

# Supplementary Materials: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic Characterization, DFT Calculations and Cytotoxicity Assays of a New Cu(II) Complex with an Acylhydrazone Ligand Derived from Thiophene

María R. Rodríguez, Lucía M. Balsa, Oscar E. Piro, Gustavo A. Etcheverría, Javier García-Tojal, Reinaldo Pis-Diez, Ignacio E. León, Beatriz P. Parajón-Costa and Ana C. González-Baró

**Table S1.** Hydrogen bonds for CuHL [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(7)-H(7)...O(32)#1	0.93	2.53	3.367(4)	150
C(10)-H(10)...O(2W)#2	0.93	2.53	3.331(5)	145
N(2)-H(2)...O(2W)#2	0.86	1.87	2.714(4)	167
O(1W)-H(1A)...N(3)#3	0.85(1)	2.61(1)	3.459(4)	177(4)
O(1W)-H(1A)...O(31)#3	0.85(1)	2.20(2)	2.984(5)	153(3)
O(1W)-H(1A)...O(32)#3	0.85(1)	2.32(2)	3.098(5)	152(3)
O(1W)-H(1B)...O(1)#3	0.86(1)	2.11(3)	2.842(3)	143(3)
O(1W)-H(1B)...O(2)#3	0.86(1)	2.25(3)	2.974(3)	142(4)
O(2W)-H(2A)...O(33)#4	0.85(1)	1.97(2)	2.748(4)	152(4)
O(2W)-H(2B)...N(3)#3	0.86(1)	2.65(2)	3.445(4)	155(5)
O(2W)-H(2B)...O(32)#3	0.86(1)	2.54(3)	3.197(5)	134(4)
O(2W)-H(2B)...O(33)#3	0.86(1)	2.06(3)	2.838(5)	150(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (#1)  $x+1, y, z$ ; (#2)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (#3)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (#4)  $x, y, z-1$ .

**Table S2.** Experimental bond distances of CuHL.

Atom 1	Atom 2	Distance ( $\text{\AA}$ )	Atom 1	Atom 2	Distance ( $\text{\AA}$ )	Atom 1	Atom 2	Distance ( $\text{\AA}$ )
C1	C2	1.429(4)	C9	C8	1.453(5)	N1	N2	1.376(4)
C2	C1	1.429(4)	C8	N2	1.342(4)	N2	N1	1.376(4)
C1	C6	1.417(4)	N2	C8	1.342(4)	N1	Cu	1.927(2)
C6	C1	1.417(4)	C8	O3	1.258(4)	Cu	N1	1.927(2)
C1	O1	1.311(3)	O3	C8	1.258(4)	N2	H2	0.86
O1	C1	1.311(3)	C9	C10	1.467(5)	H2	N2	0.86
C2	C3	1.371(5)	C10	C9	1.467(5)	N3	O31	1.217(7)
C3	C2	1.371(5)	C9	S	1.694(3)	O31	N3	1.217(7)
C2	O2	1.365(4)	S	C9	1.694(3)	N3	O32	1.212(6)
O2	C2	1.365(4)	C10	H10	0.93	O32	N3	1.212(6)
C3	H3	0.93	H10	C10	0.93	N3	O33	1.217(6)
H3	C3	0.93	C10	C11	1.448(6)	O33	N3	1.217(6)
C3	C4	1.403(5)	C11	C10	1.448(6)	O1	Cu	1.885(3)
C4	C3	1.403(5)	C11	H11	0.93	Cu	O1	1.885(3)
C4	H4	0.929	H11	C11	0.93	O1W	H1A	0.85(3)
H4	C4	0.929	C11	C12	1.311(7)	H1A	O1W	0.85(3)
C4	C5	1.369(5)	C12	C11	1.311(7)	O1W	H1B	0.85(6)
C5	C4	1.369(5)	C12	H12	0.93	H1B	O1W	0.85(6)
C5	H5	0.93	H12	C12	0.93	O1W	Cu	1.953(2)

H5	C5	0.93	C12	S	1.689(6)	Cu	O1W	1.953(2)
C5	C6	1.408(4)	S	C12	1.689(6)	O3	Cu	1.978(3)
C6	C5	1.408(4)	C13	H13A	0.96	Cu	O3	1.978(3)
C6	C7	1.430(5)	H13A	C13	0.96	O31	Cu	2.429(5)
C7	C6	1.430(5)	C13	H13B	0.96	Cu	O31	2.429(5)
C7	H7	0.93	H13B	C13	0.96	O2W	H2A	0.85(5)
H7	C7	0.93	C13	H13C	0.96	H2A	O2W	0.85(5)
C7	N1	1.290(4)	H13C	C13	0.96	O2W	H2B	0.85(6)
N1	C7	1.290(4)	C13	O2	1.420(5)	H2B	O2W	0.85(6)
C8	C9	1.453(5)	O2	C13	1.420(5)			

Table S3. Experimental bond angles of CuHL.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle (°)	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle (°)	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle (°)
C2	C1	C6	117.3(3)	C3	C4	C5	119.7(3)	H7	C7	N1	118.4
C6	C1	C2	117.3(3)	C5	C4	C3	119.7(3)	N1	C7	H7	118.4
C2	C1	O1	117.1(3)	H4	C4	C5	120.1	C9	C8	N2	118.6(3)
O1	C1	C2	117.1(3)	C5	C4	H4	120.1	N2	C8	C9	118.6(3)
C6	C1	O1	125.5(3)	C4	C5	H5	119.3	C9	C8	O3	121.3(3)
O1	C1	C6	125.5(3)	H5	C5	C4	119.3	O3	C8	C9	121.3(3)
C1	C2	C3	121.5(3)	C4	C5	C6	121.4(3)	N2	C8	O3	120.1(3)
C3	C2	C1	121.5(3)	C6	C5	C4	121.4(3)	O3	C8	N2	120.1(3)
C1	C2	O2	112.9(3)	H5	C5	C6	119.3	C8	C9	C10	129.0(3)
O2	C2	C1	112.9(3)	C6	C5	H5	119.3	C10	C9	C8	129.0(3)
C3	C2	O2	125.6(3)	C1	C6	C5	119.8(3)	C8	C9	S	117.4(3)
O2	C2	C3	125.6(3)	C5	C6	C1	119.8(3)	S	C9	C8	117.4(3)
C2	C3	H3	119.9	C1	C6	C7	122.7(3)	C10	C9	S	113.5(3)
H3	C3	C2	119.9	C7	C6	C1	122.7(3)	S	C9	C10	113.5(3)
C2	C3	C4	120.3(3)	C5	C6	C7	117.5(3)	C9	C10	H10	127.5
C4	C3	C2	120.3(3)	C7	C6	C5	117.5(3)	H10	C10	C9	127.5
H3	C3	C4	119.8	C6	C7	H7	118.3	C9	C10	C11	104.9(4)
C4	C3	H3	119.8	H7	C7	C6	118.3	C11	C10	C9	104.9(4)
C3	C4	H4	120.2	C6	C7	N1	123.3(3)	H10	C10	C11	127.5
H4	C4	C3	120.2	N1	C7	C6	123.3(3)	C11	C10	H10	127.5
C10	C11	H11	121.8	Cu	N1	C7	128.3(2)	N3	O31	Cu	136.4(4)
H11	C11	C10	121.8	N2	N1	Cu	111.7(2)	Cu	O31	N3	136.4(4)
C10	C11	C12	116.4(5)	Cu	N1	N2	111.7(2)	C9	S	C12	91.4(2)
C12	C11	C10	116.4(5)	C8	N2	N1	114.6(3)	C12	S	C9	91.4(2)
H11	C11	C12	121.8	N1	N2	C8	114.6(3)	N1	Cu	O1	92.8(1)
C12	C11	H11	121.8	C8	N2	H2	122.7	O1	Cu	N1	92.8(1)
C11	C12	H12	123.1	H2	N2	C8	122.7	N1	Cu	O1W	167.8(1)
H12	C12	C11	123.1	N1	N2	H2	122.7	O1W	Cu	N1	167.8(1)
C11	C12	S	113.7(4)	H2	N2	N1	122.7	N1	Cu	O3	81.6(1)
S	C12	C11	113.7(4)	O31	N3	O32	119.1(4)	O3	Cu	N1	81.6(1)
H12	C12	S	123.1	O32	N3	O31	119.1(4)	N1	Cu	O31	98.0(1)
S	C12	H12	123.1	O31	N3	O33	123.0(5)	O31	Cu	N1	98.0(1)
H13A	C13	H13B	109.4	O33	N3	O31	123.0(5)	O1	Cu	O1W	92.4(1)
H13B	C13	H13A	109.4	O32	N3	O33	117.9(4)	O1W	Cu	O1	92.4(1)
H13A	C13	H13C	109.5	O33	N3	O32	117.9(4)	O1	Cu	O3	174.4(1)
H13C	C13	H13A	109.5	C1	O1	Cu	126.9(2)	O3	Cu	O1	174.4(1)
H13A	C13	O2	109.5	Cu	O1	C1	126.9(2)	O1	Cu	O31	84.2(1)
O2	C13	H13A	109.5	C2	O2	C13	118.3(3)	O31	Cu	O1	84.2(1)
H13B	C13	H13C	109.5	C13	O2	C2	118.3(3)	O1W	Cu	O3	93.1(1)
H13C	C13	H13B	109.5	H1A	O1W	H1B	106(4)	O3	Cu	O1W	93.1(1)
H13B	C13	O2	109.5	H1B	O1W	H1A	106(4)	O1W	Cu	O31	93.6(1)
O2	C13	H13B	109.5	H1A	O1W	Cu	112(3)	O31	Cu	O1W	93.6(1)
H13C	C13	O2	109.5	Cu	O1W	H1A	112(3)	O3	Cu	O31	96.6(1)

O2	C13	H13C	109.5	H1B	O1W	Cu	115(3)	O31	Cu	O3	96.6(1)
C7	N1	N2	119.7(3)	Cu	O1W	H1B	115(3)	H2A	O2W	H2B	106(5)
N2	N1	C7	119.7(3)	C8	O3	Cu	111.9(2)	H2B	O2W	H2A	106(5)
C7	N1	Cu	128.3(2)	Cu	O3	C8	111.9(2)				

**Tabla S4. Experimental dihedral angles of CuHL.**

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsion (°)	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsion (°)
C6	C1	C2	C3	0.5(5)	C4	C3	C2	C1	0.8(5)
C3	C2	C1	C6	0.5(5)	O2	C2	C3	H3	0.1
C6	C1	C2	O2	-178.8(3)	H3	C3	C2	O2	0.1
O2	C2	C1	C6	-178.8(3)	O2	C2	C3	C4	-180.0(3)
O1	C1	C2	C3	-179.8(3)	C4	C3	C2	O2	-180.0(3)
C3	C2	C1	O1	-179.8(3)	C1	C2	O2	C13	-178.5(3)
O1	C1	C2	O2	0.9(4)	C13	O2	C2	C1	-178.5(3)
O2	C2	C1	O1	0.9(4)	C3	C2	O2	C13	2.2(5)
C2	C1	C6	C5	-1.6(4)	C13	O2	C2	C3	2.2(5)
C5	C6	C1	C2	-1.6(4)	C2	C3	C4	H4	179
C2	C1	C6	C7	178.4(3)	H4	C4	C3	C2	179
C7	C6	C1	C2	178.4(3)	C2	C3	C4	C5	-1.0(5)
O1	C1	C6	C5	178.7(3)	C5	C4	C3	C2	-1.0(5)
C5	C6	C1	O1	178.7(3)	H3	C3	C4	H4	-1.1
O1	C1	C6	C7	-1.3(5)	H4	C4	C3	H3	-1.1
C7	C6	C1	O1	-1.3(5)	H3	C3	C4	C5	178.9
C2	C1	O1	Cu	177.5(2)	C5	C4	C3	H3	178.9
Cu	O1	C1	C2	177.5(2)	C3	C4	C5	H5	179.9
C6	C1	O1	Cu	-2.8(4)	H5	C5	C4	C3	179.9
Cu	O1	C1	C6	-2.8(4)	C3	C4	C5	C6	-0.1(5)
C1	C2	C3	H3	-179.2	C6	C5	C4	C3	-0.1(5)
H3	C3	C2	C1	-179.2	H4	C4	C5	H5	-0.1
C1	C2	C3	C4	0.8(5)	H5	C5	C4	H4	-0.1
H4	C4	C5	C6	179.9	C12	S	C9	C10	-0.3(3)
C6	C5	C4	H4	179.9	C9	C10	C11	H11	-178.8
C4	C5	C6	C1	1.4(5)	H11	C11	C10	C9	-178.8
C1	C6	C5	C4	1.4(5)	C9	C10	C11	C12	1.2(6)
C4	C5	C6	C7	-178.6(3)	C12	C11	C10	C9	1.2(6)
C7	C6	C5	C4	-178.6(3)	H10	C10	C11	H11	1
H5	C5	C6	C1	-178.6	H11	C11	C10	H10	1
C1	C6	C5	H5	-178.6	H10	C10	C11	C12	-179
H5	C5	C6	C7	1.4	C12	C11	C10	H10	-179
C7	C6	C5	H5	1.4	C10	C11	C12	H12	178.5
C1	C6	C7	H7	179.8	H12	C12	C11	C10	178.5
H7	C7	C6	C1	179.8	C10	C11	C12	S	-1.5(7)
C1	C6	C7	N1	-0.2(5)	S	C12	C11	C10	-1.5(7)
N1	C7	C6	C1	-0.2(5)	H11	C11	C12	H12	-1
C5	C6	C7	H7	-0.3	H12	C12	C11	H11	-1
H7	C7	C6	C5	-0.3	H11	C11	C12	S	178.5
C5	C6	C7	N1	179.7(3)	S	C12	C11	H11	178.5
N1	C7	C6	C5	179.7(3)	C11	C12	S	C9	1.0(5)
C6	C7	N1	N2	179.4(3)	C9	S	C12	C11	1.0(5)
N2	N1	C7	C6	179.4(3)	H12	C12	S	C9	-179
C6	C7	N1	Cu	5.7(5)	C9	S	C12	H12	-179
Cu	N1	C7	C6	5.7(5)	H13A	C13	O2	C2	-59.4
H7	C7	N1	N2	-0.5	C2	O2	C13	H13A	-59.4
N2	N1	C7	H7	-0.5	H13B	C13	O2	C2	-179.3
H7	C7	N1	Cu	-174.2	C2	O2	C13	H13B	-179.3
Cu	N1	C7	H7	-174.2	H13C	C13	O2	C2	60.7

N2	C8	C9	C10	6.4(6)	C2	O2	C13	H13C	60.7
C10	C9	C8	N2	6.4(6)	C7	N1	N2	C8	-172.6(3)
N2	C8	C9	S	-174.0(3)	C8	N2	N1	C7	-172.6(3)
S	C9	C8	N2	-174.0(3)	C7	N1	N2	H2	7.5
O3	C8	C9	C10	-174.8(4)	H2	N2	N1	C7	7.5
C10	C9	C8	O3	-174.8(4)	Cu	N1	N2	C8	2.1(3)
O3	C8	C9	S	4.9(5)	C8	N2	N1	Cu	2.1(3)
S	C9	C8	O3	4.9(5)	Cu	N1	N2	H2	-177.8
C9	C8	N2	N1	177.3(3)	H2	N2	N1	Cu	-177.8
N1	N2	C8	C9	177.3(3)	C7	N1	Cu	O1	-7.4(3)
C9	C8	N2	H2	-2.8	O1	Cu	N1	C7	-7.4(3)
H2	N2	C8	C9	-2.8	C7	N1	Cu	O1W	107.6(6)
O3	C8	N2	N1	-1.6(5)	O1W	Cu	N1	C7	107.6(6)
N1	N2	C8	O3	-1.6(5)	C7	N1	Cu	O3	172.6(3)
O3	C8	N2	H2	178.4	O3	Cu	N1	C7	172.6(3)
H2	N2	C8	O3	178.4	C7	N1	Cu	O31	-91.9(3)
C9	C8	O3	Cu	-178.6(3)	O31	Cu	N1	C7	-91.9(3)
Cu	O3	C8	C9	-178.6(3)	N2	N1	Cu	O1	178.5(2)
N2	C8	O3	Cu	0.2(4)	O1	Cu	N1	N2	178.5(2)
Cu	O3	C8	N2	0.2(4)	N2	N1	Cu	O1W	-66.5(6)
C8	C9	C10	H10	-0.6	O1W	Cu	N1	N2	-66.5(6)
H10	C10	C9	C8	-0.6	N2	N1	Cu	O3	-1.5(2)
C8	C9	C10	C11	179.3(4)	O3	Cu	N1	N2	-1.5(2)
C11	C10	C9	C8	179.3(4)	N2	N1	Cu	O31	94.0(2)
S	C9	C10	H10	179.8	O31	Cu	N1	N2	94.0(2)
H10	C10	C9	S	179.8	O32	N3	O31	Cu	-113.0(5)
S	C9	C10	C11	-0.4(4)	Cu	O31	N3	O32	-113.0(5)
C11	C10	C9	S	-0.4(4)	O33	N3	O31	Cu	68.8(7)
C8	C9	S	C12	-180.0(3)	Cu	O31	N3	O33	68.8(7)
C12	S	C9	C8	-180.0(3)	C1	O1	Cu	N1	5.8(2)
C10	C9	S	C12	-0.3(3)	N1	Cu	O1	C1	5.8(2)
C1	O1	Cu	O1W	-163.1(2)	O3	Cu	O1W	H1B	83(4)
O1W	Cu	O1	C1	-163.1(2)	H1B	O1W	Cu	O31	-14(4)
C1	O1	Cu	O3	5(1)	O31	Cu	O1W	H1B	-14(4)
O3	Cu	O1	C1	5(1)	C8	O3	Cu	N1	0.8(2)
C1	O1	Cu	O31	103.5(3)	N1	Cu	O3	C8	0.8(2)
O31	Cu	O1	C1	103.5(3)	C8	O3	Cu	O1	1(1)
H1A	O1W	Cu	N1	-92(3)	O1	Cu	O3	C8	1(1)
N1	Cu	O1W	H1A	-92(3)	C8	O3	Cu	O1W	169.7(3)
H1A	O1W	Cu	O1	23(3)	O1W	Cu	O3	C8	169.7(3)
O1	Cu	O1W	H1A	23(3)	C8	O3	Cu	O31	-96.4(3)
H1A	O1W	Cu	O3	-156(3)	O31	Cu	O3	C8	-96.4(3)
O3	Cu	O1W	H1A	-156(3)	N3	O31	Cu	N1	-124.9(5)
H1A	O1W	Cu	O31	107(3)	N1	Cu	O31	N3	-124.9(5)
O31	Cu	O1W	H1A	107(3)	N3	O31	Cu	O1	143.1(5)
H1B	O1W	Cu	N1	146(4)	O1	Cu	O31	N3	143.1(5)
N1	Cu	O1W	H1B	146(4)	N3	O31	Cu	O1W	51.0(5)
H1B	O1W	Cu	O1	-99(4)	O1W	Cu	O31	N3	51.0(5)
O1	Cu	O1W	H1B	-99(4)	N3	O31	Cu	O3	-42.5(5)
H1B	O1W	Cu	O3	83(4)	O3	Cu	O31	N3	-42.5(5)

Table S5. Calculated bond distances of CuHL.

Atom1	Atom2	Calculated Length	Atom1	Atom2	Calculated Length	Atom1	Atom2	Calculated Length
C1	C2	1.443	C8	C9	1.4557	N1	Cu	1.9567
C6	C1	1.4333	C8	N2	1.3538	N3	O31	1.2722

C1	O1	1.2852	C8	O3	1.2472	N3	O33	1.2163
C2	C3	1.376	C9	C10	1.3783	N3	O32	1.2751
C2	O2	1.3531	C9	S	1.7282	O1	Cu	1.9151
C3	C4	1.4122	C10	C11	1.4105	O1W	Cu	1.9902
C4	C5	1.3637	C11	C12	1.3707	O3	Cu	2.0937
C5	C6	1.4225	C12	S	1.7067	O31	Cu	2.2567
C6	C7	1.417	C13	O2	1.4159			
C7	N1	1.297	N2	N1	1.374			

Table S6. Calculated bond angles of CuHL.

Atom1	Atom2	Atom3	Calculated Angles	Atom1	Atom2	Atom3	Calculated Angles
C6	C1	C2	116.7	C7	N1	N2	120.22
C2	C1	O1	117.79	C7	N1	Cu	127.58
C6	C1	O1	125.5	N2	N1	Cu	112.08
C1	C2	C3	120.79	C8	N2	N1	116.62
C1	C2	O2	114.03	O33	N3	O31	120.73
C3	C2	O2	125.18	O32	N3	O31	118.74
C2	C3	C4	121.37	O33	N3	O32	120.53
C3	C4	C5	119.78	C1	O1	Cu	128.13
C4	C5	C6	120.79	C13	O2	C2	118.51
C5	C6	C1	120.56	C8	O3	Cu	110.72
C1	C6	C7	121.91	N3	O31	Cu	127.01
C5	C6	C7	117.53	C12	S	C9	91.49
C6	C7	N1	124.69	N1	Cu	O1	91.11
C9	C8	N2	118.4	N1	Cu	O1W	172.96
C9	C8	O3	121.96	N1	Cu	O3	79.44
N2	C8	O3	119.63	N1	Cu	O31	92.3
C8	C9	C10	130.37	O1	Cu	O1W	94.49
C8	C9	S	118.51	O3	Cu	O1	161.81
C10	C9	S	111.12	O31	Cu	O1	106.86
C9	C10	C11	112.75	O1W	Cu	O3	94.01
C10	C11	C12	112.15	O1W	Cu	O31	90.16
C11	C12	S	112.49	O3	Cu	O31	89.17

Table S7. Calculated dihedral angles of CuHL.

Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Calculated Torsion	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Calculated Torsion
C6	C1	C2	C3	-0.55	S	C9	C10	C11	-0.2
C6	C1	C2	O2	179.72	C8	C9	S	C12	-179.96
O1	C1	C2	C3	179.74	C10	C9	S	C12	0.21
O1	C1	C2	O2	0.01	C12	C11	C10	C9	0.08
C2	C1	C6	C5	0.42	C10	C11	C12	S	0.08
C7	C6	C1	C2	-178.47	C11	C12	S	C9	-0.16
O1	C1	C6	C5	-179.89	C8	N2	N1	C7	-175.55

O1	C1	C6	C7	1.22	Cu	N1	N2	C8	8.28
C2	C1	O1	Cu	-172.92	C7	N1	Cu	O1	10.02
C6	C1	O1	Cu	7.4	C7	N1	Cu	O1W	152.74
C1	C2	C3	C4	0.32	C7	N1	Cu	O3	174.38
O2	C2	C3	C4	-179.99	C7	N1	Cu	O31	-96.9
C1	C2	O2	C13	178.26	N2	N1	Cu	O1	-174.15
C3	C2	O2	C13	-1.46	N2	N1	Cu	O1W	-31.43
C2	C3	C4	C5	0.08	N2	N1	Cu	O3	-9.8
C6	C5	C4	C3	-0.22	N2	N1	Cu	O31	78.93
C1	C6	C5	C4	-0.05	O33	N3	O31	Cu	-176.38
C7	C6	C5	C4	178.89	O32	N3	O31	Cu	3.74
C1	C6	C7	N1	-1.99	C1	O1	Cu	N1	-10.83
C5	C6	C7	N1	179.09	C1	O1	Cu	O1W	173.44
C6	C7	N1	N2	178.8	C1	O1	Cu	O3	-68.94
C6	C7	N1	Cu	-5.68	C1	O1	Cu	O31	81.91
N2	C8	C9	C10	-9.95	C8	O3	Cu	N1	10.73
N2	C8	C9	S	170.25	C8	O3	Cu	O1	70.45
O3	C8	C9	C10	169.58	C8	O3	Cu	O1W	-171.86
O3	C8	C9	S	-10.22	C8	O3	Cu	O31	-81.76
C9	C8	N2	N1	-179.03	N3	O31	Cu	N1	175.52
O3	C8	N2	N1	1.43	N3	O31	Cu	O1	83.66
C9	C8	O3	Cu	170.83	N3	O31	Cu	O1W	-11.08
N2	C8	O3	Cu	-9.64	N3	O31	Cu	O3	-105.09
C11	C10	C9	C8	179.99					

---

Table S8. Assignment of the vibrational spectra of CuHL and H<sub>2</sub>L ligand.

H <sub>2</sub> L				CuHL			
IR	Raman	Calc.	Assignments	IR	Raman	Calc.	Assignments
3553 <sup>s</sup>			[v <sub>as</sub> OH] <sup>H<sub>2</sub>O crist.</sup>	3429 <sup>sh</sup>			[v <sub>as</sub> OH] <sup>H<sub>2</sub>O crist.</sup>
3345 <sup>m</sup>			[v <sub>s</sub> OH] <sup>H<sub>2</sub>O crist.</sup>	3348 <sup>s,b</sup>		3876	[v <sub>as</sub> OH] <sup>H<sub>2</sub>O coord.</sup>
				3222 <sup>sh</sup>		2496	[v(O)H...O(NO <sub>2</sub> )] <sup>H<sub>2</sub>O coord.</sup>
3219 <sup>m,b</sup>		3518	vNH			3605	vNH
3180 <sup>sh</sup>		3241	[vCH ip] <sup>TPNNH</sup>			3265	[vCH ip] <sup>TPNNH</sup>
3097 <sup>w</sup>	3099 <sup>vw</sup>	3212	[vCH op] <sup>TPNNH</sup>	3104 <sup>w</sup>	3104 <sup>vw</sup>	3241	[vCH op] <sup>TPNNH</sup>
3086 <sup>m</sup>		3191	[vCH op] <sup>TPNNH</sup>	3082 <sup>vw</sup>	3071 <sup>w</sup>	3217	[vCH op] <sup>TPNNH</sup>
3078 <sup>sh</sup>		3209	[vCH ip] <sup>o-HVA</sup>			3223	[vCH ip] <sup>o-VA</sup>
3054 <sup>sh</sup>		3189	[vCH op] <sup>o-HVA</sup>	3056 <sup>vw</sup>		3208	[vCH op] <sup>o-VA</sup>
		3166				3182	
3033 <sup>sh</sup>		3131	[v <sub>as</sub> CH] <sup>CH<sub>3</sub></sup>	3032 <sup>sh</sup>		3154	[v <sub>as</sub> CH] <sup>CH<sub>3</sub></sup>
3019 <sup>m-w,b</sup>				3010 <sup>sh</sup>	3008 <sup>vw</sup>		
2995 <sup>m-w</sup>		3394	vOH				
2975 <sup>sh</sup>		3052	[v <sub>as</sub> CH] <sup>CH<sub>3</sub></sup>	2964 <sup>vw</sup>		3074	[v <sub>as</sub> CH] <sup>CH<sub>3</sub></sup>
2940 <sup>w</sup>		3030	[vCH] <sup>aldh</sup>	2933 <sup>w</sup>		3099	[vCH] <sup>aldh</sup>
2867 <sup>w</sup>		2999	[v <sub>s</sub> CH] <sup>CH<sub>3</sub></sup>			3012	[v <sub>s</sub> CH] <sup>CH<sub>3</sub></sup>
2840 <sup>vw</sup>			[vCH] <sup>aldh</sup>	2839 <sup>w</sup>			[vCH] <sup>aldh</sup>
				1656 <sup>sh</sup>		1690	δH <sub>2</sub> O
1640 <sup>vs</sup>	1646 <sup>w</sup>	1737	[vC=O] <sup>TPNNH</sup> + δNH	1606 <sup>vs, b</sup>	1618 <sup>vs</sup>	1694	vC=O + vC=N
1605 <sup>s</sup>	1603 <sup>vs</sup>	1669	vC=N			1655	vC=N + vC=O + δH <sub>2</sub> O
1582 <sup>s, b</sup>	1577 <sup>vs</sup>	1650	[v <sup>R</sup> ] <sup>o-HVA</sup> + δOH	1561 <sup>s</sup>	1565 <sup>w</sup>	1669/1601	[v <sup>R</sup> ] <sup>o-VA</sup> + δNH + δH <sub>2</sub> O
		1610				1604	
1550 <sup>sh</sup>		1561	δNH + [vC=Cop] <sup>TPNNH</sup>	1544 <sup>m</sup>	1540 <sup>s</sup>	1597/1559	δNH + [vC=C op] <sup>TPNNH</sup>
		1548	δNH + vC-N + [vC=C] <sup>TPNNH</sup>				
1517 <sup>vw</sup>		1512	δNH + δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> + [δCH] <sup>o-HVA</sup> + δOH	1503 <sup>w</sup>		1506	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> + [δCH] <sup>o-VA</sup> + δNH
1475 <sup>s,b</sup>	1479 <sup>m</sup>	1505	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1466 <sup>w</sup>	1469 <sup>w</sup>	1497	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
	1473 <sup>sh</sup>	1493	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>			1486	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
1439 <sup>vw</sup>		1491	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> + [v <sup>R</sup> ] <sup>o-HVA</sup> + δOH	1445 <sup>sh</sup>	1449 <sup>s</sup>	1482	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> + [v <sup>R</sup> ] <sup>o-VA</sup>
		1478	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1434 <sup>w</sup>	1438 <sup>s</sup>	1474	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
1416 <sup>m</sup>	1421 <sup>vs</sup>	1452	[v <sup>R</sup> ] <sup>TPNNH</sup>	1415 <sup>m</sup>	1421 <sup>vs</sup>	1469	[v <sup>R</sup> ] <sup>TPNNH</sup> + δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
				1384 <sup>vs</sup>		1354	v <sub>as</sub> NO <sub>3</sub>
						1429	[v <sup>R</sup> ] <sup>o-VA</sup> + δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
1369 <sup>m</sup>		1432	δOH + [v <sup>R</sup> ] <sup>o-HVA</sup>				
		1388	[vCH] <sup>aldh</sup> + [vC=C+δCH] <sup>TPNNH</sup>				
1356 <sup>m</sup>	1357 <sup>m</sup>	1382	[v <sup>R</sup> +CH] <sup>TPNNH</sup> + [δCH] <sup>aldh</sup>	1360 <sup>sh</sup>	1356 <sup>s</sup>	1401/1390	[v <sup>R</sup> +δCH] <sup>TPNNH</sup> + [δCH] <sup>aldh</sup>
		1361	[v <sup>R</sup> ] <sup>o-HVA</sup> + δOH + [δCH] <sup>aldh</sup>	1352 <sup>sh</sup>			
1320 <sup>sh</sup>		1308	vAr-OH + [δCH] <sup>o-HVA</sup> + [δCH] <sup>aldh</sup>	1317 <sup>sh</sup>		1384	vAr-O + [v <sup>R</sup> + δCH] <sup>o-VA</sup> + [δCH] <sup>aldh</sup>
1306 <sup>s, b</sup>	1306 <sup>s</sup>	1269	[δCH] <sup>TPNNH</sup>	1334 <sup>m-w</sup>	1340 <sup>m</sup>	1265	[δCH] <sup>TPNNH</sup>
						1313	δNH + v(S)C-C(O)
1264 <sup>sh</sup>	1266 <sup>w</sup>	1282	vC-OCH <sub>3</sub> + δOH + δNH	1244 <sup>m</sup>		1300	vC-OCH <sub>3</sub> + [δCH] <sup>o-VA</sup>
1251 <sup>vs,b</sup>		1233 <sup>m</sup>	δNH + vC-N + vC-S				
1229 <sup>sh</sup>	1229 <sup>sh</sup>	1249	[δCH] <sup>o-HVA</sup> + [δCH + vC-C] <sup>aldh</sup>	1215 <sup>vs</sup>	1219 <sup>w</sup>	1254	[δCH] <sup>o-VA</sup> + [δCH + vC-C] <sup>ald</sup>
1189 <sup>vw</sup>		1213/ 1196	ρ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub> + [δCH] <sup>o-HVA</sup>	1198 <sup>sh</sup>		1217	ρ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub> + [δCH] <sup>o-VA</sup>
						1198	
1172 <sup>vw</sup>		1172	ρ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub>	1176 <sup>vw</sup>	1180 <sup>w</sup>	1174	ρ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub>
1146 <sup>m</sup>	1146 <sup>m</sup>	1168	vN-N	1145 <sup>w</sup>	1152 <sup>m</sup>	1189	vN-N

1106 <sup>w</sup>		1109	$[\delta\text{CH}]^{\text{o-HVA} + \text{TPNNH}}$	1119 <sup>sh</sup>	1125 <sup>vw</sup>	1123	$[\delta\text{CH}]^{\text{o-VA} + \text{TPNNH}}$
1098 <sup>sh</sup>		1106	$[\delta\text{CH}]^{\text{o-HVA} + \text{TPNNH}}$			1109	$[\delta\text{CH}]^{\text{o-VA} + \text{TPNNH}}$
1078 <sup>m</sup>	1083 <sup>w</sup>	1131	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$	1088 <sup>sh</sup>	1090 <sup>sh</sup>	1160	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}}$
1068 <sup>m</sup>		1087	$[\nu\text{C-C}]^{\text{TPNNH}}$	1075 <sup>w</sup>	1074 <sup>w</sup>	1101	$[\delta\text{CH} + \nu\text{C-C}]^{\text{TPNNH}}$
				1054 <sup>vw</sup>		1117	$\nu_s\text{NO}_3$
1044 <sup>w</sup>		1051	$[\nu\text{C-N} + \nu(\text{C})\text{C-S} + \delta\text{C-H}]^{\text{TPNNH}}$	1042 <sup>vw</sup>		1079	$[\nu\text{C-N} + \nu(\text{C})\text{C-S} + \delta\text{C-H}]^{\text{TPNNH}}$
964 <sup>m</sup>	965 <sup>w</sup>	984	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$	970 <sup>m</sup>	980 <sup>vw</sup>	1019	$\nu\text{O-CH}_3 + [\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}}$
952 <sup>sh</sup>		967	$[\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$	960 <sup>sh</sup>		967	$[\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$
932 <sup>vw</sup>	909 <sup>w</sup>	913	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$			930	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
881 <sup>vw</sup>		912	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-HVA}}$	876 <sup>vw</sup>		917	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-VA}}$
869 <sup>sh</sup>		882	$\nu(\text{H})\text{C-S}$	864 <sup>sh</sup>		900	$\nu(\text{H})\text{C-S}$
864 <sup>w</sup>		844	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$	853 <sup>m</sup>	859 <sup>w</sup>	860	$[\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
841 <sup>m</sup>	843 <sup>w</sup>	749	$\gamma\text{OH}$				
803 <sup>sh</sup> / 780 <sup>m</sup>		872	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-HVA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$	782 <sup>vw</sup>		794	$[\gamma(\text{CH} + \text{R})]^{\text{o-VA}} + [\gamma\text{CH}]^{\text{aldh}}$
		773	$[\gamma(\text{CH} + \text{R})]^{\text{o-HVA}}$				
755 <sup>vw</sup>		740	$\gamma\text{C=O} + [\gamma\text{CH}]^{\text{o-HVA} + \text{TPNNH}} + \gamma\text{OH}$	757 <sup>w</sup>	763 <sup>w</sup>	749	$\gamma\text{C=O} + [\gamma\text{CH}]^{\text{TPNNH}}$
733 <sup>vs</sup>		733	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-HVA}} + \gamma\text{OH}$	741 <sup>m</sup>	748 <sup>w</sup>	743	$[\gamma\text{CH}]^{\text{o-VA}}$
722 <sup>sh</sup>		744	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$	721 <sup>sh</sup>		762	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}}$
661 <sup>vw</sup>	663 <sup>w</sup>	670	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	672 <sup>w</sup>	672 <sup>w</sup>	683	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
629 <sup>vw</sup>		640	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-HVA}}$		627 <sup>w</sup>	645	$[\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{coord}}$
567 <sup>vw</sup>	570 <sup>w</sup>	582	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$	580 <sup>vw</sup>	577 <sup>w</sup>	587	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
				541 <sup>w</sup>	544 <sup>vw</sup>	569	$\nu_s\text{O-Cu} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{o-VA}} + \delta\text{Ar-O-CH}_3$
						527	$\nu_{\text{as}}\text{O-Cu} + [\delta^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}}$
478 <sup>vw</sup>	483 <sup>vw</sup>	456/ 428	$\gamma\text{NH}$	494 <sup>vw</sup>		472	$[\gamma^{\text{R}}]^{\text{TPNNH}} + \gamma\text{NH}$
				463 <sup>h</sup>		435	$\nu(\text{H}_2\text{O})\text{O-Cu}$
				456 <sup>w</sup>	459 <sup>vw</sup>	503	$\nu\text{N-Cu}$

**References:** R: ring; CH<sup>aldh</sup>: C-H group originally of the aldehyde group of o-HVA; coord.: coordination ring;  $\nu$ : stretching;  $\delta$ : in-plane deformation;  $\gamma$ : out-of-plane deformation. Intensity of experimental bands vs: very strong; s: strong; m: medium; w: weak; vw: very weak; m-w: medium-weak; m-s: medium-strong; b: broad; sh: shoulder.

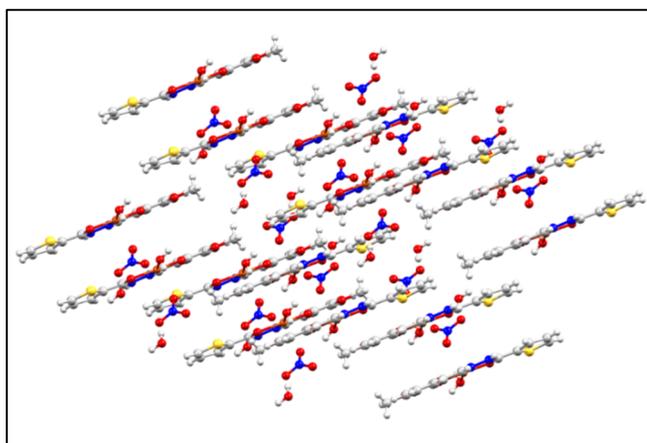
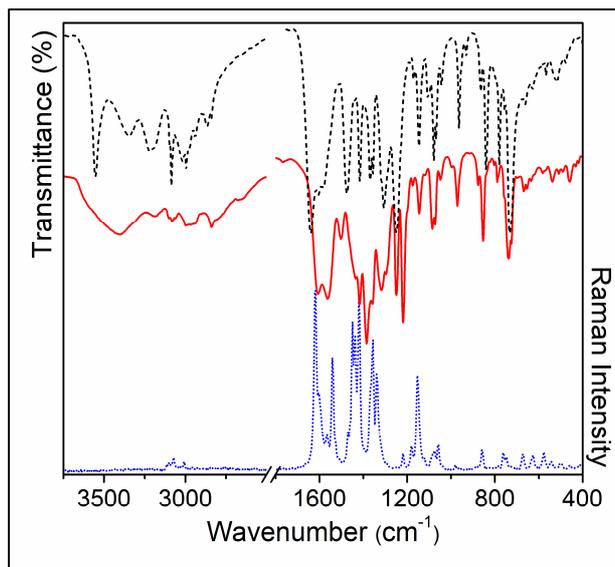
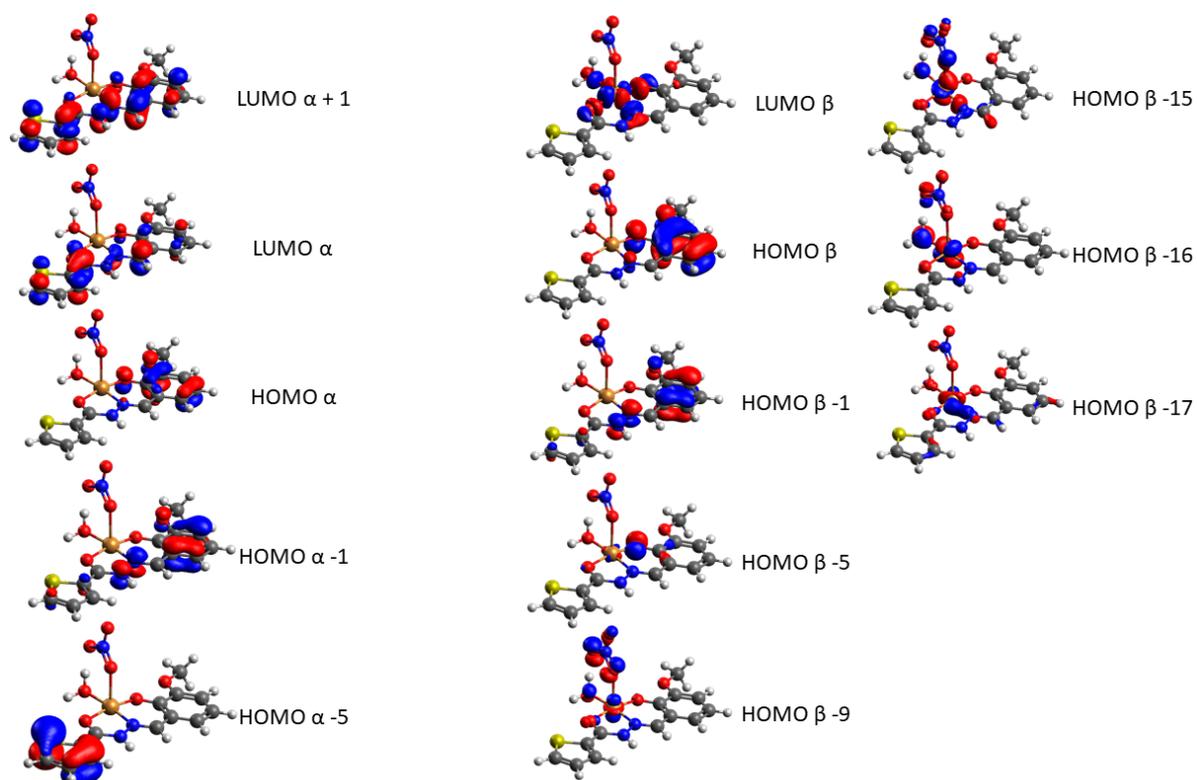


Figure S1. Drawings of CuHL showing crystal packing.



**Figure S2.** FTIR (—) and Raman (····) spectra of CuHL. FTIR spectrum of H2L (---) is included for comparison.



**Figure S3.** Representation of OM's involved in the electronic transitions of CuHL.