligando libre.

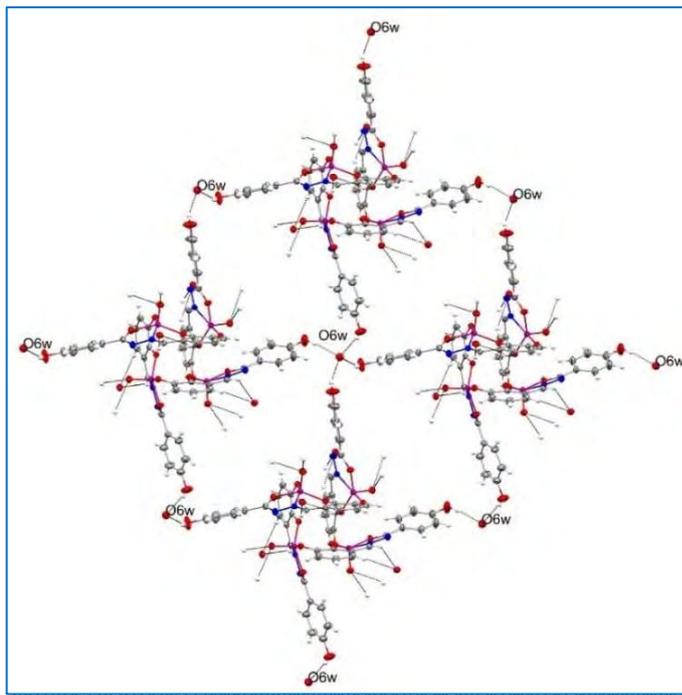
Los ángulos de enlace en la cadena central de la hidrazona se modifican levemente respecto a los del ligando libre, encontrándose las mayores diferencias en los ángulos N2-N1-C7 y O2-C7-C4, que involucran a los átomos de la cadena de la hidrazona que originan el pseudo-anillo de coordinación de cinco miembros.

**Tabla 5-20.** Parámetros geométricos seleccionados para el ligando y para uno de los centros de vanadio en (T4).

	Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace [°]	
	H <sub>3</sub> L3	T4		H <sub>3</sub> L3	T4
C14-O3	1,365(3)	1,3337(2)	O3-C14-C9	123,4(2)	124,07
C9-C14	1,391(4)	1,4257(4)	C14-C9-C8	122,6(2)	120,79
C9-C8	1,444(4)	1,4391(4)	C9-C8-N2	120,8(2)	123,32
C8-N2	1,276(3)	1,2689(3)	C8-N2-N1	117,2(2)	116,92
N2-N1	1,381(3)	1,4196(3)	N2-N1-C7	118,2(2)	108,42
C7-N1	1,341(3)	1,2763(3)	O2-C7-N1	120,4(2)	122,08
C7-O2	1,242(3)	1,3210(4)	N1-C7-C4	118,5(2)	120,62
C4-C7	1,468(4)	1,4813(4)	C3-C4-C7	123,8(3)	121,87
V1-O2		1,9293(1)	O2-C7-C4	121,1(2)	117,25
V1-O3		1,8966(3)	O2-V1-N2		74,92
V1-O4 <sub>i</sub>		1,8045(3)	O3-V1-N2		85,41
V1-N2		2,0731(2)	O4 <sub>i</sub> -V1-N2		157,47
O4-C13		1,3297(1)	O2-V1-O3		146,47
V1-O		1,5831(1)	O2-V1-O4 <sub>i</sub>		85,25
			O3-V1-O4 <sub>i</sub>		106,51
			O-V1-O2		108,29
			O2-V1-N2		95,54
			O-V1-O4 <sub>i</sub>		100,85
			O-V1-O3		100,31

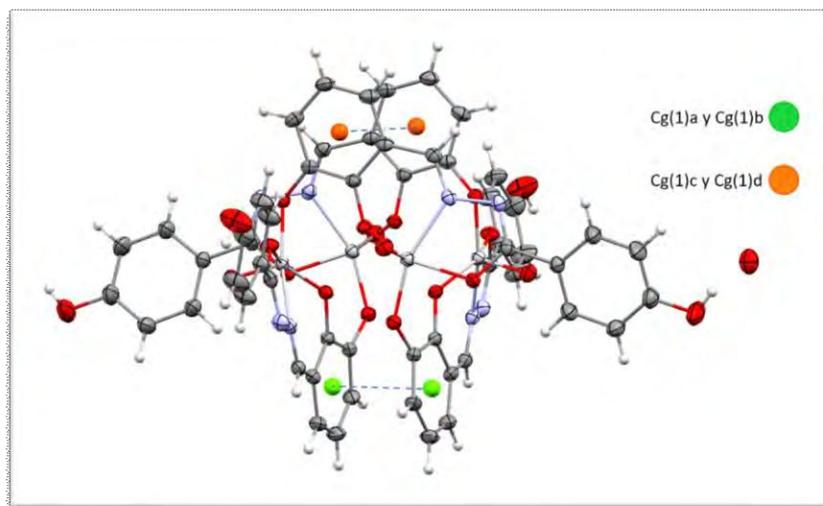
En la red cristalina se observan interacciones intermoleculares generadas por puentes de hidrógeno que involucran a las moléculas de agua y al grupo O1H del fragmento de la hidracida. Cada molécula de agua interconecta cuatro tetrámeros, originando cadenas infinitas que se extienden a lo largo del cristal en dos direcciones, como se observa en la **Figura 5-25**. En cada cadena, la molécula de agua interactúa con el grupo O1A-H del fragmento de la hidracida de dos unidades adyacentes, como dadora de hidrógeno O6w-H...O1AH, con uno de estos grupos y como aceptora de hidrógeno con el otro, HO6w...H-O1A.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-25.** Representación bidimensional de la estructura cristalina de (T4) mostrando la formación de cadenas en dos direcciones.

A lo largo de estas cadenas se establecen también interacciones intramoleculares de tipo  $\pi$ - $\pi$  que involucran a los anillos aromáticos del fragmento del aldehído DHB (C9C10C11C12C13C14), las que se representan en la **Figura 5-26**. La distancia entre los centroides de estos anillos, Cg(1)a...Cg(1)b y Cg(1)c...Cg(1)d, es de 3,4851 Å (**Tabla 5-21**) lo que muestra que se produce una interacción de fuerza intermedia entre ellos.



**Figura 5-26.** Interacciones intermoleculares del tipo  $\pi$ - $\pi$ , representadas con líneas punteadas, entre anillos del aldehído DHB.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-21.** Parámetros geométricos [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ .

Anillos 1(a, c)-1(b, d)	Rc <sup>(a)</sup>	R1v <sup>(b)</sup>	R2v <sup>(c)</sup>	$\alpha$ <sup>(d)</sup>	Desplazamiento
Cg(1)a...Cg(1)b	3,4851	3,3788	3,3788	6	0,839
Cg(1)c...Cg(1)d	3,4851	3,3788	3,3788	6	0,839

(a) Distancia entre los centroides de los anillos 1(a, c) y 1(b, d), (b) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1(a, c) al anillo 1(b, d). (c) Distancia vertical desde el centroide del anillo 1(b, d), al anillo 1(a, b), (d) Ángulo diedro entre los planos medios [1(a, c)] y [1(b, d)].

### 5.1.4.3. Espectroscopia vibracional

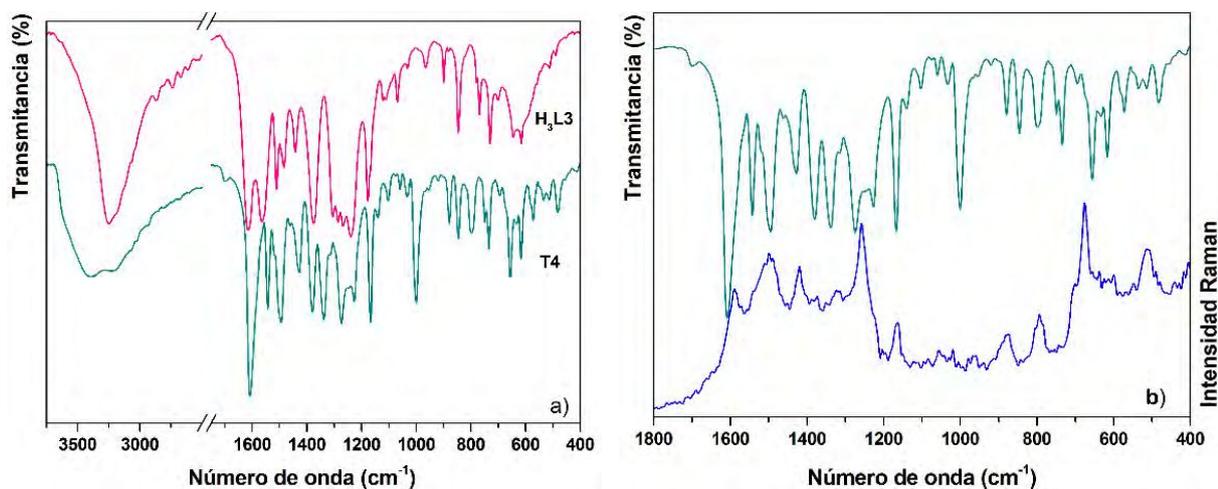
Los espectros FTIR del compuesto (T4) y del ligando H<sub>3</sub>L3 (analizado en la *sección 2.3, capítulo 2*) se muestran comparativamente en la **Figura 5-27 a)**, entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. En la **Figura 5-27 b)** se presentan los espectros FTIR y Raman del complejo, entre 1800 y 400 cm<sup>-1</sup>. El espectro Raman se obtuvo usando la línea de excitación de 647,1 nm, mientras que el espectro FTIR se registró empleando el método de pastilla de KBr. Algunas bandas seleccionadas se muestran en la **Tabla 5-22** o se discuten brevemente a continuación. En la **Tabla S5-3** del *Apéndice 4* se presenta la asignación completa de las bandas vibracionales observadas.

Comparando el espectro FTIR del complejo con el del ligando libre, se observan las variaciones esperadas como consecuencia de la enolización y doble deprotonación de la hidrazona (HL3<sup>2-</sup>), como se discutirá a continuación. También para este complejo, los resultados espectroscópicos muestran una buena correspondencia con la información cristalográfica, confirmando la coordinación del ligando como tridentado (O,N,O) en la forma tautomérica enol-imina.

En el espectro FTIR de (T4) se observa entre 3700 y 2800 cm<sup>-1</sup>, una banda ancha asimétrica que contiene señales poco definidas. En ella se distingue un hombro a 3610 cm<sup>-1</sup> y un máximo a 3392 cm<sup>-1</sup>, que se atribuyen a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de las moléculas de agua de cristalización. La deformación en el plano de estas moléculas se asocia, por similitud con los complejos anteriormente presentados, con un hombro en el espectro IR del complejo, a 1598 cm<sup>-1</sup>, con una contraparte intensa en Raman a 1591 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro IR del ligando H<sub>3</sub>L3, una banda intensa y ancha a 3249 cm<sup>-1</sup> se asignó, con la ayuda de cálculos DFT (ver capítulo 2), al estiramiento de los grupos O3H y O4H del fragmento del aldehído. En el complejo, debido a la deprotonación del grupo O3H se observa solo una banda con máximo a 3201 cm<sup>-1</sup>, la que se atribuye entonces, al estiramiento del grupo O4H, ubicado en posición meta respecto al grupo imina. Las bandas débiles en la región 3011-3069 cm<sup>-1</sup>, corresponden a los estiramientos C-H de ambos anillos de la hidrazona. [16]

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-27.** a) Espectros FTIR comparativos del ligando y del complejo (T4) (3800-400  $\text{cm}^{-1}$ ); b) Espectros FTIR y Raman del complejo (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

En el complejo se observan cambios importantes en las bandas del ligando asociadas con los modos característicos de la función amida del fragmento de la hidracida. Aquellas debidas a las vibraciones de estiramiento, deformación en el plano y fuera del plano del grupo N11H, así como la banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O), se encuentran ausentes en el espectro IR del complejo. Este comportamiento es consistente con la enolización del fragmento de la hidracida en el ligando y con el consecuente cambio en la cadena central de la hidrazona desde la forma ceto-amina/enol-imina a la forma enol-imina/enol-imina.

La enolización de H<sub>3</sub>L3 conduce a la aparición, en el espectro IR del complejo, de una nueva banda de intensidad media a 1337  $\text{cm}^{-1}$  y de una banda intensa a 1608  $\text{cm}^{-1}$  (Ra: 1603  $\text{cm}^{-1}$ ). La primera se origina por el estiramiento C-O del grupo enolato, a través del cual coordina al centro de V(IV) y la segunda se debe a la vibración de estiramiento entre los átomos C8=N1-N2=C9, que forman parte de la cadena central. [31]

Por analogía con los complejos anteriormente descritos, una banda intensa a 1591  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman (IR: 1589  $\text{cm}^{-1}$ ) se asigna al modo de estiramiento C=C del anillo del aldehído acoplado con el de deformación en el plano de las moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalización. La banda de intensidad fuerte a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Ra: 1004  $\text{cm}^{-1}$ ), que no está presente en el espectro FTIR del ligando libre, se atribuye al modo de estiramiento del grupo V=O. [32-34]

Las bandas asociadas con el estiramiento de los pseudo-anillos de coordinación [VO<sub>3</sub>C<sub>14</sub>C<sub>9</sub>C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>] y [VO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>], se observan a 1494 y 1428  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que las bandas asociadas con los modos de deformación de estos anillos se encuentran por debajo de 900  $\text{cm}^{-1}$ .

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

**Tabla 5-22.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) características del complejo (T4). Se incluye la asignación para  $\text{H}_3\text{L}_3$ , discutida en el capítulo 2, para comparación.

$\text{H}_3\text{L}_3$ (DHBHBH)			[(VO) <sub>4</sub> (HL <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] · x solvente		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
1615 vs, b	1614 vs	[ $\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}$ ] <sup>HBH</sup> $\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$	1608 vs, as	1603 sh	$\nu\text{C8}=\text{N2}-\text{N1}=\text{C7}$
				1589 sh	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{\text{cris}} + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$
1564 vs, b	1585 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1565 sh	1573 vw	$[\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$
1555 sh	1574 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1543 m	1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1512 m-s		$\nu_{\text{R}}\text{HBH} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1520 sh	1510 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \nu\text{C4C7}$
1484 m	1497 m-w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \delta\text{CN1H}$	1500 sh	1499 m-w	$\delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \delta\text{O14H}$
			1494 m	1492 m-w	$\nu_{\text{QR}}(\text{VO3C14C9C8N2-})$
1442 m		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1436 sh	1430 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
			1428 m-w	1419 m-w	$\nu_{\text{QR}}(\text{V-O2-C7-N1-N2-})$
1376 vs, b	1370 w	$[\delta\text{C8H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$ $[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1380 m		$[\delta\text{C8H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + [\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
			1337 m		$\nu\text{C7-O2}$
1307 vs	1306 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1315 sh	1322 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1286 vs	1294 m	$[\nu\text{C-O3H} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1284 sh		$[\nu\text{C-O3} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1268 vs		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{r}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$	1274 m	1273 sh	$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{r}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4}$
1239 vs	1229 w,b	$\nu\text{C8C9} + [\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$	1246 sh	1258 vs	$\nu\text{C8C9} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$
1193 sh		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1227 m	1225 sh	$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
1177 s	1178 w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1167 s	1164 m-w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
			1000 s, b	1004 vvw	$\nu(\text{V}=\text{O})$
			879 w	874 m-w	$\delta_{\text{QR}}(\text{V1N2N1C7O2})$
847 m-s	852 vw	$\gamma\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$	846 w		$\gamma\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$
				805 m-w	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO3C14C9C8N2})$
780 w		$\delta_{\text{r}}^{\text{DHB}} + \delta(\text{N2C8C9})$	798 w,b	798 m-w	$\delta_{\text{r}}^{\text{DHB}} + \delta(\text{N2C8C9})$
768 m-w		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C7}(\text{O2})$	749 m-w		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C7}(\text{O2})$
731 m		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C8H}]^{\text{DHB}}$	734 m-w		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C8H}]^{\text{DHB}}$
				674 vs	$\delta(\text{O}-\text{V-O4-i})?$
			581 sh		$\nu_{\text{as}}(\text{O2-V-O3})$
			572 vw		$\nu_{\text{s}}(\text{O2-V-O3})$
			535 vw	531 sh	$\rho_{\text{w}}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
516 vw		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH} + \gamma\text{N1H}]^{\text{HBH}}$	513 vw	509 m	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH}]_{\text{HBH}}$
			483 vw		$\nu(\text{V-N2})$

**Referencias:** Precursores: 4-HBH (hidrazida) y DHB (aldehído), R: anillo; QR: pseudo-anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho$ : rocking; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico. **Intensidades de las bandas experimentales vs:** muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte.

En el espectro del complejo una banda débil a  $535 \text{ cm}^{-1}$  se asigna, de acuerdo con los datos reportados en la bibliografía [16], al modo de deformación  $\rho_{\text{w}}$  de las moléculas de agua presentes en la esfera de solvatación.

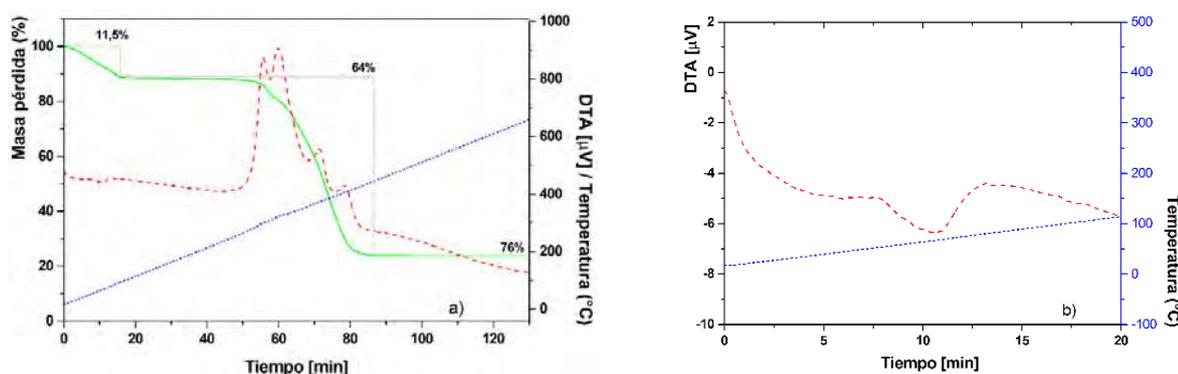
En la zona de bajas frecuencias del espectro FTIR se observa la aparición de una banda a  $483 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna al estiramiento del enlace V-N2, y de dos bandas, a  $581$  y  $572 \text{ cm}^{-1}$  que se asocian a los modos de estiramiento O2-V-O3, asimétrico y simétrico. [35]

### 5.1.4.4. Análisis térmico (TGA/DTA)

Se determinó la estabilidad y la descomposición térmica de (T4), entre  $20^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ -mediante medidas termogravimétricas y análisis térmico diferencial (**Figura 5-28**), en atmósfera de oxígeno y a una velocidad de flujo de  $20 \text{ ml/min}$ .

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

En el termograma se observa una pérdida de masa de 11,5% entre 21°C y 90°C la que, de acuerdo con lo determinado de la curva DT, ocurre en dos etapas, como se observa en la **Figura 5-28 b**). Se propone que ambos procesos endotérmicos se asocian con la pérdida inicial de tres moléculas de metanol entre 21° y 60°, seguida por la pérdida de cinco moléculas de agua entre 60 y 90°C (calculado 12,1%). La degradación del complejo se inicia a 249°C en sucesivos procesos exotérmicos hasta una temperatura de 448°C. El complejo se oxida de V(IV) a V(V) en atmósfera de oxígeno, obteniéndose como residuo final dos moléculas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (experimental: 24%, calculado: 23,7%).



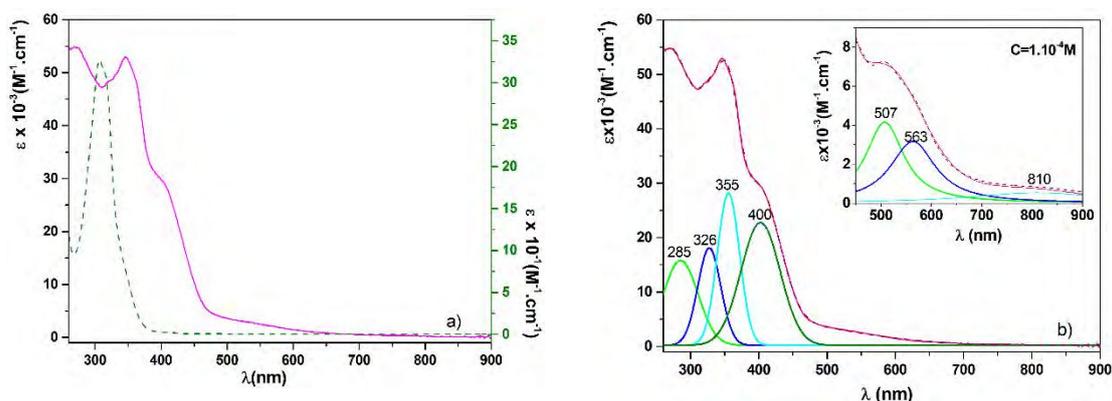
**Figura 5-28.** a) Curvas TG (—) y DT (----) del complejo (T4) en función del tiempo. b) Región ampliada, entre 21 y 90°C, de la curva DTA.

### 5.1.4.5. Espectroscopía Electrónica UV-visible y Reflectancia difusa

Se registraron los espectros electrónicos UV-Vis del complejo en solución de MeOH y de DMSO y en estado sólido mediante la técnica de reflectancia difusa. Debido a que en MeOH el compuesto presenta muy baja solubilidad, el análisis en solución se centrará en los espectros electrónicos obtenidos en DMSO. En la **Figura 5-29 a**) se presentan, en forma comparativa, los espectros registrados para el ligando y el complejo en solución de DMSO entre 260 y 900 nm, donde puede observarse que las bandas de absorción del ligando H<sub>3</sub>L3 experimentan un importante desplazamiento hacia mayores longitudes de onda por efecto de la enolización del ligando y la coordinación con el ion vanadilo. Los máximos observados para el ligando y el complejo en solución y en estado sólido se presentan en la **Tabla 5-23**, junto con la asignación propuesta.

EL espectro deconvolucionado de (T4) en solución 2,5·10<sup>-5</sup> M, entre 260 y 500 nm, se muestra en la **Figura 5-29 b**). En esa región se observan cuatro absorciones con máximos a 285, 326, 355 y 400 nm. Las absorciones a 326 y 355 nm se asignan a transiciones intraligando y las bandas a 285 y 400 nm corresponden a transiciones de transferencia de carga ligando → metal (TCLM) desde el orbital p<sub>π</sub> en el oxígeno del grupo fenóxido a los orbitales d vacíos del ion vanadilo. [36,37]

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-29.** a) Espectros electrónicos del complejo (T4) y de H<sub>3</sub>L3 en solución de DMSO ( $1 \times 10^{-5}$  M) y ( $2,5 \times 10^{-5}$  M). El eje de la izquierda corresponde al complejo y el de la derecha al ligando. b) Espectro electrónico de (T4) donde se incluyen las bandas obtenidas por deconvolución.

Los espectros de absorción electrónica de los complejos de oxovanadio (IV) generalmente se interpretan de acuerdo con el esquema propuesto por Ballhausen y Gray [38], que se representa en la **Figura I-7** de la Introducción. De acuerdo con este modelo, para una geometría piramidal de base cuadrada, se esperan tres transiciones entre los orbitales *d* del vanadio.

El espectro que se muestra en el recuadro de la **Figura 5-29 b)**, obtenido en una solución de DMSO más concentrada ( $1 \times 10^{-4}$  M), muestra una banda ancha entre 450 y 900 nm, que ajusta por deconvolución a la suma de tres campanas gaussianas que pueden asignarse a las transiciones  $d_{xy} \rightarrow dz^2$  (507 nm),  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (563 nm) y  $d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$  (810 nm), respectivamente.

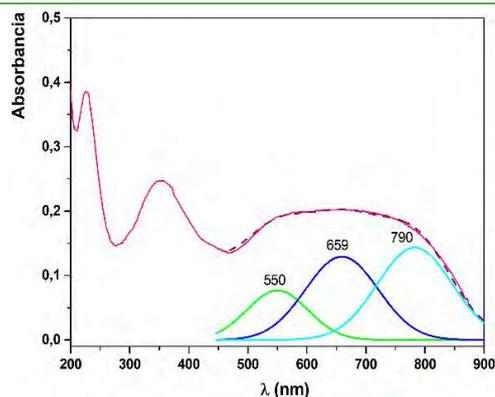
**Tabla 5-23.** Espectro electrónico del complejo (T4) en solución de DMSO y en estado sólido.

H <sub>3</sub> L3	T4		Asignación
Solución (nm) ( $\epsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Solución (nm) ( $\epsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	R. difusa (nm)	
215 ( $1,5 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>		226	Transición intra-ligando
	285 ( $1,58 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>	300 sh	Transición Transferencia de carga
303 ( $1,6 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>	326 ( $1,8 \times 10^4$ ) <sup>*</sup>	350	Transición intra-ligando
312 ( $1,8 \times 10^4$ ) <sup>*a</sup>			Transición intra-ligando
345 ( $4,0 \times 10^3$ ) <sup>*a</sup>	355 ( $2,8 \times 10^4$ ) <sup>*</sup>		Transición intra-ligando
	401 ( $2,27 \times 10^4$ )	435 sh	Transición transferencia de carga
	522 <sup>*b</sup>	550 <sup>*a</sup> 659 <sup>*a</sup>	Transición <i>d-d</i>
	810 ( $7,5 \times 10^2$ )	790 <sup>*a</sup>	Transición <i>d-d</i>

<sup>\*a</sup> Valores determinados por deconvolución <sup>\*b</sup> La banda se registró empleando una solución  $1.10^{-4}$  M.

El espectro de absorción registrado para la muestra sólida mediante reflectancia difusa se presenta en la **Figura 5-30**. Para la banda ancha con máximo a 350 nm no fue posible lograr un buen ajuste por deconvolución. No obstante, ella puede correlacionarse con las bandas a 326 y 355 nm del espectro en solución. En la cola de esa banda se observa un hombro a aproximadamente a 435 nm, que podría relacionarse con la banda observada a 401 nm en el espectro en solución.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares



**Figura 5-30.** Espectro de absorción del sólido obtenido a partir de medidas de reflectancia difusa, mostrando la deconvolución de la curva entre 460 y 900 nm.

La banda ancha e irregular, entre 500 y 900 nm, se relaciona con los tránsitos  $d-d$  y ajusta, por deconvolución, a la suma de tres campanas gaussianas cuyos máximos se incluyen en la **Tabla 5-23**. Las diferencias observadas en la posición e intensidad de las bandas, al comparar los espectros medidos en solución (**Figura 5-29**) con el de la muestra sólida en esta zona del espectro, sugieren interacciones con el solvente que afectaría la geometría del entorno de coordinación.

## 5.2. Conclusiones parciales

Con los ligandos polifuncionales, H<sub>2</sub>L1 (OVAHBH) y H<sub>3</sub>L3 (DHBHBH), obtenidos a partir de 4-hidroxibenzohidracida (4-HBH) y 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (*o*-HVA) o 2,3-dihidroxibenzaldehído (DHB), respectivamente, se sintetizaron y caracterizaron cuatro nuevos compuestos tetranucleares, tres de Cu(II) y uno de V(IV).

Con H<sub>2</sub>L1 se obtuvo el compuesto de estequiometría [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O (T1). Con H<sub>3</sub>L3 se obtuvieron dos compuestos de Cu(II) y uno de V(IV), Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L3)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (T2), [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L3)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·x H<sub>2</sub>O (T3), [(VO)<sub>4</sub>(HL3)<sub>4</sub>]·xH<sub>2</sub>O (T4). El estudio del comportamiento térmico de los complejos permitió corroborar el tipo y número de moléculas de solvente presentes en la esfera de solvatación solo para (T1) y (T2).

La obtención de monocristales de tamaño y calidad adecuada para realizar el análisis estructural por difracción de rayos X de los cuatro compuestos se logró modificando y ajustando las condiciones de síntesis y de cristalización.

Dos de ellos, [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O (T1) y [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L3)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (T2), cristalizan adoptando una estructura de cubano cerrado [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>], mientras que el compuesto [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L3)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·x H<sub>2</sub>O (T3) adquiere una estructura de cubano semi abierto o cubo incompleto.

El compuesto tetranuclear de vanadio, [(VO)<sub>4</sub>(HL3)<sub>4</sub>]·x H<sub>2</sub>O se diferencia de los de cobre, pues cristaliza con un ordenamiento particular donde los átomos se unen sin formar un cubano, dejando uno de los extremos abiertos.

En los complejos de cobre (T1) y (T2), los cuatro iones metálicos que forman parte del cubano [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] se encuentran hexacoordinados, en un entorno octaédrico distorsionado, O<sub>5</sub>N, mientras que en (T3), sólo tres de los iones Cu(II) presentan un entorno similar. En este complejo, el cuarto centro metálico se encuentra pentacoordinado (O<sub>4</sub>N), con geometría piramidal de base cuadrada elongada. En el complejo (T4), cada centro de V(IV) se ubica en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionado, VO<sub>4</sub>N, con el vanadio desplazado ligeramente por encima del plano de la base.

En los cuatro complejos, los ligandos coordinan tridentados, a través de sus átomos donores (O,N,O), en la forma ceto-amina/enol-imina con carga (-1) o en la forma enol-imina/enol-imina con carga (-2), según el compuesto.

Así, en [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O (T1) y [(VO)<sub>4</sub>(HL3)<sub>4</sub>]·xH<sub>2</sub>O (T4), los ligandos, H<sub>2</sub>L1 y H<sub>3</sub>L3, cambian durante el proceso de síntesis de la forma ceto-amina característica de los ligandos libres, a la forma enol-imina coordinando como L1<sup>2-</sup> y HL3<sup>2-</sup>, respectivamente, con pérdida de dos protones. En [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L3)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (T2) y [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L3)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O (T3), el ligando H<sub>3</sub>L3 coordina en la forma tautomérica ceto-amina, actuando como monoanión, H<sub>2</sub>L3<sup>-</sup>.

Los espectros FTIR y Raman de los tetrámeros son consistentes con la forma tautomérica adoptada por cada ligando al coordinar.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

En  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  la presencia de las bandas debidas al estiramiento del grupo C=O del fragmento de la hidracida y a los modos característicos del grupo amina (NH), está de acuerdo con la forma tautomérica ceto-amina del ligando coordinado. La ausencia de las bandas asociadas con el OH del fragmento del aldehído corrobora, además, la coordinación a través de este grupo deprotonado. Los espectros FTIR y Raman de ambos compuestos presentan similitudes que permitieron realizar con mayor precisión la asignación de las bandas. Las diferencias más notorias están relacionadas con los modos vibracionales de los grupos  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , presentes en cada caso.

En  $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $[(\text{VO})_4(\text{HL3})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  el desplazamiento del equilibrio tautomérico desde la forma ceto-amina en el ligando libre a forma la enol-imina en el complejo, y la posterior coordinación, se corrobora por la desaparición de las bandas asociadas al grupo C=O, NH y OH en los espectros de los respectivos ligandos libres y por la presencia de una nueva banda asociada con el estiramiento C-O del grupo carbonilo enolizado.

La comparación entre los espectros electrónicos en solución de MeOH y/o DMSO y los de absorción de una muestra sólida obtenidos por reflectancia difusa, permite deducir la existencia de interacciones con el solvente. Sin embargo, la similitud en el patrón de absorbancia en la región correspondiente a los tránsitos *d-d*, evidencia que la coordinación de los centros metálicos se conserva en solución, aun cuando podría experimentar alguna distorsión.

## 5.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Sutradhar, L.M. Carrella, E. Rentschler, A discrete  $\mu_4$ -oxido tetranuclear iron(III) cluster, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2012) 4273–4278. Doi:10.1002/ejic.201200396.
- [2] H.H. Monfared, J. Sanchiz, Z. Kalantari, C. Janiak, Structure and magnetic properties of a tetranuclear  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  open-cubane in  $[\text{Cu}(\text{L})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{L}^2 = (\text{E})\text{-N}'\text{-(2-oxy-3-methoxybenzylidene)benzohydrazide}$ , *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 3791–3795. Doi:10.1016/j.ica.2009.04.042.
- [3] V. Vrdoljak, G. Pavlović, N. Maltar-Strmečki, M. Cindrić, Copper(II) hydrazone complexes with different nuclearities and geometries: synthetic methods and ligand substituent effects, *New J. Chem.*, 40 (2016) 9263–9274. Doi:10.1039/C6NJ01036A.
- [4] M. Sutradhar, M.V. Kirillova, M.F.C. Guedes Da Silva, C.M. Liu, A.J.L. Pombeiro, Tautomeric effect of hydrazone Schiff bases in tetranuclear Cu(II) complexes: Magnetism and catalytic activity towards mild hydrocarboxylation of alkanes, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 16578–16587. Doi:10.1039/c3dt52453a.
- [5] J. Costes, C. Duhayon, L. Vendier, Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of a copper–gadolinium complex derived from a hydroxybenzohydrazide ligand, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 2181–2187. Doi:10.1021/ic4027283.
- [6] S.K. Patel, R.N. Patel, Y. Singh, Y.P. Singh, D. Kumhar, R.N. Jadeja, H. Roy, A.K. Patel, N. Patel, A. Banerjee, D. Choquesillo-Lazarte, A. Gutierrez, Three new tetranuclear phenoxy-bridged metal(II) complexes: Synthesis, structural variation, cryomagnetic properties, DFT study and antiproliferative properties, *Polyhedron*, 161 (2019) 198–212. Doi:10.1016/j.poly.2019.01.006.
- [7] J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, D. Luneau, S. Mitra, A novel tetra( $\mu_3$ -phenoxo) bridged copper(II) Schiff base complex containing a  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  cubane core: Synthesis, structural aspects and magneto-structural correlations, *Polyhedron*, 28 (2009) 819–825. Doi:10.1016/j.poly.2008.12.018.
- [8] P. Van Der Sluis, A.L. Spek, BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions, *Acta Cryst.*, A46 (1990) 194–201. Doi:10.1107/S0108767389011189.
- [9] A.L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998.
- [10] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a graphical user Interface (GUI), *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997) 565–566.
- [11] S. Roy, P. Mitra, A.K. Patra, Cu(II) complexes with square pyramidal  $(\text{N}_2\text{S})\text{CuCl}_2$  chromophore: Jahn-Teller distortion and subsequent effect on spectral and structural properties, *Inorg. Chim. Acta*, 370 (2011) 247–253. doi:10.1016/j.ica.2011.01.068.
- [12] R.G. Pearson, Concerning Jahn-Teller Effects (first-order, pseudo, and second-order Jahn-Teller effects/symmetry rules), *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 72(6) (1975) 2104–2106. Doi:10.2307/64656.
- [13] T. Steiner, C-H-O hydrogen bonding in crystals, *Cryst. Rev.*, 6 (1996) 1–57. Doi:10.1080/08893119608035394.
- [14] C. Janiak, A critical account on  $\pi$ – $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000), 3885–3896. Doi: 10.1039/b003010o.
- [15] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, 1999.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A*, 6ta. edition, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [17] V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić, Cobalt(III) complexes with tridentate hydrazone ligands: protonation state and hydrogen bond competition, *RSC Adv.*, 5 (2015) 104870–104883. Doi:10.1039/C5RA22068H.
- [18] M. Cindrić, A. Bjelopetrović, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, D. Matković-Čalogović, V. Vrdoljak, Copper(II) complexes with benzhydrazone-related ligands: synthesis, structural studies and cytotoxicity assay, *New J. Chem.*, 41 (2017) 2425–2435. Doi:10.1039/c6nj03827a.
- [19] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2da. Edition, Elsevier, Amsterdam, 1984
- [20] B.J. Hathaway, The evidence for "out-of-the-Plane" bonding in axial complexes of the copper(II) ion, *Struct. Bond.*, 14 (1973) 49–50.
- [21] B.J. Hathaway, D.E. Billing, The electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the copper ion, *Coord. Chem. Rev.*, 5 (1970) 143–207.
- [22] H. Hosseini-Monfared, H. Falakian, R. Bikas, P. Mayer, Intramolecular hydrogen bond effect on keto-enolization of aroylhydrazone in copper(II) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 394 (2013) 526–534. Doi: 10.1016/j.ica.2012.08.022.
- [23] R. Bikas, V. Kuncser, J. Sanchiz, G. Schinteie, M. Siczek, H. Hosseini-Monfared, T. Lis, Structure and magnetic behavior of unpredictable EE-azide bridged tetranuclear Mn(II) complex with ONO-donor hydrazone ligand and its transformation to dinuclear Mn(III) complex, *Polyhedron*, 147 (2018) 142–151. Doi:10.1016/j.poly.2018.03.019.
- [24] G. Xu, B. Tang, L. Gu, P. Zhou, H. Li, Open coordination sites-induced structural diversity of a new series of Cu(II) complexes with tridentate aroylhydrazone Schiff base, *J. Mol. Struct.*, 1120 (2016) 205–214. Doi:10.1016/j.molstruc.2016.05.034.
- [25] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Química Inorgánica*, 2da. Edición, Pearson Education S.A, Madrid, 2006
- [26] H.W. Roesky, M. Andruh, The interplay of coordinative, hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures. A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons, *Coord. Chem. Rev.*, 236 (2003) 91–119. Doi:10.1016/S0010-8545(02)00218-7.
- [27] B.R.J. Hathaway, A. E. Underhill, The infrared spectra of some transition-metal perchlorates. (1961).
- [28] M.R. Rosenthal, The myth of the non-coordinating anion, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 331–335.
- [29] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 6ta. edition, J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [30] H. Hosseini-Monfared, E. Pousaneh, S. Sadighian, S.W. Ng, E.R.T. Tiekink, Syntheses, structures, and catalytic activity of Copper(II)-aroylhydrazone complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 639 (2013) 435–442. Doi:10.1002/zaac.201200395.
- [31] S. Nica, M. Rudolph, H. Görls, W. Plass, Structural characterization and electrochemical behavior of oxovanadium(V) complexes with N-salicylidene hydrazides, *Inorg. Chim. Acta*. 360 (2007) 1743–1752. Doi:10.1016/j.ica.2006.09.018
- [32] M. Sutradhar, A.J. 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.

## Capítulo 5. Compuestos de coordinación tetranucleares

- [33] I. Correia, J. Costa Pessoa, M.T. Duarte, M.F.M. Da Piedade, T. Jackush, T. Kiss, M.M.C.A. Castro, C.F.G.C. Geraldes, F. Avecilla, Vanadium(IV and V) complexes of Schiff bases and reduced Schiff bases derived from the reaction of aromatic o-hydroxyaldehydes and diamines: Synthesis, characterisation and solution studies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 732–744. Doi:10.1002/ejic.200400481.
- [34] M.R. Maurya, C. Haldar, A. Kumar, M.L. Kuznetsov, F. Avecilla, J. Costa Pessoa, Effect of coordination sites on vanadium complexes having  $[\text{VO}]^{2+}$ ,  $[\text{VO}]^{3+}$ , *Dalton Trans.*, 42 (2013) 11941–11962. Doi: 10.1039/C3DT50469G.
- [35] 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 oxovanadium(IV) complex with a ligand derived from O-vanillin and thiophene, *New J. Chem.*, 43 (2019) 11784–11794. Doi:10.1039/c9nj02092f.
- [36] P.B. Sreeja, M.R.P. Kurup, Synthesis and spectral characterization of ternary complexes of oxovanadium(IV) containing some acid hydrazones and 2,2'-bipyridine, *Spectrochim. Acta Part A*, 61 (2005) 331–336. Doi:10.1016/j.saa.2004.04.001.
- [37] T. Ghosh, S. Bhattacharya, A. Das, G. Mukherjee, M.G.B. Drew, Synthesis, structure and solution chemistry of mixed-ligand oxovanadium(IV) and oxovanadium (V) complexes incorporating tridentate ONO donor hydrazone ligands, *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005) 989–996. Doi:10.1016/j.ica.2004.11.015.
- [38] C.J. Ballhausen, H.B. Gray, The electronic structure of the vanadyl ion, *Inorg. Chem.*, (1962) 111–122. Doi:10.1021/ic50001a022.

---

## **Conclusiones generales**

## Conclusiones generales

En este trabajo de Tesis Doctoral se presentaron los resultados obtenidos en el estudio propuesto de síntesis y caracterización fisicoquímica de ligandos polifuncionales de la familia de las bases de Schiff, con capacidad quelante, y de compuestos de coordinación de Cu(II), V(IV) y V(V).

El trabajo realizado posibilitó la obtención de un nuevo ligando y de trece nuevos compuestos de coordinación mono y polinucleares. El logro en la obtención de monocristales, de tamaño y calidad óptima para la determinación de sus características estructurales por DRX, permitió establecer la estructura cristalina de once de los trece complejos y de dos de los cuatro ligandos polifuncionales estudiados.

Se caracterizaron mediante distintas técnicas fisicoquímicas, cuatro hidrazonas, potencialmente aptas como ligandos para la formación de complejos metálicos, mono y polinucleares.

Se utilizaron para su obtención, como precursores carbonílicos, *o*-vanillina (*o*-HVA) y 2,3-dihidroxibenzaldehído (DHB) y como compuestos amínicos, 4-hidroxibenzohidracida (4-HBH), tiocarbohidracida (TCH) y 2-tiofenocarbohidracida (TPNNH). De la combinación de ellos se obtuvieron las hidrazonas OVAHBH (**H<sub>2</sub>L1**), (OVA)<sub>2</sub>TCH (**H<sub>4</sub>L2**), DHBHBH (**H<sub>3</sub>L3**), DHBTPNNH (**H<sub>3</sub>L4**). De las cuatro hidrazonas, H<sub>3</sub>L3 fue obtenida por primera vez y en forma de monocristal, lo que permitió la determinación de su estructura cristalina, junto con la de H<sub>4</sub>L2, compuesto reportado previamente como sólido amorfo.

Los compuestos H<sub>2</sub>L1, H<sub>3</sub>L3 y H<sub>3</sub>L4 pertenecen a la familia de las N-acilhidrazonas y poseen en su estructura el grupo (O,N,O) de átomos donores. Si bien, por sus características estructurales, pueden encontrarse en las formas tautómeras *ceto-amina/enol-imina*, *enol-imina/enol-imina*, *ceto-amina/ceto-amina* y *enol-imina/ceto-amina*, los resultados permiten concluir que los sólidos obtenidos corresponden a los ligandos en la forma *ceto-amina/enol-imina*. Por su parte, H<sub>4</sub>L2 es una tiocarbohidrazona con átomos N, S y O, potencialmente coordinantes. Este compuesto puede encontrarse en las formas tiona (C=S), tiol (C-SH) o como un equilibrio de ambas. Los estudios muestran que, tanto en estado sólido como en la solución de (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, empleada para las medidas de RMN, se encuentra en la forma tiona.

Se demostró que, dependiendo de las condiciones de síntesis y de la sal de partida, las hidrazonas H<sub>2</sub>L1, H<sub>3</sub>L3 y H<sub>3</sub>L4, actúan como agentes quelantes, en la forma tautómera *ceto-amina/enol-imina* o en la forma *enol-imina/enol-imina*, con modificación de la distribución electrónica de la cadena central del compuesto. Esta propiedad, sumada a la posibilidad de presentar diferente grado de deprotonación (y por consiguiente formar iones de distinta carga) condujo a la formación de compuestos de cobre y vanadio, mono y polinucleares, de variadas características. Con el ligando H<sub>4</sub>L2, no se logró sintetizar complejos puros a pesar de haber empleado diversas estrategias de síntesis y métodos de purificación.

De los trece compuestos de coordinación obtenidos, ocho fueron de cobre, habiendo logrado resolver la estructura cristalina de siete de ellos.

## Conclusiones generales

A partir del ligando H<sub>2</sub>L1, se sintetizaron y caracterizaron cinco complejos de los cuales cuatro son monoméricos de cobre, dos de ellos ternarios con ligandos N,N donores: [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) o (P), [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>) o (I), [Cu(L1)(*o*-fen)] o (II) y [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl) o (III), y uno tetranuclear, [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O (T1). Entre los compuestos mononucleares, el primero, (P), fue empleado como precursor para obtener los complejos con ligandos mixtos (I) y (II).

En los cuatro primeros complejos el Cu(II) se encuentra pentacoordinado, con entorno de geometría piramidal de base cuadrada distorsionada. En el compuesto tetranuclear [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>], los centros de cobre se encuentran unidos a grupos fenóxido de tres ligandos distintos, en una disposición de átomos de cobre y oxígeno alternados, ocupando los vértices de un cubo distorsionado, (Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>). Cada ion Cu(II) de este cubano cerrado se encuentra hexacoordinado, conformando un entorno octaédrico distorsionado.

En [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>), [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cl), [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>) la hidrazona coordina al ion cúprico, como monoanión, en la forma tautomérica ceto-amina, mientras que, en los complejos [Cu(L1)(*o*-fen)] y [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>] lo hace como dianión, en la forma tautomérica enol-imina.

Con el ligando H<sub>3</sub>L4 se obtuvo un complejo [Cu(H<sub>2</sub>L4)(HOCH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)] [Cu(H<sub>2</sub>L4)(HOCH<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>), denominado Cu-DHBTNNH o (IV) donde la hidrazona coordina al ion cúprico como monoanión, en la forma tautomérica ceto-amina. La unidad asimétrica contiene dos moléculas independientes, de igual estequiometría, con diferente entorno de coordinación. Una de ellas es neutra, ya que posee un ion nitrato ligado, dando lugar a un entorno piramidal de base cuadrada, CuO<sub>4</sub>N. La otra molécula es un catión complejo con el centro metálico ubicado en un entorno cuadrado plano, O<sub>3</sub>N, y un ion nitrato como contraión. Esta molécula forma un dímero débilmente acoplado, a través de uno de los átomos de oxígeno del grupo fenóxido de una molécula vecina.

Es de notar que, en el caso de H<sub>2</sub>L1, la naturaleza del anión de la sal del metal condiciona el modo de coordinación y el tipo de compuesto formado. La interacción de este ligando con nitrato cúprico origina el complejo monomérico [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (P), mientras que, con acetato cúprico hidratado, produce el compuesto tetranuclear [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O (T1), con estructura tipo cubano cerrado [Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>]. Por otra parte, el ligando que en ambos complejos coordina al metal como tridentado a través de los átomos O,N,O, actúa como monoaniónico (HL1<sup>-</sup>) en el complejo (P) y dianiónico, L1<sup>2-</sup>, en el complejo (T1). El mayor grado de deprotonación en este último caso se justifica por la mayor basicidad del anión presente en la sal metálica utilizada en la síntesis.

Por otra parte, la interacción de H<sub>3</sub>L3 con nitrato cúprico origina un compuesto tetranuclear. La diferencia de comportamiento, para la misma sal cúprica, es atribuible a la presencia de un segundo grupo hidroxilo en este ligando, en posición meta respecto al grupo imina, que reemplaza al metoxilo del ligando H<sub>2</sub>L1, propiciando la unión a más de un centro metálico.

Respecto a los compuestos de vanadio, se obtuvieron cinco nuevos complejos logrando resolver la estructura cristalina de cuatro de ellos. Con el ligando H<sub>2</sub>L1 se sintetizaron y

## Conclusiones generales

caracterizaron cuatro compuestos de V(V): [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(HOCH<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH (I), [VOL1(OH)] (II), [VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl] (III) y VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Cl (IV). También en este caso se observó la dependencia de la especie obtenida, entre otros factores, del precursor utilizado en la síntesis. En los dos primeros complejos, que se obtuvieron a partir de VO(acac)<sub>2</sub>, el ligando, coordina en su forma tautomérica enol-imina, actuando como dianión L1<sup>2-</sup>, mientras que en los compuestos (III) y (IV), donde se utilizó VOCl<sub>2</sub> el ligando coordina como monoanión, HL1<sup>-</sup>, en la forma tautomérica ceto-amina.

Por otro lado la reacción del precursor [VO(acac)<sub>2</sub>] con el ligando H<sub>3</sub>L3, originó, el compuesto tetranuclear neutro de V(IV), [VO(HL3)]<sub>4</sub> (T4), el que presenta una estructura particular, abierta en uno de sus extremos. En este caso, la hidrazona coordina al vanadio del grupo VO(IV) como dianión en la forma tautomérica enol-imina.

La caracterización estructural y el análisis espectroscópico de los compuestos incluyó el registro e interpretación de los espectros vibracionales, electrónicos, de RMN, para los ligandos, y de RPE, en el caso de los complejos monoméricos de Cu(II). Los resultados mostraron buen acuerdo con la estructura determinada o propuesta para los complejos y con la carga y tipo de coordinación del ligando, en cada caso. En particular, en los espectros vibracionales, la ausencia de la banda debida al estiramiento del grupo C=O en los complejos [Cu(L1)(*o*-fen)], [Cu<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>], [VOL1(OCH<sub>3</sub>)(HOCH<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH, [VOL1(OH)] y [VO(HL3)]<sub>4</sub>, así como el de las bandas relacionadas con los modos vibracionales del grupo NH en los espectros de H<sub>2</sub>L1 libre, son consistentes con la enolización de la función amida y con la presencia de una nueva banda debida al estiramiento del nuevo grupo (C-O<sup>-</sup>).

Por otro lado, en los complejos [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>), [Cu(HL1)(bipi)](NO<sub>3</sub>), [VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl] y VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]Cl, donde el ligando coordina en la forma *ceto-amina/enol-imina*, la banda correspondiente al estiramiento del grupo C=O, que se encuentra acoplado con la deformación en el plano del grupo NH, sufre un desplazamiento hacia menores números de onda, debido a la participación de este grupo en la coordinación al centro metálico. En todos los complejos de vanadio se pudo identificar la banda característica que se atribuye al modo de estiramiento del grupo V=O y las correspondientes a los modos de estiramiento que involucran el centro metálico y a los átomos O, N y/o O de la hidrazona.

El análisis de los espectros electrónicos en solución de solventes orgánicos (DMSO y/o MeOH) en comparación con los obtenidos por reflectancia difusa, permitió determinar que el entorno de coordinación presente en el sólido de todos los complejos mononucleares de cobre se conserva en solución, sin cambios significativos. En el caso de los complejos mononucleares de vanadio, las diferencias observadas en los espectros obtenidos para las muestras sólidas sugieren que la geometría del entorno de coordinación se modifica en solución.

Finalmente, para los compuestos tetranucleares de Cu(II) y V(IV), los resultados evidenciaron que en solución ocurre algún tipo de interacción con el solvente, lo que sugiere una modificación en la esfera de coordinación del centro metálico de cada complejo.

## Conclusiones generales

La evaluación del comportamiento antioxidante ante el radical ABTS<sup>•+</sup> permitió determinar que los cuatro ligandos presentan mejor actividad antioxidante que el compuesto de referencia Trolox. Por otro lado, si se comparan los resultados obtenidos para los complejos mononucleares de Cu(II) [(P), (I) y (II)] con los del ligando, los valores evidencian que la coordinación al ion metálico no aumenta la capacidad antioxidante del ligando libre H<sub>2</sub>L1.

Por otra parte, la evaluación de la actividad citotóxica de los mencionados tres complejos de cobre, sobre diferentes líneas de células tumorales, demostró que son significativamente más citotóxicos que el metalofármaco de referencia cisplatino en todos los casos excepto para los linfoblastos de leucemia, línea en la que sólo se realizaron ensayos con el complejo (P), el que mostró una citotoxicidad comparable a cisplatino. El mayor efecto se encontró sobre la línea de pulmón (A549) y en la de mama triple negativa (MDA-MB-231). Además, se concluyó que la coordinación mejora significativamente la actividad citotóxica del ligando.



## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

### APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

**Tabla S2-1.** Asignación de las bandas experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) IR y Raman características del ligando  $\text{H}_2\text{L1}$  y de sus precursores.

o-HVA		4-HBH		$\text{H}_2\text{L1(OVAHBH)}$			
IR	IR	Calc	Asignación	IR	Ra	Calc	Asignación
				3451 m	3454 vvw		$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{Ocris}}$
				3360 sh			$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{Ocris}}$
	3318 m-s	3503	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$				
	3275 m-w	3441	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$				
		3792	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3219vw	3209 w	3794	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$
	3197 m-w	3607	$\nu\text{NH}$	3190 vw		3518	$\nu\text{NH}$
3088 vw				3093 vw	3097 vvw	3209	$\nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$
3069 vw					3069 vvw	3188	$\nu\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
						3165	
3039 vw				3053 vw		3130	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
3014 w						3380	$\nu\text{OH}^{\text{OHVAcita}}$
	3011 w,b	3202 3198	$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$	3011 w	3014 vvw	3206 3177	$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$
	2959 vw	3176 3154	$\nu\text{CHop}^{\text{HBH}}$			3192 3155	$\nu\text{CHop}^{\text{HBH}}$
2973 w				2966 vw		3053	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
2939 w				2945 vw	2948 vvw	3029	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
2884 w				2883 vw		2999	$\nu_{\text{s}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
2839 w				2844 vw	2846 vvw		
1645 vs							
	1621 vs	1724	$\nu\text{C}=\text{O}_2+\delta\text{N}_2\text{H}+\delta\text{NH}_2$	1646 vs		1746	$\nu\text{C}=\text{O}_2+\delta\text{N}_2\text{H}$
				1608 s	1609 vs	1669	$\nu\text{C}=\text{N}_1+\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
	1609 sh	1704	$\delta\text{NH}_2$				
1591 sh							
				1586 w	1592 m	1650	$[\nu_{\text{R}}+\delta\text{OH}]^{\text{OHVA}}+\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1$
	1590 m-s	1650	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1578 m	1581 vs	1649	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
	1538 m	1625	$[\nu_{\text{R}}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1542 sh		1623	$[\nu_{\text{R}}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1512 sh							
						1609	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}+\delta\text{O}-\text{H}+\nu\text{C}-\text{OCH}_3+\delta_3\text{CH}_3$
	1510 m	1549	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu\text{C}_9\text{N}_2+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1516 m-s		1554	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu\text{C}_9\text{N}_2+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu\text{C}_{10}\text{C}_9$
1471 m				1475 m	1477 m	1505	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
	1468 m-s	1492	$\nu\text{C}_9\text{N}_2+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1466m	1466 sh	1541	$\nu\text{C}_9\text{N}_2+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1455 s						1493	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

1433 sh						1490 1477	$\nu_R^{OHVA} + \delta_s CH_3 + \delta_s CH_3$
	1440 sh	1463	$[\nu_R + \delta OH]^{HBH}$	1444 w		1465	$[\nu_R + \delta OH]^{HBH} + \delta_s CH_3$
	1395 m	1369	$[\delta OH + \nu_R]^{HBH}$	1399 w		1368	$[\delta OH + \nu_R]^{HBH}$
1388 s				1368 m-s	1377 vw	1360	$[\delta OH + \nu_R]^{OHVA}$
	1338 sh	1334	$\nu_R^{HBH}$	1333 w	1335 sh	1334	$\nu_R^{HBH}$
	1328 s	1304	$\nu C10C9 + \delta CN2H$	1322 sh	1328 sh	1255	$\nu C10C9 + \delta CN2H$
1327 s							
				1311 m	1314 vs	1307	$\nu C2-O1(H) + \delta CH^{OHVA}$
	1279 vs	1291	$[\nu C-O3(H) + \delta CH]^{HBH}$	1280 m-s	1282 m	1296	$[\nu C-O3(H) + \delta CH]^{HBH}$
1257 s					1267vw	1280	$\nu C-OCH_3 + \delta CH^{OHVA}$
	1256 s	1194	$[\delta CH + \delta OH]^{HBH}$	1249 m,b		1198	$[\delta CH + \delta OH]^{HBH}$
				1223 m	1233 sh	1249	$\delta CH^{OHVA} + \delta CH^{ArCH} + \nu N-N$
	1188 w	1215	$\nu N-N + \nu C10C9 + \delta CH^{HBH}$	1186 m	1190 w	1170	$\nu N-N + \nu C10C9 + [\delta CH]^{HBH+OHVA}$
1184 sh						1195	$\delta CH^{OHVA} + \rho_r CH_3$
	1174 m	1186	$[\delta OH + \delta CH]^{HBH}$	1172 w	1165 w	1188	$[\delta OH + \delta CH]^{HBH}$
1163m-w				1156 vw	1159 sh	1171	$\rho_r CH_3$
	1127 m	1130	$[\delta CH + \delta OH]^{HBH}$	1114 w	1118 vw	1135 1128	$[\delta CH + \delta OH]^{HBH+OHVA}$
1070 s				1066 m-w	1070 vw	1108	$\nu O-CH_3 + \delta_R^{OHVA}$
	994 m	974	$\gamma CHop^{HBH}$	970 w		99	$\gamma CHop^{HBH}$
				960 w		993	$\delta_R^{OHVA} + \nu O-CH_3$
						854	$[\delta_R + \nu C-OH]^{OHVA}$
	899 m	892	$\rho_w NH_2 + \delta(N2C9O2) + \delta_R^{HBH}$	894 m	898 w	908	$\delta(N2C9O2) + \delta_R^{HBH}$
895 w				885 sh	880 sh	869	$\gamma CHop^{OHVA}$
	850 m-s	859	$\gamma CHip^{HBH}$	843 m		868	$\gamma CHip^{HBH}$
	819 vw	833	$\delta_R^{HBH} + \rho_w NH_2$			837	$\delta_R^{HBH}$
838 m				837 sh	839 vw	753	$\gamma OH^{OHVA}$
763 s				780 w		772	$[\gamma CH + \gamma OH + \gamma_R]^{OHVA} + \gamma CH^{ArCH}$
	768 m	782	$\gamma_R^{HBH} + \gamma C9(O2)$	762 w	767 vw	703	$\gamma_R^{HBH} + \gamma C9(O2)$
737 m				735 sh		735	$\gamma CHip^{OHVA}$
				730 m-w	739 vw	744	$\delta_R^{OHVA} + \delta(N2N1C8)$
	648 m	652	$\delta_R^{HBH}$			652	$\delta_R^{HBH}$
				644 w	645 vw	650	$\delta_R^{HBH+OHVA}$
	484 m-w	526	$\gamma N-H$	484 vw		475	$\gamma NH$
	439 vw	423	$\gamma_R^{HBH}$	446 vw	451 vw	423	$\gamma_R^{HBH}$
		369	$\gamma OH^{HBH}$			364	$\gamma OH^{HBH}$

Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: DHB (aldehído) y 4-HBH (hidracida); R: anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking, ip: en fase, op: fuera de fase **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

**Tabla S2-2.** Asignación de bandas IR y Raman experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{H}_4\text{L}_2$  y de sus precursores.

o-HVA		TCH		H <sub>4</sub> L <sub>2</sub> (OVATCH)			Asignación
IR	IR	Calc	Asignación	IR	Ra	Calc	
	3306 m	3631	vN12H			3495	vN12H <sup>A2</sup>
	3273 m-w	3611	vN13H	3288 m		3546	vN13H <sup>A1</sup>
	3202 m-w	3590/ 3527	v <sub>as</sub> N14H <sub>2</sub> /v <sub>as</sub> N11H <sub>2</sub>				
	3176 sh	3506/3470	v <sub>s</sub> N14H <sub>2</sub> /v <sub>s</sub> N11H <sub>2</sub>				
3088 vw						3228 /3227	[vCHip] <sup>A1/A2</sup>
3069 vw						3202 /3184	[vCHop] <sup>A1/A2</sup>
3039 vw						3161/3149	[v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A1/A2</sup>
3014 w				3004 w		3791/3378	vOH <sup>OHVA</sup> vO13H <sup>A1</sup> /vO11H <sup>A2</sup>
2973 w				2967 vw		3100 /3078	[v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A1/A2</sup>
2939 w				2938 w		3109	[vCH(Ar-CH)] <sup>A1</sup>
2884 w				2900 sh		3031/3015	[v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A1/A2</sup>
2839 w				2839 w		3056	[vCH(Ar-CH)] <sup>A2</sup>
1645 vs							vC=O <sup>OHVA</sup>
	1644 m-s / 1620 sh	1711/1694	δ N11H <sub>2</sub> / δ N14H <sub>2</sub>				
				1611 m	1617 vs	1701/1695	[vC=N11 + vC=N14] <sup>(A2+A1)/(A1+A2)</sup>
1591 sh				1577 m	1586 m	1651/1638	[v <sub>R</sub> + δOH] <sup>OHVA</sup> [v <sub>R</sub> + vC=N] <sup>A1/A2</sup>
	1526 m,s	1558	δN12H + v(S)C-N12	1536 s,b		1584	δN12H + v(S)C-N12
	1488 m,s	1528	δN13H	1522 sh	1526 w	1550	δN13H
1471 m				1479 m	1482 w	1500 /1499	[δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A1/A2</sup>
1455 s				1464 m-w	1465 vw	1485 /1484	[δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A2/A1</sup>
1433 sh				1440 m		1474/1473	[δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A1/A2</sup>
1388 s							δOH
				1396 w,b	1401 vw	1445/1419	[δOH + v <sub>R</sub> + δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>A2/A1</sup>
1367 sh							δCH <sup>ArCH</sup>
				1367 m-w		1375/1341	[δCH <sup>ArCH</sup> + δOH] <sup>A2/A1</sup>
		1369/ 1310	ρ <sub>r</sub> N11H <sub>2</sub> / ρ <sub>r</sub> N14H <sub>2</sub>				
1327 s							[vC-O(H) + δCH <sup>ArCH</sup> + δ <sub>R</sub> ] <sup>OHVA</sup>
				1319 w		1331	[vC-O11(H) + δCH <sup>ArCH</sup> + δ <sub>R</sub> + δN12H] <sup>A2</sup>
						1317	[vC-O13(H) + δCH <sup>ArCH</sup> + δO13H + δCH <sup>R</sup> ] <sup>A1</sup>
				1311 sh		1312	δ <sub>R</sub> <sup>A1+A2</sup> + [vC-C(H)] <sup>A1</sup> + δNH <sup>A1+A2</sup>
	1286 s	1295	vN11-N12 + vC19-N13 + δN13H	1282 m	1270 sh	1265	[vN11-N12 + vC19-N12 + δN12H + δCH <sup>R</sup>
						1254	[vC19-N13 + δN13H + δO13H] <sup>A1</sup>

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

1257 s				1266 m 1252 m	1265 w	1304 1278	$\nu\text{C-O}(\text{CH}_3) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}}$ [ $\nu\text{C-O}(\text{CH}_3) + \delta\text{O11H} + \delta\text{N12H}$ ] <sup>A2</sup> [ $\nu\text{C-O}(\text{CH}_3) + \nu\text{C-O13(H)} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}}$ ] <sup>A1</sup>
1217 m							[ $\nu\text{C-C} + \delta\text{CH}$ ] <sup>ArCH</sup>
				1224 m	1222 vw	1268	[( $\nu\text{C-C} + \delta\text{CH}$ ) <sup>Ar-CH</sup> + $\delta\text{O13H} + \delta\text{N13H}$ ] <sup>A1</sup>
1163 m-w				1164 sh 1155 w	1164 w 1159 w	1175 1173	$\rho_r\text{CH}_3^{\text{A1/A2}}$
	1142 s	1249	$\nu\text{C=S} + \delta\text{N13H} + \rho_w\text{N11H}_2$				
	1080 m	1134					$\nu\text{N13-N14}$ [ $\nu\text{N13-N14} + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$ ] <sup>A1</sup>
1070 s							$\nu\text{O-CH}_3 + \delta_r^{\text{OHVA}}$
				1057 m	1054 vw	1150 1133	[ $\nu\text{O-CH}_3 + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{O11H}$ ] <sup>A2</sup> [ $\nu\text{O-CH}_3 + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{O13H} + \nu\text{N13-N14}$ ] <sup>A1</sup>
	1011 s, b/ 934 m	1013/900	$\rho_w\text{N11H}_2 / \rho_w\text{N14H}_2$				
947 s							$\delta_r^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$
				972 m,w 939 m,w		1020 966	[ $\delta_r^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$ ] <sup>A2</sup> + $\delta((\text{H})\text{C18-N11-N12})$ [ $\delta_r^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$ ] <sup>A1</sup> + $\delta((\text{H})\text{C110-N14-N13})$
838 m							$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$
				850 w 830 m-w	829 vw	771	$\gamma\text{OH}^{\text{A2/A1}}$
	755m	786	$\nu\text{C=S} + \rho_w\text{N14H}_2$	778 m	780	885	$\nu\text{C=S} + \delta[\text{N12-N11-C18(H)}] + \delta_r$
763 s						779/786	[ $\gamma\text{CH} + \gamma\text{OH} + \gamma_r$ ] <sup>OHVA</sup> + $\gamma\text{CH}^{\text{Ar-CH}}$ [ $(\gamma\text{CH} + \gamma\text{OH} + \gamma_r + \gamma\text{CH}^{\text{Ar-CH}})^{\text{A2/A1}}$ ]
737 m-w				731 m			$\gamma\text{CH}^{\text{OHVA}}$ [ $\gamma\text{CH} + \gamma_r$ ] <sup>A1/A2</sup>
717 s						746	$\delta_r + \delta\text{CH}^{\text{Ar-CH}} + \delta\text{Ar-O-CH}_3^{\text{A2/A1}}$
	682 m	661	$\gamma\text{N13H} + \gamma\text{C=S}$	661 w		635	$\gamma\text{N12-H} + \gamma\text{N13H} + \gamma\text{C=S}$
642 m				640 vw		626	$\delta_r^{\text{A2/A1}}$
		620	$\delta\text{N11-N12-C(S)}$	617 vw		689	$\delta\text{N11-N12-C(S)}$
	594 s	591 512	$\gamma\text{N12-H}^* + \gamma\text{N13-H}$ $\gamma\text{N13-H}^* + \gamma\text{N12-H}$	588 vw		590 556	$\gamma\text{N12-H}^* + \gamma\text{N13-H}$ $\gamma\text{N13-H}^* + \gamma\text{N12-H}$
534 m-w				557 w		568/565	[ $\delta\text{CH}_r$ ] <sup>A2/A1</sup>
	438 m,w	479	$\delta\text{N14-N13-C(S)}$	428 m	424 vw	428/400	$\delta\text{N14-N13-C(S)} / \delta\text{N11-N12-C(S)}$

Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: o-HVA (aldehído) y TCH (tiocarbohidracida); R: anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking, ip: en fase, op: fuera de fase **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

**Tabla S2-3.** Asignación de bandas IR y Raman experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  y de sus precursores en la región  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

DHB			4-HBH			$\text{H}_3\text{L3}$ (DHBHBH)			
IR	Calc	Asignación	IR	Calc	Asignación	IR	Ra	Calc	Asignación
3412 sh	3817	$\nu\text{O4H}$						3798	$[\nu\text{O4H}]^{\text{DHB}}$
3329 m	3751	$\nu\text{O3H}$				3249 s, b		3392	$[\nu\text{O3H}]^{\text{DHB}}$
				3792	$\nu\text{O1H}^{\text{HBH}}$			3793	$[\nu\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
			3318 m-s	3503	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$				
			3275 m-w	3441	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$				
			3197 m-w	3607	$\nu\text{N1H}$	3184 sh		3516	$\nu\text{N1H}$
3060 m-w	3206	$\nu\text{CH}_{\text{ip}}$				3070 sh			$\nu\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{DHB}}$
3030 vw	3189	$\nu\text{CH}_{\text{op}}$				3035 sh			$\nu\text{CH}_{\text{op}}^{\text{DHB}}$
			3011 w, b	3202 3198	$\nu\text{CH}_{\text{ip}}$			3203/ 3199	$\nu\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$
2974 m-w	3157	$\nu\text{CH}_{\text{op}}$							
			2959 vw	3176 3154	$\nu\text{CH}_{\text{op}}$			3169	$\nu\text{CH}_{\text{op}}^{\text{HBH}}$
1655 vs	1756	$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{DHB}}$							
			1621 vs	1724	$\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H} + \delta\text{NH}_2$	1615 vs, b	1614 vs	1747	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}}$
1616 m	1655	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}$						1658	$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$
			1609 sh	1704	$\delta\text{NH}_2$				
1588 s	1633	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}$				1564 vs, b	1585 s	1612	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}}$
			1590 m-s	1650	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$			1649	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			1538 m	1625	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}$	1555 sh	1574 s	1625	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
			1510 m	1549	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1512 ms		1555	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$
			1484 sh	1492	$\nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$			1539	$\delta\text{CN1H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1504 w	1525	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O4H}$							
1484 s	1508	$\delta\text{CH} + \delta\text{O3H} + \nu_{\text{R}}$				1484 m	1497 m-w	1509	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \delta\text{CN1H}$
			1468 m-s	1463	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}$	1442 m		1465	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
								1428	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}}$
1410 sh	1433	$\delta(\text{O})\text{C8-H}$							
1402 m	1397	$\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}$				1376 vs, b	1370 w	1382	$[\delta\text{C8H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$
			1395 m	1369	$\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}$			1370	$[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
1357 m	1338	$\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \delta\text{CH}$						1251	$[\delta\text{C8H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$
			1338 sh 1328 m-s	1334	$\nu_{\text{R}}$	1307 vs	1306 m	1334	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1280 s	1291	$\nu\text{C-O4} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}$				1286 vs	1294 m	1309	$[\nu\text{C-O3} + \nu\text{C-O4} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

			1279 vs	1291	vC-O1(H) + $\delta$ CH			1295	[vC-O1(H) + $\delta$ CH] <sup>HBH</sup>
1263 w	1257	vC-O3 + vC-O4 + $\delta$ CH						1296	[vC-O4 + $\delta$ O3H + $\delta$ CH + $\delta_R$ ] <sup>DHB</sup>
			1256 s	1304 1194	vC7C4 + $\delta$ CN1H $\delta$ CH + $\delta$ O1H	1268 vs	1260	1260	vC7C4 + $\delta$ CN1H + [ $\delta$ CH + $\delta$ O1H] <sup>HBH</sup>
1238 vs	1235	vC8C9 + $\delta$ O3H				1239 vs	1229 w,b	1202	vC8C9 + [ $\delta$ O3H + $\delta$ O4H] <sup>DHB</sup> + vN1-N2
			1188 w	1215	vN1-N2 + vC7C4 + $\delta$ CH	1193 sh		1171	vN1-N2 + [vC7C4 + $\delta$ CH] <sup>HBH</sup> + $\delta$ CH <sup>DHB</sup>
			1174 m	1186	$\delta$ O1H + $\delta$ CH	1177 s	1178 w	1189	[ $\delta$ O1H + $\delta$ CH] <sup>HBH</sup>
1162 m	1162	$\delta$ O4H + $\delta$ O3H				1165 sh	1154 m	1184	[ $\delta$ O4H + $\delta$ CH] <sup>DHB</sup>
			1127 m	1130	$\delta$ CH + $\delta$ O1H	1122 w		1132	[ $\delta$ CH + $\delta$ O1H] <sup>HBH</sup>
			1106 sh	1105	vC7N1 + $\delta$ CH <sup>HBH</sup> + $\rho_w$ NH <sub>2</sub>	1112 w	1092 vw	1039	[vC7N1 + $\delta$ CH] <sup>HBH</sup> + [vC9C8 + [ $\delta$ O3H + $\delta$ O4H + $\delta$ (CH) <sub>R</sub> ] <sup>DHB</sup>
1077 w	1093	$\delta$ CH + $\delta$ O4H				1069 w	1071 w	1084	[ $\delta$ CH + $\delta$ O4H] <sup>DHB</sup> + $\delta$ N1H
						1032 vw		1026	$\delta_R$ <sup>HBH</sup>
			994 m	974	$\gamma$ CHop <sup>HBH</sup>			972	$\gamma$ CHop <sup>HBH</sup>
						966 w,b			
969 s	1033	$\gamma$ C8H						966	$\gamma$ C8H
			899 m	892	$\rho_w$ NH <sub>2</sub> + $\delta$ (N1C7O2) + $\delta_R$	900 w	904 w	914	$\delta$ (N1C7O2) + $\delta_R$ <sup>HBH</sup>
841 m	843	$\delta_R$ + v C-O3							
			850 m-s	859	$\gamma$ CHip	847 m-s	852 vw	860/ 856	$\gamma$ CHip <sup>HBH</sup>
			819 vw	833	$\delta_R$ + $\rho_w$ NH <sub>2</sub>	819 sh		837	$\delta_R$ <sup>HBH</sup>
796 m- w	788	$\gamma$ CHip						762	$\gamma$ CHip <sup>DHB</sup>
783 m-w	783	$\delta_R$ + $\delta$ (OC8C9)				780 w		738	$\delta_R$ <sup>DHB</sup> + $\delta$ (N2C8C9)
			768 m	782	$\gamma_R$ + $\gamma$ C7(O2)	768 m-w		772	$\gamma_R$ <sup>HBH</sup> + $\gamma$ C7(O2)
733 m-s	734	$\gamma_R$ + $\gamma$ C8H				731 m		722	[ $\gamma_R$ + $\gamma$ C8H] <sup>DHB</sup>
			648 m	652	$\delta_R$	646 w		651	$\delta_R$ <sup>HBH</sup>
623 m,b	622	$\delta_R$	619 s	626	$\delta_R$ + $\gamma$ N1H	616 w	620 vw	621	$\delta_R$ <sup>HBH + DHB</sup>
551 m-s	559	$\delta_R$						556	$\delta_R$ + $\gamma$ CH <sup>HBH</sup>
481 w			525 w	528	$\gamma_R$ + $\gamma$ CH + $\gamma$ N1H	516 vw		530	[ $\gamma_R$ + $\gamma$ CH + $\gamma$ N1H] <sup>HBH</sup>
498 vw	509	$\gamma_R$ + $\gamma$ C8H						548	[ $\gamma_R$ + $\gamma$ C8H] <sup>DHB</sup>
			484 m-w	526	$\gamma$ N1H	490 vvw		480	$\gamma$ N1H
			439 vw	423	$\gamma_R$			425	$\gamma_R$ <sup>HBH</sup>
443 m	452	$\gamma$ (O3H)						742	$\gamma$ (O3H)
				369	$\gamma$ OH			372	$\gamma$ OH <sup>HBH</sup>

Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: DHB (aldehído) y 4-HBH (hidracida); R: anillo, v: estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking, ip: en fase, op: fuera de fase **Intensidades de las bandas experimentales vs:** muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

**Tabla S2-4.** Asignación de bandas IR y Raman experimentales y calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{H}_3\text{L4}$  y de sus precursores.

DHB			TPNNH			$\text{H}_3\text{L4}$ (DHBTPNNH)			
IR exp	Calc	Assignment	IR exp	Calc	Assignment	IR Exp	Raman	Calc	Assignment
						3539 m			$\nu\text{H}_2\text{O}^{\text{cristalización}}$
3412 sh	3817	$\nu\text{O1H}$				3416 w,b		3735	$\nu\text{O1H}$
3329 m	3751	$\nu\text{O2H}$						3334	$\nu\text{O2H}$
			3312 m	3557	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$				
			3258 sh		$2\delta(\text{NH}_2)$				
			3236 m-w	3583	$\nu\text{N-H}$	3260 m		3518	$\nu\text{N2-H}$
			3198 m	3471	$\nu_{\text{sim}}\text{NH}_2$				
			3148 sh	3244	$\nu\text{C-H ip}^{\text{Tph}}$	3179 vw		3244	$\nu\text{C-H ip}^{\text{Tph}}$
			3111 w	3238	$\nu\text{C-H op}^{\text{Tph}}$	3120 vw		3213	$\nu\text{C-H op}^{\text{Tph}}$
			3074 w	3204	$\nu\text{C-H op}^{\text{Tph}}$	3094 w		3195	$\nu\text{C-H op}^{\text{Tph}}$
3060 m-w	3206	$\nu\text{CHip}$				3069 vw		3197	$\nu\text{CH ip}^{\text{DHB}}$
3030 vw	3188	$\nu\text{CHop}$				3014 sh		3183	$\nu\text{CHop}^{\text{DHB}}$
2974 m-w	3157	$\nu\text{CHop}$				3000 sh		3165	$\nu\text{CHop}^{\text{DHB}}$
2871 vw	2960	$\nu\text{C7H}$				2868 vw		3035	$\nu\text{C7H}$
1655 vs	1756	$\nu(\text{C=O})^{\text{DHB}}$							
			1627 s,b	1693	$\nu(\text{C=O3}) + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{N2H}$	1642 vs		1735	$[\nu(\text{C=O3}) + \delta\text{N2H}]^{\text{TPNNH}}$
						1632 sh		1666	$\nu\text{C=N1}^* + \nu_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
1616 m	1655	$\nu_{\text{R}} + [\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}}$				1615 m	1608 vs	1656	$\nu_{\text{R}}^{\text{DHB}} + [\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}} + \nu\text{C=N1}$
1588 m	1633	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O2H}$				1580 m-w	1588 s	1622	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O2H} + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{crist}}$
			1542 s,b	1687	$\delta\text{NH}_2$				
						1560 sh			
						1556 vs	1564 m	1558	$\nu\text{C-N2} + \delta\text{N2H} + \nu\text{C=C}^{\text{Tph}}$
			1510 sh	1555	$\nu\text{C=C}^{\text{Tph}}$	1515 vvw	1501 w	1546	$\nu\text{C=C}^{\text{Tph}} + \delta\text{N2H}$
1504 w	1525	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}$						1517	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{N2H} + [\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}}$
1484 s	1508	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH} + \delta\text{O2H}$				1476 m, b	1475w	1494	$\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH} + \delta\text{O2H}$
			1420 m	1450	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	1417 m-s	1419 s	1451	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
1402 m-w	1397	$[\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}} + \nu_{\text{R}}$				1395 w,b		1422	$[\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}} + \nu_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
1357 m	1338	$[\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}} + \delta\text{C7H}$				1369 w		1402	$[\delta\text{OH}]^{\text{O1,O2}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
			1354 m	1389	$\nu\text{C-N} + \nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	1353 m	1355 w	1385	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \delta\text{C7H} + \nu\text{C8-N2}$
				1375	$\nu\text{C-N} + \nu_{\text{R}}^{\text{Tph}}$			1379	$\nu_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \delta\text{C7H} + \nu\text{C8-N2}$
			1330 m	1316	$\rho_{\text{r}}\text{NH}_2$				
			1313 sh	1266	$\delta\text{CH}^{\text{Tph}}$	1303 sh		1267	$\delta\text{CH}^{\text{Tph}}$
						1292 s	1287 m-s	1298	$[\nu\text{C-O2} + \delta\text{O1H}] + \delta\text{C7H}$
1280 s	1291	$\nu\text{C-O1} + \delta\text{C7H} + \delta_{\text{R}}$				1271 m-s	1270 sh	1296	$[\nu\text{C-O1} + \delta\text{O2H}] + \delta\text{C7H}$
1263 w	1257	$\nu\text{C-O2} + \nu\text{C-O1}$				1265 sh		1248	$[\nu\text{C-O2} + \delta\text{O1H}] + \delta\text{C7H}$
1238 vs, b	1235	$\nu\text{C7C6} + \delta\text{O2H}$				1252 sh		1222	$\nu\text{C7C6} + \delta\text{O1H}$

## APÉNDICE 1. Información espectroscópica vibracional del capítulo 2

			1246 m	1215	vN-N	1226 sh	1229 w	1166	vN-N
1162 m	1162	$[\delta\text{OH}]^{01,02}$				1152 w		1186	$\delta\text{O1H}$
			1102 w	1113	$\delta\text{CH}^{\text{Tph}}$	1094 vw		1108	$\delta\text{CH}^{\text{Tph}}$
1077 w	1093	$\delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \delta\text{O1H}$				1075 vw		1099	$\delta\text{CH}^{\text{DHB} + \text{Tph}}$
			1070 m-w	1094	$\nu\text{C-C}^{\text{Tph}}$	1065 m		1085	$\nu\text{C-C}^{\text{Tph}}$
			1052 m-w	1035	$\nu\text{C-N} + \nu\text{C-S} + \delta\text{CH}^{\text{Tph}}$	1053 w	1056 w	1023	$\nu\text{C8-N2} + \nu\text{C9-S} + [\delta\text{CH}]^{\text{Tph} + \text{DHB}}$
969 m-s	1033	$\gamma\text{C7H}$				965 w	963 vw	965	$\gamma\text{C7H}$
			942 m	919	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$	917 vvw		918	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$
			869 vw	873	$\nu(\text{H})\text{C-S}$	871 vvw		852	$\nu(\text{H})\text{C12-S}$
			851 m-w	855	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$			850	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$
841 m-w	843	$\delta_{\text{R}} + \nu\text{C-O2}$				842 s	845 w	864	$\delta_{\text{R}} + \nu\text{C-O2}$
			838 m	827	$\rho_{\text{w}}\text{NH}_2$				
796 m-w	788	$\gamma\text{CH}$				785 w		777	$\gamma\text{CH}^{\text{DHB}} + \gamma\text{C7H}$
783 m-w	783	$\delta_{\text{R}} + \delta(\text{O=C7C6})^{\text{DHB}}$							
			772 vw	764	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	776 w	758 vw	764	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
			751 vw	755	$\gamma\text{C=O} + \gamma\text{C-H}$	759 vw		741	$[\gamma\text{C8=O} + \gamma\text{C-H}]^{\text{Tph}} + \gamma\text{O2H}$
733 m-s	734	$\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{C7H}$				739 sh	734 vw	733	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH}]^{\text{DHB}} + \gamma\text{C7H}$
			732 m-s	732	$\gamma\text{CH}^{\text{Tph}}$	726 s		728	$\gamma\text{CH}^{\text{Tph}}$
			698 m, b	700	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	660 vw	662 w	670	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
623 m, b	622	$\delta_{\text{R}}$				618 w, b		640	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
			556 vw	575	$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N-H}$	582 vw	559 vw		$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N-H}$
551 m-s	559	$\delta_{\text{R}}$				557 vw		562	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
			460 vw	472	$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	474 vvw		495	$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N-H}$
443 m	452	$\gamma(\text{O2H})$				435 m-w		465	$\gamma(\text{O2H})$

Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: DHB (aldehído) y TPNNH (hidracida); R: anillo, v: estiramiento;  $\delta$  deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho$ : rocking, ip: en fase, op: fuera de fase **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

### APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

**Tabla S3-1.** FTIR y Raman de H<sub>2</sub>L1 y de [Cu(HL1)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>). Números de onda experimentales y calculados (en cm<sup>-1</sup>) con la asignación propuesta.

H <sub>2</sub> L1 (OVAHBH)				[Cu(HL1)(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) (P)			
IR	Ra	Calc	Asignación	IR	Ra	Calc	Asignación
3451 m	3454 vvw		v <sub>as</sub> OH <sup>H2O</sup> crist	3495 sh		3861/3814	v <sub>as</sub> OH <sup>aguacoord.(1y2)</sup>
3360 sh			v <sub>s</sub> OH <sup>H2O</sup> crist	3397 sh		3761/3718	v <sub>s</sub> OH <sup>aguacoord.(1y2)</sup>
3219 vw	3209 w	3794	vOH <sup>HBH</sup>	3283 m,b		3780	vOH <sup>HBH</sup>
3190 vw		3518	vNH	3144 w		3580	vNH
3093 vw	3097 vvw	3209	vCH <sub>ip</sub> <sup>OHVA</sup>	3095 vvw		3210	vCH <sub>ip</sub> <sup>OHVA</sup>
	3069 vvw	3188 3165	vCH <sub>op</sub> <sup>OHVA</sup>	3071 vvw	3072 vw	3197 3175	vCH <sub>op</sub> <sup>OHVA</sup>
3053 vw		3130	v <sub>as</sub> CH <sup>OCH3</sup>	3040 vw		3142	v <sub>as</sub> CH <sup>OCH3</sup>
		3380	vOH <sup>OHVA</sup>				vOH <sup>OHVA</sup>
3011 w	3014 vvw	3206/3177	vCH <sub>ip</sub> <sup>HBH</sup>	3006 vw		3215/3180	vCH <sub>ip</sub> <sup>HBH</sup>
		3192/3155	vCH <sub>op</sub> <sup>HBH</sup>			3201/3164	vCH <sub>op</sub> <sup>HBH</sup>
2966 vw		3053	v <sub>as</sub> CH <sup>OCH3</sup>			3075	v <sub>as</sub> CH <sup>OCH3</sup>
2945 vw	2948 vvw	3029	vCH <sup>ArCH</sup>	2941 vvw		3099	vCH <sup>ArCH</sup>
2883 vw		2999	v <sub>s</sub> CH <sup>OCH3</sup>			3014	v <sub>s</sub> CH <sup>OCH3</sup>
2844 vw	2846 vw		vCH <sup>ArCH</sup>	2849 vvw			vCH <sup>ArCH</sup>
1646 vs		1746	vC=O2+δN2H				
1608 s	1609 vs	1669	vC=N1+v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup>	1603 s	1614 s	1653	vC=N1+vC=O2+v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup>
1586 w	1592 m	1650	[v <sub>R</sub> +δOH] <sup>OHVA</sup> + v <sub>as</sub> C-C=N1	1561 m	1571 m	1638 1632	v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup> +v <sub>as</sub> C-C=N1+ δH <sub>2</sub> O <sup>coord2</sup>
1578 m	1581 vs	1649	v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> +v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup>	1550 sh		1650	v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> +v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup>
1542 sh		1623	[v <sub>R</sub> +δOH] <sup>HBH</sup>	1543 m	1544 m	1622	[v <sub>R</sub> +δOH] <sup>HBH</sup> +δH <sub>2</sub> O <sup>coord1</sup>
				1534 sh		1616	δH <sub>2</sub> O <sup>coord1</sup>
		1609	v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup> +δOH+vC-OCH <sub>3</sub> +δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>			1575	v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup> +vC-OCH <sub>3</sub> +δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> +δCN2H
1516 m-s		1554	v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> +vC9N2+δCN2H+vC10C9	1511 s	1512 vw	1581	v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> +δCN2H+ v <sub>as</sub> (C10C9O2)
1475 m	1477 m	1505	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>		1474 sh	1504	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1466 m	1466 sh	1541	vC9N2+δCN2H+v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>	1464 w	1466 sh	1540	δCN2H+vC9O2+v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>
		1493	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>			1494	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
		1490	v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup> +δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>			1496	v <sub>R</sub> <sup>OHVA</sup> + δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
		1477	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>			1477	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
1444 w		1465	[v <sub>R</sub> +δOH] <sup>HBH</sup> +δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>			1471	[v <sub>R</sub> +δOH] <sup>HBH</sup> +δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
					1448 s	1405	vC9N2(H)+v(H)C8N1+δCH <sup>ArCH</sup>
				1438 m	1438 m-s	1437	v <sub>OR</sub> (CuO1C2C1C8N1)
1399w		1368	[δOH+v <sub>R</sub> ] <sup>HBH</sup>			1380	[δOH+v <sub>R</sub> ] <sup>HBH</sup> +δCH <sup>ArCH</sup>
1368 m-s	1377 vw	1433	[δOH+v <sub>R</sub> ] <sup>OHVA</sup>				
				1384s,b	1389 vw		v <sub>as</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1333 w	1335 sh	1334	v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup>		1333s h	1339	v <sub>R</sub> <sup>HBH</sup> +vC9O2+vC2O1

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

1322 sh	1328 sh	1255	$\nu\text{C10C9}+\delta\text{CN2H}$	1322m,b	1326 m	1301	$\nu_{as}(\text{C10C9N2})+\delta\text{CN2H}$
1311 m	1314 vs	1307	$\nu\text{C2-O1(H)}+\delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1312sh	1315 m	1347	$\nu\text{C2-O1}+[\delta\text{CH}]^{\text{OHVA+HBH}}$
1280 m-s	1282 m	1296	$[\nu\text{C-O3(H)}+\delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1289m	1287 m	1328	$[\nu\text{C-O3(H)}+\delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
	1267 vw	1280	$\nu\text{C-OCH}_3+\delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$		1280 sh	1283	$\nu\text{C-OCH}_3+\delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$
1249 m,b		1198	$[\delta\text{CH}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1249m		1208	$[\delta\text{CH}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1223 m	1233 sh	1249	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}}+\delta\text{CH}^{\text{ArCH}}+\nu\text{N-N}$	1230sh		1235	$[\delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}+\delta\text{CH}^{\text{ArCH}}+\nu\text{N-N}$
1186 m	1190 w	1170	$\nu\text{N-N}+\nu\text{C10C9}+[\delta\text{CH}]^{\text{HBH+OHVA}}$	1218s	1219 vw	1164	$\nu\text{N-N}+\nu\text{C10C9}+[\delta\text{CH}]^{\text{HBH+OHVA}}$
		1195	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}}+\rho_r\text{CH}_3$		1187 m-w	1199	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}}+\rho_r\text{CH}_3$
1172 w	1165 w	1188	$[\delta\text{OH}+\delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1175m	1157 w	1190	$[\delta\text{OH}+\delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
115 6vw	1159 sh	1171	$\rho_r\text{CH}_3$		1153 w	1170	$\rho_r\text{CH}_3$
1114 w	1118 vw	1135	$[\delta\text{CH}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH+OHVA}}$	1123w	1123 vw	1138	$[\delta\text{CH}]^{\text{HBH+OHVA}}+\delta\text{OH}^{\text{HBH}}$
1066 m-w	1070 vw	1108	$\nu\text{O-CH}_3+\delta_r^{\text{OHVA}}$	1083w	1085 w	1108	$\nu\text{O-CH}_3+\delta_r^{\text{OHVA}}$
970 w		996/934	$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$	974w	975 vw	999/930	$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$
960 w		993	$\delta_r^{\text{OHVA}}+\nu\text{O-CH}_3$	966sh	969 vw	994	$\delta_r^{\text{OHVA}}+\nu\text{O-CH}_3+\delta(\text{N2N1C8})$
		854	$[\delta_r+\nu\text{C-OH}]^{\text{OHVA}}$			874	$\delta_r^{\text{OHVA}}+\nu\text{O-CH}_3$
894 m	898 w	908	$\delta(\text{N2C9O2})+\delta_r^{\text{HBH}}$	907w	911 vw	921	$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN1N2C9O2})+\delta_r^{\text{HBH}}$
885 sh	880 sh	869	$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	888vw		947/899	$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
843 m		868	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	848m		872	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	839 vw	753	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$				
780 w		772	$[\gamma\text{CH}+\gamma\text{OH}+\gamma_r]^{\text{OHVA}}+\gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$	785w		806	$[\gamma\text{CH}+\gamma_r]^{\text{OHVA}}+\gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$
762 w	767 vvw	703	$\gamma_r^{\text{HBH}}+\gamma\text{C9(O2)}$	757w	755 vvw	768	$\gamma_r^{\text{HBH}}+\gamma\text{C9(O2)}$
735 sh		735	$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$			751	$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$
730 m-w	739 vw	744	$\delta_r^{\text{OHVA}}+\delta(\text{N2N1C8})$	747m		759	$\delta_r^{\text{OHVA}}+\delta(\text{N2N1C8})+\delta_{\text{QR}}(\text{CuO1C2C1C8N1})$
		652	$\delta_r^{\text{HBH}}$			651	$\delta_r^{\text{HBH}}$
644 w	645 vw	650	$\delta_r^{\text{HBH+OHVA}}$	654vw		663	$\delta_r^{\text{HBH+OHVA}}$
				630sh		635	$\rho_r^{\text{H2Ocoord.2}}$
				577vw	581 vw	581	$\nu_s(\text{N1-Cu-O1})+\delta(\text{C3OCH}_3)$
				550vw	550 vw	554	$\rho_w^{\text{H2Ocoord.2}}$
				506vw	499 vw	497	$\nu(\text{Cu-N1})+\delta_{\text{QR}}(\text{CuO1C2C1C8N1})$
484 vw		475	$\gamma\text{NH}$			447	$\gamma\text{NH}$
446 vw	451 vw	423	$\gamma_r^{\text{HBH}}$	445vw		392	$\gamma_r^{\text{HBH}}+\gamma\text{NH}$
				430vw	431 vw	432	$\nu(\text{Cu-O2})$

Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media-débil

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

**Tabla 3S-2.** Asignación de bandas características FTIR y Raman de los complejos (I) y (II). Se incluye el espectro FTIR de  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)$  (P) y de los heterociclos 2,2' bipyridina y 1,10 fenantrolina, para comparación.

Complejo (P)		[Cu(HL1)(bipi)](NO <sub>3</sub> ) (I)			o-fen		[Cu(L1)(o-fen)] (II)		
IR	IR	IR	Ra	Asignación	IR	IR	Ra	Asignación	
3495 sh								$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O coord. 1/2}}$	
3397 sh								$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O coord. 1/2}}$	
	3438 m,b	3429 m,b		Agua humedad ambiente	3412 s,vb	3434 m,b		Agua humedad ambiente	
3283 m,b		3193 w		$\nu\text{O3H}^{\text{HBH}}$					
3144 w		3117 vw		$\nu\text{NH}$ (pte H)					
	3054 m-w	3062 vw	3069	$\nu\text{CH}^{\text{byp}}^{\text{pi}}$	3059 vw	3053 vw	3056 vw	$\nu\text{CH}^{\text{fen}}$	
3040 vw		3032 vw		$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}$					
3006 vw		2993 vw		$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$		2990 vw		$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$	
2941 vvw		2931 vw		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$		2928 vw		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	
2849 vvw						2831 vw			
					1643 m				
					1617 m	1600 sh		$\nu_{\text{R}}^{\text{fen}}$ (C=N; C=C)	
1603 s		1605 vs	1623 vs	$\nu\text{C}=\text{N1} + \nu\text{C}=\text{O2} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$		1611 vs	1609 vs	$\nu(\text{C8}=\text{N1}-\text{N2}=\text{C9}) + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA} + \text{fen}}$	
	1580 s	1595 sh	1599 s	$\nu_{\text{R}}^{\text{bipi}}$ (C=N; C=C)	1587 m	1591 sh	1580 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{Phen}}$	
1561 m		1576 w	1578 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N1}$					
	1557 s	1556 m-w	1564 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{bipi}}$ (C=N; C=C)*	1562 m				
1543 m		1541 m	1546 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$		1549 w	1551 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	
1534 sh									
1511 s		1513 m-w		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN2H} + \nu_{\text{as}}(\text{C10C9O2})$		1516 m	1522 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{as}}(\text{C10C9O2})$	
					1493 m	1493 s	1493 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{fen}}$	
1464 w		1476 sh		$\delta\text{CN2H} + \nu\text{C9O2} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$					
	1454 s	1469 m-w		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{bipi}}$					
1438 m		1441 m-s	1442 vs	$\nu_{\text{QR}}[\text{CuO1C2C1C8N1}]$	1441 m-s	1434 m		$\nu_{\text{QR}}[\text{CuO1C2C1C8N1}]$	
	1417 s			$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{bipy}}$	1422 s	1427 s		$[\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta\text{CH}]^{\text{phen}}$	
1384 s,b		1384 s	1368 sh	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$					
						1376 m		$\text{N}(\text{C9}-\text{O2})$	
			1358 m	$\nu_{\text{QR}}[\text{CuN3C2OC21N4}]$		1358 m	1365 sh	$\nu_{\text{QR}}[\text{CuN3C27C26N4}]$	
					1345 w	1343 m	1344 m,w	$[\delta\text{NCH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{fen}}$	
1322 m, b		1329 m	1327 s	$\nu_{\text{as}}(\text{C10C9N2}) + \delta\text{CN2H}$					
1312 sh		1322 sh	1318 sh	$\nu\text{C2-O1} + [\delta\text{CH}]^{\text{OHVA} + \text{HBH}}$		1300 sh	1307 vw	$\nu\text{C2-O1} + [\delta\text{CH}]^{\text{OHVA} + \text{HBH}}$	
1289 m		1285 m	1290vw	$[\nu\text{C-O3(H)} + \nu\text{CH}]^{\text{HBH}}$		1287 m-s	1302 vw	$[\nu\text{C-O3(H)} + \nu\text{CH}]^{\text{HBH}}$	
	1251 m			$\nu_{\text{R}}^{\text{bipi}}$					

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

1249 m		1247 m,b		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{Bipy}}$		1244 m-s		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1218 s		1218 s	1225 vw	$\nu_{\text{N-N}} + \nu_{\text{C10C9}} + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \text{OHVA}$		1214 m		$\nu_{\text{N-N}} + \nu_{\text{C10C9}} + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \text{OHVA}$
1175 m		1172 m	1182 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$		1163 m	1167 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
	1140 m-w			$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{bipi}}$	1137 w	1141 sh	1145 vvw	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{CH}]^{\text{fen}}$
1123 w		1122 w	1130 vw	$[\delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \text{OHVA} + \delta_{\text{OH}}^{\text{HBH}}$				
	1090 m	1109 vw	1117 vw	$\delta\text{CHip}^{\text{bipi}}$	1099 sh 1092 w	1109 m-w	1112 vw	$[\delta\text{CH}]^{\text{all}}$
1083 w		1084 w	1088 w	$\nu_{\text{O-CH}_3} + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$		1085 w		$\nu_{\text{O-CH}_3} + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
974 w		980 w		$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$		978 w	982 vvw	$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$
966 sh		966 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{O-CH}_3} + \delta(\text{N2N1C8})$		962 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{O-CH}_3} + \delta(\text{N2N1C8})$
907 w		908 w	913 w	$\delta_{\text{QR}}(\text{N1N2C9O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$		914 vw		$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN1N2C9O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
					854 s	855 sh		$[\gamma\text{CH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{Phen}}$
848 m		851 m	861 vw	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$		845 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
					839 m	839 m-s		$[\gamma\text{CH}]^{\text{RExt}}$
831 vw		825 sh	829 sh	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$		823 sh	827 vvw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
	759 s,b	766 m	770 vw	$\gamma\text{CH}^{\text{bipi}}$	763 w	769 vw	763 vw	$[\gamma\text{CH}]^{\text{Phen}}$
	741 sh	746 vw	752 vw	$[\gamma\text{CH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{bipi}}$	739 s	742 m-w		$[\gamma\text{CH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{phen}}$
747 m		734 m-w		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8}) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO1C2C1C8N1})$		727 m		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8}) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO1C2C1C8N1})$
654 vw		652 w	658vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \text{OHVA}$		655 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \text{OHVA}$
577 vw		544 vvw	547 w	$\nu_{\text{s}}(\text{N1-Cu-O1})$		550 vvw		$\nu_{\text{s}}(\text{N1-Cu-O1})$
506 vw		489 vw	497vw	$\nu(\text{Cu-N1}) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO1C2C1C8N1})$		480 vvw		$\nu(\text{Cu-N1}) + \delta_{\text{QR}}(\text{CuO1C2C1C8N1})$
445 vw		447 w		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma_{\text{NH}}$				
430 vw		415 vvw	421vw	$\nu(\text{Cu-O2})$		424 vw	422 vvw	$\nu(\text{Cu-O2})$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; ip: en fase; op: fuera de fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

**Tabla S3-3.** FTIR y Raman del complejo  $[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}$ . Lista completa de números de onda experimentales, en  $\text{cm}^{-1}$ , con la asignación propuesta. Se incluyen datos experimentales y calculados del ligando  $\text{H}_2\text{L}$  y del complejo (P) para comparación.

$\text{H}_2\text{L1 (OVAHBH)}$			$[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3(\text{P})$			$[\text{Cu}(\text{HL1})(\text{OH}_2)_2](\text{Cl})$			
IR	Ra	Calc	Asignación	IR	Ra	IR	Ra	Calc(P)	Asignación
3451 m	3454 vvw		$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{aguadecristalización}}$	3495 sh		3495 sh		3861/3814	$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{aguacoord.}(1y2)}$
3360 sh			$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{aguadecristalización}}$	3397 sh		3398 sh		3761/3718	$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{aguacoord.}(1y2)}$
3219 vw	3209 w	3794	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3283 m,b		3277 m,b		3780	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$
3190 vw		3518	$\nu\text{NH}$	3144 w		3143 w		3580	$\nu\text{NH}$
3093 vw	3097 vvw	3209	$\nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	3095 vw		3091 vw		3210	$\nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$
	3069 vvw	3188 3165	$\nu\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	3071 vvw	3072 vw			3197 3175	$\nu\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
3053 vw		3130	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$	3040 vw		3041 vw		3142	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
		3380	$\nu\text{OH}^{\text{OHVA}}$	3006 vw		3000 w			$\nu\text{OH}^{\text{OHVA}}$
3011 w	3014 vvw	3206 3177	$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$			2975 sh		3215 3180	$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$
		3192 3155	$\nu\text{CHop}^{\text{HBH}}$					3201 3164	$\nu\text{CHop}^{\text{HBH}}$
2966 vw		3053	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$					3075	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
2945 vw	2948 vvw	3029	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2941 vvw		2943 vvw		3099	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
2883 vw		2999	$\nu_{\text{s}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$			2850 w		3014	$\nu_{\text{s}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
2844 vw	2846 vw			2849 vvw					$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
1646 vs		1746	$\nu\text{C}=\text{O}_2+\delta\text{N}_2\text{H}$						
1608 s	1609 vs	1669	$\nu\text{C}=\text{N}_1+\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1603 s	1614 s	1604 s	1613s 1595s	1653	$\nu\text{C}=\text{N}_1+\nu\text{C}=\text{O}_2+\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$ $\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}+\delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord2}}$
1586 w	1592 m	1650	$[\nu_{\text{R}}+\delta\text{OH}]^{\text{OHVA}+}$ $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}_1$	1561 m	1571 m	1562s	1562m	1638 1632	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}+\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}_1+\delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord2}}$ $\delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord2}}$
1578 m	1581 vs	1649	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1550 sh				1650	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1542 sh		1623	$[\nu_{\text{R}}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1543 m	1544 m	1543s	1536m-s	1622	$[\nu_{\text{R}}+\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}+\delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord1}}$
				1534 sh				1616	$\delta\text{H}_2\text{O}^{\text{coord1}}$
		1609	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}+\delta\text{OH}+\nu\text{C}-\text{OCH}_3+\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$					1575	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}+\nu\text{C}-\text{OCH}_3+\delta_{\text{s}}\text{CH}_3+\delta\text{CN}_2\text{H}$
1516 m-s		1554	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu\text{C}_9\text{N}_2+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1511 s	1512 vw	1513s		1581	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu_{\text{as}}(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_2)$
1475 m	1477 m	1505	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		1474 sh			1504	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1466 m	1466 sh	1541	$\nu\text{C}_9\text{N}_2+\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1464 w	1466 sh	1465 w	1465sh	1540	$\delta\text{CN}_2\text{H}+\nu\text{C}_9\text{O}_2+\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
					1448 s		1447m	1405	$\nu\text{C}_9\text{N}_2(\text{H})+\nu(\text{H})\text{C}_8\text{N}_1+\delta\text{CH}^{\text{ArCH}}$
				1438 m	1438 m-s	1438 s	1434m	1437	$\nu_{\text{OR}}(\text{CuO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1)$
1399 w		1368	$[\delta\text{OH}+\nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$		1389 vw	1389 s	1390w	1380	$[\delta\text{OH}+\nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}+\delta\text{CH}^{\text{ArCH}}$
1368 m-s	1377 vw	1433	$[\delta\text{OH}+\nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$			1367 w			$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
				1384 s,b					$\nu_{\text{as}}\text{NO}_3^-$
1333 w	1335 sh	1334	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$		1333sh	1349 w		1339	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}+\nu\text{C}_9\text{O}_2+\nu\text{C}_2\text{O}_1$
1322 sh	1328 sh	1255	$\nu\text{C}_{10}\text{C}_9+\delta\text{CN}_2\text{H}$	1322 m,b	1326 m	1323 s,b	1326sh	1301	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{N}_2)+\delta\text{CN}_2\text{H}$

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

1311 m	1314 vs	1307	vC2-O1(H)+ $\delta$ CH <sup>OHVA</sup>	1312 sh	1315 m		1313 s	1347	vC2-O1+[ $\delta$ CH] <sup>OHVA+HBH</sup>
1280 m-s	1282 m	1296	[vC-O3(H)+ $\delta$ CH] <sup>HBH</sup>	1289 m	1287 m	1291 s	1288 vw	1328	[vC-O3(H)+ $\delta$ CH] <sup>HBH</sup>
	1267vw	1280	vC-OCH <sub>3</sub> + $\delta$ CH <sup>OHVA</sup>		1280 sh			1283	vC-OCH <sub>3</sub> + $\delta$ CH <sup>OHVA</sup>
1249 m,b		1198	[ $\delta$ CH+ $\delta$ OH] <sup>HBH</sup>	1249 m		1249 s		1208	[ $\delta$ CH+ $\delta$ OH] <sup>HBH</sup>
				1233 w		1233 w	1233 vw		$\delta$ CH <sup>OHVA</sup> + $\delta$ CH <sup>ArCH</sup>
1223 m	1233 sh	1249	$\delta$ CH <sup>OHVA</sup> + $\delta$ CH <sup>ArCH</sup> + vN-N	1230 sh				1235	[ $\delta$ CH] <sup>OHVA</sup> + $\delta$ CH <sup>ArCH</sup> +vN-N
1186 m	1190 w	1170	vN-N+vC10C9+ $\delta$ CH <sup>HBH+OHVA</sup>	1218 s	1219 vw	1217 s	1218 vw	1164	vN-N+vC10C9+[ $\delta$ CH] <sup>HBH+OHVA</sup>
		1195	$\delta$ CH <sup>OHVA</sup> + $\rho_r$ CH <sub>3</sub>		1187 m-w			1199	$\delta$ CH <sup>OHVA</sup> + $\rho_r$ CH <sub>3</sub>
1172 w	1165 w	1188	[ $\delta$ OH+ $\delta$ CH] <sup>HBH</sup>	1175 m	1157 w	1175 s	1177 m-w	1190	[ $\delta$ OH+ $\delta$ CH] <sup>HBH</sup>
1156 vw	1159sh	1171	$\rho_r$ CH <sub>3</sub>		1153 w	1146 w		1170	$\rho_r$ CH <sub>3</sub>
1114 w	1118 vw	1135	[ $\delta$ CH+ $\delta$ OH] <sup>HBH+OHVA</sup>	1123 w	1123 vw	1123 m-w	1120 vw	1138	[ $\delta$ CH] <sup>HBH+OHVA</sup> + $\delta$ OH <sup>HBH</sup>
1066 m-w	1070 vw	1108	vO-CH <sub>3</sub> + $\delta_R$ <sup>OHVA</sup>	1083 w	1085 w	1084 m-w	1080 vw	1108	vO-CH <sub>3</sub> + $\delta_R$ <sup>OHVA</sup>
970 w		996	$\gamma$ CHop <sup>HBH</sup>	974 w	975 vw	974 m-w	973 vw	999	$\gamma$ CHop <sup>HBH</sup>
		934						930	
960 w		993	$\delta_R$ <sup>OHVA</sup> +vO-CH <sub>3</sub>	966 sh	969 vw			994	$\delta_R$ <sup>OHVA</sup> +vO-CH <sub>3</sub> + $\delta$ (N2N1C8)
		854	[ $\delta_R$ +vC-OH] <sup>OHVA</sup>					874	$\delta_R$ <sup>OHVA</sup> +vO-CH <sub>3</sub>
894 m	898 w	908	$\delta$ (N2C9O2)+ $\delta_R$ <sup>HBH</sup>	907 w	911 vw	906 w	904 w	921	$\delta_{QR}$ (CuN1N2C9O2)+ $\delta_R$ <sup>HBH</sup>
885 sh	880 sh	869	$\gamma$ CHop <sup>OHVA</sup>	888 vw		889 vw		947/899	$\gamma$ CHop <sup>OHVA</sup>
843 m		868	$\gamma$ CHip <sup>HBH</sup>	848 m		848 m		872	$\gamma$ CHip <sup>HBH</sup>
		837	$\delta_R$ <sup>HBH</sup>	831 vw	834 vw	832 vw	832 vw	845	$\delta_R$ <sup>HBH</sup>
837 sh	839 vw	753	$\gamma$ OH <sup>OHVA</sup>						
780 w		772	[ $\gamma$ CH+ $\gamma$ OH+ $\gamma_R$ ] <sup>OHVA</sup> + $\gamma$ CH <sup>ArCH</sup>	785 w		785 w		806	[ $\gamma$ CH+ $\gamma_R$ ] <sup>OHVA</sup> + $\gamma$ CH <sup>ArCH</sup>
762 w	767 vvw	703	$\gamma_R$ <sup>HBH</sup> + $\gamma$ C9(O2)	757 w	755 vvw	758 w	758 vvw	768	$\gamma_R$ <sup>HBH</sup> + $\gamma$ C9(O2)
730 m-w	739 vw	744	$\delta_R$ <sup>OHVA</sup> + $\delta$ (N2N1C8)	747 m		746 s		759	$\delta_R$ <sup>OHVA</sup> + $\delta$ (N2N1C8)+ $\delta_{QR}$ (CuO1C2C1C8N1)
644 w	645 vw	650	$\delta_R$ <sup>HBH+OHVA</sup>	654 vw		646 m-w		663	$\delta_R$ <sup>HBH+OHVA</sup>
				630 sh		633 vw	634 vvw	635	$\rho_r$ <sup>H2Ocoord.2</sup>
				577 vw	581 vw	577 vvw	577 vvw	581	v <sub>s</sub> (N1-Cu-O1)+ $\delta$ (C3OCH <sub>3</sub> )
				550 vw	550 vw	550 vw	553 vvw	554	$\rho_w$ <sup>H2Ocoord.2</sup>
				506 vw	499 vw	507 w		497	v(Cu-N1)+ $\delta_{QR}$ (CuO1C2C1C8N1)
484 vw		475	$\gamma$ NH			499 vw	495 vw	447	$\gamma$ NH
446 vw	451 vw	423	$\gamma_R$ <sup>HBH</sup>	445 vw		442 w		392	$\gamma_R$ <sup>HBH</sup> + $\gamma$ NH
				430 vw	431 vw	430 w	435 vvw	432	v(Cu-O2)

Frecuencias calculadas no escaladas. **Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo, v: estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media- débil.

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

**Tabla S3-4.** Tabla completa con la asignación de las bandas FTIR y Raman experimentales (en  $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo Cu-DHBTPNNH (IV). Se incluye la asignación del ligando H<sub>3</sub>L<sub>4</sub>, para comparación.

H <sub>3</sub> L <sub>4</sub> (DHBTPNNH)				[Cu(H <sub>2</sub> L <sub>4</sub> )(HOCH <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> )] [Cu(H <sub>2</sub> L <sub>4</sub> )(HOCH <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ) (IV)		
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Raman	Asignación
3539 m			Agua de hidratación			
3416 w,b		3735	vO <sup>c</sup> H			
		3334	vO <sup>A</sup> H			
				3361 m,b		vOH <sup>MeOH</sup>
3260 m		3518	vN <sup>B</sup> -H	3204 sh		vN <sup>B</sup> -H
3179 vw		3244	vC-H ip <sup>Tph</sup>	3181 vw,b		vC-H ip <sup>Tph</sup>
3120 vw		3213	vC-H op <sup>Tph</sup>			
3094 w		3195	vC-H op <sup>Tph</sup>	3091 vw		vC-H op <sup>Tph</sup>
3069 vw		3197	vCH ip <sup>DHB</sup>			
3014 sh		3183	vCHop <sup>DHB</sup>	3030 w,b		vCHop <sup>DHB</sup>
3000 sh		3165	vCHop <sup>DHB</sup>			
				2954 vvw		v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> <sup>MeOH</sup>
2868 vw		3035	[vC <sup>G</sup> H] <sup>DHB</sup>	2867 sh		[vC <sup>G</sup> H] <sup>DHB</sup>
				2849 vw		v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> <sup>MeOH</sup>
1642 vs		1735	[v(C=O <sup>B</sup> ) + δN <sup>B</sup> H] <sup>TPNNH</sup>			
1632 sh	1608 vs	1666	vC=N <sup>A*</sup> + v <sub>R</sub> <sup>DHB</sup>	1618 vs	1609 vs	vC=N <sup>A*</sup> + vC=O <sup>B</sup> + δN <sup>B</sup> H + v <sub>R</sub> <sup>DHB</sup>
1615 m		1656	v <sub>R</sub> <sup>DHB</sup> + [δOH] <sup>A,C</sup> + vC=N <sup>A</sup>	1611 sh		v <sub>R</sub> <sup>DHB</sup> + δO <sup>c</sup> H + vC=N <sup>A</sup>
1580 m-w	1588 s	1622	v <sub>R</sub> + δO <sup>A</sup> H	1580 s	1581 m	v <sub>R</sub>
1560 sh 1556 vs	1564 m	1558	vC <sup>H</sup> -N <sup>B</sup> + δN <sup>B</sup> H + vC=C <sup>Tph</sup>	1556 sh 1549 vs	1551	vC <sup>H</sup> -N <sup>B</sup> + δN <sup>B</sup> H + vC=C <sup>Tph</sup>
1515 vvw	1501 w	1546	vC=C <sup>Tph</sup> + δN <sup>B</sup> H			
1476 m, b	1475w	1517	v <sub>R</sub> + δN <sup>B</sup> H + [δOH] <sup>A,C</sup>	1500 m-w		v <sub>R</sub> + δCH + δN <sup>B</sup> H + [δOH] <sup>c</sup>
		1494	v <sub>R</sub> + δCH + δO <sup>A</sup> H			
				1446 m-s	1444 vs	v <sub>QR</sub> [CuO1C2C1C8N1] + v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sup>coord</sup>
1417 m-s	1419 s	1451	v <sub>R</sub> <sup>Tph</sup>	1416 m	1419 m	v <sub>R</sub> <sup>Tph</sup>
1395 w,b		1422	[δOH] <sup>A,C</sup> + v <sub>R</sub>			
				1384 m		v <sub>as</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sup>ionico</sup>
1369 w		1402	[δOH] <sup>A,C</sup> + δCH <sup>DHB</sup>	1364 sh		δO <sup>c</sup> H + δCH <sup>DHB</sup>
1353 m	1355 w	1385	v <sub>R</sub> <sup>Tph</sup> + δC <sup>G</sup> H + vC <sup>H</sup> -N <sup>B</sup>	1354 m,b	1356 w	v <sub>R</sub> <sup>Tph</sup> + δOH <sup>MeOH</sup> + δC <sup>G</sup> H
		1379	v <sub>R</sub> <sup>Tph</sup> + δC <sup>G</sup> H + vC <sup>H</sup> -N <sup>B</sup>			
				1325 m-w	1328 w	v <sub>s</sub> (-NO <sub>2</sub> ) <sup>coord</sup>
1303 sh		1267	δCH <sup>Tph</sup>	1303 sh	1313 sh	CH <sup>Tph</sup>

## APÉNDICE 2. Información espectroscópica vibracional del capítulo 3

1292 s	1287 m-s	1298	$[\nu\text{C-O}^{\text{A}} + \delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}] + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H}$			
1271 m-s	1270 sh	1296	$[\nu\text{C-O}^{\text{C}} + \delta\text{O}^{\text{A}}\text{H}] + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H}$			
1265 sh		1248	$[\nu\text{C-O}^{\text{A}} + \delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}] + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H} + \delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$	1268 vw		$\delta\text{O}^{\text{C}}\text{H} + \delta\text{C}^{\text{G}}\text{H} + \delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
1252 sh		1222	$\nu\text{C}^{\text{G}}\text{C}^{\text{A}} + \delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}$	1243 sh		$\nu\text{C}^{\text{G}}\text{C}^{\text{A}} + \delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}$
1226 sh	1229 w	1166	$\nu\text{N}^{\text{A}}\text{-N}^{\text{B}}$	1226 s	1222 w	$\nu\text{N}^{\text{A}}\text{-N}^{\text{B}} + [\nu\text{C-O}^{\text{C}}]$
1195 w		1189	$\delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1194 sh		$\delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
				1172 vw	1174 vw	$\rho_{\text{r}} \text{CH}_3$
1152 w			$\delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}$	1150 w	1150 w	$\delta\text{O}^{\text{C}}\text{H}$
1140 sh	1137 w		$\delta\text{O}^{\text{A}}\text{H}$			
1094 vw		1108	$\delta\text{CH}^{\text{Tph}}$	1101 vw		$\delta\text{CH}^{\text{Tph}}$
1065 m		1085	$\nu\text{C-C}^{\text{Tph}}$	1071 w		$\nu\text{C-C}^{\text{Tph}}$
1053 w	1056 w	1023	$\nu\text{C}^{\text{H}}\text{-N}^{\text{B}} + \nu\text{C}^{\text{L}}\text{-S} + [\delta\text{CH}]^{\text{Tph} + \text{DHB}}$	1057 vw	1054 vw	$\nu\text{C}^{\text{H}}\text{-N}^{\text{B}} + \nu\text{C}^{\text{L}}\text{-S} + [\delta\text{CH}]^{\text{Tph} + \text{DHB}}$
				1035 sh		$\nu(\text{N}=\text{O})^{\text{coord.}}$
				1027 m-w		$\nu\text{C-O}^{\text{MeOH}}$
965 w	963 vw	965	$\gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$	969 vw		$\gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$
917 vvw		918	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$	915 vvw		$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$
871 vvw		852	$\nu(\text{H})\text{C}^{\text{L}}\text{-S}$	865 vw		$\nu(\text{H})\text{C}^{\text{L}}\text{-S}$
842 s	845 w	850	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}}$	853 m	849 vvw	$\gamma(\text{CH})^{\text{Tph}} + \delta_{\text{R}} + \nu\text{C-O}^{\text{A}}$
		864	$\delta_{\text{R}} + \nu\text{C-O}^{\text{A}}$			
785 w		777	$\gamma\text{CH}^{\text{DHB}} + \gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$	785 vvw		$\gamma\text{CH}^{\text{DHB}} + \gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$
776 w		764	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$			$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
759 vw	758 vw	741	$[\gamma\text{C}^{\text{H}}=\text{O} + \gamma\text{C-H}]^{\text{Tph}} + \gamma\text{O}^{\text{A}}\text{H}$	760 sh	758 vvw	$[\gamma\text{C}^{\text{H}}=\text{O} + \gamma\text{C-H}]^{\text{Tph}} + \gamma\text{O}^{\text{A}}\text{H}$
739 sh	734 vw	733	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma \text{CH}]^{\text{DHB}} + \gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$	739 s	751 vvw	$[\gamma_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + [\gamma \text{CH}]^{\text{DHB} + \text{Tph}} + \gamma\text{C}^{\text{G}}\text{H}$
726 s		728	$\gamma\text{CH}^{\text{Tph}}$			
660 vw	662 w	670	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$	669 wb	673 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{Tph}}$
618 w, b		640	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$	628 sh	629 bw	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
582 vw	559 vw		$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N}^{\text{B}}\text{-H}$	580 vvw		$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N}^{\text{B}}\text{-H}$
557 vw		562	$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$	559 vvw		$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}}$
				529 w,b	529 vw	Cu-L
				480 w		Cu-L
				461 w		Cu-L
474 vvw		495	$\gamma_{\text{R}}^{\text{Tph}} + \gamma\text{N-H}$			
				454 w		Cu-L
435 m-w		465	$\gamma(\text{O}^{\text{A}}\text{H})$			

**Referencias:** Precursores: TPNNH (hidrazida) y DHB (aldehído), R: anillo; QR: pseudo-anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho_{\text{r}}$ : rocking;  $\rho_{\text{t}}$ : twisting; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. Intensidades de las bandas experimentales vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vvw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media-débil.

## APÉNDICE 3. Información espectroscópica vibracional del capítulo 4

### APÉNDICE 3. Información espectroscópica vibracional del capítulo 4

**Tabla S4-1.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos de vanadio (I) y (II), en la región 3500-400  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluye el ligando H<sub>2</sub>L1 (OVAHBH) para comparación.

H <sub>2</sub> L1		VOL1(OCH <sub>3</sub> )(HOCH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub> OH (I)			[VOL1(OCH <sub>3</sub> )(OH)] (II)		
IR	Asignación	IR	Ra	Asignación	IR		Asignación
3451 m	$\nu_{\text{as}}\text{OH}$ agua de cristalización				3425 m.b		Agua absorbida
3360 sh	$\nu_{\text{s}}\text{OH}$ agua de cristalización	3399 m, b		$\nu\text{OH}^{\text{MeOH}}$			
3219 vw	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3178 w,b		$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3164 m-w		$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$
3190 vw	$\nu\text{NH}$						
3093 vw	$\nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	3122 sh		$\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	3124 m-w	3130 vw	$\nu\text{OH}^{\text{coord}} + \nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$
3053 vw	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3069 vvw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$	3068 vvw	3065 vvw	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$
3011 w	$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$	3018 sh		$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$	3029 vw		$\nu\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
		2990 sh	2992 sh	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{MeOH}}$			
2966 vw	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2967 vvw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$	2968 vw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$
2945 vw	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$		2945 m	$[\nu\text{CH}]^{\text{ArCH}}$	2947 vvw		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
		2940 vw	2941 m	$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{MeOH}}$	2933 vw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{MeOH}}$
2883 vw	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2907 vvw		$[\nu_{\text{s}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$	2892 vvw		$[\nu_{\text{s}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$
2844 vw	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2834 vvw	2831 m	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2832 vw		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
		2804 vvw	2836 m-s	$[\nu_{\text{s}}\text{CH}_3]^{\text{MeOH}}$			
1646 vs	$\nu\text{C}=\text{O}2 + \delta\text{N}2\text{H}$						
1608 s	$\nu\text{C}=\text{N}1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1605 vs	1605 w	$\nu\text{C}8=\text{N}1-\text{N}2=\text{C}9 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1608 vs	1609 vs	$\nu\text{C}8=\text{N}1-\text{N}2=\text{C}9 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1586 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}1$	1580 sh	1594 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}1-\text{C}8=\text{N}1$	1583 sh	1584 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}1-\text{C}8=\text{N}1$
1578 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1559 m-w	1558 vw	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1558 w	1553 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1536 m-w	1521 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1536 s	1542 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1516 m-s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}9-\text{N}2 + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu\text{C}10\text{C}9$	1505 s,b	1505 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}9=\text{N}2 + \nu\text{C}10\text{C}9$	1506 s	1505 vw	$[\nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C}9=\text{N}2 + \nu_{\text{as}}(\text{C}10\text{C}9\text{O}2)$
1475 m	$[\delta_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$			$[\delta_{\text{as}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA}}$			$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$
1466 m	$\nu\text{C}9-\text{N}2 + \delta\text{CN}2\text{H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1470 m	1465 sh	$\nu\text{C}9=\text{N}2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1472 m,w	1468 sh	$\nu\text{C}9=\text{N}2 + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1444 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1447 s	1448 m,b	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + [\delta_{\text{s}}\text{CH}_3]^{\text{OHVA} + \text{MeOH}}$	1446 m- s	1442 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
		1438 s		$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1]$	1435 s	1433 sh	$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}1\text{C}2\text{C}1\text{C}8\text{N}1]$
		1399 sh		$\delta\text{OH}^{\text{MeOH}}$			
1399 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1391 m-s	1391 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1389 s	1385 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
1368 m-s	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$	1360 m	1355 vw	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1351 sh		$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
		1346 m-w		$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}2\text{C}9\text{N}2\text{N}1]$	1344 m-s		$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}2\text{C}9\text{N}2\text{N}1]$
1322 sh	$\nu\text{C}10\text{C}9 + \delta\text{CN}2\text{H}$	1326 sh		$\nu\text{C}10\text{C}9$		1326 vs,b	$\nu\text{C}10\text{C}9 + \delta\text{OH}^{\text{V-OH}}$
1311 m	$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1333 sh		$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1331 m-s		$\nu\text{C}2-\text{O}1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OH,VA}}$
					1294 sh	1285 m	$\delta\text{OH}^{\text{V-OH}}$

## APÉNDICE 3. Información espectroscópica vibracional del capítulo 4

1280 m-s	$[\nu\text{C-O3(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1287 sh		$[\nu\text{C-O3(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1287sh		$[\nu\text{C-O3(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
		1276 m-w		$\nu\text{C9-O2(V)}$	1280 s		$\nu\text{C9-O2(V)}$
1255 sh 1249 m,b	$[\nu\text{C-OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1255 s		$[\nu\text{C-OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1255 vs		$[\nu\text{C-OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OH}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1223 m	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ARCH}} + \nu\text{N-N}$	1227 s	1224 vw	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ARCH}} + \nu\text{N-N}$	1230 s	1229 w	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ARCH}} + \nu\text{N-N}$
1186 m	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C10C9} + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1178 m	1169 vw	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C10C9} + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1178 s	1177 w	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C10C9} + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$
1172 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1170 sh		$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$			
1156 vw	$\rho_r\text{CH}_3$	1153 sh	1153 vvw	$\rho_r\text{CH}_3$	1155 sh	1154 w	$\rho_r\text{CH}_3$
1106 sh	$\nu\text{C9N2} + \delta\text{CH}^{\text{HBH}} + \delta(\text{N2N1C8})$	1121 sh		$\nu\text{C9=N2} + \delta\text{CH}^{\text{HBH}} + \delta(\text{N2N1C8})$	1122 m		$\nu\text{C9=N2} + \delta\text{CH}^{\text{HBH}} + \delta(\text{N2N1C8})$
1066 m-w	$\nu\text{O-CH}_3 + \delta_r^{\text{OHVA}}$	1061 m		$[\nu\text{O-CH}_3 + \delta_r]^{\text{OHVA}}$	1077 m-s		$[\nu\text{O-CH}_3 + \delta_r]^{\text{OHVA}}$
		1024 w	1034 s,b	$\nu(\text{C-O})^{\text{MeOH}}$			
		1013 w		$\nu(\text{C-O})^{\text{OMe}}$			
		977 s	971 vw	$\nu(\text{V=O})$	978 m	974 vvw	$\nu(\text{V=O})$
894 m	$\delta(\text{N2C9O2}) + \delta_r^{\text{HBH}}$	916 m-s	921vw	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO2C9N2N1-}) + \delta_r^{\text{HBH}}$	916 vs	919 vs	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO2C9N2N1}) + \delta_r^{\text{HBH}}$
885 sh	$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	866 w		$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	870 sh		$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
					855 s	846 sh	$\nu(\text{V-OH})^{\text{coord}}$
843 m	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	844 b,w		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	840 s	830 m	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$						
780 w	$[\gamma\text{CH} + \gamma\text{OH} + \gamma_r]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ARCH}}$	785 vw		$[\gamma\text{CH} + \gamma_r]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ARCH}}$	786 w		$[\gamma\text{CH} + \gamma_r]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ARCH}}$
		782 sh		$\delta_{\text{QR}}[\text{VO1C2C1C8N1}]$	780 sh		$\delta_{\text{QR}}[\text{VO1C2C1C8N1}]$
762 w	$\gamma_r^{\text{HBH}} + \gamma\text{C9(O2)}$	757 sh		$\gamma_r^{\text{HBH}} + \gamma\text{C9(O2)}$	755 sh		$\gamma_r^{\text{HBH}} + \gamma\text{C9(O2)}$
735 sh	$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	738 m	739 vw	$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	741 sh	739 vvw	$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$
730 m-w	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	732 sh		$\delta_r^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	738 m		$\delta_r^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$
669 sh	$\delta_r^{\text{HBH}}$	661 w		$\delta_r^{\text{HBH}}$	656 w	653 vvw	$\delta_r^{\text{HBH}}$
644 w	$\delta_r^{\text{OHVA} + \text{HBH}}$	646 vw		$\delta_r^{\text{OHVA} + \text{HBH}}$	644 vw		$\delta_r^{\text{OHVA} + \text{HBH}}$
619 w	$\delta_r^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	628 sh		$\delta_r^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	632 vw		$\delta_r^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$
		622 vw		$\nu(\text{V-O6})^{\text{MeOH}}$			
		602 w		$\nu_{\text{as}}(\text{O1-V-O2})$	600 w		$\nu_{\text{as}}(\text{O1-V-O2})$
		563 vw		$\nu_s(\text{O1-V-O2})$	573 w	567 w	$\nu_s(\text{O1-V-O2})$
		545 vw		$\gamma\text{OH}^{\text{MeOH}}$	550 w	543 vw	$\gamma\text{OH}^{\text{coord}}$
519 vw	$[\gamma_r + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$	512 w		$[\gamma_r + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}}$	510 w		$[\gamma_r + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}}$
		455 w		$\nu(\text{V-N1})$	458 w		$\nu(\text{V-N1})$
446 vw	$\gamma_r^{\text{HBH}}$	440 vw		$\gamma_r^{\text{HBH}}$	448 sh	446 vw	$\gamma_r^{\text{HBH}}$

**Referencias:** Precusores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media- débil.

## APÉNDICE 3. Información espectroscópica vibracional del capítulo 4

**Tabla S4-2.** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos de vanadio (III), (IV), en la región  $3500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Se incluye el ligando  $\text{H}_2\text{L1}$  (OVAHBH) para comparación.

<b>H<sub>2</sub>L1</b>		<b>[VO(HL1)(OCH<sub>3</sub>)Cl] (III)</b>			<b>[VO(HL1) (OH<sub>2</sub>) (OCH<sub>3</sub>)]Cl (IV)</b>		
<b>IR</b>	<b>Asignación</b>	<b>IR</b>	<b>Ra</b>	<b>Asignación</b>	<b>IR</b>	<b>Ra</b>	<b>Asignación</b>
3451 m	$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crís}}$	3426 m,b	3563 vvw	Agua absorbida	3433 m,b		$\nu_{\text{as}}\text{OH}$ agua coord
3360 sh	$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crís}}$				3252 vw		$\nu_{\text{s}}\text{OH}$ agua coord
3219 vw	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3140 m,s		$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3180 vw		$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$
3190 vw	$\nu\text{NH}$		3133 vw	$\nu\text{NH}$	3142 vvw	3135 vvw	$\nu\text{NH}$
3093 vw	$\nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	3092 sh		$\nu\text{CHip}^{\text{OHVA}}$			
3053 vw	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}$	3058 vvw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}]^{\text{OHVA}}$	3059 vvw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}]^{\text{OHVA}}$
3011 w	$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$	3024 vvw		$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$	3013 vvw		$\nu\text{CHip}^{\text{HBH}}$
2966 vw	$\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}$	2966 w		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}]^{\text{OHVA}}$	2958 vw		$[\nu_{\text{as}}\text{CH}^{\text{OMe}}]^{\text{OHVA}}$
2945 vw	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2942 sh		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2930 vw		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
2883 vw	$\nu_{\text{s}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$	2873 vw		$\nu_{\text{s}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$	2868 sh		$\nu_{\text{s}}\text{CH}^{\text{OCH}_3}$
2844 vw	$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2843 sh		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$	2835 vvw		$\nu\text{CH}^{\text{ArCH}}$
1646 vs	$\nu\text{C}=\text{O}_2 + \delta\text{N}_2\text{H}$	1610 vs		$\nu\text{C}=\text{O}_2 + \delta\text{N}_2\text{H}$	1611 vs	1612 vs	$\nu\text{C}=\text{O}_2 + \delta\text{N}_2\text{H} + \delta\text{H}_2\text{O}$
1608 s	$\nu\text{C}=\text{N}_1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1596 s	1601 s	$\nu\text{C}=\text{N}_1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1596 s	1585 m	$\nu\text{C}=\text{N}_1 + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1586 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1$	1582 sh	1580 vs	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1$	1566 m	1559 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}=\text{N}_1$
1578 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1557 vw	1555 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1560 sh	1560 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \nu\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1536 m	1532 w	$[\nu_{\text{R}} + \nu\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1535 m	1545 m	$[\nu_{\text{R}} + \nu\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1516 m-s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C}_9\text{-N}_2 + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9$	1504 s	1496 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_2)$	1504 s	1508 vvw	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_2)$
		1496 sh	1488 sh	$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OMe}}$	1490 sh		$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OMe}}$
1475 m	$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$	1472 m-w		$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$	1470 m-w	1472 vvw	$(\delta_{\text{as}}\text{CH}_3)^{\text{OHVA}}$
1466 m	$\nu\text{C}_9\text{N}_2 + \delta\text{CN}_2\text{H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$						
1444 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1449 sh	1447 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1447 w	1447 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
		1436 m	1435 m	$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1]$	1435 m	1436 m-s	$\nu_{\text{QR}}[\text{VO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1]$
1399 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1398 m-s		$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1387 s	1389 w	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
1368 m-s	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$						
1333 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1328 m	1325 s	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{QR}}[\text{VO}_2\text{C}_9\text{N}_2\text{N}_1]$	1327 m	1326 vs	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{QR}}[\text{VO}_2\text{C}_9\text{N}_2\text{N}_1]$
1322 sh	$\nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + \delta\text{CN}_2\text{H}$	1317 sh		$\nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + \delta\text{CN}_2\text{H}$	1316 sh		$\nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + \delta\text{CN}_2\text{H}$
1311 m	$\nu\text{C}_2\text{-O}_1(\text{H}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1341 m		$\nu\text{C}_2\text{-O}_1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1340 sh		$\nu\text{C}_2\text{-O}_1(\text{V}) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$
1280 m-s	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1282 s	1283 m	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1280 sh	1290 m-w	$[\nu\text{C}-\text{O}_3(\text{H}) + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1255 sh	$[\nu\text{C}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$	1262 s	1262 m-w	$[\nu\text{C}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$	1261 m-s		$[\nu\text{C}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}]^{\text{OHVA}}$
1249 m,b	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1242 sh	1242 sh	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1240 sh		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1223 m	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N}-\text{N}$	1229 m-s		$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N}-\text{N}$	1228 m	1230 w	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N}-\text{N}$
1186 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1179 m-s	1185 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1183 m-s	1181 m	$\nu\text{N}-\text{N} + \nu\text{C}_{10}\text{C}_9 + [\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$

## APÉNDICE 3. Información espectroscópica vibracional del capítulo 4

1172 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$				1176 sh		$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1156 vw	$\rho_r\text{CH}_3$	1156 sh	1156 m	$\rho_r\text{CH}_3$	1156 vvw	1159 w	$\rho_r\text{CH}_3$
1114 w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}}$	1123 m	1122 w	$[\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + [\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1121 m-w	1122 vw	$[\delta\text{CH}]^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + [\delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1066 m-w	$\nu\text{O-CH}_3 + \delta_r^{\text{OHVA}}$	1051 s	1046 vw	$[\nu\text{O-CH}_3]^{\text{OHVA} + \text{OMe}} + \delta_r^{\text{OHVA}}$	1049 s		$[\nu\text{O-CH}_3]^{\text{OHVA} + \text{OMe}} + \delta_r^{\text{OHVA}}$
		976 s	973 m	$\nu(\text{V=O})$	970 s		$\nu(\text{V=O})$
970 w	$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$						
960 w	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$	956 sh		$\delta_r^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$	956 sh		$\delta_r^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$
894 m	$\delta(\text{N2C9O2}) + \delta_r^{\text{HBH}}$	909 w	908 w	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO2C9N2N1-}) + \delta_r^{\text{HBH}}$	907 w	924 vs	$\delta_{\text{QR}}(\text{VO2C9N2N1-}) + \delta_r^{\text{HBH}}$
885 sh	$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	881 m-w	879 vw	$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	870 m-w		$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
843 m	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	847 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	853 m-w	851 sh	$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$						
		785 m-w		$\delta_{\text{QR}}(\text{VO2C9N2N1-})$	783 w		$\delta_{\text{QR}}(\text{VO2C9N2N1-})$
780 w	$[\gamma\text{CH} + \gamma\text{OH} + \gamma_r]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$	778 sh		$[\gamma\text{CH} + \gamma_r]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$	770 sh		$[\gamma\text{CH} + \gamma_r]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$
762 w	$\gamma_r^{\text{HBH}} + \gamma\text{C9}(\text{O2})$	759 m-w	752 vw	$\gamma_r^{\text{HBH}} + \gamma\text{C9}(\text{O2})$	755 m-w	756 vvw	$\gamma_r^{\text{HBH}} + \gamma\text{C9}(\text{O2})$
730 m-w	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	734 m		$\delta_r^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	736 m-w	744 vvw	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$
669 sh	$\delta_r^{\text{HBH}}$	657 vw	655 w	$\delta_r^{\text{HBH}}$	663 m-w	657 vvw	$\delta_r^{\text{HBH}}$
644 w	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \text{HBH}$	645 sh	643 sh	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \text{HBH}$	644 w	644 vvw	$\delta_r^{\text{OHVA}} + \text{HBH}$
619 w	$\delta_r^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	634 m-w	633 vw	$\delta_r^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$	630 vw		$\delta_r^{\text{HBH} + \text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$
		606 m	607 m	$\nu_{\text{asO1-V-O2}}$	613 m-w	600 m-w	$\nu_{\text{asO1-V-O2}}$
					592 vw		$\rho_w^{\text{H2O coord}}$
		577 sh		$\nu_s\text{O1-V-O2}$	581 vw	572 w	$\nu_s\text{O1-V-O2}$
		554 vw		$\nu(\text{O-Me})$	553 vvw	552 vvw	$\nu(\text{O-Me})$
536 vvw	$\gamma_r^{\text{OHVA}}$	539 vvw		$\gamma_r^{\text{OHVA}}$	542	544 vvw	$\gamma_r^{\text{OHVA}}$
519 vw	$[\gamma_r + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$	506 vw		$[\gamma_r + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$	511 w		$[\gamma_r + \gamma(\text{CH})]^{\text{HBH}} + \gamma\text{NH}$
484 vw	$\gamma\text{NH}$	484 vw	483 vw	$\gamma\text{NH}$	481 vw	484 vw	$\gamma\text{NH}$
446 vw	$\gamma_r^{\text{HBH}}$	449 m-w	449 vw	$\gamma_r^{\text{HBH}}$	453 w	454 vw	$\gamma_r^{\text{HBH}}$
		421 w	422 vw	$\nu(\text{V-N1})$	426vw	424 vvw	$\nu(\text{V-N1})$

**Referencias:** Precusores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media

## APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

### APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

**Tabla S5.1-** Asignación de bandas FTIR y Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (T1) en la región  $3500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Se incluye el ligando  $\text{H}_2\text{L1}$  (OVAHBH), con la numeración de los átomos acordes a la del complejo, para comparación.

$\text{H}_2\text{L1}$ (OVAHBH)			$[\text{Cu}_4(\text{L1})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
3451 m	3454 vvw	$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$	3495 sh		$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
3360 sh		$\nu_3\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$	3389 sh		$\nu_5\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
3219 vw	3209 w	$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$	3218 w,b		$\nu\text{OH}^{\text{HBH}}$
3190 vw		$\nu\text{N1H}$			
1646 vs		$\nu\text{C7=O2} + \delta\text{N1H}$			
1608 s,b	1609 vs	$\nu\text{C8=N2} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1615 vs	1613 vs	$\nu(\text{C7=N1-N2=C8}) + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
			1605 sh	1600 s	$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta\text{H}_2\text{O}^{\text{crist}}$
1586 w	1592 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C-C=N2}$	1594 sh		$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu_{\text{as}}\text{C-C=N2}$
1578 m	1581 vs	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1564 w	1557 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1542 sh		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1547 vw		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1516 m-s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7-N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C7C4}$	1518 m-w	1514 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7=N1} + \nu\text{C7C4}$
1481 sh		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1493 vs		$\nu_{\text{QR}}[\text{Cu1O3C14C9C8N2}] + \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1475 m	1477 m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1470 sh	1488 m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1466 m	1466 sh	$\nu\text{C7-N1} + \delta\text{CN1H} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1454 s	1455 vvw	$\nu\text{C7=N1} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			1438 m		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3 +$
1444 w		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}} + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$			
1399 w		$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1397 sh		$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
			1387 vs	1381 vs	$\nu(\text{C7-O2})$
1368 m-s	1377 vvw	$[\delta\text{OH} + \nu_{\text{R}}]^{\text{OHVA}}$	1367 s		$\nu_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
1322 sh	1328 sh	$\nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$			
1311 m	1314 vs	$\nu\text{C-O3(H)} + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$			<i>Ver texto</i>
1280 m-s	1282 m	$[\nu\text{C-O1(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1275 sh	1273 vvw	$[\nu\text{C-O1(H)} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
	1267 vvw	$\nu\text{C-O4(CH}_3) + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$	1257 s		$\nu\text{C-O4CH}_3 + \delta\text{CH}^{\text{OHVA}}$
		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$	1247 m		$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{HBH}}$
1223 m	1233 sh	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N-N}$	1218 m,s	1216 vw	$\delta\text{CH}^{\text{OHVA}} + \delta\text{CH}^{\text{ArCH}} + \nu\text{N-N}$
1186 m	1190 w	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C7C4} + [\delta\text{CH}]^{\text{anillos}}$	1167 m,s	1169 w	$\nu\text{N-N} + \nu\text{C7C4} + [\delta\text{CH}]^{\text{anillos}}$
1172 w	1165 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$		1165 w	$[\delta\text{OH} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1114 w	1118 vvw	$[\delta\text{CH} + \delta\text{OH}]^{\text{anillos}}$	1109 w	1104 vvw	$[\delta\text{CH}]^{\text{anillos}} + \delta\text{OH}^{\text{HBH}}$
1066 m-w	1070 vvw	$\nu\text{O4-CH}_3 + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	1082 w		$\nu\text{O4-CH}_3 + \delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
			1043 w	1034 vs	<i>No identificada - Ver texto</i>
970 w		$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$	971 m		$\gamma\text{CHop}^{\text{HBH}}$
960 w		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$	959 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \nu\text{O-CH}_3$

## APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

894 m		$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	920 m-w	917 vw	$\delta_{\text{QR}}(\text{CuN2N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
885 sh	880 sh	$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$	875 sh		$\gamma\text{CHop}^{\text{OHVA}}$
843 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$	847 m		$\gamma\text{CHip}^{\text{HBH}}$
837 sh	839 vw	$\gamma\text{OH}^{\text{OHVA}}$			
780 w		$[\gamma\text{CH} + \gamma\text{OH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$	779 w		$[\gamma\text{CH} + \gamma_{\text{R}}]^{\text{OHVA}} + \gamma\text{CH}^{\text{ArCH}}$
762 w	767 vvw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C7(O2)}$	761 w		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C7(O2)}$
735 sh		$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$	745 m,w		$\gamma\text{CHip}^{\text{OHVA}}$
730 m-w	739 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N1N2C8})$	731 m,w	741 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{OHVA}} + \delta(\text{N2N1C8})$
			698 w		$\rho_{\text{r}}^{\text{H2O crist}}$
644 w	645 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{anillos}}$	641 m-w		$\delta_{\text{R}}^{\text{anillos}}$
619 w	620 vvw	$\delta_{\text{R}}^{\text{anillos}} + \delta(\text{N1N2C8})$	626 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{anillos}} + \delta(\text{N1N2C8})$
			593 vw	583 vw	$\nu(\text{Cu-L1})$
			578 vw	572 vw	$\nu(\text{Cu-L1})$
			554 vw		$\rho_{\text{w}}^{\text{H2O crist}}$
536 vvw		$\gamma_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$	541 sh		$\gamma_{\text{R}}^{\text{OHVA}}$
			512 vw		$\nu(\text{Cu-L1})$
484 vw		$\gamma\text{NH}$			
446 vw	451 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	458 w,b		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			435 w		$\nu(\text{Cu-L1})$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y OHVA (aldehído), R: anillo; QR: pseudo- anillo,  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_{\text{w}}$ : wagging;  $\rho$ : rocking;  $\rho_{\text{r}}$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidades de las bandas experimentales vs:** muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte; m-d: media

## APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

**Tabla S5-2:** Asignación de las bandas FTIR y Raman de los tetrameros (T2) y (T3) en  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluyen los espectros del ligando  $\text{H}_3\text{L3}$  para comparación.

$\text{H}_3\text{L3}$ (DHBHBH)			$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (T2)			$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L3})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ (T3)		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación	IR		Asignación
			3524 sh		$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$	3522 sh		$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
			3423 m, b		$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$	3391 m, b		$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
3249 s, b		$[\nu\text{O4H}]^{\text{DHB}}$	3235 sh		$\nu\text{O4H}^{\text{DHB}}$			
		$[\nu\text{O3H}]^{\text{DHB}}$						
3184 sh		$\nu\text{N1H}$	3187 w	3135 vvw	$\nu\text{N1H}$	3173 w, b		$\nu\text{N1H}$
3070 sh		$\nu\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{DHB}}$						
3035 sh		$\nu\text{CH}_{\text{op}}^{\text{DHB}}$	3034 w		$\nu\text{CH}^{\text{DHB}}$	3029 vw		$\nu\text{CH}^{\text{DHB}}$
		$\nu\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$	3028 w		$\nu\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$	3022 vvw		$\nu\text{CH}_{\text{ip}}^{\text{HBH}}$
1615 vs, b	1614 vs	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}}$	1607 s, b	1624 vs	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}} + \delta\text{O4H}^{\text{DHB}}$	1607 vs, b	1622 vs	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}} + \delta\text{O4H}^{\text{DHB}}$
		$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$		1611 s	$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$		1610 vs	$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$
			1596 sh	1596 s	$\delta(\text{H}_2\text{O}) + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$	1598 sh	1601 sh	$\delta(\text{H}_2\text{O}) + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$
1564 vs, b	1585 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1562 sh	1567 m-s	$[\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$	1562 w	1571 s	$[\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$
1555 sh	1574 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1542 m-w	1547 m	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1541 m-s	1547 w	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1512 m-s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1510 m-w		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1508 s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$
			1463 m-w	1467 vw	$\nu_{\text{OR}}(\text{Cu-O3-C14-C9-C8-N2-})$	1463 m-w	1475 w	$\nu_{\text{OR}}(\text{Cu-O3-C14-C9-C8-N2-})$
1442 m		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1443 w	1443 vw	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1441 w		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1376 vs, b	1370 w	$[\delta\text{C8H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$ $[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1384 vs, b 1363 sh	1385 vw 1379 vw	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ $[\delta\text{C8H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$ $[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1385 s	1385 w	$[\delta\text{C8H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$ $[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
1307 vs	1306 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1321 w, b	1330 s, b	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1318 m-w	1323 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1286 vs	1294 m	$[\nu\text{C-O3H} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1288 sh	1281 m	$[\nu\text{C-O3} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1287 sh	1288 w	$[\nu\text{C-O3} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1268 vs		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$	1270 m-w		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$	1272 m-w		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$
1239 vs	1229 w, b	$\nu\text{C8C9} + [\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$	1250 sh	1231 vw	$\nu\text{C8C9} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$	1250 sh	1229 vw	$\nu\text{C8C9} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$
1193 sh		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1213 m-w		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1212 m		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
1177 s	1178 w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1179 m	1176 m	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1177 w	1188 w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1165 sh	1154 m	$[\delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$	1170 sh	1160 w	$\delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1155 sh	1157 w	$\delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
						1147 m-w		
1122 w		$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1120 w	1120 w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1121 w	1120 vw	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
						1087 s	1084 w	$\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4^-)$
1069 w	1071 w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$	1074 w, b		$\delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$	1072 sh		$\delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$
1032 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1048 w	1045 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1047 sh	1050 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
966 w, b		$\gamma\text{CH}_{\text{op}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C8H}$	962 vw	950 vw	$\gamma\text{CH}_{\text{op}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C8H}$	965 w	942 sh	$\gamma\text{CH}_{\text{op}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C8H}$
900 w	904 w	$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	912 vw	915 m-w	$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	912 vw	913 m-w	$\delta(\text{N1C7O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			859 sh	860 vw	$\delta(\text{Cu1N2N1C7O2})$	859 sh		$\delta(\text{Cu1N2N1C7O2})$

## APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

847 m-s	852 vw	$\gamma\text{CH}_{ip}^{\text{HBH}}$	848 m-w		$\gamma\text{CH}_{ip}^{\text{HBH}}$	847 m-w		$\gamma\text{CH}_{ip}^{\text{HBH}}$
			835 sh	833 vw	$\delta(\text{Cu}_2\text{O}_3\text{C}_{14}\text{C}_{13}\text{O}_4)$	835 sh		$\delta(\text{Cu}_2\text{O}_3\text{C}_{14}\text{C}_{13}\text{O}_4)$
780 w		$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}} + \delta(\text{N}_2\text{C}_8\text{C}_9)$	783 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}} + \delta(\text{N}_2\text{C}_8\text{C}_9)$	783 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{DHB}} + \delta(\text{N}_2\text{C}_8\text{C}_9)$
768 m-w		$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C}_7(\text{O}_2)$	754 sh	753 vw	$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C}_7(\text{O}_2)$			$\gamma_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C}_7(\text{O}_2)$
			748 m		$\delta_{\text{QR}}(\text{CuO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1)$	747 m		$\delta_{\text{QR}}(\text{CuO}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_8\text{N}_1)$
731 m		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma \text{C}_8\text{H}]^{\text{DHB}}$	736 m-w		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma \text{C}_8\text{H}]^{\text{DHB}}$	734 m		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma \text{C}_8\text{H}]^{\text{DHB}}$
			669 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	665 sh		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
646 w		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	640 w	630 w,b	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	637 sh	642 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
616 w	620 vw	$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \text{DHB}$				627 m-s		$\nu_a(\text{ClO}_4)$
			531 w	525 vw	Cu- L	532 w	528 vw	Cu- L
516 vw		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH} + \gamma\text{N}_1\text{H}]^{\text{HBH}}$	520 sh	518 sh	$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH} + \gamma\text{N}_1\text{H}]^{\text{HBH}}$	523 w		$[\gamma_{\text{R}} + \gamma\text{CH} + \gamma\text{N}_1\text{H}]^{\text{HBH}}$
			509 sh		Cu- L	509 sh		Cu- L
			433 w		Cu- L	430w		Cu- L

**Referencias:** Precursores: HBH (hidrazida) y DHB (aldehído), R: anillo; QR: pseudo- anillo, v: estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano;  $\rho_w$ : wagging;  $\rho_r$ : rocking;  $\rho_t$ : twisting; ip: en fase; as: estiramiento asimétrico; s: estiramiento simétrico. **Intensidad de las bandas:** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro m, b: media, ancha; m-s: media-fuerte .m-d: media.

## APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

**Tabla S5-3:** Asignación de las bandas FTIR y Raman tetrámero (T4). en  $\text{cm}^{-1}$ . Se incluyen los espectros del ligando para comparación.

$H_3L3$			[(VO) <sub>4</sub> (HL3) <sub>4</sub> ]-X solvente		
IR	Ra	Asignación	IR	Ra	Asignación
			3610 sh		$\nu_{\text{as}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
			3392 m, b		$\nu_{\text{s}}\text{OH}^{\text{H}_2\text{O crist}}$
3249 s, b		$[\nu\text{O4H}]^{\text{DHB}}$	3200 w,b		$[\nu\text{O4H}]^{\text{DHB}}$
		$[\nu\text{O3H}]^{\text{DHB}}$			
3184 sh		$\nu\text{N1H}$			
3070 sh		$\nu\text{CH}_i^{\text{DHB}}$			
3035 sh		$\nu\text{CH}_{\text{op}}^{\text{DHB}}$	3023 vw		$\nu\text{CH}_o^{\text{DHB}}$
1615 vs, b	1614 vs	$[\nu\text{C7}=\text{O2} + \delta\text{N1H}]^{\text{HBH}}$			
		$\nu\text{C8}=\text{N2} + [\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$	1608 vs, as	1603 sh	$\nu\text{C8}=\text{N2}-\text{N1}=\text{C7}$
			1589 sh	1591 s	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{\text{crist}} + [\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$
1564 vs, b	1585 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O3H}]^{\text{DHB}} + \nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1565 sh	1573 vw	$[\nu_{\text{R}}]^{\text{DHB} + \text{HBH}}$
1555 sh	1574 s	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1543 m	1542 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1512 m-s		$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \delta\text{CN1H} + \nu\text{C4C7}$	1520 sh	1510 sh	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}} + \nu\text{C7N1} + \nu\text{C4C7}$
1484 m	1497 m-w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \delta\text{CN1H}$	1500 sh	1499 m-w	$\delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \delta\text{O14H}$
			1494 m	1492 m-w	$\nu_{\text{QR}}(\text{V-O3-C14-C9-C8-N2-})$
1442 m		$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1436 sh	1430 sh	$[\nu_{\text{R}} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
			1428 m-w	1419 m-w	$\nu_{\text{QR}}(\text{V-O2-C7-N1-N2-})$
1376 vs, b	1370 w	$[\delta\text{C8H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$ $[\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$	1380 m		$[\delta\text{C8H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{DHB}} + [\delta\text{O1H} + \nu_{\text{R}}]^{\text{HBH}}$
			1337 m		$\nu\text{C7-O2}$
1307 vs	1306 m	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1315 sh	1322 w	$\nu_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
1286 vs	1294 m	$[\nu\text{C-O3H} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1284 sh		$[\nu\text{C-O3} + \nu\text{C-O4H} + \nu\text{C9C8} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$ $[\nu\text{C-O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1268 vs		$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{O3H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CN1H}$	1274 m	1273 sh	$[\nu\text{C-O4H} + \delta\text{CH} + \delta_{\text{R}}]^{\text{DHB}}$ $[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}} + \nu\text{C7C4}$
1239 vs	1229 w,b	$\nu\text{C8C9} + [\delta\text{O3H} + \delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$	1246 sh	1258 vs	$\nu\text{C8C9} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}} + \nu\text{N1-N2}$
1193 sh		$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$	1227 m	1225 sh	$[\nu\text{N1-N2} + \nu\text{C7C4} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}} + \delta\text{CH}^{\text{DHB}}$
1177 s	1178 w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$	1167 s	1164 m-w	$[\delta\text{O1H} + \delta\text{CH}]^{\text{HBH}}$
1165 sh	1154 m	$[\delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$	1141 vw		$[\delta\text{O4H} + \delta\text{CH}]^{\text{DHB}}$
1122 w		$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$	1120 ww		$[\delta\text{CH} + \delta\text{O1H}]^{\text{HBH}}$
1069 w	1071 w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}} + \delta\text{N1H}$	1059 vw	1058 w	$[\delta\text{CH} + \delta\text{O4H}]^{\text{DHB}}$
1032 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	1034 vw		$\delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$
			1000 s, b	1004 vvw	$\nu(\text{V}=\text{O})$
966 w,b		$\gamma\text{CH}_{\text{op}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C8H}$	955 sh	959 vw	$\gamma\text{CH}_{\text{op}}^{\text{HBH}} + \gamma\text{C8H}$
900 w	904 w	$\delta(\text{N1C7}=\text{O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$	920 vw		$\delta(\text{N1C7-O2}) + \delta_{\text{R}}^{\text{HBH}}$

## APÉNDICE 4. Información espectroscópica vibracional del capítulo 5

			879 w	874 m-w	$\delta_{QR}(V1N2N1C7O2)$
847 m-s	852 vw	$\gamma_{CH_{ip}}^{HBH}$	846 w		$\gamma_{CH_{ip}}^{HBH}$
				805 m-w	$\delta_{QR}(VO3C14C9C8N2)$
780 w		$\delta_R^{DHB} + \delta(N2C8C9)$	798 w, b	798 m-w	$\delta_R^{DHB} + \delta(N2C8C9)$
				783 m-w	
768 m-w		$\gamma_R^{HBH} + \gamma_{C7(O2)}$	749 m-w		$\gamma_R^{HBH} + \gamma_{C7(O2)}$
731 m		$[\gamma_R + \gamma_{C8H}]^{DHB}$	734 m-w		$[\gamma_R + \gamma_{C8H}]^{DHB}$
				674 vs	$\delta(O-V-O4-i) ?$
646 w		$\delta_R^{HBH}$	656 m-w		$\delta_R^{HBH}$
616 w	620 vw	$\delta_R^{HBH + DHB}$	617 w	613 vw	$\delta_R^{HBH + DHB}$
			581 sh		$\nu_{as}(O2-V-O3)$
			572 vw		$\nu_s(O2-V-O3)$
			535 vw	531 sh	$\rho^{H_2O \text{ crist}}$
516 vw		$[\gamma_R + \gamma_{CH} + \gamma_{N1H}]^{HBH}$	513 vw	509 m	$[\gamma_R + \gamma_{CH}]_{HBH}$
			483 vw		$\nu(V-N2)$

**Referencias:** Precursores: HBH (hidracida) y DHB (aldehido). R: anillo; QR: pseudo-anillo, v: estiramiento;  $\delta$ : deformación en el plano;  $\gamma$ : deformación fuera del plano; ip: fuera de fase; op: en fase  $\nu_s$ : estiramiento simétrico  $\nu_{as}$ : estiramiento asimétrico. **Intensidad de las bandas:** vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro; m-s: media-fuerte; m-w: media- débil.