



**HAL**  
open science

# Matériaux moléculaires pour l'optique : Synthèse, Structures et propriétés

Awatef Ayadi

► **To cite this version:**

Awatef Ayadi. Matériaux moléculaires pour l'optique : Synthèse, Structures et propriétés. Chimie inorganique. Université d'Angers; Université de Sfax (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016ANGE0013 . tel-01442216

**HAL Id: tel-01442216**

**<https://theses.hal.science/tel-01442216v1>**

Submitted on 20 Jan 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# Thèse de Doctorat

## Awatef AYADI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention*

**du grade de Docteur de l'Université d'Angers et de l'Université de Sfax**

**École doctorale :** Molécules, Matières et Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

**Unité de recherche :** Laboratoire MOLTECH-Anjou (UMR 6200), Angers, France

Laboratoire de Physicochimie de l'état solide, Sfax, Tunisie

**Discipline :** Chimie

**Spécialité :**

Soutenue le 28/09/2016

Thèse N° : 107850

## **Matériaux Moléculaires pour l'Optique : Synthèse, Structures et Propriétés**

**Thèse en cotutelle « université d'Angers et université de Sfax »**

### JURY

|                      |                                 |                            |                      |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------|
| Rapporteur :         | <b>M. Jean-Luc FILLAUT</b>      | Directeur de recherche     | Université de Rennes |
| Rapporteur :         | <b>M. Adel MNIF</b>             | Directeur de recherche     | Université de Tunis  |
| Examineur :          | <b>M. Bouchta SAHRAOUI</b>      | Professeur                 | Université d'Angers  |
| Examineur :          | <b>M. Mohamed DAMMAK</b>        | Professeur                 | Université de Sfax   |
| Invité :             | <b>M. Tahar MHIRI</b>           | Professeur                 | Université de Sfax   |
| Directeur de Thèse : | <b>M. Abdelkrim EL-GHAYOURY</b> | Maître de conférences, HDR | Université d'Angers  |
| Directeur de Thèse : | <b>M. Nabil ZOUARI</b>          | Professeur                 | Université de Sfax   |







*Il est plus facile de commencer que de finir!*  
*Plaute*



*A mes chers parents*

*Il ne peut exister de mots pour leur exprimer tout mon amour et ma  
profonde gratitude...*





## *Liste des abréviations*

|  |  |
|--|--|
| <b>A :</b>                               | Accepteur  |
| <b>ACN :</b>                             | Acétonitrile   |
| <b>AcOH :</b>                            | Acide acétique   |
| <b>ADN :</b>                             | Acide DésoxyriboNucléique                                  |
| <b>Bipy :</b>                            | Bipyridine   |
| <b>D :</b>                               | Donneur  |
| <b>DCM :</b>                             | Dichlorométhane  |
| <b>DMF :</b>                             | Diméthylformamide  |
| <b>DMSO :</b>                            | Diméthylsulfoxyde  |
| <b><math>\epsilon</math> :</b>           | Coefficient d'extinction molaire                           |
| <b>ECS :</b>                             | Electrode au calomel saturé                                |
| <b>éq.</b>                               | Equivalent   |
| <b>EtOH :</b>                            | Ethanol  |
| <b>Fc :</b>                              | Ferrocène  |
| <b>HOMO :</b>                            | Highest Occupied Molecular Orbital                         |
| <b>HRMS :</b>                            | High resolution mass spectroscopy                          |
| <b><math>\lambda</math> :</b>            | Longueur d'onde  |
| <b>IR :</b>                              | Infrarouge   |
| <b>LDA :</b>                             | Lithium diisopropylamide                                   |
| <b>LUMO :</b>                            | Lowest Occupied Molecular Orbital                          |
| <b>MALDI-TOF :</b>                       | Matrix-assisted laser desorption ionization-Time of flight |
| <b>MeOH :</b>                            | Méthanol   |
| <b>MLCT :</b>                            | Metal Ligand Charge Transfer                               |
| <b>n-BuLi :</b>                          | n-Butyllithium   |
| <b>OLED :</b>                            | Organic Light-Emitting Diode                               |
| <b>ONL :</b>                             | Optique non-linéaire                                       |
| <b>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> :</b> | Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)                   |
| <b>Ph :</b>                              | Phényle  |
| <b>Phen :</b>                            | Phenantroline  |
| <b>Pt :</b>                              | Platine  |
| <b>Pyr :</b>                             | Pyridine   |

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**RX** : Rayons X

**SHG** : Second harmonic generation

**TCNQ** : Tétracyanoquinodiméthane

**TD-DFT** : Time dependant – Density functional theory

**Terpy** : Terpyridine

**TBAPF<sub>6</sub>** ou **nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>** : tétrabutylammonium hexafluorophosphate

**THF** : Tétrahydrofurane

**THG** : Third harmonic generation

**TTF**: Tétrathiafulvalène

**u.a.** Unité arbitraire

**UV** : Ultra violet



# *Sommaire*





|                   |    |
|-------------------|----|
| Sommaire.....     | 1  |
| Introduction..... | 10 |

### *Chapitre I: Etude bibliographique*

|   |    |
|---|----|
| I. Iminopyridine.....   | 14 |
| II. Azobenzène.....   | 17 |
| 1. Le photochromisme.....   | 17 |
| 2. Association azo-macrocycle :.....  | 19 |
| 3. Association azo terpyridine.....   | 21 |
| 4. Association azo bipyridine.....  | 22 |
| 5. Association azo ferrocène.....   | 24 |
| 6. Association azo-ruthénium.....   | 25 |
| 7. Association azo porphyrine.....  | 26 |
| 8. Association azo iminopyridine.....   | 27 |
| III. Stilbène.....  | 29 |
| IV. Pyrène.....   | 32 |
| V. Tétrathiafulvalène TTF.....  | 36 |
| 1. Présentation du motif TTF.....   | 36 |
| 2. Premières découvertes des dérivés TTF : vers des conducteurs organiques..... | 37 |
| 3. Domaines d'application du TTF.....   | 38 |
| 4. Associations TTF-C60.....  | 41 |
| 5. TTF-pyridines.....   | 43 |

### *Chapitre II: Matériaux moléculaires à base d'azobenzène/stilbène*

|  |    |
|--|----|
| I. Généralités sur la molécule d'azobenzène..... | 48 |
| II. Mono-iminopyridine.....                      | 56 |
| 1. Synthèse.....                                 | 56 |
| a. Ligand L1.....                                | 56 |
| b. Ligand L2.....                                | 59 |
| 2. Propriétés spectroscopiques de L1 et L2.....  | 60 |
| III. Bis-iminopyridine.....                      | 60 |
| 1. Synthèse.....                                 | 60 |
| a. Ligand L3.....                                | 60 |
| b. Ligand L4.....                                | 61 |
| 2. Propriétés spectroscopiques de L3 et L4.....  | 61 |
| IV. Etude théorique.....                         | 62 |
| V. Etude de la photoisomérisation.....           | 67 |



---

|   |     |
|---|-----|
| VI. Etude des propriétés de complexation des ligands.....         | 69  |
| 1. Ligand L1.....   | 69  |
| a. Dosage avec $ZnCl_2$ .....                                     | 69  |
| b. Dosage avec $AgNO_3$ .....                                     | 70  |
| 2. Ligand L2.....   | 71  |
| a. Dosage avec $ZnCl_2$ .....                                     | 71  |
| 3. Ligand L3.....   | 72  |
| a. Dosage avec $ZnCl_2$ .....                                     | 72  |
| 4. Ligand L4.....   | 73  |
| a. Dosage avec $ZnCl_2$ .....                                     | 73  |
| VII. Complexes métalliques.....                                   | 74  |
| 1. Complexe de zinc(II).....                                      | 74  |
| a. Synthèse et description structurale.....                       | 74  |
| b. Spectroscopie UV-Visible des complexes de zinc(II).....        | 81  |
| 2. Complexes d'argent.....  | 83  |
| a. Synthèse et description structurale.....                       | 83  |
| b. Spectroscopie UV-Visible des complexes d'argent(I).....        | 89  |
| 3. Complexes de Rhénium.....                                      | 90  |
| a. Synthèse description structurale.....                          | 90  |
| b. Spectroscopie UV-Visible des complexes de Rhénium.....         | 96  |
| VIII. Ligands Stilbène cibles à base de stilbène.....             | 98  |
| 1. Synthèse.....  | 98  |
| 2. Etude par spectroscopie UV-Visible.....                        | 100 |
| 3. Etudes de complexation avec différents cation métalliques..... | 100 |
| a. Dosage par $ZnCl_2$ .....                                      | 101 |
| b. Dosage avec le cuivre(I).....                                  | 102 |
| IX. Préparation des complexes métalliques.....                    | 103 |
| 1. Synthèse.....  | 103 |
| a. Complexe $ZnL_5$ .....   | 103 |
| b. Complexe $ZnL_6$ .....   | 106 |
| c. Complexe $CuL_5$ .....   | 109 |
| 2. Spectroscopie UV-Visible des complexes.....                    | 111 |
| a. Complexes $ZnL_5$ et $CuL_5$ .....                             | 111 |
| b. Complexe $ZnL_6$ .....   | 112 |

### Chapitre III: Propriétés optiques non linéaires

|   |     |
|---|-----|
| I. Théorie de l'optique non linéaire .....                                | 115 |
| II. Techniques utilisées .....  | 116 |
| 1. Génération de la seconde harmonique .....                              | 116 |
| 2. Génération de la troisième harmonique : .....                          | 119 |
| 3. La technique Z-scan.....   | 120 |
| III. Résultats et discussions.....  | 123 |
| 1. Ligands.....   | 123 |
| a. Génération de la seconde harmonique des ligands L1 à L4.....           | 123 |
| b. Génération de la troisième harmonique des ligands L1 à L4.....         | 126 |
| c. Z-scan des ligands L1 à L4 .....                                       | 127 |
| 2. Complexes de Zinc(II).....   | 130 |
| a. Génération de la seconde harmonique des complexes ZnL1 et ZnL2 .....   | 130 |
| b. Génération de la troisième harmonique des complexes ZnL1 et ZnL2 ..... | 131 |
| c. Z-scan des complexes ZnL1 et ZnL2.....                                 | 132 |
| 3. Complexes d'Argent(I).....   | 133 |
| a. Génération de la seconde harmonique des complexes AgL1 et AgL2 .....   | 133 |
| b. Génération de la troisième harmonique des complexes AgL1 et AgL2 ..... | 134 |
| c. Z-scan des complexes AgL1 et AgL2 .....                                | 135 |
| 4. Complexes de Rhénium(I).....   | 136 |
| a. Génération de la seconde harmonique des complexes ReL1 et ReL2 .....   | 136 |
| b. Génération de la troisième harmonique des complexes ReL1 et ReL2 ..... | 137 |
| c. Z-scan des complexes ReL1 et ReL2.....                                 | 138 |
| IV. Conclusion .....  | 140 |

### Chapitre IV: Matériaux moléculaires à base de Pyrène

|   |     |
|---|-----|
| I. Introduction sur le pyrène.....            | 143 |
| 1. Association terpyridine-pyrènes .....      | 144 |
| 2. Association bipyridine-pyrènes.....        | 145 |
| 3. Association Hydroxamate-pyrène.....        | 147 |
| II. Ligand à base d'iminopyridine .....       | 148 |
| 1. Synthèse.....                              | 148 |
| 2. Propriétés spectroscopiques .....          | 150 |
| a. Spectroscopie d'absorption UV-Visible..... | 150 |
| b. Fluorescence .....                         | 151 |
| c. Complexation.....                          | 152 |

|   |     |
|---|-----|
| III. Etude des complexes métalliques.....                             | 153 |
| 1. Synthèse et structures RX.....                                     | 153 |
| a. Complexe de zinc(II).....  | 153 |
| b. Complexe de cuivre(I).....   | 156 |
| c. Complexe de rhenium(I).....  | 159 |
| 2. Spectroscopie UV-Visible des complexes métalliques.....            | 162 |
| 3. Fluorescence.....  | 163 |
| 4. Etude par la technique calorimétrie isotherme à titrage (ITC)..... | 165 |
| a. Principe de la technique calorimétrie isotherme à titrage.....     | 165 |
| b. Avantages de l'ITC.....  | 166 |
| c. Détermination des paramètres thermodynamique.....                  | 166 |
| IV. Ligand à base de bisiminopyridine.....                            | 169 |
| 1. Un cas existant dans la littérature.....                           | 169 |
| 2. Synthèse du ligand bisiminopyridinepyrene L8.....                  | 170 |
| 3. Propriétés optiques.....   | 170 |
| 4. Complexation.....  | 171 |
| a. Synthèse et structure cristalline.....                             | 171 |
| b. Spectroscopie UV-Visible.....                                      | 175 |
| c. Fluorescence.....  | 175 |
| V. Conclusions.....   | 176 |

#### **Chapitre V: Matériaux moléculaires à base de TTF**

|  |     |
|--|-----|
| I. Précurseurs TTF.....  | 184 |
| 1. Synthèse des précurseurs TTF.....                             | 184 |
| 2. Propriétés structurales et spectroscopiques.....              | 185 |
| a. Structures cristallines des précurseurs TTF.....              | 185 |
| b. Caractéristiques spectroscopiques des précurseurs 1 et 2..... | 190 |
| c. Caractéristiques électrochimiques des précurseurs 1 et 2..... | 191 |
| d. Calculs théoriques.....                                       | 192 |
| II. Ligands.....   | 193 |
| 1. Synthèse des ligands et structure cristalline.....            | 193 |
| a. Synthèse.....   | 193 |
| b. Description structurale de L9.....                            | 194 |
| 2. Caractéristiques spectroscopiques des ligands L9 et L10.....  | 196 |
| 3. Caractéristiques électrochimiques des ligands L9 et L10.....  | 198 |
| 4. Calculs théoriques.....                                       | 199 |

|   |     |
|---|-----|
| 5. Etude des propriétés de complexation .....                             | 200 |
| a. Étude par spectroscopie UV-Visible .....                               | 200 |
| b. Étude par voltamétrie cyclique .....                                   | 202 |
| c. Etude par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ .....                         | 203 |
| III. Complexation .....   | 206 |
| 1. Synthèse :.....  | 206 |
| 2. Description structurale .....  | 206 |
| 3. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques du complexe ReL10..... | 210 |
| a. Spectroscopie UV-Visible.....  | 210 |
| b. Voltamétrie cyclique.....  | 210 |
| B. Ligands avec un groupement accepteur .....                             | 212 |
| I. Ligands.....   | 212 |
| 1. Synthèse et structure cristalline .....                                | 212 |
| 2. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques de L11 et L12 .....    | 215 |
| a. Propriétés spectroscopiques .....                                      | 215 |
| b. Propriétés électrochimiques.....                                       | 216 |
| 3. Calculs théoriques.....  | 217 |
| II. Complexation .....  | 222 |
| 1. Synthèse.....  | 222 |
| 2. Description structurale .....  | 223 |
| <b>Chapitre VI: Matériaux moléculaires à base de TTF-Pyrimidine</b>       |     |
| I. Les pyrimidines .....  | 229 |
| II. Etat de la littérature.....   | 230 |
| III. Ligands à base de TTF-Pyridine.....                                  | 235 |
| III.1. Mono TTF-Pyridine.....   | 235 |
| 1. Préparation du précurseur.....   | 235 |
| 2. Ligands.....   | 235 |
| a. Synthèse.....  | 235 |
| b. Propriétés optiques et électrochimiques .....                          | 236 |
| III.2. Bis TTF-Pyridine.....  | 238 |
| 1. Préparation du précurseur.....   | 238 |
| 2. Ligands.....   | 238 |
| a. Synthèse.....  | 238 |
| b. Propriétés optiques et électrochimiques .....                          | 239 |
| III.3. Complexation .....   | 240 |

---

|   |     |
|---|-----|
| 1. Complexe de zinc.....  | 239 |
| a. Synthèse et Description structurale.....                                     | 240 |
| b. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques du complexe ZnL13.....       | 243 |
| 2. Complexe de cobalt.....  | 244 |
| a. Synthèse et Description structurale.....                                     | 245 |
| b. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques du complexe CoL14.....       | 248 |
| IV. Ligands à base de TTF-SMe-pyridine.....                                     | 248 |
| IV.1. Préparation du précurseur.....  | 249 |
| 1. Synthèse du zincate 5.....   | 249 |
| 2. Synthèse de 1,3-dithioles-2-thione, 4-5-dithioleméthyl 6.....                | 249 |
| 3. 4,5-diméthoxycarbonyl-2-thioxo-1,3-dithiole 7.....                           | 249 |
| 4. 4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole 8.....                              | 250 |
| 5. Formation du squelette TTF.....  | 250 |
| 6. Fonctionnalisation du TTF.....   | 251 |
| IV.2. Propriétés des précurseurs 12 et 13.....                                  | 251 |
| 1. Structure RX.....  | 251 |
| 2. Propriétés spectroscopiques.....   | 253 |
| IV.3. Mono-TTF-SMe-pyridine.....  | 254 |
| 1. Synthèse.....  | 254 |
| 2. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des ligands L17 et L18.....  | 254 |
| IV.4. Bis-TTF-SMe-pyridine.....   | 255 |
| 1. Synthèse.....  | 255 |
| 2. Etude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de L19 et L20..... | 255 |
| V. Ligands à base de TTF-phényle.....   | 256 |
| V.1. Préparation des Précurseurs.....   | 256 |
| 1. Synthèse.....  | 256 |
| 2. Structure RX du précurseur 15.....   | 257 |
| 3. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques de 15.....                   | 259 |
| V.2. Ligands.....   | 259 |
| V.2.1. Mono TTF-phényle.....  | 259 |
| a. Synthèse.....  | 259 |
| b. Etude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de L21 et L22..... | 260 |
| V.2.2. Bis-TTF-phényle.....   | 261 |
| a. Synthèse.....  | 261 |
| b. Etude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de L23 et L24..... | 261 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>VI. Conclusions</i> .....             | 262 |
| <i>Conclusion générale</i> .....         | 265 |
| <i>Partie expérimentale</i> .....        | 270 |
| <i>Données cristallographiques</i> ..... | 302 |

# *Introduction*

---





## Introduction

Ce travail de thèse présente des travaux axés sur la chimie des matériaux moléculaires multifonctionnels, et plus particulièrement dans deux thématiques: la première porte sur la synthèse et l'étude des propriétés de ligands photoactifs multifonctionnels à base d'azobenzène, stilbène et pyrène, tandis que la deuxième est dédiée à la synthèse et l'étude de ligands électroactifs à base de l'unité tétrathiafulvalène TTF.

Le premier chapitre présente l'état de l'art concernant les matériaux moléculaires en rappelant les principales caractéristiques ainsi que les diverses applications dans différents domaines et en particulier dans le domaine de l'optique.

Le second chapitre s'intéresse dans un premier temps à la synthèse et l'étude des ligands photoactifs basée sur l'unité azobenzène (AB) et de leurs complexes. Dans un deuxième temps, on s'intéresse à la synthèse et l'étude des ligands portant l'unité stilbène à la place de l'azobenzène et de leurs complexes.

Dans le troisième chapitre on discute l'utilité de ces composés dans le domaine de l'optique, par présentation des propriétés en optique non linéaire de second et de troisième ordre, en particulier, des composés à base d'azobenzène (ligands et complexes).

Nous abordons dans le quatrième chapitre la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands fluorescents associant l'unité pyrène à l'unité iminopyridine. Leur étude en chimie de coordination y est aussi exposée avec l'élaboration de plusieurs complexes de métaux de transitions.

Le chapitre V porte sur la seconde thématique de cette thèse qui a été consacrée à l'élaboration de nouveaux systèmes à base de l'unité électroactive TTF. Un petit rappel est dressé sur les ligands déjà décrits dans la littérature tout en essayant de recouvrir certaines propriétés observées tel que la détection des ions en solution.

Le dernier chapitre étend cette deuxième thématique vers une autre nouvelle famille de ligands électroactifs associant l'unité hydrazonopyridineTTF à l'unité pyrimidine. Une étude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques a été réalisée ainsi que leurs propriétés de complexation.

Une conclusion générale ponctuera ce mémoire.

Ce manuscrit est complété par deux annexes. L'annexe A contient le descriptif des synthèses effectuées ainsi que la caractérisation des molécules obtenues. L'annexe B donne les détails des structures obtenues par diffraction des rayons X

# Chapitre I:

## *Étude bibliographique*

---



La première partie de cette thèse est consacrée à la synthèse, la caractérisation et l'étude des ligands photoactifs et de leurs complexes métalliques. Les ligands préparés sont basés sur l'unité de coordination iminopyridine ou bisiminopyridine.

Dans un premier temps nous donnerons un aperçu de l'unité iminopyridine et de son utilisation en chimie de coordination. Dans un deuxième temps, nous citerons quelques exemples d'association des différentes unités photoactives (azobenzène, stilbène ou pyrène) des unités de coordination azotées telles que l'iminoypyridine, la terpyridine, la bipyridine et la phénantroline.

## 1. Iminopyridine

La fonctionnalisation de la pyridine par un groupement imine connaît une utilisation très importante en chimie de coordination puisqu'il agit comme un ligand bidentate. Ce type de ligand peut être obtenu facilement par une réaction classique de condensation entre la pyridinecarboxaldéhyde et l'amine portée par la fonction désirée. D'autre part, par la même réaction, la disubstitution de la pyridine donne lieu aux ligands tridentates qui peuvent fournir des complexes avec des géométries penta ou octaédriques (figure 1).

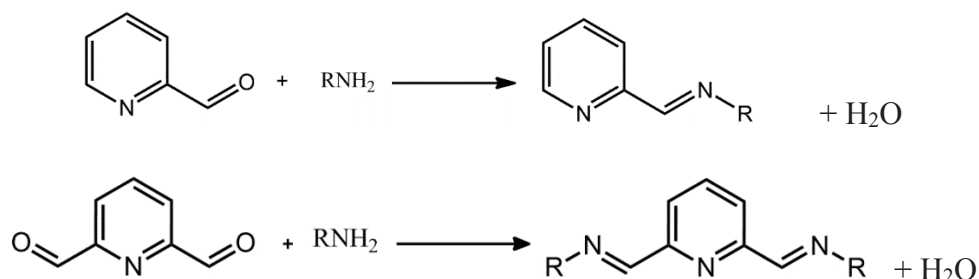


Figure 1. Synthèse des ligands à base d'iminoypyridine et de bisiminopyridine

Il est connu qu'afin de complexer un cation métallique le groupement imine subit une isomérisation de la configuration trans à la configuration cis, comme le montre la figure 2.

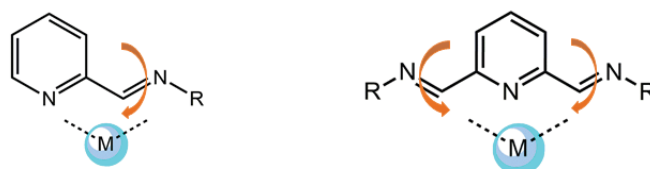


Figure 2. Isomérisation de l'iminoypyridine

Les ligands de type iminopyridine ont été largement développés en association avec des métaux de transition pour donner des complexes souvent utilisés en catalyse homogène et/ou hétérogène de polymérisation comme les complexes de nickel(II) publiés par Köppl *et al.* en 2000 [1]. Ces résultats ont été simultanément développés par le groupe de Laine par la préparation de ligands similaires et de leurs complexes de dimère de nickel et de monomère de palladium [2,3]. Un autre exemple de ce type de ligands sont les systèmes préparés par Chen et ses collaborateurs comportant des chaînes alkyles attachés à l'azote du fragment imine [4] (figure 3).

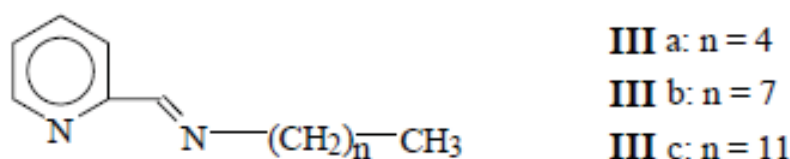


Figure 3. Ligands à base d'iminopyridine

Citons également l'utilisation du fragment iminopyridine dans la conception de systèmes métallo-supramoléculaires discrets. Le ligand iminopyridine a ainsi été utilisé pour générer des architectures supramoléculaires comme les métallo-hélicates [5,6,7]. La figure 4 montre un exemple d'auto-assemblage obtenu par un ligand, sous la forme d'un V, à base d'iminopyridine et d'un sel de fer(II).

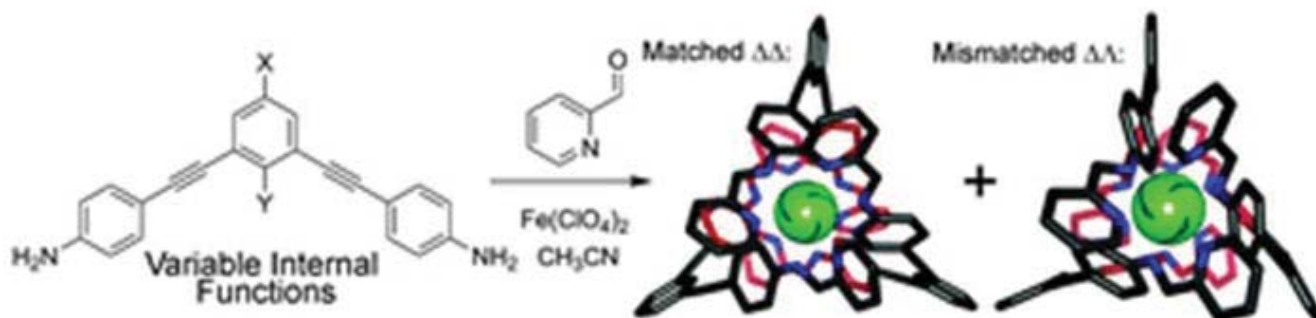


Figure 4. Auto-assemblage des ligands à base d'iminopyridine et de fer(II)

- [1] A. Köppl, H.G. Alt, *J. Mol. Cat. A: Chem*, 154, **2000**, 45.  
 [2] T.V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.*, 606, **2000**, 112.  
 [3] R. Chen, J. Bacsa, S.F. Mapolie, *Polyhedron*, 22, **2003**, 2855.  
 [4] J.E. Parks, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 7, **1968**, 1408.  
 [5] R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* 195, **2001**, 216-217,  
 [6] M. C. Young, A. M. Johnson, A. S. Gamboa, R. J. Hooley, *Chem. Commun.* **2013**, 1627.  
 [7] S. E. Howson, A. Bolhuis, V. Brabec, G. J. Clarkson, J. Malina, A. Rodger, P. Scott, *Nature Chem.* 4, **2012**, 31.

Une extension de la stratégie de préparation d'édifices auto-assemblés à des cages porteuses de deux ou plus sites coordinants a rapidement donné naissance à une variété considérable de systèmes discrets tridimensionnels suite aux travaux réalisés par Bolliger *et al* (figure 5) [8].

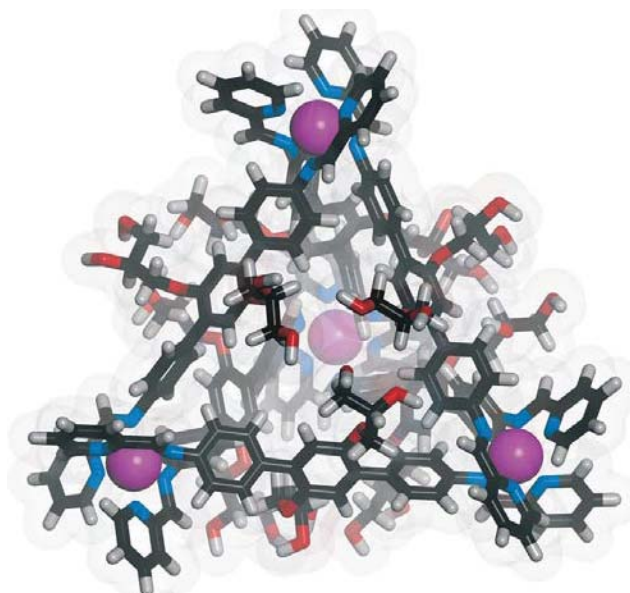
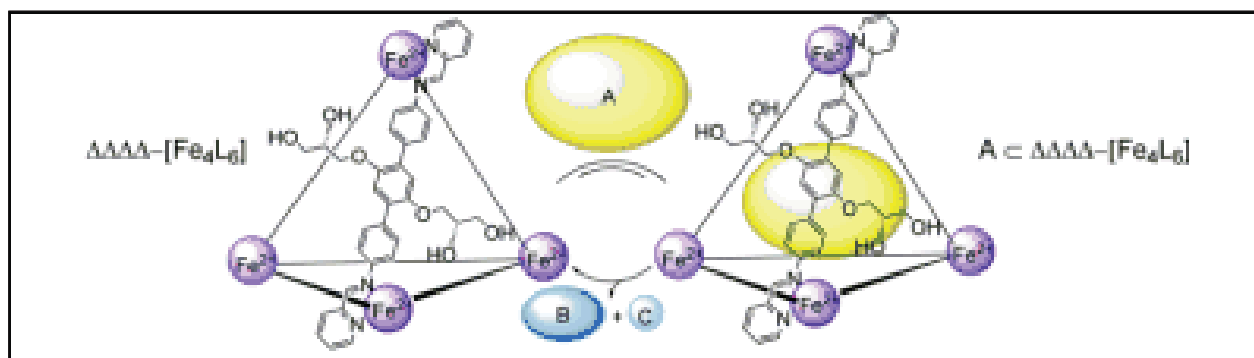


Figure 5. Formation de cages à partir d'un ligand à base d'iminopyridine

Le domaine de la conception de capsules métallo-organique, en particulier, a connu une croissance rapide ces dernières années. En effet en 2013 l'équipe de Bilbeisi *et al* a rapporté la synthèse de capsules à bases de fer(II) (figure 6) [9].

[8] J. L. Bolliger, A. M. Belenguer, J. R. Nitschke, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 2013, 7958.

[9] R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 2013, 9027.

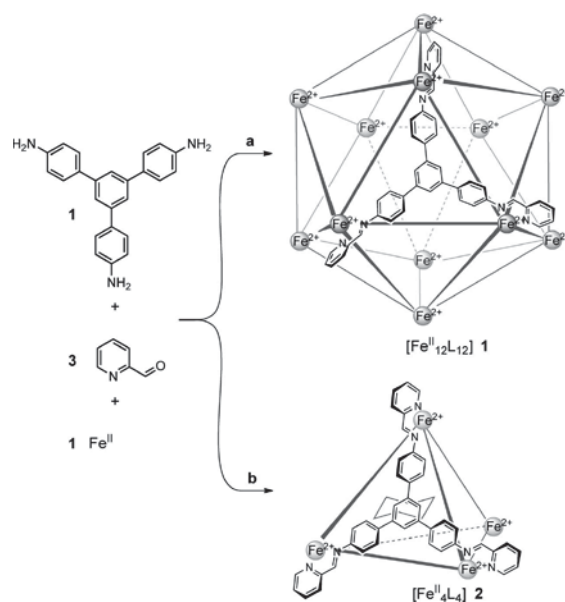


Figure 6. Préparation des capsules à base d'iminoypyridine

## II. Azobenzène

Comme il a été mentionné précédemment, nous nous sommes intéressés, dans la première partie de ce travail de thèse, à l'association du groupement iminopyridine et d'une unité photoactive telle que l'unité azobenzène au vu de sa propriété photochromique intéressante. Nous allons donc faire un petit rappel sur le photochromisme et sur son apport dans le monde des matériaux. Une définition complète sur les azobenzènes sera donnée ultérieurement dans le chapitre concerné.

### 1. Le photochromisme

Les systèmes fonctionnels qui montrent une réponse contrôlée par la lumière ont un très grand potentiel dans de nombreuses applications. Cette photosensibilité est obtenue par l'introduction d'un groupement possédant des propriétés photochromiques au sein du matériau étudié.

En 1867 Fritsche a décrit le photochromisme pour la première fois, lorsqu'il a constaté qu'en présence d'air et de lumière, le tétracène de couleur orange donne un matériau incolore qui, par chauffage, se régénère en tétracène [10]. Le phénomène de photo-isomérisation a été défini comme une transformation réversible d'un système, induite dans une ou chacune des directions par l'absorption d'une radiation électromagnétique, entre deux formes A et B ayant des spectres d'absorption différents (figure 7) [11].

[10] M. Fritsche, *Comp. Rend.*, 69, **1867**, 1035

[11] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, 73, **2001**, 639.



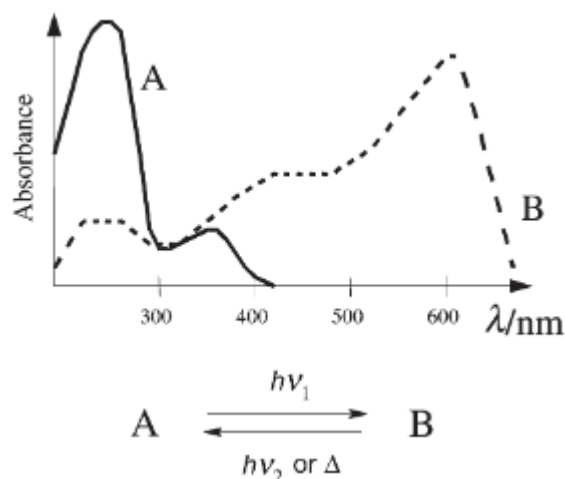


Figure 7. Principe du photochromisme

Le processus le plus commun impliqué dans le photochromisme est l'isomérisation cis-trans qui apparaît dans le cas des stilbènes et des azobenzènes (figure 8).



Figure 8. Isomérisation de l'azobenzène

Il est à noter que les molécules organiques qui incorporent des unités photochromiques sont photosensibles macroscopiquement, et leurs propriétés optiques peuvent être manipulées d'une façon réversible par la lumière. En effet, sous irradiation, les matériaux photochromiques montrent plusieurs changements de propriétés tels que, l'absorption, l'émission, l'indice de réfraction, la constante diélectrique etc [12].

Par conséquent, ces matériaux peuvent se montrer très intéressants pour des applications dans divers domaines, tels que les domaines des interrupteurs optiques, des capteurs chimiques, du stockage optique de données etc.

[12] K. Ichimura, *Photochromism: Molecules and systems*, H. Durr, H. Bouas-Laurent, Elsevier Amsterdam, 1990, 903.

A ce jour, plusieurs travaux ont décrit l'association de l'azobenzène à diverses unités afin de réunir une ou plusieurs propriétés aboutissant à des systèmes multifonctionnels. On retrouve l'association de l'azobenzène à des macrocycles, à des dendrimères et également à différentes unités de coordination, telles que la bipyridine, la terpyridine, la phénantroline et également l'imino-pyridine, dans le but de préparer des complexes métalliques multifonctionnels.

## 2. Association azo-macrocycle :

En 1979, Shinkai et ses collaborateurs ont décrit une des premières tentatives de contrôle des propriétés de liaison de l'ion métallique par photo-commutation d'un groupe azobenzène, existant dans la structure de ligand, en utilisant de l'éther diaza-couronne [13,14,15]. Ils ont étudié l'extraction de sels des métaux alcalins, effectuée par le ligand avec les formes trans et cis. En effet, les caractéristiques d'extractabilité ont été attribuées à un élargissement significatif de la cavité du ligand se produisant lors de la commutation photoactive trans-cis du fragment azobenzène. Cette même équipe a préparé une molécule analogue à base de 2,2-azopyridine [16,17] (figure 9-a). Afin de moduler les propriétés d'extraction de ce type de systèmes, ils ont mis en place la préparation d'autres molécules (figure 9-b). En effet, des modélisations ont été effectuées et ont indiqué que les changements de conformation qui se produisent de la forme trans à la forme cis viennent de l'éther couronne très tendu et de la liaison ion métallique [18]. Il a également été montré que le phénomène de photo-isomérisation est affecté par la coordination avec le cation métallique [19].

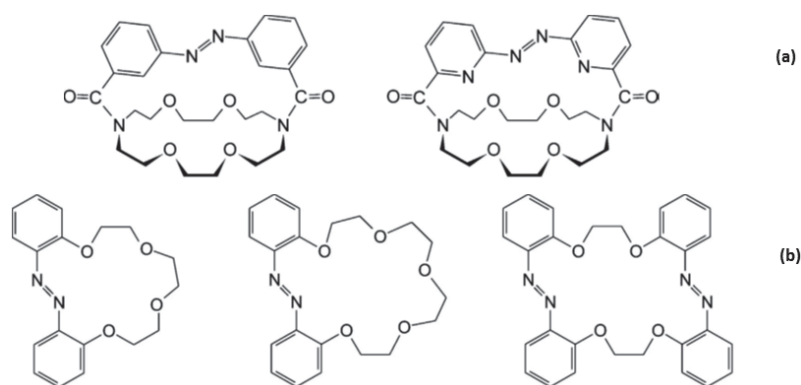
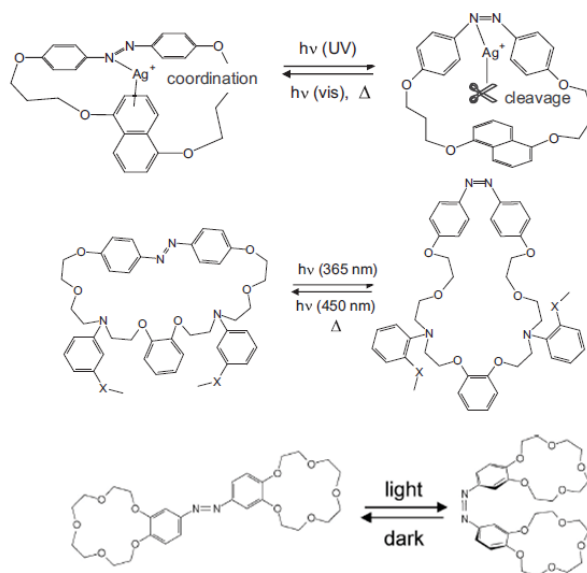


Figure 9. Association de l'azobenzène aux macrocycles

- [13] S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, Y. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4569.  
 [14] S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, **1980**, 5860.  
 [15] H.L. Hammon, S.K. Bhattacharjee, S. Shinkai, Y. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, **1984**, 262.  
 [16] S. Shinkai, T. Minami, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1982**, 499.  
 [17] S. Shinkai, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1982**, 2741.  
 [18] M. Shiga, M. Takagi, K. Ueno, *Chem. Lett.* **1980**, 1021.  
 [19] R. Tahara, T. Morozumi, H. Nakamura, M. Shimomura, *J. Phys. Chem.* **101**, **1997**, 7736.

Plusieurs autres exemples des travaux qui illustrent l'utilisation de l'azobenzène dans la construction des macrocycles et l'effet de coordination du cation métallique sur les propriétés photochromiques du ligand ont été décrits

[20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35, 36,37,38,39]. La figure 10 présente certains des systèmes étudiés dans ce domaine.



- [20] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 2581.  
 [21] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, **1983**, 1851.  
 [22] Y. Miao, X. Wang, D. Ouyang, *J. Mol. Model.* **18**, **2012**, 963.  
 [23] A. Ducrot, P. Verwilst, L. Scarpantonio, S. Goudet, B. Kauffmann, S. Denisov, G. Jonusauskas, N.D. McClenaghan, *Supramol. Chem.* **24**, **2012**, 462.  
 [24] S. Shinkai, Y. Honda, T. Minami, K. Ueda, O. Manabe, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, **1983**, 1700.  
 [25] Y. Oka, N. Tamaoki, *Inorg. Chem.* **49**, **2010**, 4765.  
 [26] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, **1981**, 111.  
 [27] S. Shinkai, K. Shigematsu, M. Sato, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1982**, 2735.  
 [28] A. Bencini, M.A. Bernardo, A. Bianchi, V. Ciampolini, M. Fusi, N. Nardi, A.J. Parola, F. Pina, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 413.  
 [29] S. Shinkai, Y. Honda, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 848.  
 [30] A. Bencini, A. Bianchi, C. Giorgi, E. Romagnoli, C. Lodeiro, A. Saint-Maurice, F. Pina, B. Valtancoli, *Supramol. Chem.* **13**, **2001**, 277.  
 [31] S. Shinkai, K. Miyazaki, O. Manabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, **1985**, 866.  
 [32] S. Shinkai, K. Miyazaki, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1987**, 449.  
 [33] S. Shinkai, M. Ishihara, K. Ueda, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 727.  
 [34] S. Shinkai, M. Ishihara, K. Ueda, O. Manabe, *J. Inclus. Phenom.* **2**, **1984**, 111.  
 [35] Hamada, T. Masuda, Y. Kondo, *Supramol. Chem.* **5**, **1995**, 129.  
 [36] M. Saadioui, N. Reynier, J.-F. Dozol, Z. Asfari, J. Vicens, *J. Inclus. Phenom. Mol.* **29**, **1997**, 153.  
 [37] N. Reynier, J.F. Dozol, M. Saadioui, Z. Asfari, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 6461.  
 [38] B. Pipoosananakaton, M. Sukwattanasinitt, N. Jaiboon, N. Chaichit, T. Tuntu-lani, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21**, **2000**, 867.  
 [39] R. Rojanathanes, B. Pipoosananakaton, T. Tuntulani, W. Bhanthumnavin, J.B. Orton, S.J. Cole, M.B. Hursthouse, M.C. Grossel, M. Sukwattanasinitt, *Tetrahedron*, **2005**, 1317.

Figure 10. Association de l'azobenzène aux macrocycles

### 3. Association azo terpyridine

Plusieurs modes de commutation de propriétés peuvent être obtenues en combinant les propriétés physiques des centres métalliques avec le comportement d'isomérisation des groupes photosensibles et plus précisément de l'azobenzène. Dans cet objectif l'équipe de Nishihara *et al* a préparé deux ligands incorporant l'azobenzène et l'unité de coordination terpyridine, qui comporte respectivement une et deux unités terpyridine (figure 11) [40,41,42].

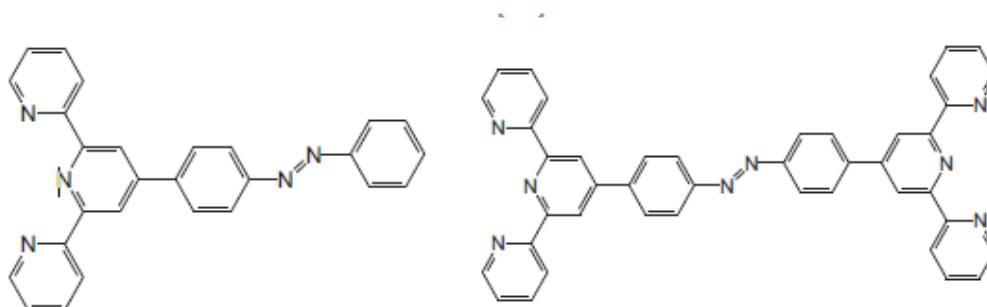
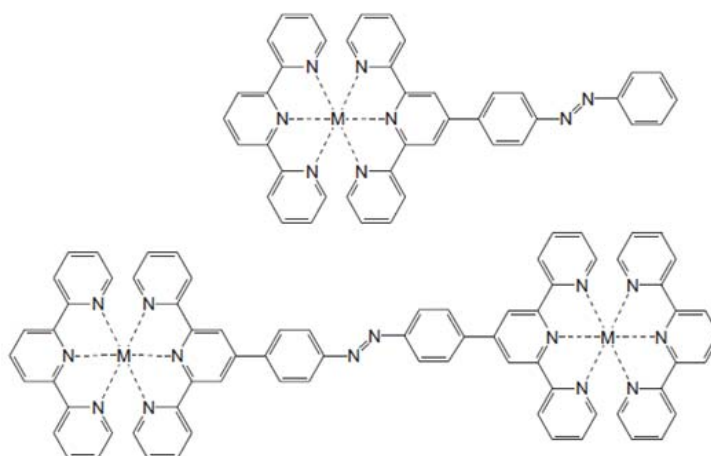


Figure 11. Ligand azobenzène terpyridine

La complexation des deux ligands par les cations métalliques suivants Ru(II), Rh(III), Fe(II), Co(II), Co(III) et Pt(II) a donné lieu à la préparation de divers complexes mononucléaires et binucléaires (figure 12) [43,44].



[40] T. Yutaka, M. Kurihara, H. Nishihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 343, **2000**, 193.

[41] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* 40, **2001**, 4986.

[42] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, N. Tamai, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* 42, **2003**, 6306.

[43] T. Yutaka, M. Kurihara, K. Kubo, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* 39, **2000**, 3438.

[44] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* 41, **2002**, 7143.

Figure 12. Complexes azobenzène terpyridine,  $M = Co, Fe, Ru, Pt$ 

L'étude des propriétés photochromiques de ces complexes a été effectuée et a montré une absence d'isomérisation attribuée au ligand libre. Notons que le photochromisme des complexes de cobalt a montré un comportement qui dépend du degré d'oxydation du centre métallique. Tandis que le complexe de fer a montré une photoisomérisation partielle trans-cis à cause du transfert de charge de l'azobenzène vers le centre du fer. Concernant les complexes de ruthénium, le complexe mononucléaire a montré une photoisomérisation trans-cis avec seulement 20 % de la forme cis, tandis que le complexe dinucléaire ne subit pas d'isomérisation. La figure 13 récapitule le processus d'isomérisation dans les complexes étudiés, en fonction de la nature du cation métallique.

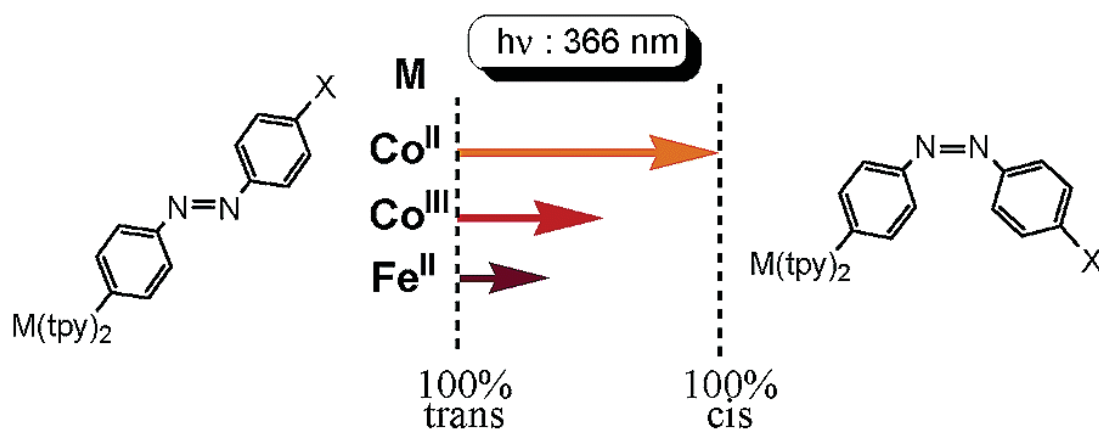


Figure 13. Taux de photoisomérisation dans les complexes

#### 4. Association azo bipyridine

La même équipe s'est intéressée à l'association de l'unité azobenzène avec l'unité de coordination bipyridine afin de préparer des ligands bidentates et de comparer l'effet de ceux-ci sur les propriétés photochromiques ainsi que sur le degré d'oxydation des cations métalliques utilisés. Un ensemble de ligands a été préparé [45,46] ainsi que leurs complexes métalliques associés (figure 14).

[45] S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2001**, 1656.

[46] S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara, *J. Korean Electrochem. Soc.* **5**, **2002**, 189.

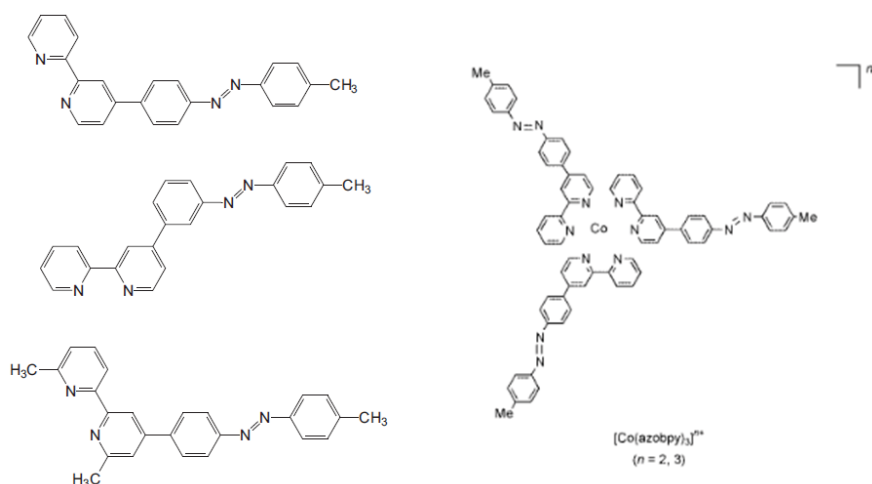


Figure 14. Association azobenzène bipyridine

Les études photochromiques ont montré que le rapport des configurations trans / cis des ligands bipyridine azobenzène dans le complexe de cobalt est réversiblement affecté par une combinaison de photo-irradiation par une source de lumière UV et par le changement de l'état d'oxydation entre Co(II) et Co(III) (figure 15).

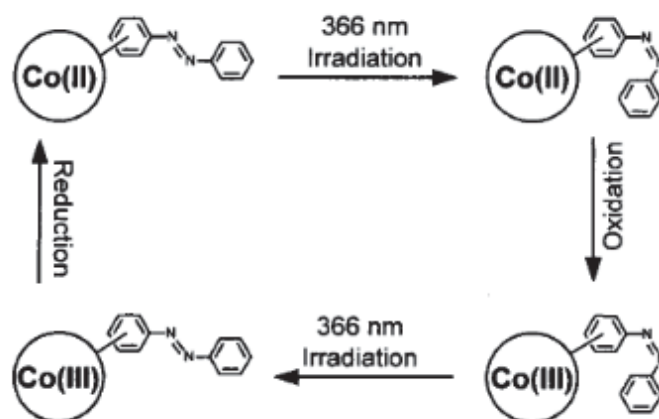


Figure 15. Réversibilité de la photo-isomérisation dans les complexes de cobalt

Un comportement similaire a été observé avec les complexes de cuivre Cu(II) et Cu(I) [47]. La réaction de coordination peut être contrôlée de façon réversible en modifiant l'état d'oxydation du cuivre, ce qui conduit à une isomérisation cis-trans réversible en utilisant une unique combinaison de la lumière UV et une réaction d'oxydo-réduction avec un bon rendement en isomère cis (figure 16).

[47] S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* 42, 2003, 2194.

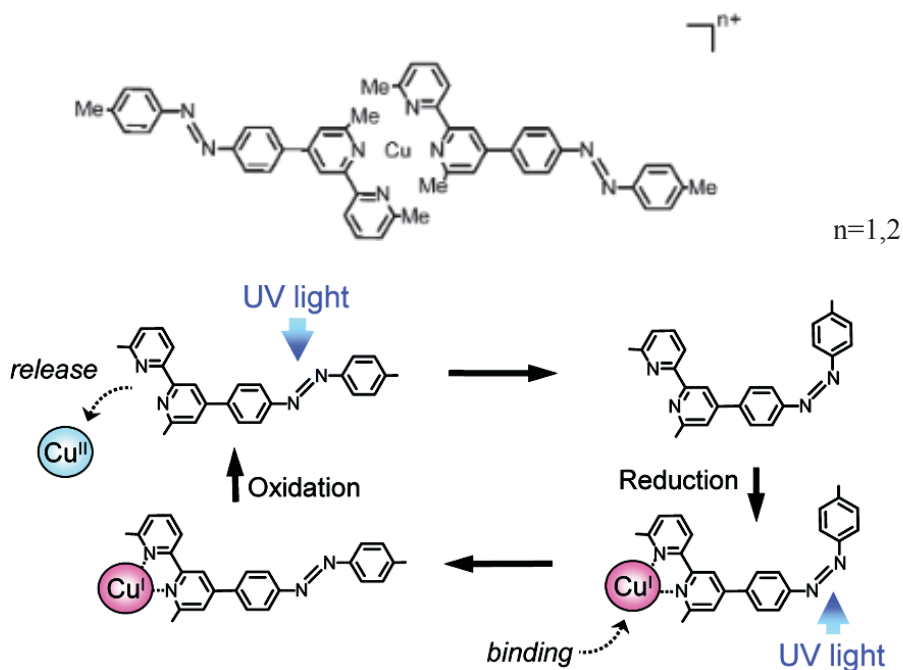


Figure 16. Réversibilité de la photoisomérisation dans le complexe de cuivre

### 5. Association azo ferrocène

Plus récemment, les travaux de cette même équipe ont été orientés vers l'association des deux propriétés photochromique et redox et ceci par l'association du groupement azobenzène au fragment ferrocène afin de contrôler la réversibilité de photoisomérisation par l'irradiation lumineuse et l'oxydation du ferrocène (figure 17) [48].

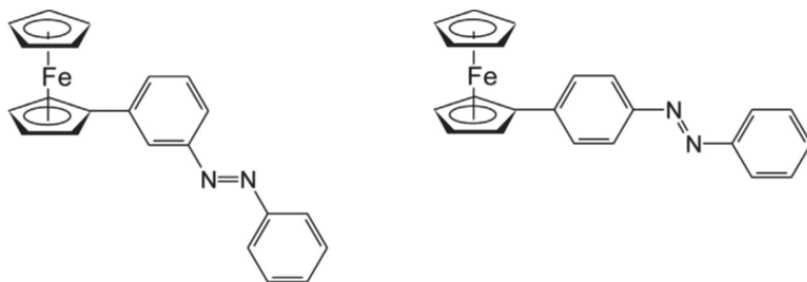


Figure 17. Association azobenzène ferrocène

En effet, après irradiation du ligand à 546 nm, la configuration cis est présente à 35 %. Il a été montré que le changement redox fournit deux bandes de transfert de charge MLCT distinctes qui sont disponibles à 546 nm et qui assure des processus d'isomérisation opposés dans les deux états d'oxydation. La génération de la forme trans se fait par oxydation du ferrocénium. A noter que l'irradiation successive à 546 nm conduit à la récupération presque complète de la forme

[48] M. Kurihara, A. Hirooka, S. Kume, M. Sugimoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 124, **2002**, 8800.

trans. De plus, ce phénomène d'isomérisation a été fortement affecté par la position du ferrocène sur le cycle aromatique, la génération de la forme cis pour le système où le ferrocène est en position ortho est très faible par rapport à celui en position para [49,50,51].

## 6. Association azo-ruthénium

Récemment le groupe du Dr. Fillaut a décrit la préparation de trois complexes d'acétylures de ruthénium couplés au groupement azobenzène [52] (figure 18) Les spectres d'absorption UV-Visible de ces complexes montrent la présence d'une bande d'absorption dans le domaine du visible qui est attribuée à un transfert de charge MLCT dans ces complexes. L'irradiation des solutions de ces molécules dans le cyclohexane avec une longueur d'onde de 460 nm (longueur d'onde proche de celle du maximum d'absorption des formes trans de ces derniers) a été réalisée. En effet, l'état photostationnaire a été rapidement atteint et la récupération successive des isomères trans a été réalisée à la fois par voie thermique et par irradiation avec une longueur d'onde égale à celle de l'isomère cis. Ces études ont montré que le rendement de l'isomérisation thermique cis-trans augmente avec l'augmentation de la densité électronique dans les complexes.

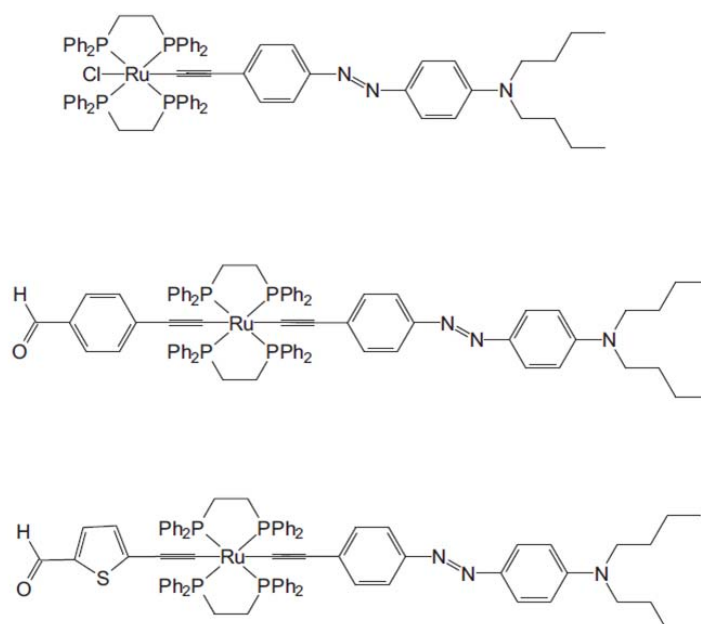


Figure 18. Complexes des acétylures de ruthénium à base d'azobenzène

[49] A. Sakamoto, A. Hirooka, K. Namiki, M. Kurihara, M. Murata, M. Sugimoto, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **44**, **2005**, 7547.

[50] M.-C. Daniel, A. Sakamoto, J. Ruiz, D. Astruc, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **35**, **2006**, 38.

[51] K. Namiki, A. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **44**, **2007**, 4650.

[52] K.N. Gherab, R. Gatri, Z. Hank, B. Dick, R.-J. Kutta, R. Winter, J. Luc, B. Sahraoui, J.-L. Fillaut, *J. Mater. Chem.* **20**, **2010**, 2858.



## 7. Association azo porphyrine

On trouve aussi dans la littérature l'association de l'azobenzène à une molécule beaucoup plus dense que celle que nous venons de mentionner qui est la porphyrine. Deux ligands incorporant ces deux unités et leurs complexes de zinc(II) ont été préparés par Tsuchida *et al* [53] (figure 19). Après irradiation de ces molécules avec une longueur d'onde inférieure à 440 nm, il a été montré que l'isomérisation trans-cis de l'azobenzène et le traitement thermique confirme la réversibilité du système. Cependant, dans le cas du complexe de zinc l'isomérisation trans-cis de l'azobenzène est accompagnée d'une diminution importante de son émission. En effet, la désactivation de l'émission est due à un transfert de charge intramoléculaire qui se produit, via le connecteur de l'azobenzène, de l'unité porphyrine riche en électrons à celle déficitaire en électrons. Par conséquent, le résultat ci-dessus montre que la communication électronique entre les deux unités porphyrines peut être efficacement effectuée

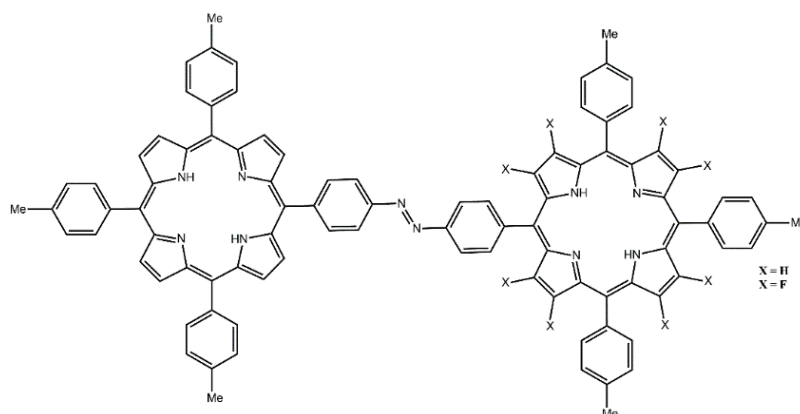


Figure 19. Association azobenzène porphyrine

En effet, la présence du groupement ester au sein de l'espaceur ester [54] a pour effet de couper la communication électronique entre les deux chromophores et l'azobenzène et, par conséquent, les propriétés d'absorption et d'émission des deux groupes de porphyrine sont indépendants de la réversibilité de l'isomérisation trans-cis du groupement azobenzène (figure 20)

[53] S. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 48.

[54] T. Yamamura, A. Momotake, T. Arai, *Tetrahedron Lett.* 45, **2004**, 9219.

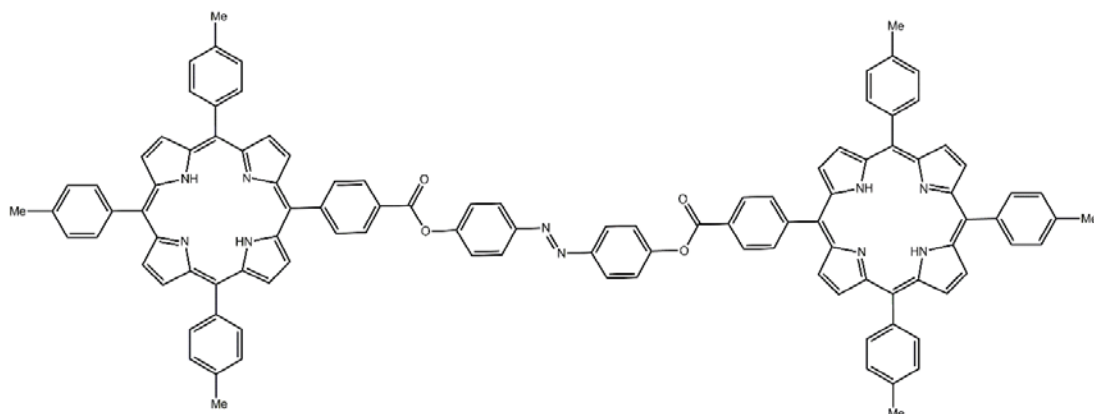


Figure 20. Association azobenzène-ester porphyrine

Enfin, et en ce que concerne l'association de l'azo avec la porphyrine on peut citer un important exemple publié par Aida *et al* [55]. Ils ont mis en évidence que le mouvement d'une molécule invitée peut être contrôlé par l'isomérisation de la molécule hôte (qui est l'azobenzène dans ce cas). Une isomérisation réversible de l'azobenzène a été obtenue par irradiation dans le dichlorométhane, à une longueur d'onde dans l'UV de 350 nm et dans le visible à plus de 420 nm. En fait, quand une molécule de bis-isoquinoléine est coordonnée par les deux unités de Zn-porphyrine, la molécule hôte qui est capable de tourner librement, se comportant ainsi comme un rotor moléculaire (figure 21).

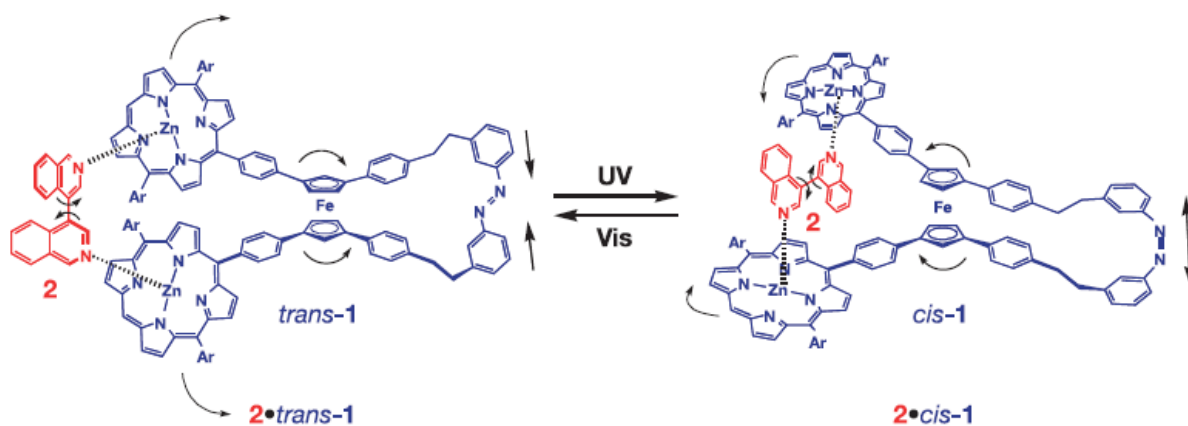


Figure 21. Contrôle de la rotation d'une molécule invitée par le phénomène de l'isomérisation

## 8. Association azo iminopyridine

La photoisomérisation réversible trans-cis de l'azobenzène et de ses dérivés possède un grand intérêt pour des applications dans divers domaines. Elle peut être réalisée par irradiation directe ou via un processus de transfert d'énergie inter ou intramoléculaire. Dans ce cadre, certains

[55] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* 440, 2006, 512.

travaux ont été orientés vers la construction de systèmes qui peuvent réunir un transfert de charge connu dans un fragment et l'isomérisation de l'azobenzène. On peut citer les travaux de Vivian Yam *et al* [56] dans la préparation de complexes de rhénium à base d'azobenzène ou de stilbène en utilisant l'unité iminopyridine comme site de coordination (figure 22).

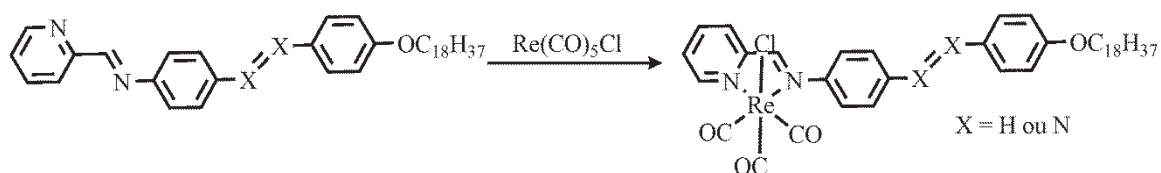


Figure 22. Association azobenzène iminopyridine et complexe de rhénium

Par irradiation alternée à différentes longueurs d'onde, les complexes métalliques étudiés présentent une photoisomérisation réversible, ce qui a pu être facilement contrôlée par spectroscopie d'absorption électronique et par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . On observe que les rendements quantiques des réactions photochimiques des complexes sont légèrement inférieurs à ceux des ligands libres. Par conséquent, l'insertion du cation métallique Re(I) présente une voie efficace de photosensibilisation sur ce type de composés.

En 2012 un exemple analogue a été décrit en utilisant le platine comme cation métallique [57]. Les formes cis des complexes de platine(II) et (IV) ont été obtenues par irradiation à une longueur d'onde égale à 365 nm et le processus inverse se produit après quelques jours à température ambiante. Cependant, la conversion de la forme trans à la forme cis n'est pas quantitative puisque l'isomère cis absorbe à la même longueur d'onde (365 nm) mais à une intensité plus faible, ce qui conduit donc à un état d'équilibre entre les deux formes (figure 23).

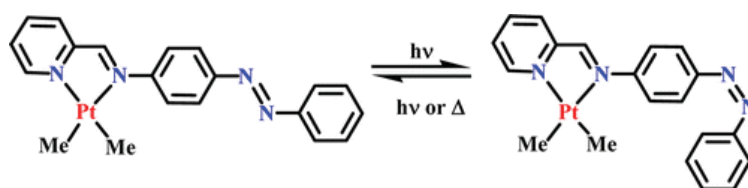


Figure 23. Isomérisation dans les complexes de platine(II) et (IV)

Certains travaux ont été orientés vers l'étude des propriétés de ce type de molécules dans différents solvants. Il a été montré que les propriétés optiques (absorption et émission)

[56] V.W.-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.-K. Chu, N. Zhu, *Organometallics* 20, **2001**, 4911.

[57] Mohamed E. Moustafa, Matthew S. McCreedy, Richard J. Puddephatt, *Organometallics*, 31, **2012** (17), 6262-6269

dépendent d'une manière significative de la polarité du solvant utilisé [58,59]. La figure 24 montre un exemple des systèmes étudiés.

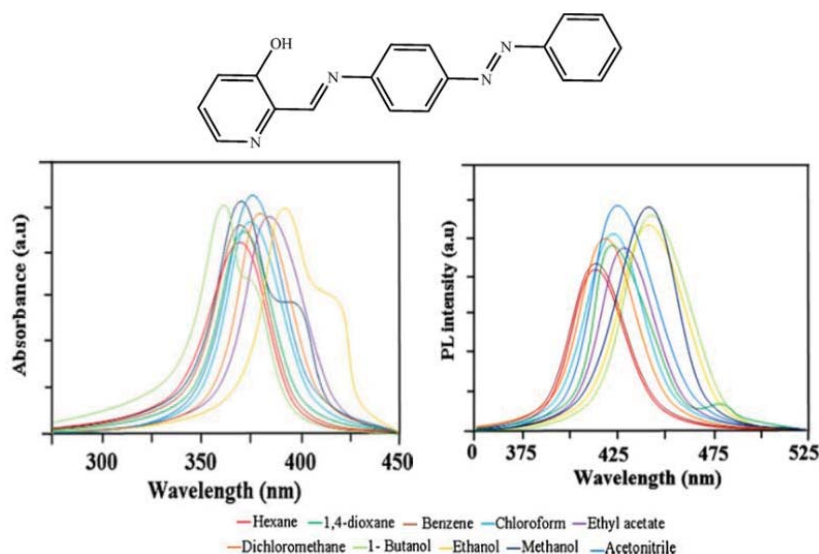


Figure 24. Effet solvatochrome des molécules à base d'azobenzène

### III. Stilbène

Le stilbène appelé aussi 1,2-diphényléthène (forme cis et trans) représente la structure carbonée de base de nombreux alcènes 1,2-disubstitués. De nombreux dérivés, généralement hydroxylés, ont été isolés à partir de différentes espèces végétales. Ceux-ci sont généralement produits en réponse à différentes stimulations tel que le stress ou comme agent de défense pour combattre une attaque pathogène. Dès que les stilbènes et leurs dérivés ont été soupçonnés d'une possible activité biologique, leurs synthèses ont connu un intérêt croissant.

La première synthèse d'un trans-stilbène a été réalisée en 1941 [60]. A partir de ce moment, un grand nombre de synthèses organiques ont été proposées dans la littérature. Celles-ci ont connues une expansion rapide avec le développement de procédés organométalliques permettant une amélioration rapide des méthodologies de synthèse. Bien que les dérivés trans soient les plus étudiés de nombreux dérivés cis ont pu être isolés.

Le stilbène est un exemple plus simple d'azobenzène, où les deux cycles aromatiques sont liés par une double liaison carbone-carbone (C=C). Le stilbène a été parmi les premières molécules

[58] Jayaraman Jayabharathi, Venugopal Thanikachalam, Marimuthu Venkatesh Perumal, Natesan Srinivasan, *Spectrochimica Acta Part A* 83, **2011**, 200–206

[59] Jayaraman Jayabharathi, Venugopal Thanikachalam, Marimuthu Venkatesh Perumal Karunamoorthy Jayamoorthy, *J Fluoresc* 22, **2012**, 213–221

[60] Spath, E.; Kromp, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, 74B, **1941**, 189-192.

étudiées pour leur capacité à former des complexes métalliques ayant des propriétés photochromiques basées sur l'isomérisation trans-cis [61,62]. En 1969, Whitten *et al.* ont décrit le phénomène de photoisomérisation d'un ligand à base de stilbène coordonné aux métaux Zn(II) et Mg(II) [63]. Un peu plus tard, le même groupe a décrit les propriétés photochimiques des complexes de Ru(II) d'un ligand à base de stilbazole. L'ensemble des complexes préparés ont montré que l'état de l'isomère trans est favorisé par l'irradiation avec une longueur d'onde entre 430 et 550 nm, en revanche l'isomère cis est favorisé par une irradiation à 313 nm [64,65] (figure 25).

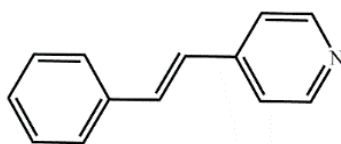


Figure 25 ; Structure du ligand à base de stilbène

Quelques années plus tard, Schmechl *et al.* ont démontré le photochromisme de l'état triplet d'un ligand styryle dans un complexe de Ru(II), ceci grâce à un transfert d'énergie intramoléculaire de l'état excité de Ru(II)  $^3\text{MLCT}$  (figure 26) [66].

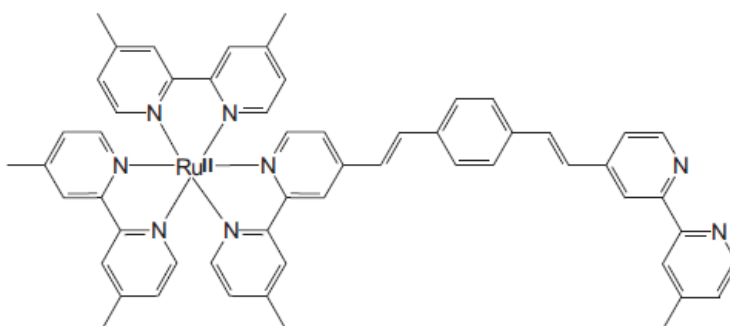


Figure 26. Complexe de Ru(II)

Comme dans le cas de l'azobenzène, plusieurs travaux ont été consacrés à lier l'unité stilbène avec un groupement permettant de complexer les cations métalliques. On peut citer les travaux

[61] J.C. Crano, R.J. Gugliemetti (Eds.), *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, **1999**.

[62] H. Dürr, T.H. Bouas-Laurent (Eds.), *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.

[63] D.G. Whitten, P.D. Wildes, I.G. Lopp, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, **1969**, 3393.

[64] P.P. Zarnegar, D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, **1971**, 3776.

[65] P.P. Zarnegar, C.R. Bock, D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, **1973**, 4367.

[66] J.R. Shaw, R.T. Webb, R.H. Schmechl, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, **1990**, 1117.

réalisés par Schanze *et al.* concernant des complexes de platine [67]. L'étude a montré que l'état excité triplet de ces complexes en solution subit une décroissance rapide impliquant une torsion de la double liaison C=C du stilbène. En effet, l'irradiation de ces complexes à 366 nm montre l'apparition d'une faible bande d'absorption entre 250 et 300 nm qui confirme l'isomérisation du stilbène de la forme trans vers cis. La figure 27 présente certains complexes de platine étudiés.

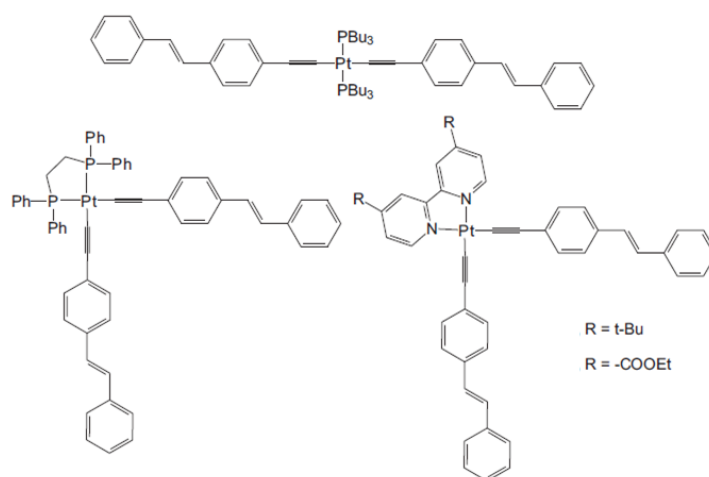


Figure 27. Complexe de Pt(II) à base de stilbène

Plusieurs autres dérivés de stilbène ont été préparés. Ces composés ont été évalués pour leur aptitude à générer par irradiation la forme cis du stilbène et pour la réversibilité du processus inverse ainsi que pour leur complexations avec certains cations métalliques, comme dans le cas de l'azobenzène [68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81]. La figure 28 illustre quelques exemples des systèmes préparés et étudiés à base de stilbène.

- [67] K. Haskins-Glusac, I. Ghiviriga, K.A. Abboud, K.S. Schanze, *J. Phys. Chem. B* 108, **2004**, 4969.  
 [68] K.S. Schanze, L.A. Lucia, M. Cooper, K.A. Walters, H.-F. Ji, O. Sabina, *J. Phys. Chem. A* 102, **1998**, 5577.  
 [69] O.S. Wenger, L.M. Henling, M.W. Day, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Inorg. Chem.* 43, **2004**, 2043.  
 [70] J.D. Lewis, R.N. Perutz, J.N. Moore, *Chem. Commun.* **2000**, 1865.  
 [71] S.-S. Sun, E. Robson, N. Dunwoody, A.S. Silva, I.N. Brinn, A.J. Lees, *Chem. Commun.* **2000**, 201.  
 [72] S.-S. Sun, A.J. Lees, *Organometallics* 21, **2002**, 39.  
 [73] M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vl̇cek, *J. Phys. Chem.* 109, **2005**, 3000.  
 [74] J. Bossert, C. Daniel, *Chem. Eur. J.* 12, **2006**, 4835.  
 [75] A. Otavio, T. Patrocinio, M.K. Brennaman, T.J. Meyer, N.Y.M. Iha, *J. Phys. Chem. A* 114, **2010**, 12129.  
 [76] J.-L. Lin, C.-W. Chen, S.-S. Sun, A.J. Lees, *Chem. Commun.* 47, **2011**, 6030.  
 [77] K. Haskins-Glusac, I. Ghiviriga, K.A. Abboud, K.S. Schanze, *J. Phys. Chem. B* 108, **2004**, 4969.  
 [78] T. Bosanac, J. Yang, C.S. Wilcox, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, **2001**, 1875.  
 [79] M.E. Honigfort, W.J. Brittain, T. Bosanac, C.S. Wilcox, *Macromolecules* 35, **2002**, 4849.  
 [80] M.R. Ams, C.S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* 128, **2006**, 250.  
 [81] M. Linseis, S. Záli̇s, M. Zabel, R.F. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 134, **2012**, 16671.

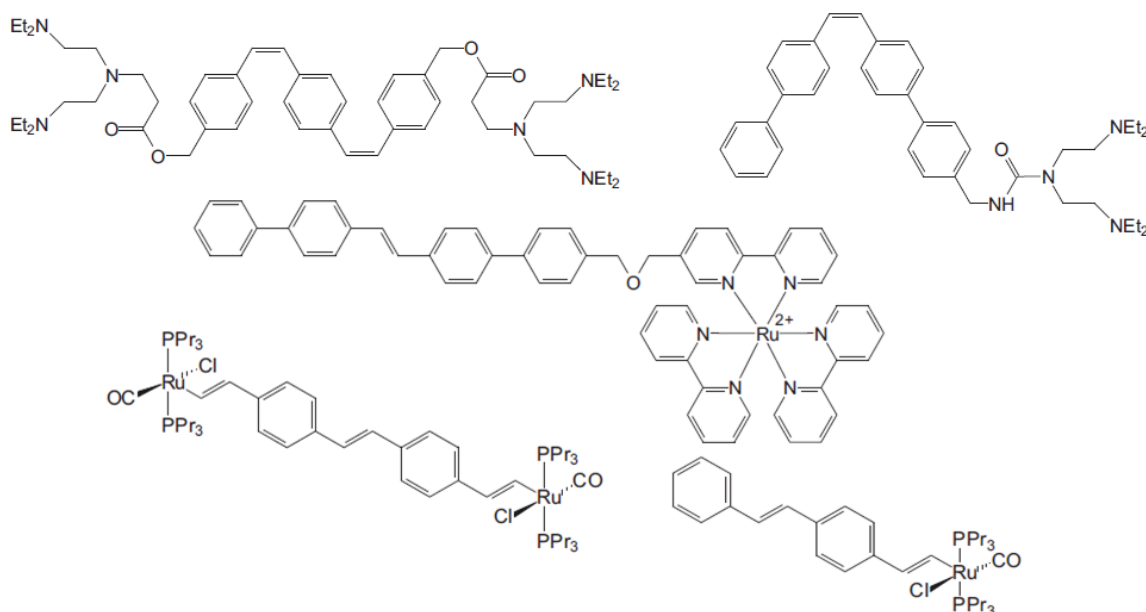


Figure 28. Exemples de systèmes préparés à base de stilbène

Une partie de cette thèse va être dédiée à la préparation de ligands incorporant l'unité stilbène et l'unité de coordination iminopyridine. Des études spectroscopiques et en chimie de coordination vont être détaillées.

#### IV. Pyrène

Toujours dans le domaine des systèmes photoactifs, nous avons choisi l'unité pyrène comme unité de base pour la construction de ligands multifonctionnels et leurs complexes métalliques associés. La propriété la plus intéressante du pyrène est sa fluorescence.

La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par l'excitation d'une molécule immédiatement suivie d'une émission spontanée. La longueur d'onde d'émission fluorescente est plus élevée que celle du faisceau excitateur absorbé. La différence entre la position du pic du spectre d'absorption et celle du pic de fluorescence est appelée le déplacement de Stokes. La fluorescence peut, entre autres, servir à caractériser un matériau. Le phénomène de la fluorescence repose sur le diagramme de Jablonski, qui décrit une molécule comme un système quantique avec des niveaux d'énergie discrets. En effet, suite à une excitation, la molécule se trouve dans un nouvel état électronique plus énergétique. Après une durée très courte la molécule revient à son état fondamental. La figure 29 présente un exemple d'une molécule à deux états électroniques.

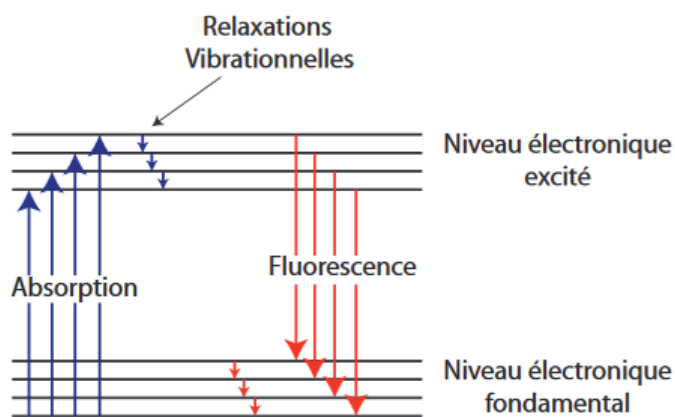


Figure 29. Diagramme de Jablonski

Le pyrène est un motif fluorescent aux caractéristiques particulières puisqu'il peut se relaxer de manière radiative suivant deux chemins de relaxation distincts [82]. En effet, à l'état isolé et en solution bien diluée, il émet de la lumière classiquement sous forme « monomère ». Cependant, après excitation avec une longueur correspondante, un électron de son orbitale haute occupée (HO) se déplace sur l'orbitale basse vacante (BV) : le pyrène est alors dans sa forme excitée. S'en suit une relaxation radiative permettant le retour du pyrène à l'état fondamental. En revanche, si deux unités pyrène ou plus font partie d'une même espèce chimique, le chemin de relaxation peut varier. Dans ce cas-là, le pyrène excité aura en effet tendance à s'associer à une molécule analogue non excitée, pour former un excimère. Ces deux formes possèdent des spectres d'émission différents (figure 30).

L'émission monomère présente une bande à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 420 nm tandis que l'émission excimère apparaît sous la forme d'une large bande centrée à 460 nm.

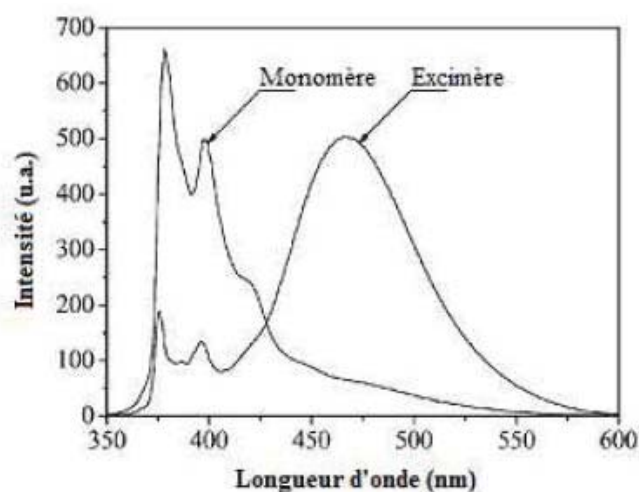


Figure 30. Emission monomère et excimère

[82] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970.



Cette caractéristique propre au pyrène fait de cette unité un motif de choix dans de nombreux champs de recherches. En effet, le premier système contenant un pyrène a été développé par A. J. Rodgers et al. en 1992 [83]. Dans ce contexte, ils ont étudié un complexe de Ru(II) où le pyrène est relié à une phénanthroline par l'intermédiaire d'une fonction alkylamide (figure 31). L'excitation du complexe de Ru(II) à 532 nm entraîne la formation de l'état excité  $^1\text{MLCT}$ . Cependant, par croisement inter-système l'état  $^3\text{MLCT}$  est donc très peuplé. Ce qui aboutit à un transfert d'énergie entre l'état triplet  $^3\text{MLCT}$  et l'état triplet centré sur le pyrène  $^3\text{IL}$ . Par conséquent, un rallongement de la durée de vie de l'état  $^3\text{MLCT}$  à 11,2 ms a été observé.

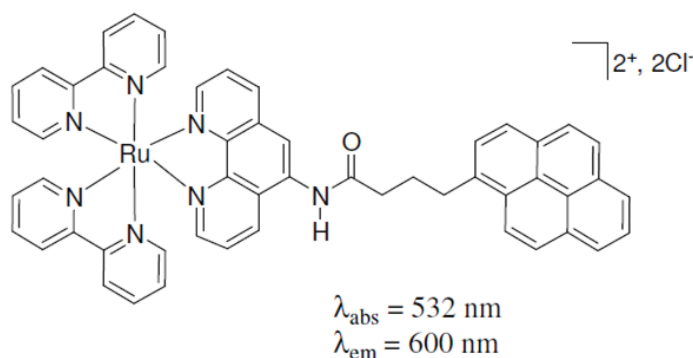


Figure 31. Complexe de Ru(II) associant le pyrène et la phénanthroline

En 2001, F. Castellano et al. ont décrit un complexe de Ru(II) liant le pyrène directement à la phénanthroline sans espaceur. En effet, ce complexe est le premier complexe qui possède une durée de vie de 142  $\mu\text{s}$  [84], qui est la plus longue durée de vie connue pour des complexes luminescents du ruthénium (figure 32).

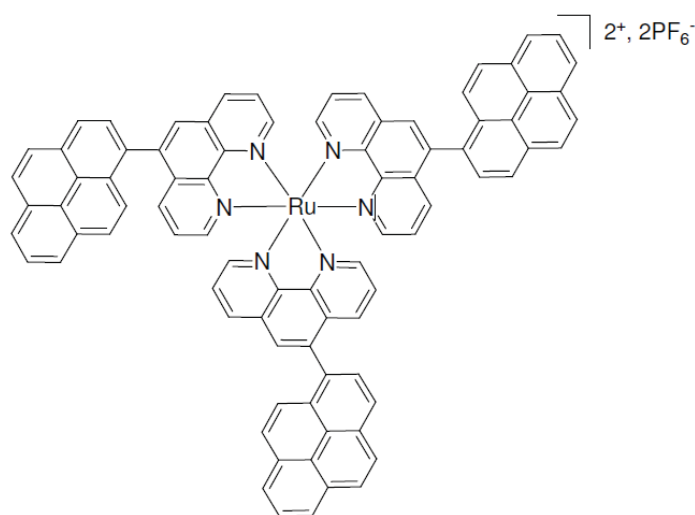


Figure 32. Complexe de Ru(II) associant le pyrène et la phénanthroline sans espaceur.

[83] William E. Ford, Michael. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2917.

[84] D. Tyson, F. N. Castellano, *Chem. Comm.*, **2000**, 2355; D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, F.N. Castellano, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 8154 ; B. Maubert, N. D. McClanaghan, M. T. Indelli, S. Campagna, *J. Phys. Chem A.*, **2003**, 107, 447.

D'autres travaux ont été orientés vers l'association de l'unité de coordination bipyridine à l'unité fluorescente pyrène. Citons l'exemple réalisé par A. W.-H. Mau et ses collaborateurs en 1997, qui montre un phénomène similaire avec des complexes analogues à ceux étudiés avec le motif phénanthroline (figure 33), obtenant ainsi une durée de vie égale à 5,23  $\mu\text{s}$  [85].

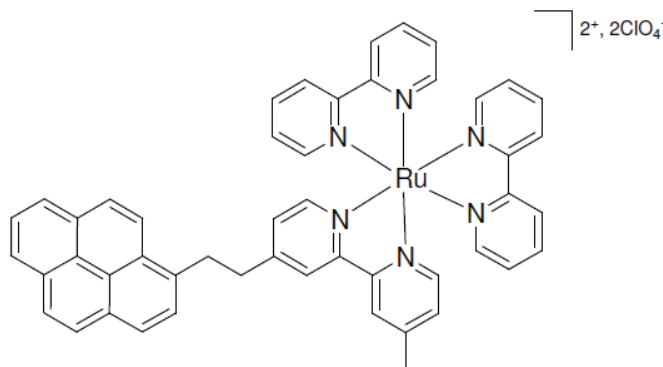


Figure 33. Complexe de Ru(II) associant le pyrène et la bipyridine

Simultanément, le groupe du R. P. Thummel s'intéresse également au transfert d'énergie dans les complexes ruthénium-diimines-pyrènes. Ils étudient un système où le pyrène est relié cette fois-ci à une bipyridine par une liaison simple (figure 34) [86]. Ce complexe présente une très longue durée de vie de l'état excité, par comparaison aux systèmes déjà étudiés, qui est égale à 57,4  $\mu\text{s}$ .

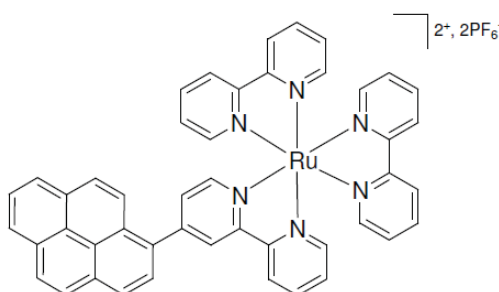


Figure 34. Complexe de Ru(II) associant le pyrène et la bipyridine sans espaceur

De nombreux travaux ont été réalisés sur les ligands à base de pyrène et leurs complexes métalliques de ruthénium et autres, d'autres exemples seront cités dans le chapitre concerné.

L'innovation proposée dans ce travail réside dans la construction de ligands incorporant l'unité pyrène à l'unité iminopyridine, afin d'étudier également leurs propriétés d'optique non linéaire et de les comparer avec l'unité azobenzène et aussi au stilbène.

[85] J. W. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 4860.

[86] J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, **1997**; 11012.

## V. Tétrathiafulvalène TTF

### 1. Présentation du motif TTF

Le tétrathiafulvalène, généralement abrégé TTF, est un composé chimique hétérocyclique contenant du soufre de formule brute  $C_6H_4S_4$  (figure 35).

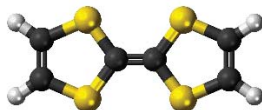


Figure 35. Structure de l'unité TTF

C'est une unité redox très remarquable qui a connu des développements importants dans le domaine de la chimie supramoléculaire [87] et en particulier pour la conception de récepteurs électroactifs. L'intérêt principal de cette molécule réside dans sa capacité à céder un ou deux électrons d'une manière réversible à de faibles potentiels (figure 36). En effet, le radical cation et dication obtenus sont stables grâce à la délocalisation de la charge sur l'ensemble de la molécule assurée par sa structure plane.

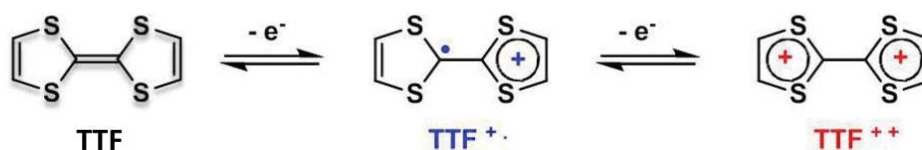


Figure 36. Les trois états d'oxydation du TTF

La stabilité des espèces formées se traduit, sur le voltampérogramme cyclique par la présence de deux vagues d'oxydation parfaitement réversibles à 0.37 et 0.67 V/ECS (figure 37).

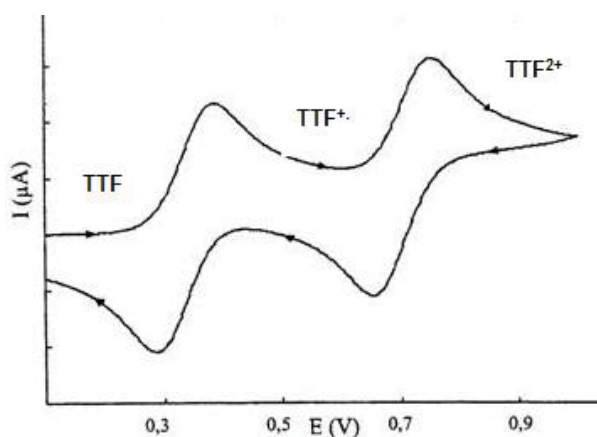


Figure 37. Voltampérogramme du TTF à  $10^{-3}$  M, dans  $CH_3CN$ ,  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $Bu_4NPF_6$  ( $10^{-1}$  M)/ECS

[87] D. Canevet, M. Salle', G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu., *Chem. Commun.* **2009**, 2245–2269.

## 2. Premières découvertes des dérivés TTF : vers des conducteurs organiques

En 1926, le premier dérivé du TTF a été décrit par Hurltley et Smiles [88], mais les recherches sur le motif TTF n'ont été avancées qu'à partir des années 70 lors de la synthèse d'un sel de chlorure de TTF par Wudl *et al.* [89]. En 1973, il a été montré que l'association du TTF avec un accepteur tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) a mené à la formation d'un complexe à transfert de charge (TTF-TCNQ) [90] (figure 38).

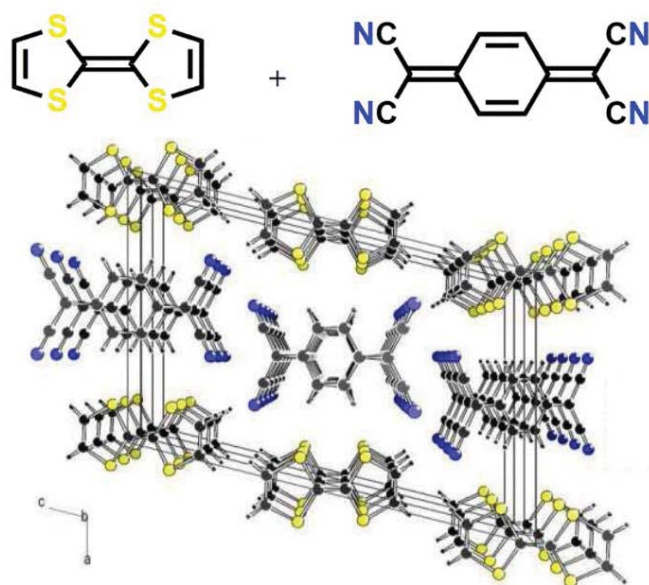


Figure 38. Structure du TTF-TCNQ

Comme on peut voir sur la figure 38, la structure cristalline du complexe TTF-TCNQ est remarquable car elle présente des empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. En effet, le recouvrement orbitalaire donne lieu à des bandes d'énergie qui sont responsables de la conductivité. Cependant, une limitation a été observée puisque la conductivité se fait dans une direction unique (dans la direction de l'empilement) conférant au TTF-TCNQ un caractère conducteur unidimensionnel. Ces premiers résultats ont été à l'origine de nombreuses recherches qui ont été consacrées à contourner cette limitation et afin d'accéder à de nouveaux

[88] W. R. H. Hurltley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2263.

[89] a) F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* 1970, 1453; b) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 94, **1972**, 670.

[90] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, **1973**, 948; b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, 12, **1973**, 1125.

systèmes pour oxyder le donneur TTF qui ont abouti à des systèmes conducteurs et/ou supraconducteurs.

### 3. Domaines d'application du TTF

Grâce à de nombreuses propriétés qui caractérisent la molécule de TTF, celle-ci est devenue un motif de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés spécifiques. C'est pour cela que des efforts de recherche autour de ce motif ont mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales [91,92,93,94,95,96]. La figure 39 récapitule l'ensemble des modifications réalisées sur le cœur TTF.

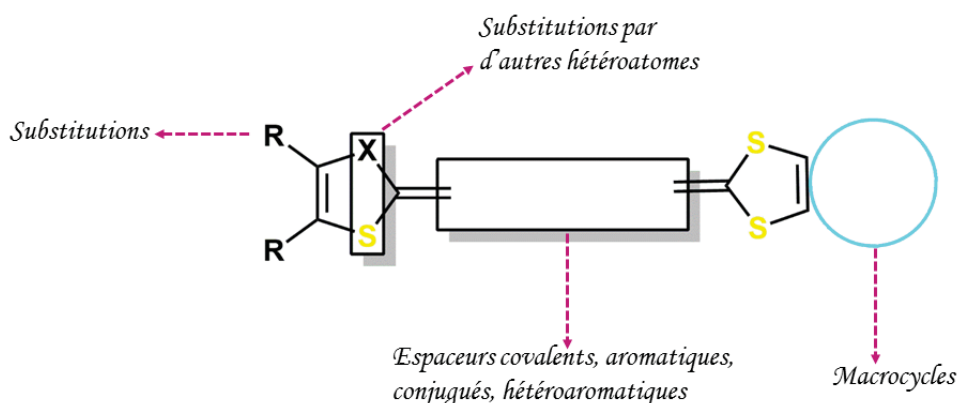


Figure 39. Modifications structurales sur le cœur TTF

Par conséquent, ces fonctionnalités ont permis d'accéder à des dérivés de TTF pouvant conduire à de nouveaux systèmes pour diverses applications (figure 40).

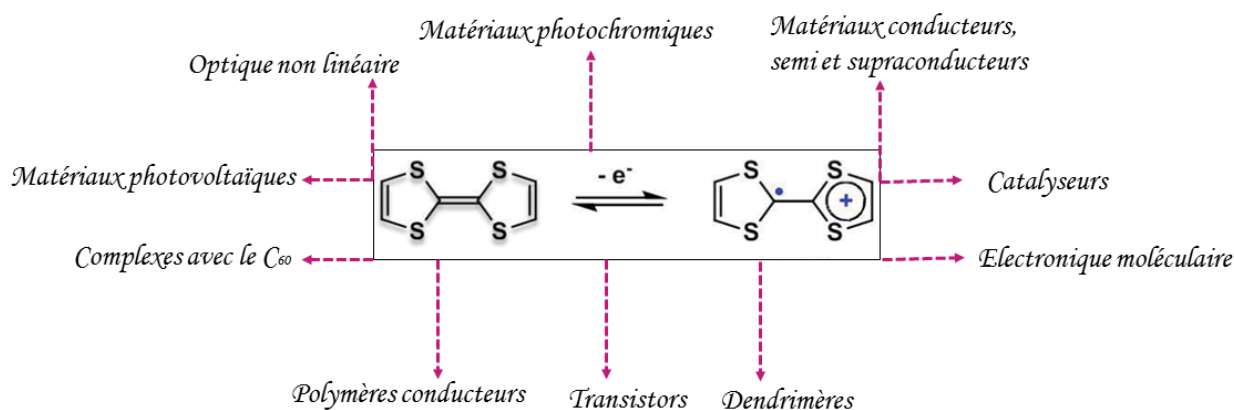


Figure 40. Différentes applications du TTF

[91] M.R. Bryce, *Adv. Mater.*, **11**, **1999**, 11.

[92] J. Becher, J. Lau, P. Mork, *Electronic Materials: the oligomer approach*, K. Müllen, G. Wegner, Wiley VCH, **1998**, 198.

[93] M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **10**, **2000**, 589.

[94] M.B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **29**, **2000**, 153.

[95] J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, **2001**, 1372.

[96] P. Batail, (Ed.), *Chem. Rev.*, **11**, **2004**, 104, Volume Thématique Molecular Conductors.

En effet, un gros effort a été consacré à la fonctionnalisation du cœur TTF qui devient donc un prétendant pour le domaine de l'électronique et aussi pour l'élaboration de fils moléculaires commutables ou encore de transistors à effet de champs [97,98]. Ainsi, la stabilité des états redox de cette unité en fait une unité électroactive très utilisée dans le domaine de l'assemblage supramoléculaire [99]. L'unité TTF est souvent utilisée comme sonde redox pour des phénomènes de reconnaissance moléculaire [100] et aussi dans des systèmes moléculaires par répulsion électrostatique [101] (figure 41).

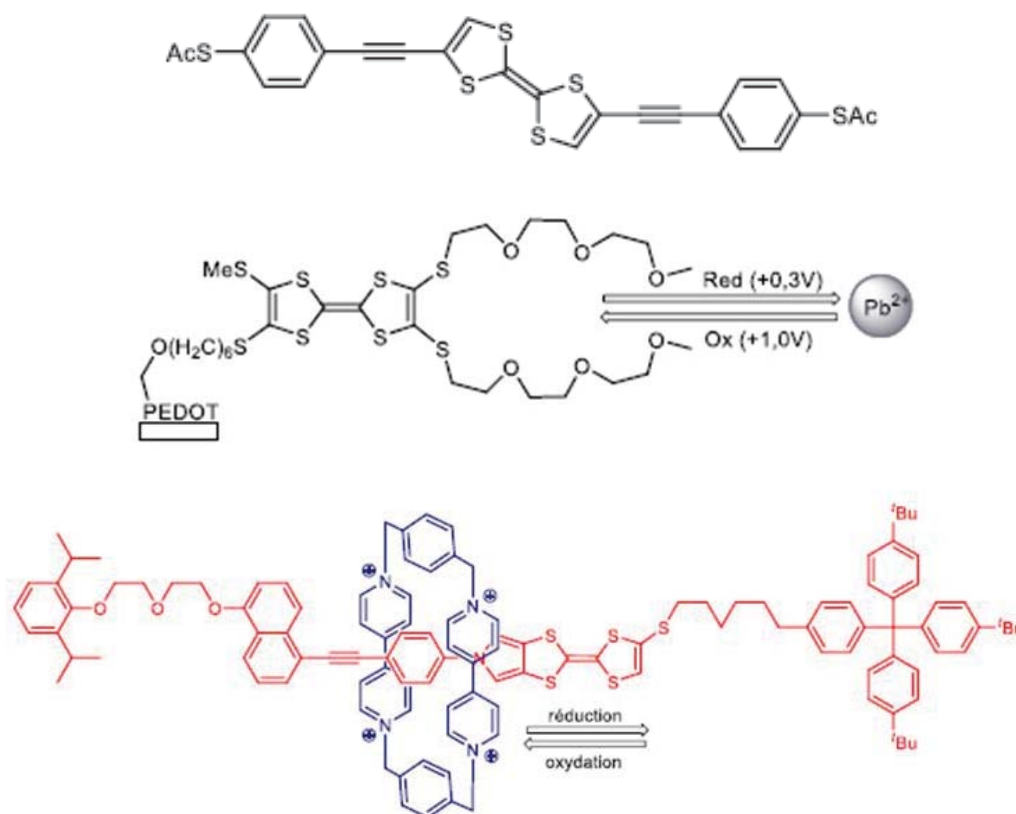


Figure 41. Exemples d'application de TTF

[97] a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2007**, 4854; b) E. Leary, S. J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R. J. Nichols, S. Nygaard, J. O. Jeppesen, J. Ulstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, **2008**, 12204; c) M. Vestergaard, K. Jennum, J. K. Sørensen, K. Kilsa and M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.*, **73**, **2008**, 3175.

[98] a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.*, **16**, **2006**, 433; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, **2008**, 827.

[99] a) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, **2001**, 1372; b) D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.

[100] J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 12194.

[101] a) S. Nygaard, K. C.-F. Leung, I. Aprahamian, T. Ikeda, S. Saha, B. W. Laursen, S.-Y. Kim, S. W. Hansen, P. C. Stein, A. H. Flood, J. F. Stoddart, J. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, **2007**, 960; b) I. Aprahamian, W. R. Dichtel, T. Ikeda, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, **9**, **2007**, 1287.

On peut également citer les travaux consacrés à l'utilisation de l'unité TTF pour la construction de polymères électroactifs conjugués qui donnent accès à des espèces poly-cationiques pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie électrique [102,103]. Par la suite la synthèse ainsi que les propriétés redox de copolymères à base de polystyrène et porteur d'unités TTF pour la production de résines utilisables en microlithographie ont été décrites [104]. On peut également mentionner des résultats très récents, sur des polymères à base de TTF qui présentent une activité intéressante pour la conversion photovoltaïque [105] (figure 42).

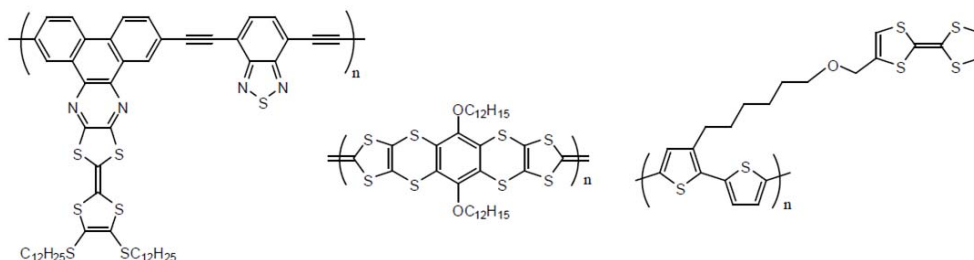


Figure 42. Structures des polymères à base de TTF

En 1998 de nouvelles molécules dendrimères possédant une structure tridimensionnelle à base de TTF ont été développées [106] (figure 43).

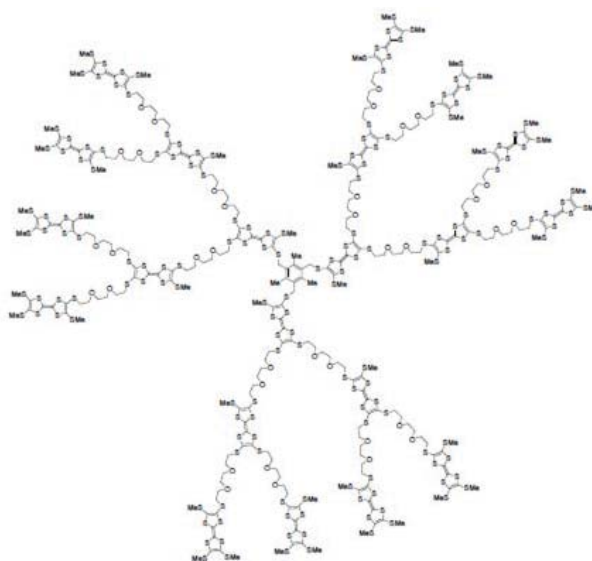


Figure 43. Dendrimère à base de TTF

[102] a) L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem.*, 102, **1998**, 7776. b) J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 7, **1997**, 2307. c) M.R. Bryce, A.D. Chissel, J. Gopal, P. Kathirgamanathan, D. Parker, *Synth. Met.*, 39, **1991**, 397. d) P.J. Skabara, K. Müllen, M.R. Bryce, J.A.K. Howard, A.B. Batsanov, *J. Mater. Chem.*, 8, **1998**, 1749.

[103] S. Frenzel, S. Arndt, R. M. Gregorious, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* 5, **1995**, 1529.

[104] a) H. Mora, J.M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, R. Sagnes, F. Schué, *Makromol. Chem.*, 193, **1992**, 1337. b) H. Mora, J.M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, R. Sagnes, F. Schué, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 197, **1992**, 89.

[105] Y. Hou, Y. Chen, Q. Liu, M. Yang, X. Wan, S. Yin, A. Yu, *Macromol.*, 41, **2008**, 3114.

[106] C.A. Christensen, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, *J. Becher, Chem. Commun.*, **1998**, 509.

#### 4. Associations TTF-C<sub>60</sub>

Plusieurs stratégies ont été développées pour l'association de l'unité TTF au fullerène C<sub>60</sub> qui a débuté en 1998 [107] (figure 44). Ces systèmes sont caractérisés par la possibilité d'existence d'un transfert électronique dans l'unité D-A qui peut conduire à des matériaux possédant des propriétés optiques et magnétiques.

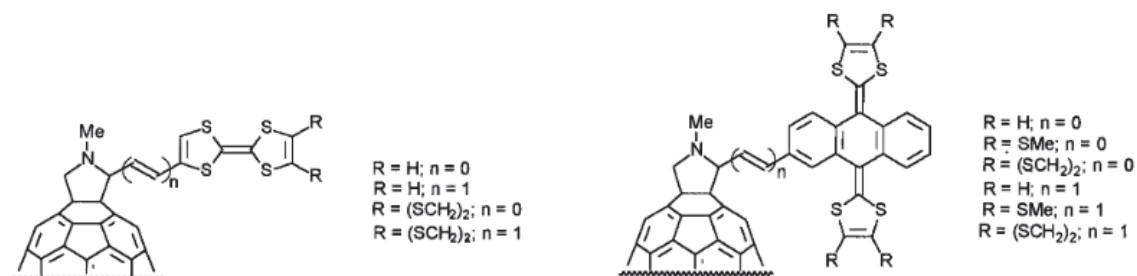


Figure 44. Association TTF-C<sub>60</sub>

L'association TTF-C<sub>60</sub> a connu un important développement et, dans la plupart des cas, un transfert électronique intramoléculaire photo-induit, conduisant à un état de charges séparées à longue durée de vie a été observé. En effet, différents espaceurs ont été utilisés afin d'accéder à cette association [108,109,110,111,112,113,114] (figure 45).

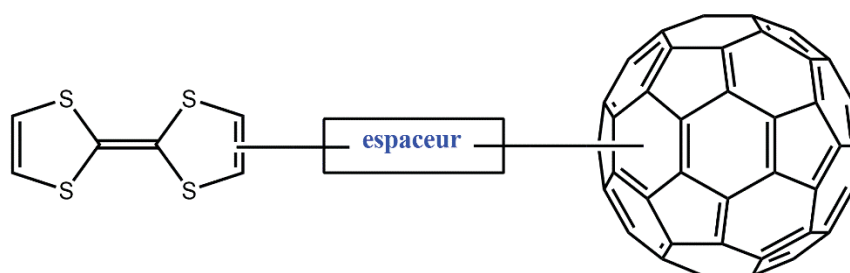


Figure 45. Association TTF-espaceur-C<sub>60</sub>

[107] N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 2527.

[108] M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sardonà, G. Farnia, *Tetrahedron*, 52, **1996**, 5221.

[109] N. Martin, L. Sanchez, D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 113.

[110] a) C. Boule, J.M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, 38, **1997**, 3909. b) P. Hudhomme, C. Boule, J.M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.*, 94, **1998**, 73. c) D. Kreher, M. Cariou, S.-G. Liu, E. Levillain, J. Veciana, C. Rovira, A. Gorgues, P. Hudhomme, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 2137.

[111] a) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.*, **1997**, 659. b) J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J.L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, 63, **1998**, 5201.

[112] K.B. Simonsen, V.V. Konovalov, T.A. Konovalova, T. Kawai, M.P. Cava, L.D. Kispert, R.M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1999**, 657.

[113] D.M. Guldi, S. Gonzalez, N. Martin, A. Anton, J. Garin, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, 65, **2000**, 1978.

[114] S.-G. Liu, D. Kreher, P. Hudhomme, E. Levillain, M. Cariou, J. Delaunay, A. Gorgues, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Tetrahedron Lett.*, 42, **2001**, 3717.



Récemment, différents travaux relatent la complexation du fullerène par des dérivés du TTF [115]. En particulier N. Martín *et al.* ont mis en évidence l'importance d'une bonne complémentarité de forme entre le motif  $C_{60}$  et le motif riche en électron qui lui est opposé.

Dans le même contexte, le même groupe a décrit la synthèse d'un récepteur de  $C_{60}$ , à base de TTF étendu [116]. Dans cette étude, la reconnaissance du  $C_{60}$  s'établit par interaction avec le donneur d'électron TTF et est fonction du solvant utilisé (figure 46). Cette interaction est favorisée dans le complexe de stœchiométrie 1/1, par la complémentarité de forme entre le fullerène et le TTF qui adopte une conformation en pince épousant la courbure du  $C_{60}$ .

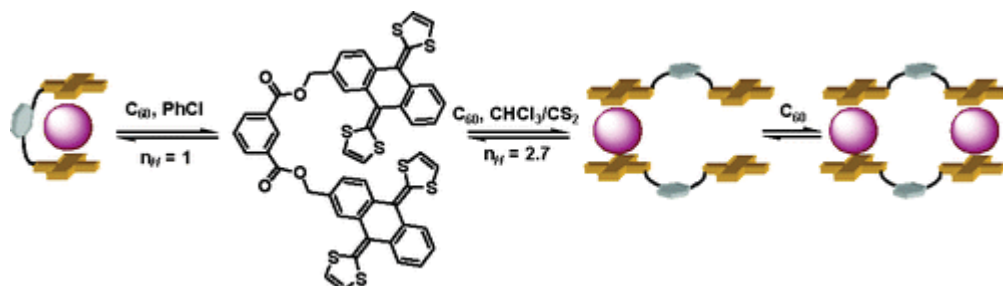


Figure 46. Une pince à base de TTF pour la complexation de  $C_{60}$

Vu son intéressant caractère  $\pi$ -donneur, l'unité TTF a été largement associée à plusieurs motifs accepteurs [117], tel que la phénanthroline, la porphyrine, le pérylènediimide, l'imidazole, le phtalocyanine, le viologène et la quinone, qui ne seront pas mentionner dans cette partie de thèse.

Dans de nombreux cas, la modification de l'état d'oxydation peut également intervenir dans la modulation des propriétés physiques telles que le magnétisme, la luminescence etc. Cela a entraîné la préparation de ligands électroactifs à base de TTF [118] et de leurs complexes de métaux de transition qui ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche dont on va citer quelques exemples.

[115] E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, **2007**, 1847

[116] a) E.M. Pérez, L. Sanchez, G. Fernandez, N. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, **2006**, 7172. b) E.M. Pérez, N. Martin, *Chem. Soc. Rev.*, 37, **2008**, 1512.

[117] M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichka, *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 4891.

[118] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigue, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, 253, **2009**, 1398.

## 5. TTF-pyridines

En 1984 Okamoto et al ont préparé les premiers ligands à base de TTF-pyridine par la réaction du CS<sub>2</sub> avec le bis-(2-pyridyl)acétylène à pression élevée [119]. Ces études ont été mieux développées par Iyoda et al en 1992 afin d'élaborer le TTF-pyridine en utilisant la réaction de couplage de Stille entre la 2-bromopyridine et le trialkylstannyl-TTF catalysé par le palladium(0) [120]. Cette réaction est fréquemment utilisée dans la synthèse des TTF fonctionnalisés et s'effectue souvent avec de bons rendements (figure 47).

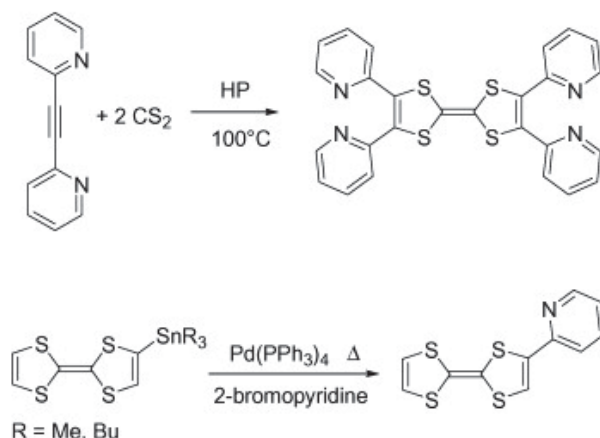


Figure 47. Synthèse de ligands TTF-pyridine

Suite à ces travaux qui ont abouti aux premiers dérivés TTF-pyridine, de nombreuses autres méthodes ont été développées et ont permis d'obtenir une grande variété de ligands associant l'unité TTF et la pyridine. On peut citer l'exemple des dérivés imino-pyridines obtenus par condensation du TTF-aldéhyde avec une amino-pyridine [121], les dérivés acétylène qui ont été obtenus par une réaction de Sonogashira et qui ont permis d'étudier la communication électronique entre la pyridine et l'unité TTF en fonction de la coordination [122] ou encore les dérivés TTF-pyridines caractérisés par la présence d'un éthylène qui sépare les deux unités, obtenus par la réaction de Wittig [123] (figure 48).

[119] T. Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, **1984**, 2035.

[120] M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 158.

[121] M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.*, 46, **2007**, 3807 ; b) J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Salle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269.

[122] Y.-P. Zhao, L.-Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 3632.

[123] a) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, 3, **2000**, 737 ; b) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Synth. Met.*, 102, **1999**, 1575.

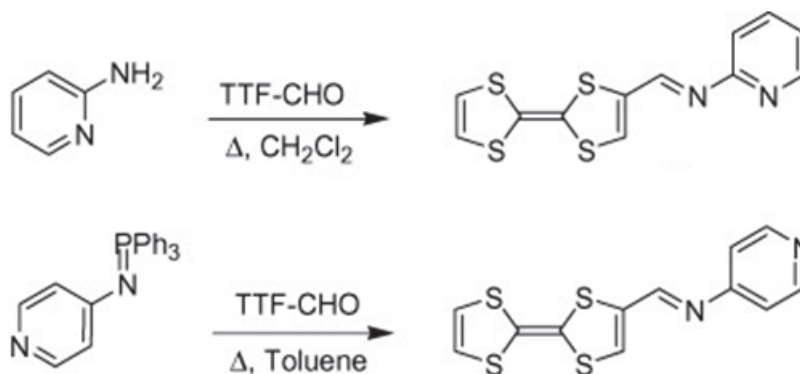


Figure 48. D'autres exemples de TTF-pyridine

Plus récemment, des ligands électroactifs multifonctionnels à base de TTF-pyridine et de triazine ont été développés au sein de notre laboratoire. Ces ligands ont été obtenus par couplage de Stille entre le TTF-stannique et la chlorotriazine-bis(dipyridylamine) ou la dichlorotriazine-monodipyridylamine. Ainsi, leurs complexes de zinc(II) ont été préparés et ont montré des interactions intra et intermoléculaires intéressantes [124] (figure 49).

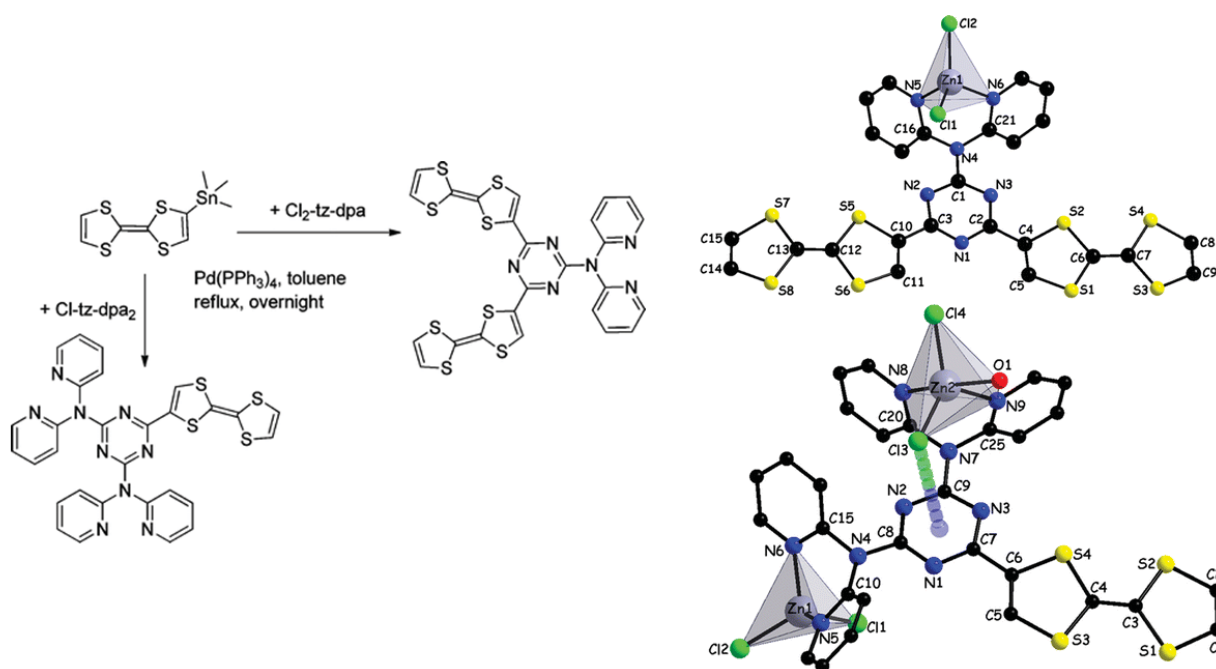


Figure 49. Ligands TTF-pyridine et complexes métalliques

L'association TTF-pyridine a été fréquemment envisagée. En effet, la synthèse de nouveaux récepteurs moléculaires TTF-iminepyridine, TTF-CH=CH-pyridine et TTF-C≡C-pyridine a été très récemment développée, mettant en évidence une efficacité de la connection imine dans le

[124] D. G. Branzea, A. Fihey, T. Cauchy, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Inorg. Chem.*, 51, 2012, 8545.

transfert de charge intramoléculaire au sein du système de type D- $\pi$ -A [125]. En effet, l'ensemble des récepteurs de type TTF-CH=N-pyridine synthétisés présentent par ailleurs de bonnes propriétés complexantes vis-à-vis du  $\text{Pb}^{2+}$ .

Ces récents travaux ont mis en évidence la possibilité de faire varier le transfert de charge intramoléculaire par coordination du  $\text{Pb}(\text{II})$ , ce phénomène s'accompagnant à la fois d'un changement remarquable de couleur (détection colorimétrique) et aussi par le déplacement des deux potentiels d'oxydation de l'unité TTF (figure 50).

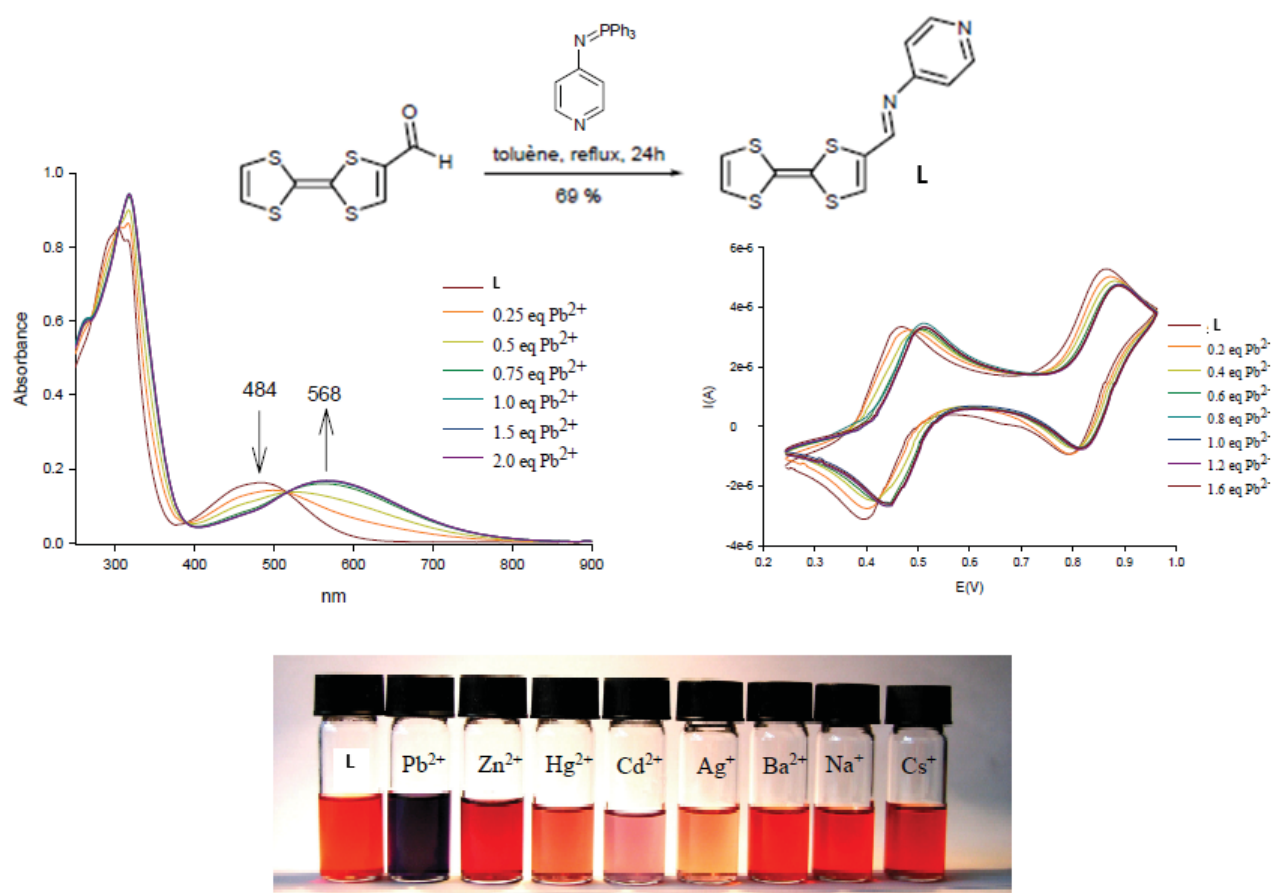


Figure 50. Association TTF-iminepyridine

[125] J-Y Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé ; *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 269–276

# Chapitre II:

## *Matériaux Moléculaires à base d'Azobenzène/Stilbène*

---



## I. Généralités sur la molécule d'azobenzène

Les composés azoïques doivent leur nom au groupe azo  $N=N$  associé aux deux phényles pontés par la liaison  $N=N$ . Il a été montré que la géométrie du groupement azo est similaire à celle d'une liaison éthylénique ( $C=C$ ). Cependant, deux stéréoisomères existent: la forme E (trans) et la forme Z (cis) (Figure 51).

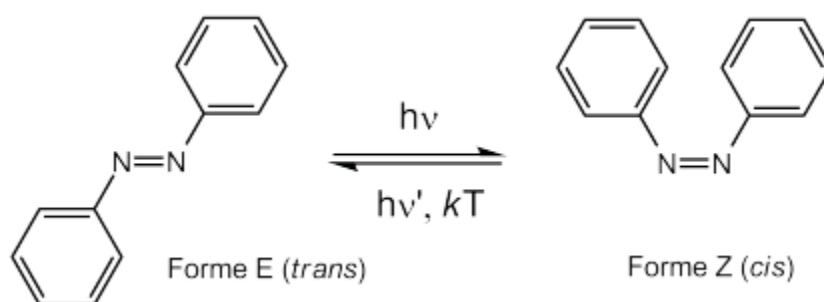


Figure 51. Réaction d'isomérisation E/Z de l'azobenzène.

H. Rau a pu mettre en évidence que l'isomère (E) est plus stable thermodynamiquement que l'isomère (Z) ( $\sim 12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [1]. La barrière énergétique de l'état excité est de  $\sim 23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ce qui montre que l'isomère trans est plus dominant dans le noir à température ambiante [2].

Par conséquent, l'isomérisation reste une des caractéristiques majeures de l'azobenzène. La forme trans (E) peut facilement s'isomériser pour donner la forme (Z) par irradiation avec une longueur d'onde entre 320 et 350 nm. Cependant cette réaction est réversible et l'isomère (Z) peut donner l'isomère (E) soit par irradiation avec une longueur d'onde située entre 400 et 450 nm soit par chauffage. Celle-ci a été mise en évidence pour la première fois par Hartley en 1937 [1].

Ainsi le processus d'isomérisation provoque une diminution de la distance entre les deux carbones situés en position 4 des noyaux aromatiques de l'azobenzène de 9 Å dans la forme trans à 5 Å pour la forme cis.

[1] H. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 3, 1973, 224–235.

[2] E. V. Brown and G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, 3, 1975, 621–627.

Les spectres UV-Visible des azobenzènes présentent deux bandes d'absorptions. Une bande d'absorption intense à haute énergie située dans l'UV, qui correspond à des transitions de type  $\pi\text{-}\pi^*$ . La deuxième est située dans la région du visible et qui est attribuée à des transitions  $n\text{-}\pi^*$  (figure 52) [3].

**L'isomère E :** La bande d'absorption dans le visible est très intense caractérisée par un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $(\epsilon) \sim 2\text{--}3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La deuxième bande est beaucoup plus faible  $(\epsilon) \sim 400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , car cette transition est interdite de symétrie ( $D_{2h}$ ).

**L'isomère Z :** La bande d'absorption dans le visible est déplacée vers les faibles longueurs d'onde et caractérisée par un coefficient d'extinction molaire  $(\epsilon) \sim 7\text{--}10 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La deuxième bande est caractérisée par un coefficient d'extinction plus élevé que dans le cas de l'isomère trans  $(\epsilon) \sim 1500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

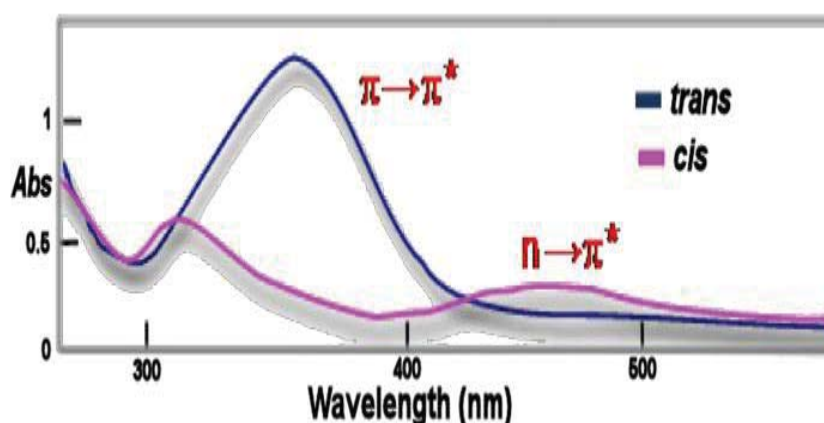


Figure 52. Spectre d'absorption de l'azobenzène pour les deux isomères (E et Z) [3].

Ces différences permettent la réalisation d'une interconversion photochimique par irradiation avec de la lumière à une certaine longueur d'onde, donnant des proportions différentes des formes cis et trans. Du fait d'une barrière énergétique trop importante, l'isomérisation de l'azobenzène de la forme E à la forme Z n'est pas favorisée thermiquement. En revanche, l'excitation de la molécule d'azobenzène par une lumière peut la porter à une énergie suffisante pour atteindre cette barrière énergétique donnant lieu à la forme Z. Il a été montré que même dans ces conditions le mécanisme d'isomérisation n'est pas toujours réalisable.

[3] E. Merino and M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.*, 8, 2012, 1071–1090.



Plusieurs études ont été consacrées à cette réaction pour bien expliquer l'influence de certains facteurs comme l'effet des substituants portés par les cycles phényles [4,5,6,7].

Pour l'isomérisation de l'azobenzène deux mécanismes ont été avancés (Figure 53):

**Mécanisme de rotation** : Il suggère que les cycles phényles tournent autour de la double liaison centrale (N=N) pour donner la forme Z, et qui est attribué à une transition de type  $\pi-\pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Ce mécanisme est similaire à celui de l'isomérisation du stilbène [8].

**Mécanisme d'inversion** : Il suppose l'inversion dans le plan de la molécule de l'un des cycles phényles [9,10] et il est attribué à une transition de type  $\pi-\pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). Ce mécanisme est similaire à celui de l'isomérisation des imines [11].

De nombreuses études réalisées par Rau [1] ont montré que l'isomère Z comme l'isomère E peuvent être excités dans le visible vers l'état le moins énergétique ( $S_1$ ) et également dans le visible ou dans l'UV vers l'état ( $S_2$ ).

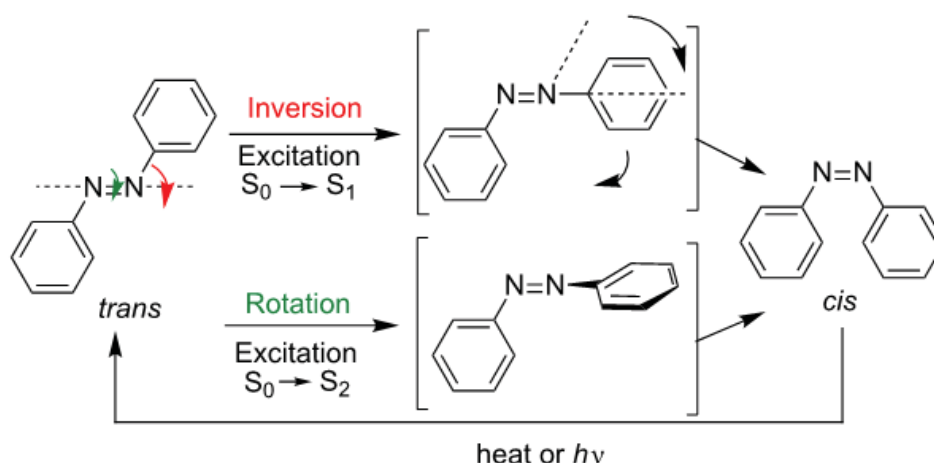


Figure 53. Mécanismes d'isomérisation de l'azobenzène.

[4] C.-W. Chang, Y.-C. Lu, T.-T. Wang, and E. W.-G. Diau, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 32, **2004**, 10109–10118.

[5] D. Gegiou, K. A. Muszkat, and E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1, **1968**, 12–18.

[6] S. Malkin and E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, vol. 66, 12, **1962**, 2482–2486.

[7] T. Asano, T. Yano, and T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, 18, **1982**, 4900–4904.

[8] N. Tamai and H. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 100, 5, **2000**, 1875–1890.

[9] B. Marcandalli, L. P.-D. Liddo, C. D. Fede, and I. R. Bellobono, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 4, **1984**, 589–593.

[10] N. Nishimura, T. Tanaka, M. Asano, and Y. Sueishi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 11, **1986**, 1839, 1845.

[11] A. G. Cheetham, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 10, **2006**, 1596–1599.

Selon Brown, les composés à base d'azobenzène sont regroupés en trois catégories selon l'ordre des états énergétique  $\pi$ - $\pi^*$  et  $n$ - $\pi^*$ , cet ordre dépendant de la nature électronique des cycles aromatiques de l'azobenzène. Ainsi, il a été montré que chaque catégorie de l'azobenzène est caractérisée par une couleur prédominante qui définit le maximum d'absorption (Figure 54).

**Les azobenzènes :** Cette famille des azobenzènes est caractérisée par une bande d'absorption ( $n, \pi^*$ ) intense dans le visible et une bande ( $\pi, \pi^*$ ) dans l'UV de faible intensité (couleur jaune). La nature électronique des cycles aromatiques est très similaire aux azobenzènes simples (Ph-N=N-Ph).

**Les amino-azobenzènes :** Ces composés sont caractérisés par des énergies comparables pour les deux états ( $\pi, \pi^*$ ) et ( $n, \pi^*$ ). Dans ce cas, la substitution sur l'azo est en position ortho ou para (couleur orange).

**Les pseudo-stilbènes :** Ces composés sont caractérisés par une bande ( $\pi, \pi^*$ ) déplacée vers le rouge. Dans ce cas l'azobenzène comporte des substituants portants des groupements donneur et accepteur respectivement en position 4 et 4' de l'azo (couleur rouge) appelé aussi « push/pull ».

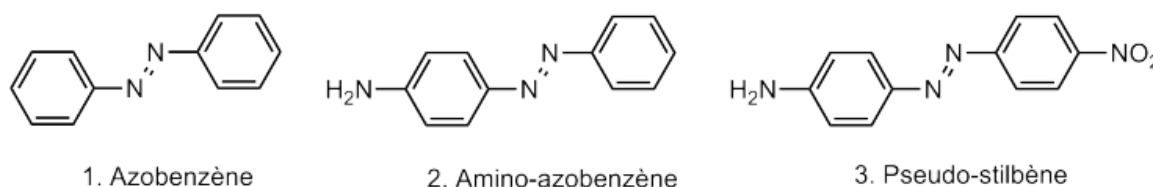


Figure 54. Les différentes catégories d'azobenzènes

A ce jour, l'azobenzène constitue une unité clé pour un nombre conséquent d'applications dans divers domaines (Figure 55). On peut citer, par exemple son utilisation pour la construction de capteurs chimiques [12] pour la synthèse de colorants [13], pour les commutateurs optiques

[12] A. G. Cheetham, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 10, 2006, 1596–1599.

[13] A. P. Viktorov and V. V. Tkachuk, *Farmatsevtichnyi Zhurnal*, 2, 1976, 79–81.

[14] ainsi que dans le domaine du stockage d'énergie [15] et plus souvent dans des applications en optique et optoélectronique citons l'exemple mentionné par A. Natansohn *et al.* [16].

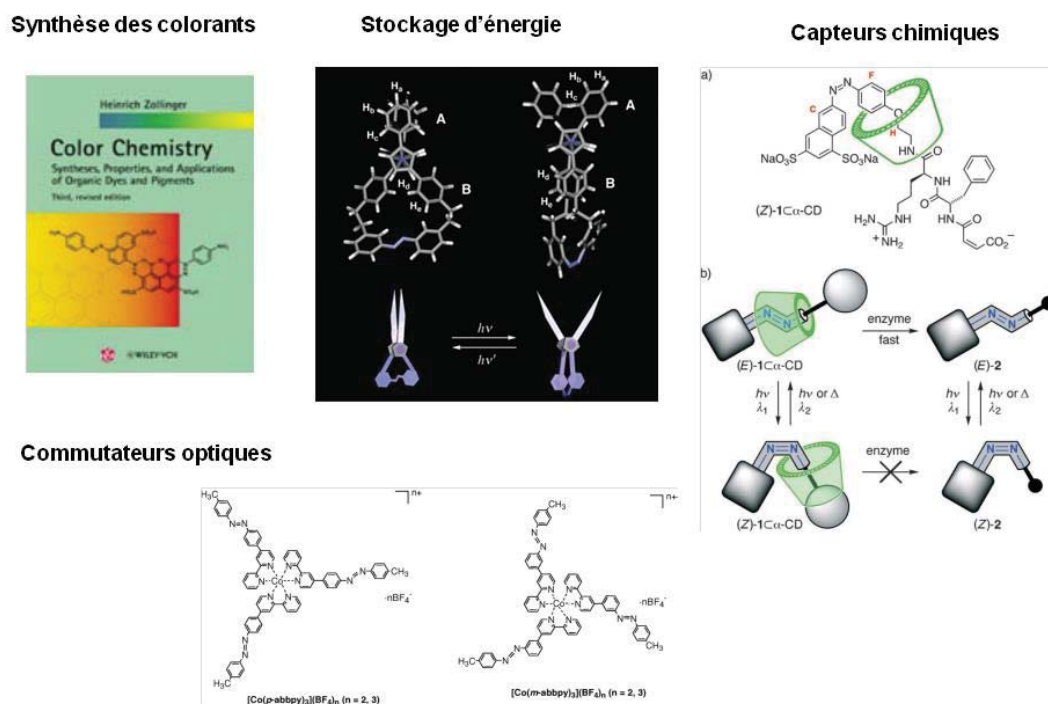


Figure 55. Exemples d'application d'azobenzène.

Dans le contexte de l'optique non linéaire, auquel nous nous sommes intéressés, on peut citer certains exemples obtenus par notre équipe. Récemment, des matériaux à base de TTF ont été préparés incorporant l'unité pyridine comme site de coordination (figure 56) [17]. La complexation de ce ligand (**1**) par un équivalent de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) dans un mélange DCM/ACN a bien abouti à la formation du complexe neutre monomère  $LZnCl_2$  nommé (**2**). Pour bien comprendre l'effet de la complexation de cations métalliques sur les propriétés ONL, des mesures utilisant la technique Z-scan ont été effectuées sur le ligand libre ainsi que sur son complexe de zinc.

[14] L. K. D. Ed. D, *Am. J. Clin. Hypn.*, 18, 3, **1976**, 200–203.

[15] V.I. Gavrilov, *Acta Virol.*, 19, 6, **1975**, 510.

[16] W. G. Ng, G. N. Donnell, R. Koch, and W. R. Bergren, *Birth Defects Orig. Artic. Ser.*, 11, 6, **1975**, 335–339.

[17] K. Iliopoulos, I. Guezguez, A. P. Kerasidou, A. El-Ghayoury, D. Branzea, G. Nita, N. Avarvari, H. Belmabrouk, S. Couris, and B. Sahraoui, *Dyes Pigments*, 101, **2014**, 229–233.

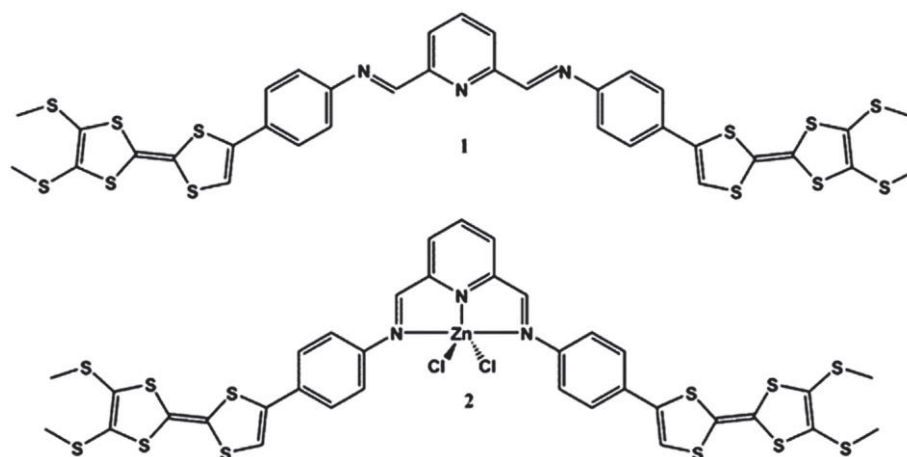


Figure 56. Structures étudiées dans [17]

Ces études ont bien montrées l'augmentation de la réponse non linéaire après complexation avec le zinc (II) (**ligand** :  $\gamma$  ( $10^{-32}$  esu) = **1.25**, pour son complexe de zinc :  $\gamma$  ( $10^{-32}$  esu) = **10.24**). Cependant, à ce stade, le rôle du cation métallique est bien la possibilité de pouvoir contrôler la réponse non linéaire du matériau après la complexation (figure 57).

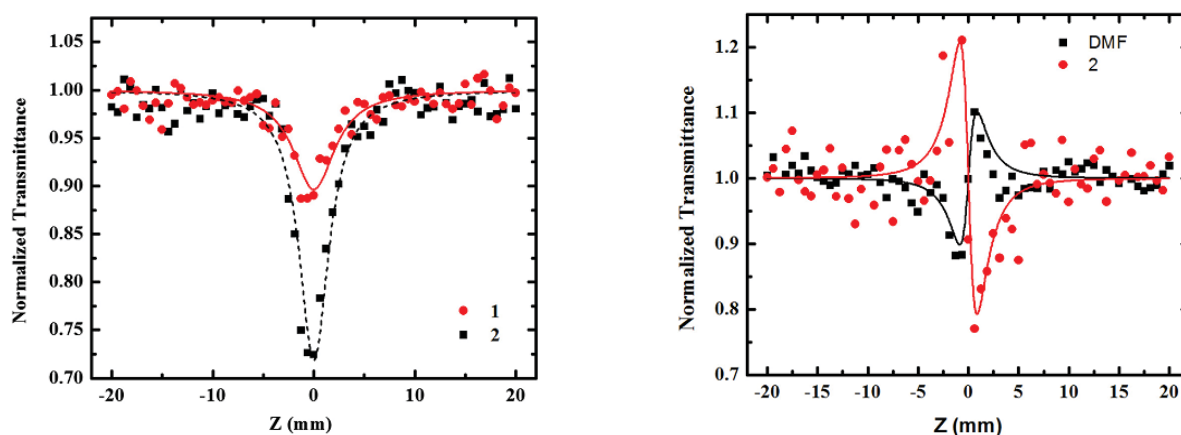


Figure 57. Courbes de transmission non linéaire normalisées en fonction de la position  $z$  pour le ligand et pour son complexe du zinc [17]

Un autre exemple que l'on peut citer, toujours concernant un ligand portant une unité TTF mais cette fois en incorporant le motif terpyridine comme unité de coordination (Figure 58). La complexation de ce ligand par le fer (II) et de ruthénium (II) a menée aux complexes schématisés ci-dessous [18].

[18] K. Iliopoulos, A. El-Ghayoury, H. E. Ouazzani, M. Pranaitis, E. Belhadj, E. Ripaud, M. Mazari, M. Sallé, D. Gindre, and B. Sahraoui, *Opt. Express*, 20, 23, **2012**, 25311–25316.

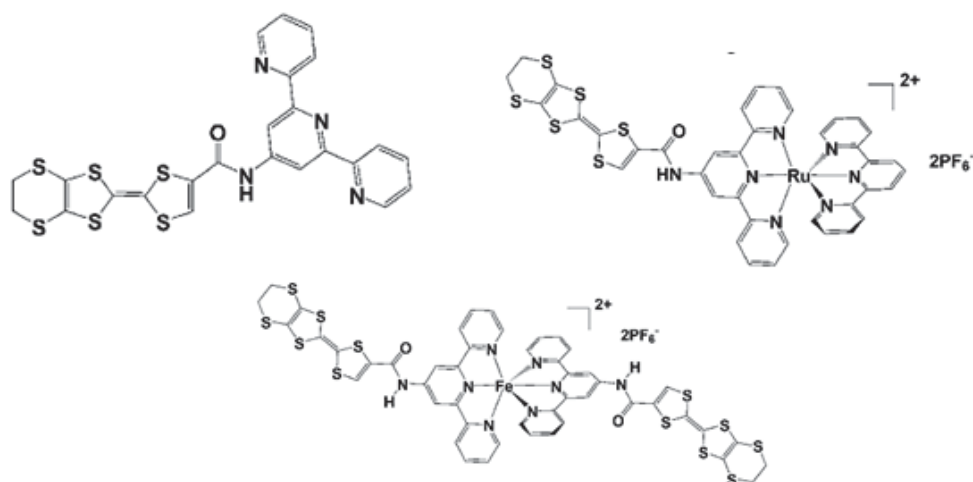


Figure 58. Structures étudiés dans [18]

Une étude comparative des réponses optiques non linéaires a été effectuée par la technique Z-scan (figure 59). L'absorption non linéaire des complexes de fer (II) et de ruthénium (II) est supérieure à celle du ligand. De fait, une inversion du caractère de réfraction non linéaire de l'auto-défocalisation à l'auto-focalisation a été observée. Elle est probablement due à l'augmentation du transfert de charge intramoléculaire suite à la complexation [18].

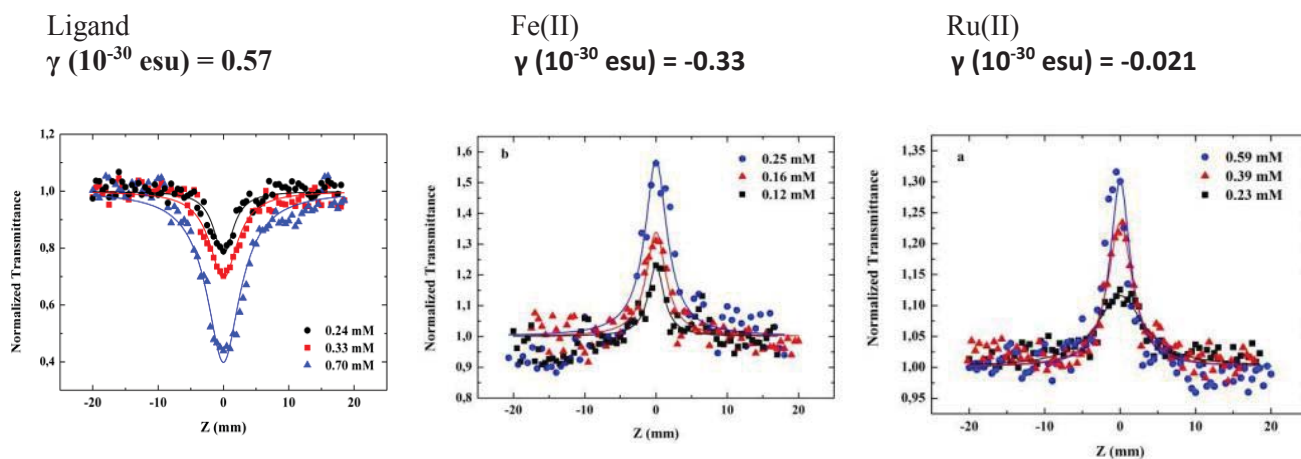


Figure 59. Courbes de transmission non linéaire normalisées en fonction de la position  $z$  pour le ligand et pour les complexes métalliques [18].

En 2000, il a été prouvé que les paramètres non linéaire, et plus précisément, la valeur de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  du premier ordre est augmentée par la forte interaction intramoléculaire située entre les groupements accepteur et donneur [19, 20]. Sur la base de ces résultats, nous nous

[19] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, and J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5, 2000, 810–822.

[20] K.-T. Wong, J.-M. Lehn, S.-M. Peng, and G.-H. Lee, *Chem. Commun.*, 22, 2000, 2259–2260.

sommes intéressés à développer une nouvelle famille de molécules à base d'azobenzène ou de stilbène associé à l'unité iminopyridine construites sur la base structurale suivante (figure 60).

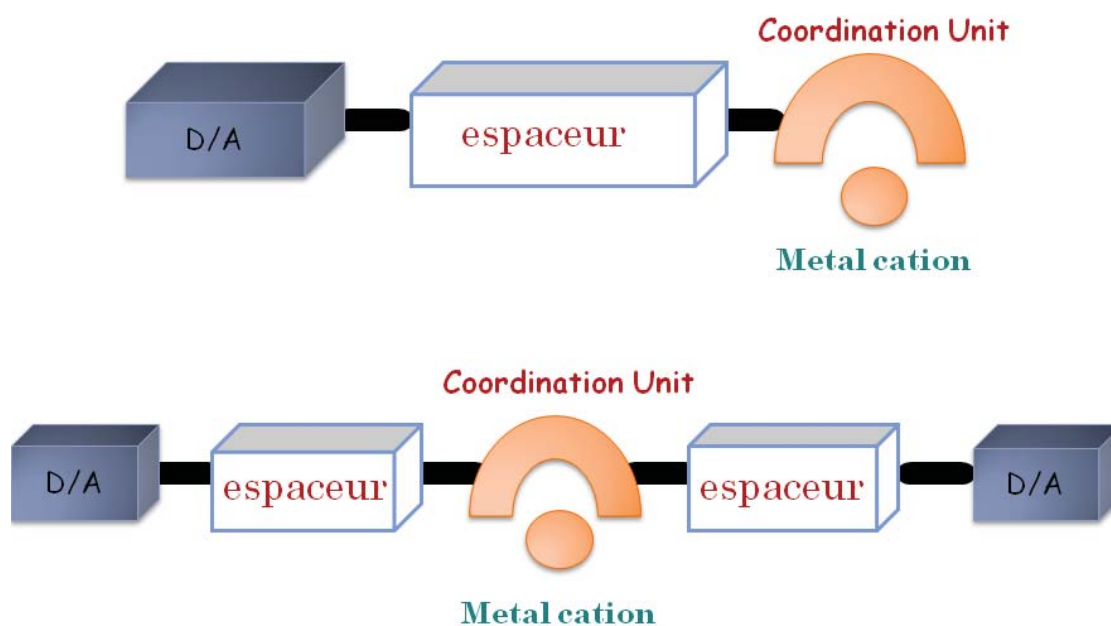


Figure 60. Modèle structural des ligands cibles

Dans une première partie, et comme mentionnés précédemment, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux matériaux (ligands et complexes métalliques) à base d'azobenzène associant le fragment imino-pyridine comme site de coordination et comportant un groupement électro-donneur ou un groupement électro-attracteur (Schéma 1).

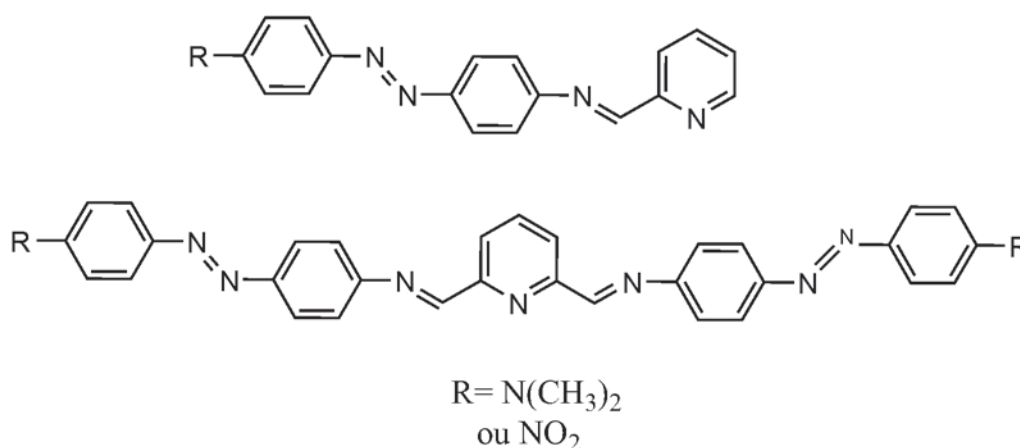


Schéma 1 : Structure des ligands cibles

## II. Mono-iminopyridine

### 1. Synthèse

#### Bref rappel d'une réaction entre une amine et un aldéhyde

La réaction a lieu en milieu catalytique acide, pour activer l'aldéhyde sous la forme d'un carbocation  $R-CH(OH)^+$ . Ce dernier est attaqué par l'amine nucléophile par la présence d'un doublet sur l'azote. Il se forme ainsi l'espèce suivante  $R-CH(OH)-NH_2^+-R'$ . Ensuite, une réaction acido-basique interne a lieu: l'azote perd un hydrogène qui se déplace sur l'oxygène formant cette espèce  $R-C-OH_2^+$ . Puis le départ d'une molécule d'eau reconduit à un carbocation. Pour finir le "dernier" proton de l'azote s'élimine (régénération du catalyseur) conduisant à la double liaison  $C=N$ .

#### a. Ligand L1

On a envisagé la synthèse de deux ligands à base d'azobenzène et comportant le groupement donneur diméthylamine  $-N(CH_3)_2$ . La synthèse du ligand **L1** a été réalisée grâce à la réaction de condensation entre l'amine N,N-Diméthyl-4,4'-azodianiline et le 2-formylpyridine dans

l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique à reflux [21,22]. Le composé **L1** a été obtenu avec un rendement de 80% (Schéma 2).

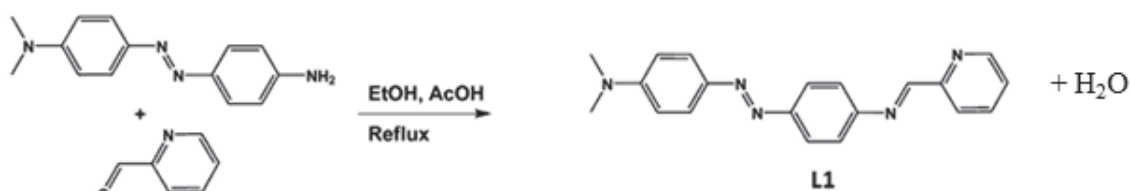


Schéma 2. Synthèse du ligand **L1**

Des monocristaux de ce ligand ont pu être obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée de **L1** dans le dichlorométhane.

Le ligand **L1** cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$  avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. (Figure 61).

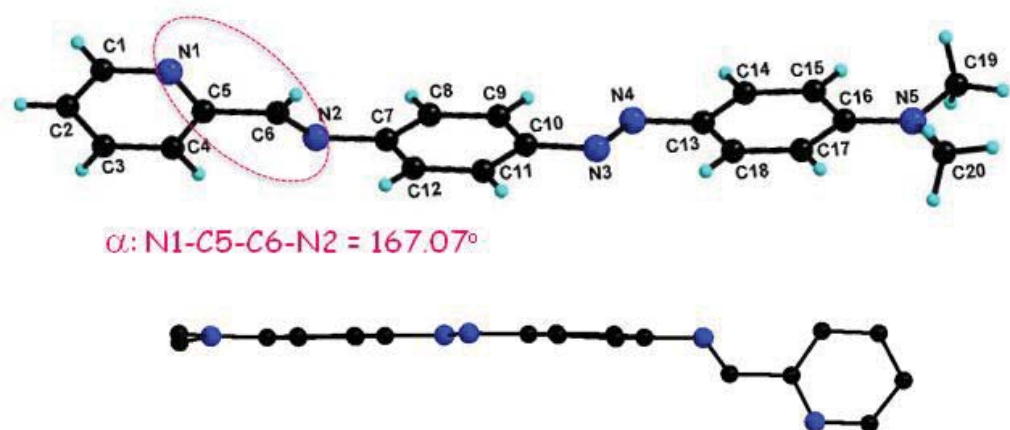


Figure 61. Structure cristalline du ligand **L1**

$$a = 9.731(2) \text{ \AA}, b = 8.1053(9) \text{ \AA}, c = 22.570(8) \text{ \AA}, \beta = 97.24(2)^\circ, V = 1765.9(8) \text{ \AA}^3, Z = 4$$

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal de **L1** montrent qu'à l'état solide, la molécule n'est pas totalement plane. En effet, le fragment azobenzène est bien plan mais une torsion significative est observée au niveau du groupe iminopyridine par rapport à l'azobenzène. L'angle dièdre entre les deux unités est de  $67.17^\circ$ . Par ailleurs, l'angle formé par N1, C5, C6 et N2 est égal à  $167.07^\circ$  ce qui confirme qu'à l'état solide c'est la forme trans qui prédomine. Dans le cristal (figure 62), la molécule est stabilisée par des liaisons hydrogènes

[21] I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D. G. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui. *J. Phys. Chem. C*, 118-14, **2014** 7545-7553.

[22] A. Ayadi, D. G. Branzea, M.-A. Benmensour, A. Boucekkine, N. Zouari, A. El-Ghayoury. *Tetrahedron* 71, **2015**, 7911-7919



intramoléculaires de type (C–H $\cdots$ N), (C4 – H4 $\cdots$ N2, 2.601(7) Å ; C12 – H12 $\cdots$ N2, 2.663(7) Å ; C15 – H15 $\cdots$ N2, 2.606(7) Å ; C17 – H17 $\cdots$ N2, 2.622(7) Å).

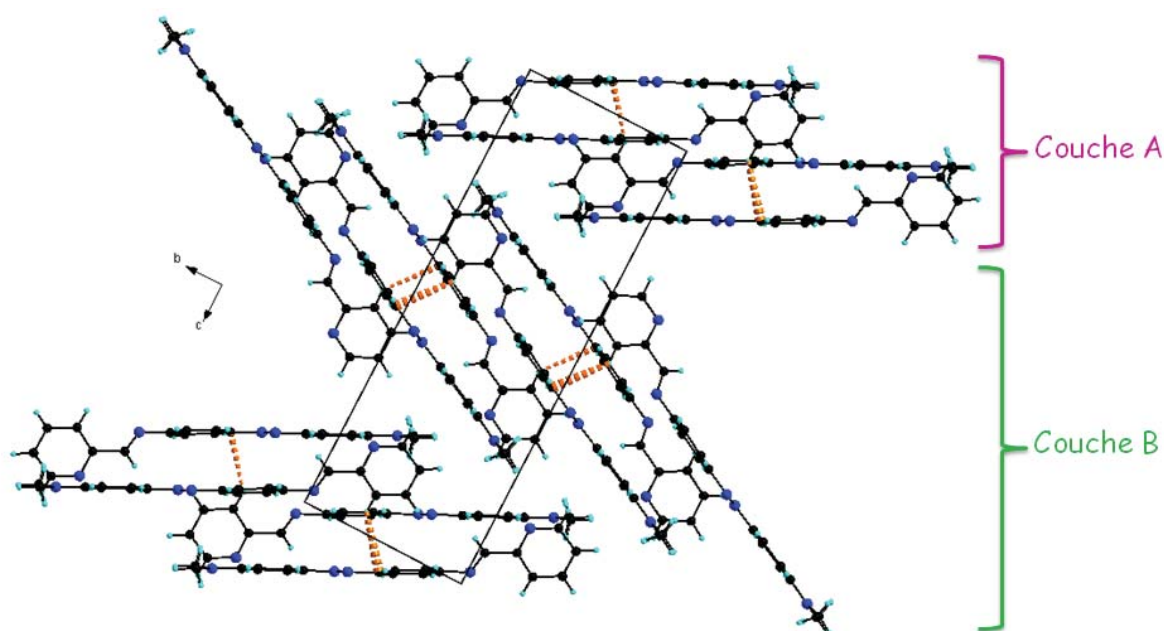


Figure 62. Arrangements des molécules du ligand **L1** dans le plan *bc*

L'analyse de la structure cristalline de ce composé, suivant l'axe *a*, révèle la présence de deux types de couches de molécules (couche A et couche B), formant une structure de type zig-zag. Dans chaque couche les molécules sont stabilisées par des liaisons hydrogènes de type C–H $\cdots$ C avec une distance de 2.85 Å (Figure 62, Tableau 1).

Tableau 1. Liaisons et angles dans le ligand **L1**

| <b>L1</b>           |          |                   |           |
|---------------------|----------|-------------------|-----------|
| <b>Liaisons (Å)</b> |          | <b>Angles (°)</b> |           |
| N1—C5               | 1.348(6) | N1—C5—C6          | 115.35(4) |
| C5—C6               | 1.480(7) | C5—C6—N2          | 121.32(4) |
| C6—N2               | 1.260(6) | C6—N2—C7          | 119.51(4) |
| N2—C7               | 1.419(6) | N2—C7—C8          | 118.30(4) |

Il est aussi important de noter que, dans le cristal, chaque molécule est liée à sa voisine par des interactions  $\pi$ – $\pi$  entre les cycles phényles des azo, avec une distance centroïde $\cdots$ centroïde de l'ordre de 3.80 Å (figure 63).

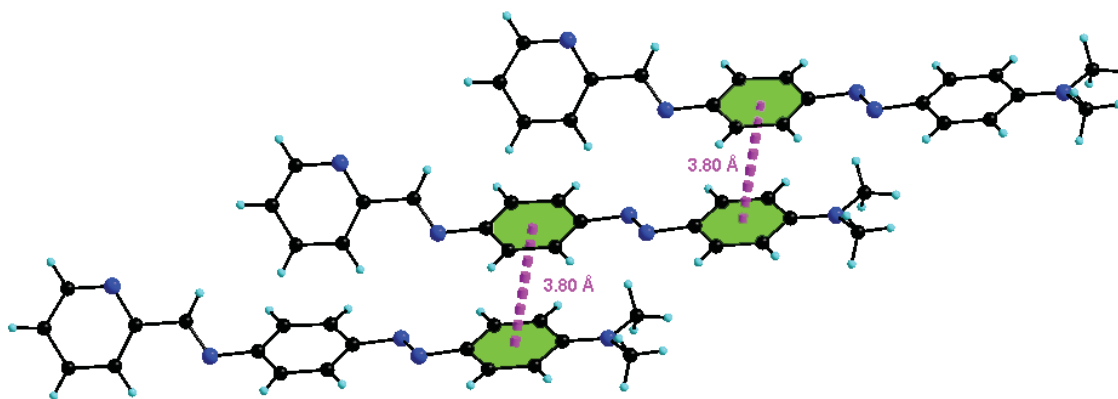


Figure 63. Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans **L1**

### b. Ligand **L2**

Dans le but d'étudier l'influence du groupe accepteur ou donneur sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ce type de molécules, nous avons envisagé de préparer le ligand **L2** en remplaçant le groupe donneur diméthylamine ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) par le groupe accepteur nitro ( $-\text{NO}_2$ ).

La même stratégie de synthèse que pour **L1** a été utilisée pour obtenir **L2**. En effet, le 4-(4-nitrophenylazo)aniline a été mis à réagir avec le 2-formylpyridine dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique à reflux (schéma 3). **L2** est obtenu avec un rendement de 75%.

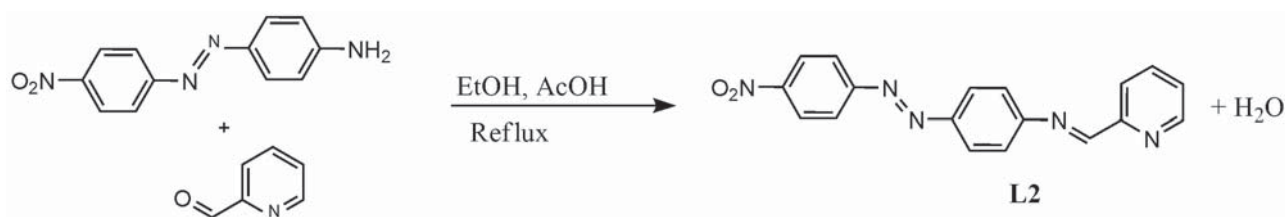


Schéma 3. Synthèse du ligand **L2**

## 2. Propriétés spectroscopiques de **L1** et **L2**

L'étude par spectroscopie UV-visible a été effectuée dans le dichlorométhane avec des concentrations de l'ordre de  $2.5 \times 10^{-5}$  M et à température ambiante (figure 64). Le spectre

d'absorption de **L1** montre la présence de deux bandes d'absorption intenses à  $\lambda = 266$  nm et 438 nm avec des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) respectivement de 23500 et 38000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , qui correspondent aux transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  dans le motif imino-pyridine et l'azobenzène avec un léger transfert de charge intramoléculaire du groupement donneur (diméthylamino) vers le groupement accepteur (l'imino-pyridine). Le spectre de **L2** montre une bande intense à 380 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 74900  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

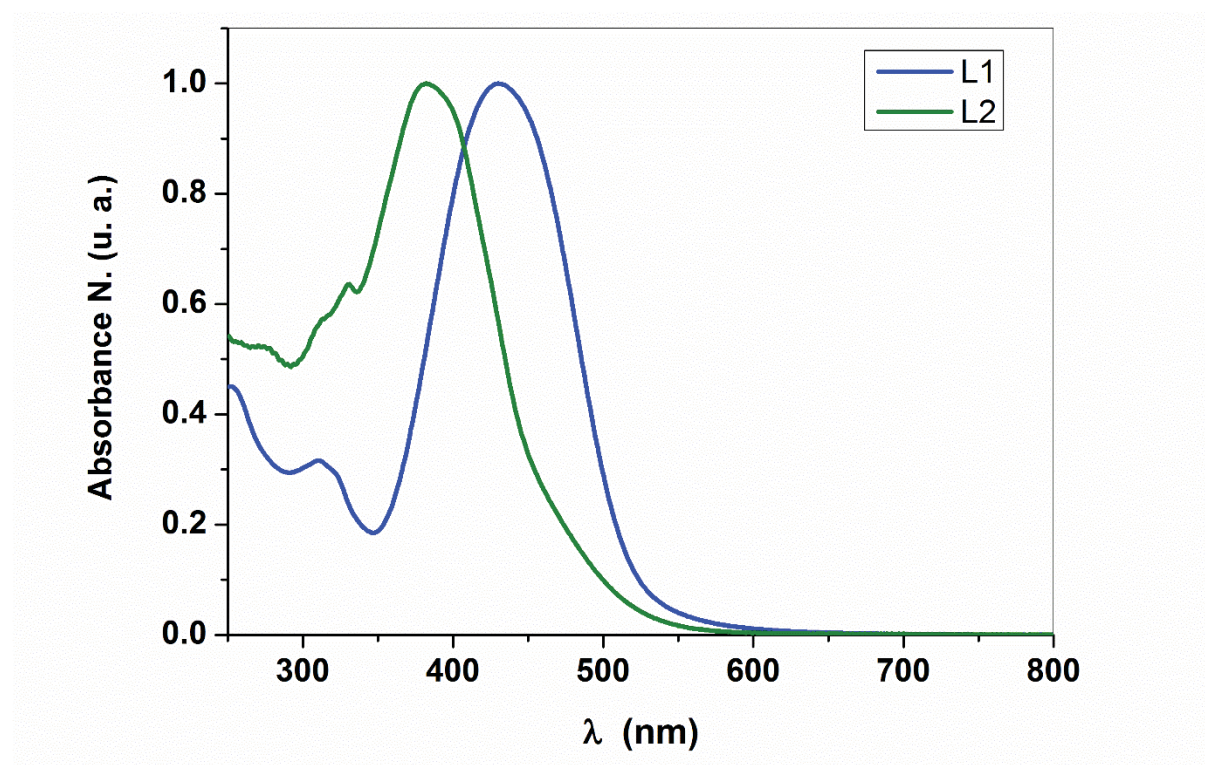


Figure 64. UV-Visible de **L1** et **L2** dans le dichlorométhane.

### III. Bis-iminopyridine

#### 1. Synthèse

##### a. Ligand **L3**

La stratégie de synthèse utilisée pour la préparation des ligands **L1** et **L2** a conduit à la formation du ligand **L3**.

Cette molécule est obtenue en une seule étape, après une condensation entre la N,N-Diméthyl-4,4'-azodianiline et le 2,6-pyridinedicarboxaldehyde (schéma 4). La réaction est mise en œuvre dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique. Après une nuit de

chauffage à reflux, le précipité obtenu a été filtré et lavé à l'éthanol. **L3** a été obtenu avec un rendement de 80 %.

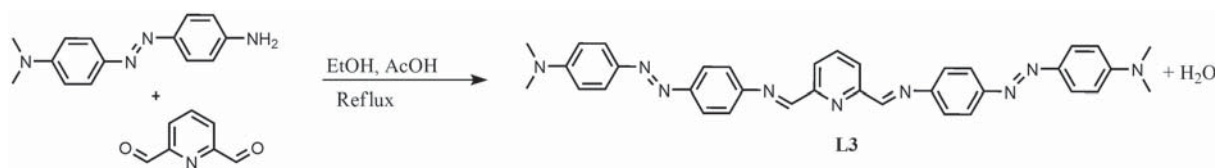


Schéma 4. Synthèse du ligand **L3**

### b. Ligand **L4**

Toujours en suivant le même protocole, le ligand **L4** a été synthétisé. En effet, la 4-(4-nitrophenylazo)aniline a été mise à réagir avec le 2,6-pyridinedicarboxaldéhyde dans l'éthanol en présence de quelques gouttes d'acide acétique, au reflux (schéma 5). **L4** est obtenu avec un rendement de 63 %.

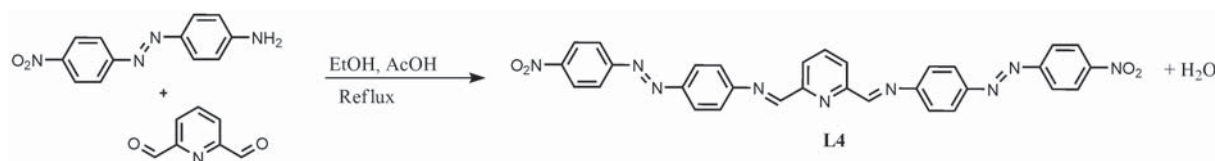


Schéma 5. Synthèse du ligand **L4**

## 2. Propriétés spectroscopiques de **L3** et **L4**

Les mesures d'absorption UV-Visible ont été effectuées tout en gardant les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude de **L1** et **L2** de manière à pouvoir comparer correctement. Comme pour le ligand **L1** le spectre UV-Visible de **L3** montre deux bandes d'absorption à 264 nm et 457 nm attribuées à des transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  ( $41000$  et  $56000$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (figure 65). Le spectre d'absorption de **L4** montre une bande intense à 380 nm ( $76530$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) qui est attribuée à des transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  dans le motif iminopyridine et l'azobenzène.

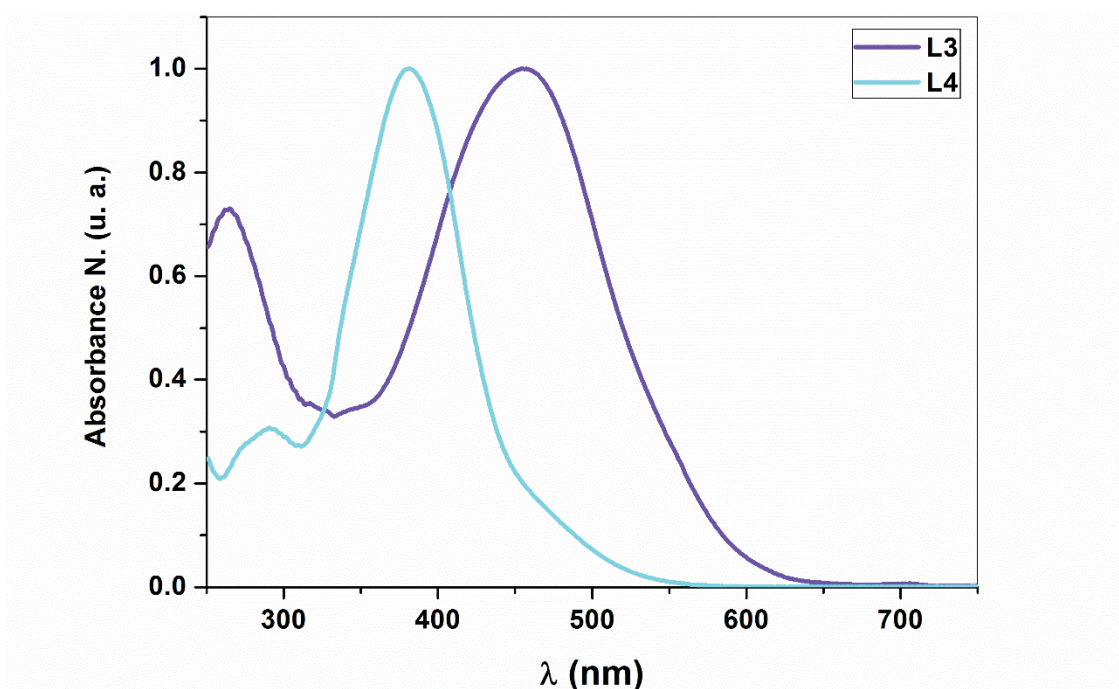


Figure 65. Spectres UV-Visible de **L3** et **L4** dans le dichlorométhane

On peut noter que le déplacement bathochrome observé au niveau de la bande dans le visible est dû au fort transfert de charge intramoléculaire provoqué par la double substitution d'iminopyridine par le groupe diméthylaminoazobenzène dans le cas de **L3** par rapport à **L1**.

En comparant les maxima d'absorption des quatre ligands étudiés, on constate un déplacement bathochrome dans le cas des ligands portant un groupement donneur (**L1** et **L3**) par rapport aux ligands portant un groupement accepteur **L2** et **L4**. Cela est bien dû au transfert de charge intramoléculaire du groupement donneur diméthylamino vers le groupement électroattracteur iminopyridine dans le cas de **L1** et **L3**.

#### IV. Etude théorique



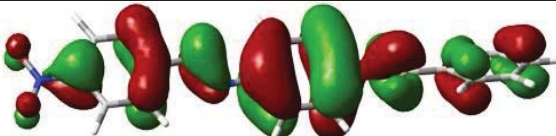
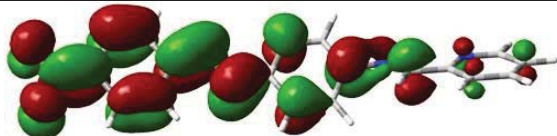
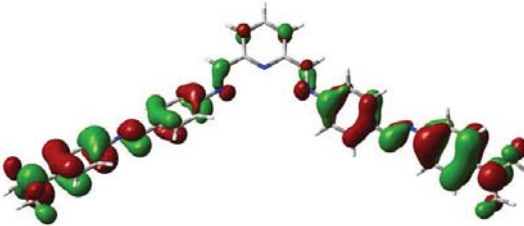
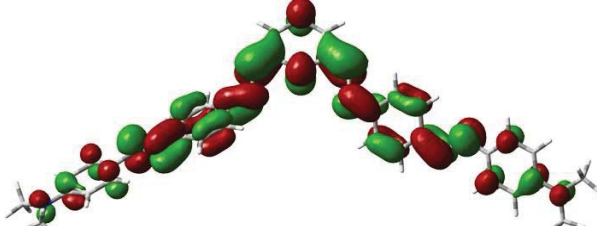
Les études spectroscopiques ont été complétées par des calculs théoriques en collaboration avec l'équipe du Professeur A. Boucekkine de l'université de Rennes. Ces calculs basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme Gaussien 09. La fonction standard appelée B3LYP et l'ensemble de base 6-31G(d,p) ont été utilisés pour toutes les géométries optimisées des composés étudiés sous vide et dans le dichlorométhane en utilisant le model PCM. Ensuite, le calcul des fréquences de vibration a été effectué afin de vérifier que les géométries optimisées sont de véritables minima sur les surfaces d'énergie

potentielle. Les orbitales moléculaires frontières (OM) résultantes de quatre ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4** sont présentées dans la figure 66.

Pour les ligands **L1** et **L3**, la densité d'électrons de l'orbitale HOMO est distribuée le long du système  $\pi$ -conjugué avec une forte contribution du groupement donneur (diméthylaminobenzène) et une légère contribution du fragment imino-pyridine. Tandis que, pour les ligands avec le groupement accepteur (nitro) **L2** et **L4** la HOMO se répand sur l'ensemble du système  $\pi$ -conjugué. En effet, la valeur d'énergie du niveau HOMO de **L1** et **L3** ( $E_{\text{HOMO}}(\text{L1}) = -5.00 \text{ eV}$  et  $E_{\text{HOMO}}(\text{L3}) = -4.99 \text{ eV}$ ) est plus élevée que dans le cas des ligands accepteurs **L2** et **L4** ( $E_{\text{HOMO}}(\text{L2}) = -6.11 \text{ eV}$  et ( $E_{\text{HOMO}}(\text{L4}) = -6.10 \text{ eV}$ ).

Par la suite, on voit clairement que la LUMO est délocalisée sur l'ensemble du système  $\pi$ -conjugué avec une contribution nulle dans le groupe donneur d'électrons diméthylamino dans le cas de **L1** et **L3**, alors qu'une forte contribution du groupe nitro électro-attracteur a été clairement observée pour les ligands **L2** et **L4**.

On peut noter que les niveaux de la LUMO de **L2** et **L4** ( $E_{\text{LUMO}}(\text{L2}) = -3,05 \text{ eV}$  et  $E_{\text{LUMO}}(\text{L4}) = -3,10 \text{ eV}$ ), sont plus faibles en énergie que ceux de **L1** et **L3** ( $E_{\text{LUMO}}(\text{L1}) = -2,23 \text{ eV}$  et  $E_{\text{LUMO}}(\text{L3}) = -2,30 \text{ eV}$ ), à cause de la présence du groupement électroattracteur (Nitro) dans **L2** et **L4** (voir tableau 2).

| Ligands | HOMO  | LUMO   |
|---------|---|--|
| L1      |  |  |
| L2      |  |  |
| L3      |  |  |

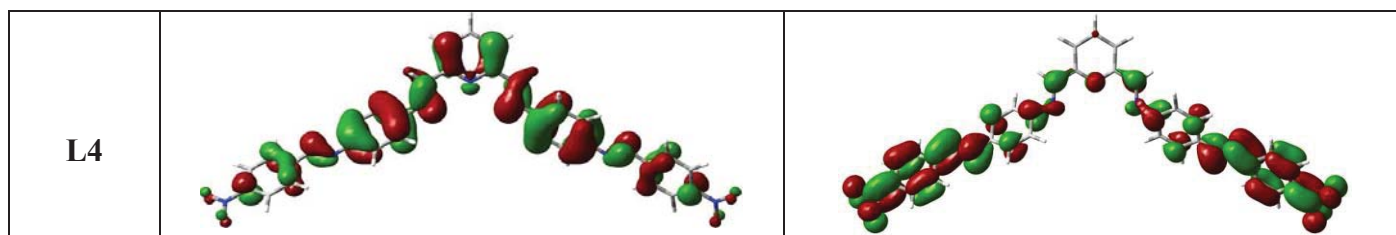


Figure 66. Représentations des orbitales HOMO et LUMO des quatre ligands **L1** à **L4** (*iso-densité* = 0.02, B3LYP).

Tableau 2. Gap énergétique et énergie de la HOMO et LUMO déterminés par B3LYP

| Compounds |                                 | $-\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV) | $-\epsilon_{\text{LUMO}}$ (eV) | E <sub>gap</sub> (eV) |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| <b>L1</b> | vacuum                          | 4.98                           | 2.02                           | 2.96                  |
|           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | <b>5.00</b>                    | <b>2.23</b>                    | <b>2.77</b>           |
| <b>L2</b> | vacuum                          | 6.19                           | 2.99                           | 3.20                  |
|           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | <b>6.11</b>                    | <b>3.05</b>                    | <b>3.06</b>           |
| <b>L3</b> | vacuum                          | 4.95                           | 2.04                           | 2.91                  |
|           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | <b>4.99</b>                    | <b>2.30</b>                    | <b>2.69</b>           |
| <b>L4</b> | vacuum                          | 6.28                           | 3.11                           | 3.17                  |
|           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | <b>6.10</b>                    | <b>3.10</b>                    | <b>3.00</b>           |

En outre, les énergies d'excitations verticales ont été calculées en utilisant la DFT dépendant du temps (TD-DFT) en partant des géométries optimisées des quatre ligands dans le solvant, afin de caractériser la nature des transitions électroniques et pour assigner les bandes observées dans les spectres d'absorption UV- visible. Afin d'étudier la distance de transfert de charge par rapport aux différentes excitations, nous avons considéré la différence de densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité singulet (figure 67). Par ailleurs, les transferts de charge, ainsi que le barycentre des charges positives et négatives peuvent être calculés (tableau 3). On peut constater que le transfert de densité d'électrons dans le cas de **L1** et **L3** s'effectue du groupe donneur d'électrons diméthylamino vers le fragment imino-pyridine, alors que dans le cas de **L2** et **L4**, le transfert de densité d'électrons semble présenter un caractère assez localisé. En effet, en analysant les distances entre les barycentres des charges, on observe une longue distance de transfert de charge pour **L1** et **L3** (respectivement 5.998 Å et 2.934 Å) par contre une courte distance de transfert de charge pour **L2** et **L4** a été obtenue (respectivement 0,680 Å et 0,499 Å).

Tableau 3. Quantités et distances de transfert de charge des quatre ligands L1 à L4

| Ligands | Quantité de transfert de charge (ua) | Distance de transfert de charge (Å) |
|---------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| L1      | 0.604                                | 5.998                               |
| L2      | 0.742                                | 0.680                               |
| L3      | 0.660                                | 2.934                               |
| L4      | 0.739                                | 0.499                               |

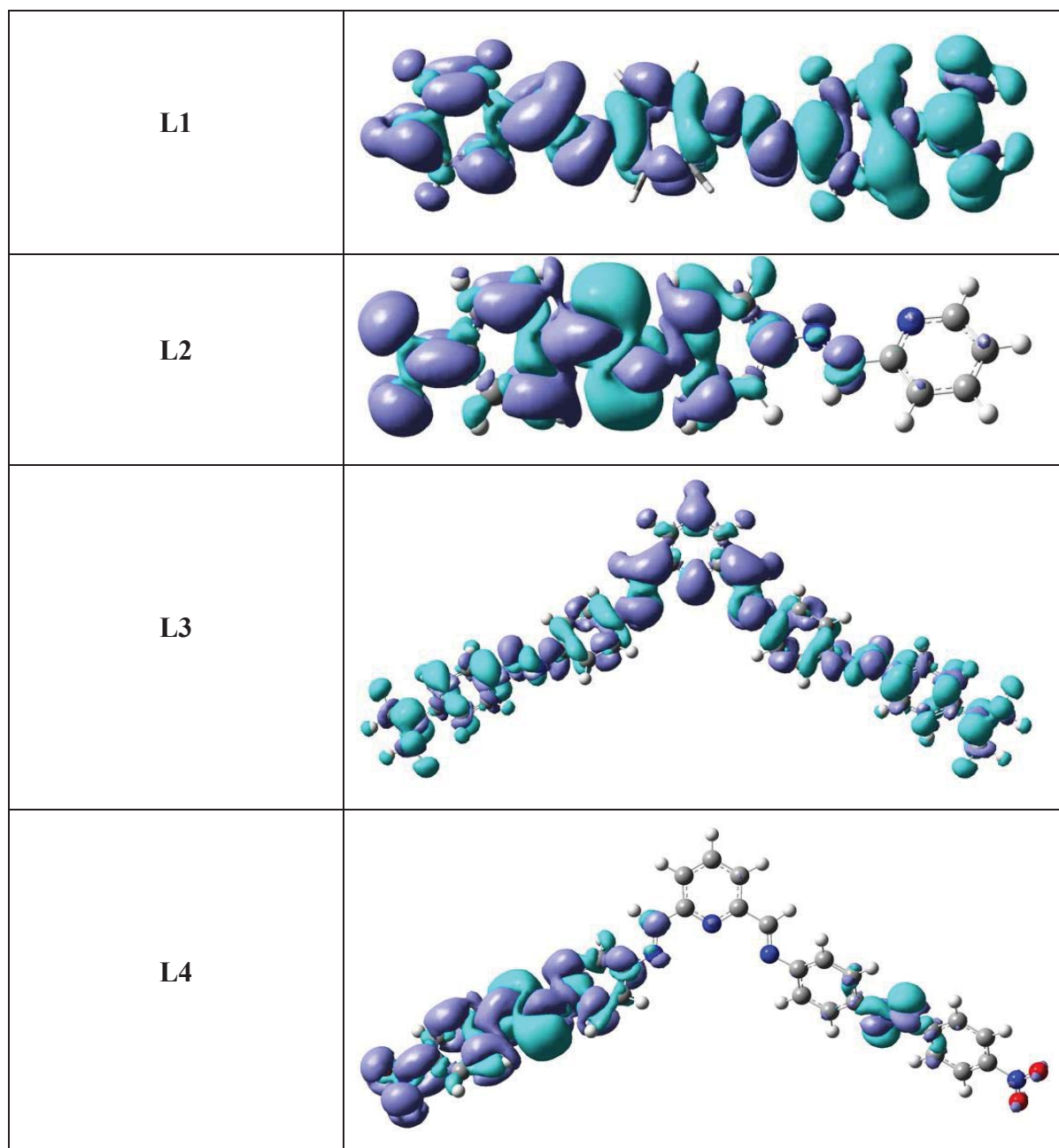


Figure 67. Représentations des orbitales pour la différence de la densité d'électron entre l'état fondamental et l'état excité pour L1 à L4 (iso-densité = 0.02 ua, B3LYP).



Ainsi, les calculs TD-DFT ont été effectués en utilisant la fonction CAM-B3LYP. En effet, les transferts de charge à longue distance observées pour les ligands **L1** et **L3** après les excitations, nous ont amenés à utiliser la fonctionnelle séparée CAM-B3LYP. Les résultats obtenus ainsi que les longueurs d'ondes d'absorption sont rassemblés dans le tableau 4. Dans tous les cas les résultats obtenus en utilisant la fonction CAM-B3LYP sont en accord avec les résultats expérimentaux et avec ceux donnés par la fonction B3LYP, compte tenu de la bande d'absorption à basse d'énergie. Cela a été prévu dans le cas de **L1** et **L3**, qui présentent un transfert de charge à longue distance après excitation autour de 6 Å et 3 Å, respectivement. L'ensemble des spectres simulés pour les quatre ligands sont représentés sur la figure 68.

En conclusion, les spectres d'absorption UV-Visible théoriques sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. L'effet bathochrome observé dans le cas de **L1** et **L3** a été retrouvé lors des calculs CAM-B3LYP, ainsi que les longueurs d'ondes d'absorption. En outre, la première bande intense correspond à une transition HOMO-LUMO. Il existe un excellent accord entre les orbitales moléculaires frontières résultantes de CAM-B3LYP et celle obtenues par B3LYP.

Tableau 4.  $\lambda_{calc}$  ((longueur d'onde calculée par B3LYP/6-31G(dp) et CAM-B3LYP/6-31G(dp)),  $\lambda_{exp}$  (longueur d'onde expérimentale dans  $CH_2Cl_2$ )

| Ligand    | Absorption Wavelength (nm) |                            |                          | Oscillator strength B3LYP | Transitions (percentage weight) B3LYP   |
|-----------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|---|
|           | $\lambda_{calc}$ B3LYP     | $\lambda_{calc}$ CAM-B3LYP | $\lambda_{exp}$          |                           |   |
| <b>L1</b> | 497                        | 418                        | 430<br>315<br>252        | 1.4763                    | H→L(98.6%)<br>H→L+1(94.0%)<br>H-2→L(82.6%)<br>H-2→L+1(52.2%) H-5→L(21.5%) H-7→L(15.2%)  |
|           | 385                        | 275                        |                          | 0.2475                    |   |
|           | 351                        | 265                        |                          | 0.1010                    |   |
|           | 285                        | 227                        |                          | 0.1246                    |   |
| <b>L2</b> | 456                        | 383                        | 382<br>331<br>313<br>278 | 1.4352                    | H→L(98.6%)<br>H→L+1(72.4%)<br>H-2→L(43.1%) H-4→L(20.7%)<br>H-6→L(44.9%) H→L+2(19.5%) H-5→L(15.5%)   |
|           | 355                        | 266                        |                          | 0.0894                    |   |
|           | 335                        | 255                        |                          | 0.0998                    |   |
|           | 315                        | 217                        |                          | 0.1835                    |   |
| <b>L3</b> | 523                        | 426                        | 457<br>454<br>320<br>265 | 1.8654                    | H→L(87.3%)<br>H-1→L(98.3%)<br>H→L+1(88.8%)<br>H-1→L+1(80.3%)<br>H→L+2(90.5%)<br>H-1→L+3(72.3%) H-4→L(17.5%)<br>H→L→+6(25.1%) H-1→L+7(24.9%) |
|           | 497                        | 413                        |                          | 0.3408                    |   |
|           | 482                        | 281                        |                          | 0.3388                    |   |
|           | 481                        | 272                        |                          | 0.3974                    |   |
|           | 395                        | 266                        |                          | 0.3660                    |   |
|           | 376                        | 227                        |                          | 0.1065                    |   |
| 275       | 222                        | 0.1555                     |                          |                           |   |
| <b>L4</b> | 471                        | 391                        | 408<br>381<br>290        | 1.9839                    | H→L(82.3%)<br>H→L+1(86.2%)<br>H-5→L(50.0%) H-4→L+1(42.6%)   |
|           | 448                        | 258                        |                          | 0.5647                    |   |
|           | 349                        | 238                        |                          | 0.1126                    |   |

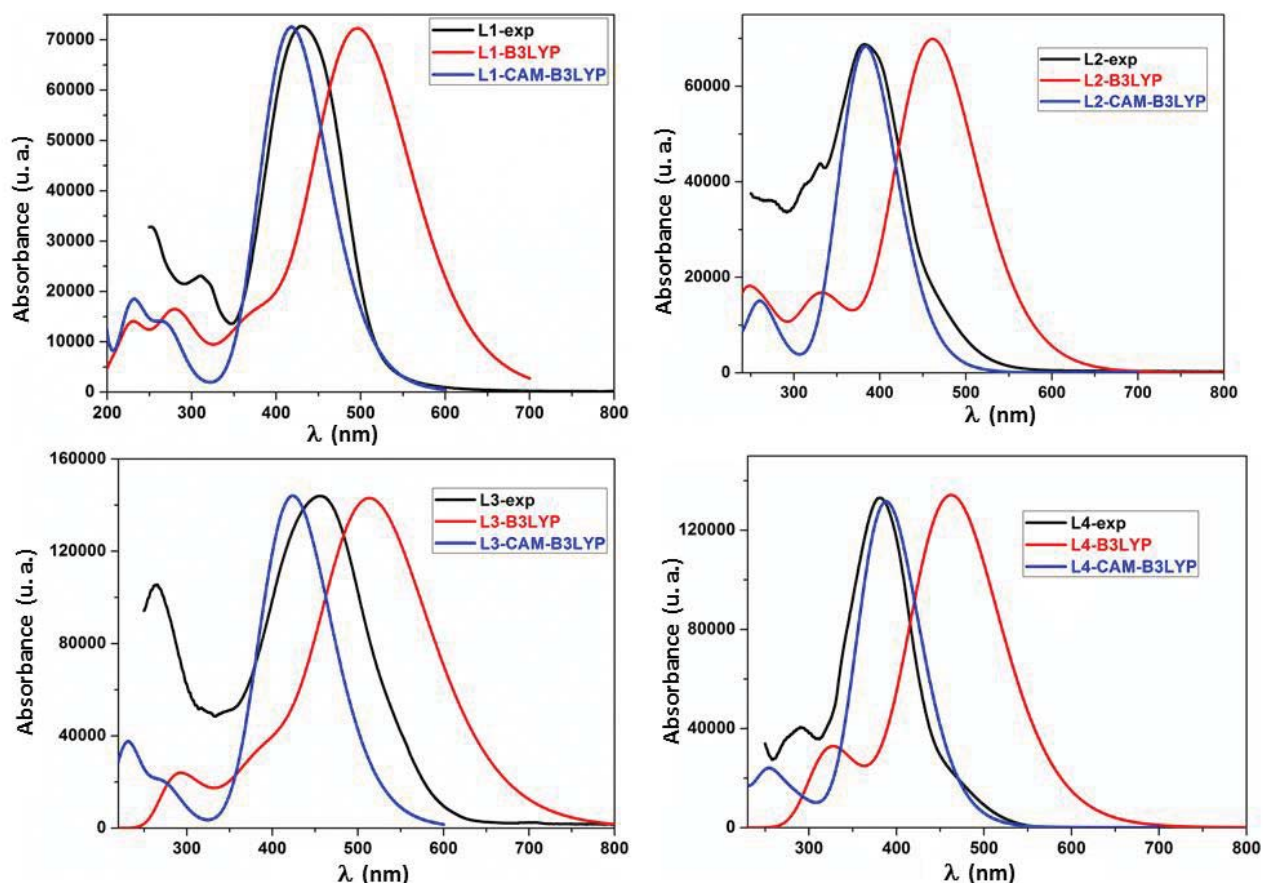


Figure 68. Spectres d'absorptions théoriques et expérimentaux pour L1 à L4

## V. Etude de la photoisomérisation

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, l'azobenzène est connu pour ses propriétés d'isomérisation. Néanmoins, la durée de vie de l'isomère « cis » obtenu au cours de ce processus étant courte, certaines études ont pu être effectuées sur ce dernier. Nous avons donc examiné l'évolution des spectres d'absorption des ligands par irradiation avec une longueur d'onde de 450 nm pour L1 et L3 et de 350 nm pour L2 et L4 dans une solution d'acétonitrile.

Avant de commencer l'irradiation nous avons laissé les solutions dans le noir un certain temps afin de s'assurer que seul l'isomère trans existe. Entre temps des spectres ont été enregistrés et dès qu'aucun changement n'est observé on a commencé à irradier. La figure 69 montre l'évolution des spectres UV-Visible pour L1 par irradiation avec une longueur d'onde égale à 450 nm. Une diminution significative de la bande d'absorption située dans le visible a été observée ainsi qu'une évolution spectaculaire de deux bandes d'absorption

dans le domaine de l'UV entre 300-400 nm. On note aussi la présence de deux points isobestiques à 380 et 530 nm. A l'état photostationnaire l'intensité de la bande principale s'effondre d'un facteur d'ordre 3.

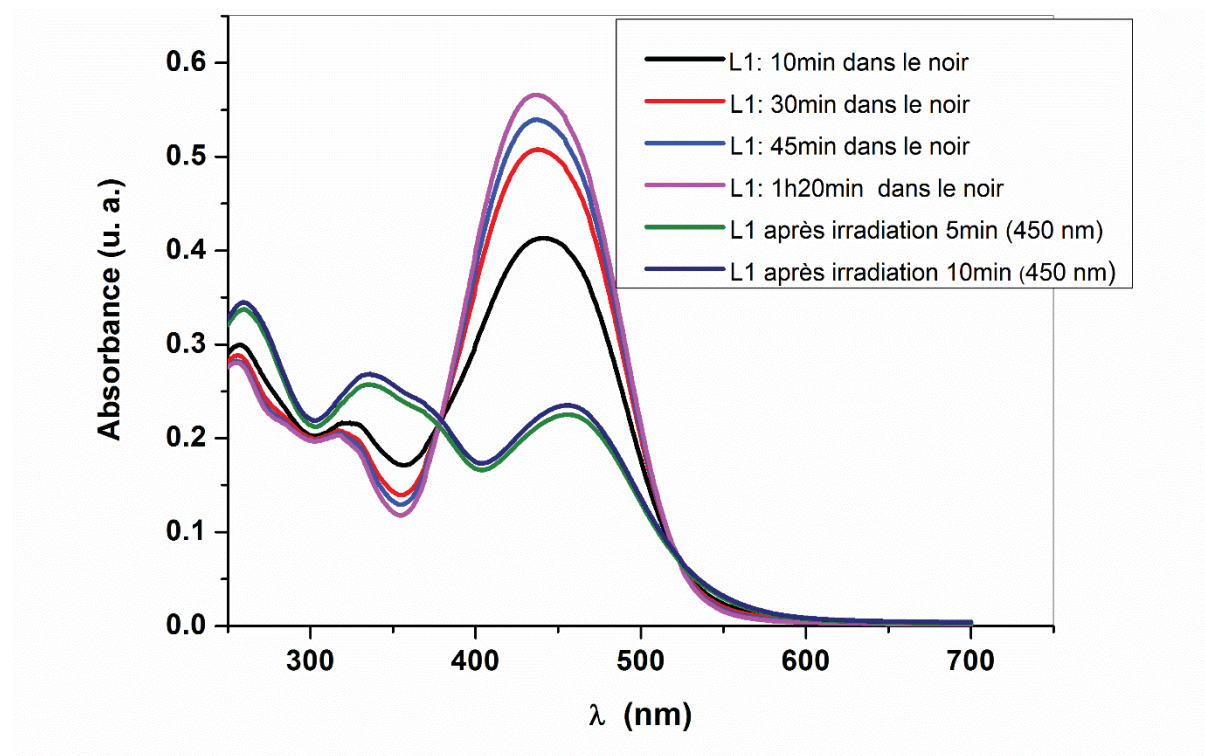


Figure 69. Spectres UV-Visible de **L1** avant et après irradiation ( $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ )

Les mêmes résultats ont été obtenus pour le ligand **L3** par irradiation à 450 nm. La figure 70 montre l'évolution des spectres d'absorption. On note ainsi la présence des points isobestiques à 385 nm et 545 nm.

La diminution de l'intensité de la bande à basse énergie indique la conversion partielle de la configuration Trans vers la configuration Cis. Il faut noter qu'on a effectué les mêmes expériences dans le dichlorométhane qui ne montrent aucun changement. Le mécanisme de photoisomérisation est donc en relation direct avec la nature du solvant utilisé.

Les spectres d'absorption obtenus, pour les ligands portant le groupe accepteur **L2** et **L4**, sont quasiment les mêmes avant et après irradiation quel que soit le solvant utilisé. Nous avons réalisé les mêmes expériences pour les complexes métalliques préparés, ce pendant aucun changement n'a été enregistré sur les spectres d'absorption UV-Visible. Les calculs théoriques sont en cours afin de trouver une explication à ça.

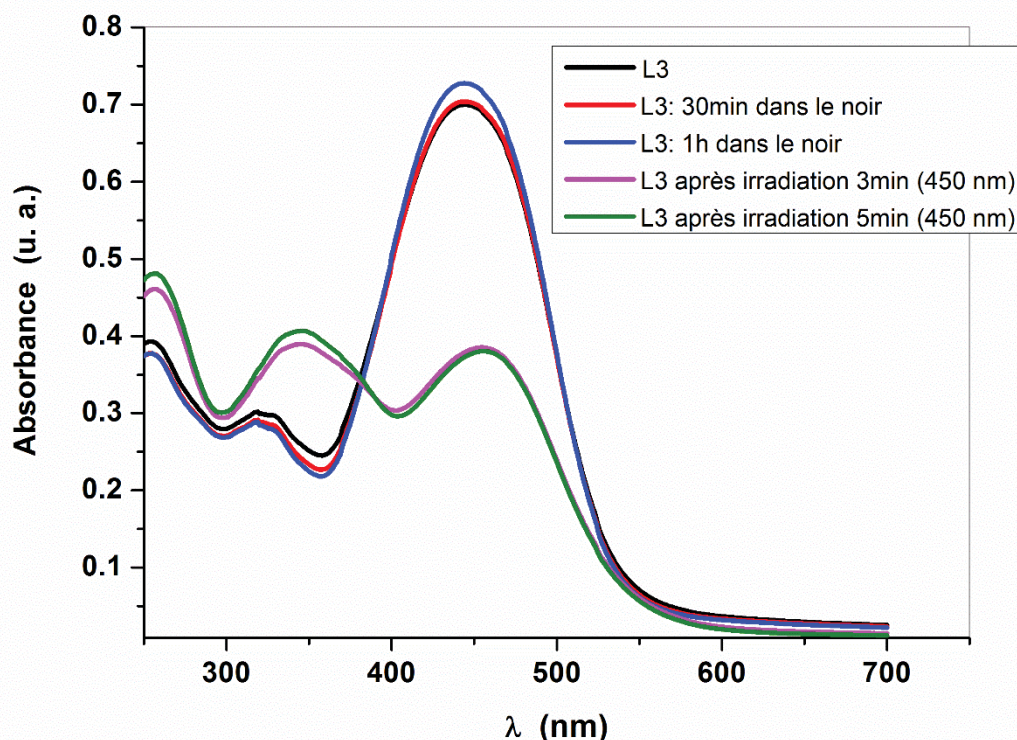


Figure 70. Spectres UV-Visible de **L3** avant et après irradiation ( $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ )

## VI. Etude des propriétés de complexation des ligands : Titration par spectroscopie UV-Visible

La formation de complexes métalliques peut s'accompagner de déplacements bathochrome ou de modification du maximum d'absorption. Dans le but de voir le comportement de nos ligands vis-à-vis des cations métalliques (maximum d'absorption, stœchiométrie, etc...) des titrages avec certains cations métalliques ( $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ...) ont été réalisés.

Tous les spectres d'absorption UV-Visible ont été réalisés à partir d'une solution de ligand dont la concentration était de  $C = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le dichlorométhane. De fait, nous avons examiné l'évolution des spectres d'absorption par addition progressive de micro-volumes d'une solution de cation métallique de concentration  $C = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'acétonitrile.

### 1. Ligand L1

#### a. Dosage avec $\text{ZnCl}_2$

La figure ci-dessous illustre l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible pour le ligand **L1** en présence des quantités croissantes d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

Comme le montre la figure 71, l'ajout progressif de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) provoque une diminution de la bande d'absorption située à 266 nm et apparition d'une nouvelle bande à 348

nm. Ceci est probablement dû au changement de conformation du fragment imino-pyridine (de Trans vers Cis) après la complexation avec le zinc (II). Ces deux bandes correspondent à des transitions centrées sur le ligand (LC,  $\pi-\pi^*$  and  $n-\pi^*$ ).

Ensuite, un déplacement bathochrome significatif de la bande d'absorption dans le visible a été observé ce qui signifie que l'énergie de transition est diminuée et donc que l'énergie de gap est elle aussi diminuée. Ceci s'explique par le fait que l'on augmente le pouvoir accepteur du ligand par complexation avec le chlorure de zinc qui joue le rôle d'un acide de Lewis. On peut noter aussi la présence de trois points isobestiques (à 322, 377 et 475 nm) qui montrent la formation d'un seul type de complexe de zinc(II).

On peut également souligner qu'en ajoutant plus qu'un équivalent de zinc à la solution de ligand, le spectre d'absorption ne varie plus ce qui met en évidence la formation d'un complexe de stœchiométrie 1/1.

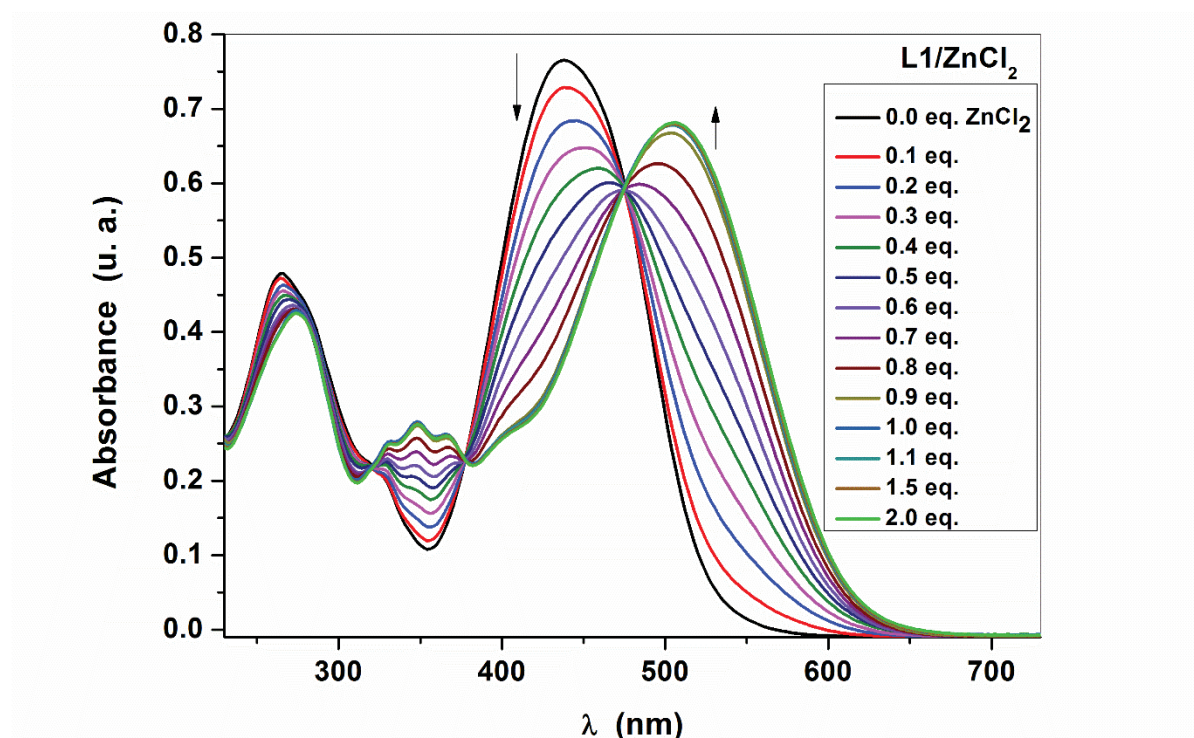


Figure 71. Titrage UV-Visible de **L1** avec Zn(II) dans le dichlorométhane

#### b. Dosage avec $\text{AgNO}_3$

Nous avons aussi examiné l'évolution du spectre UV-Visible de **L1** en présence des quantités croissantes d'ions  $\text{Ag(I)}$ . En effet, les micro-ajouts de nitrate d'argent modifient de la même façon le spectre d'absorption que l'ajout de chlorure de zinc (figure 72). En effet, nous observons la diminution de la bande d'absorption située dans la région UV, ainsi que

l'apparition d'une nouvelle bande à 318 nm. On peut noter que le déplacement bathochrome avec le zinc est plus important que celui avec l'argent avec un écart de 29 nm entre le deux. La formation d'un seul type du complexe d'argent est mise en évidence par la présence des points isobestiques à 292, 364 et 457 nm.

Comme dans le cas du zinc, on peut également noter l'absence de changement dans le spectre UV-Visible après ajout de plus d'un équivalent d'argent à la solution de ligand. Le spectre d'absorption change plus ce qui met en évidence la formation d'un complexe de stœchiométrie 1/1.

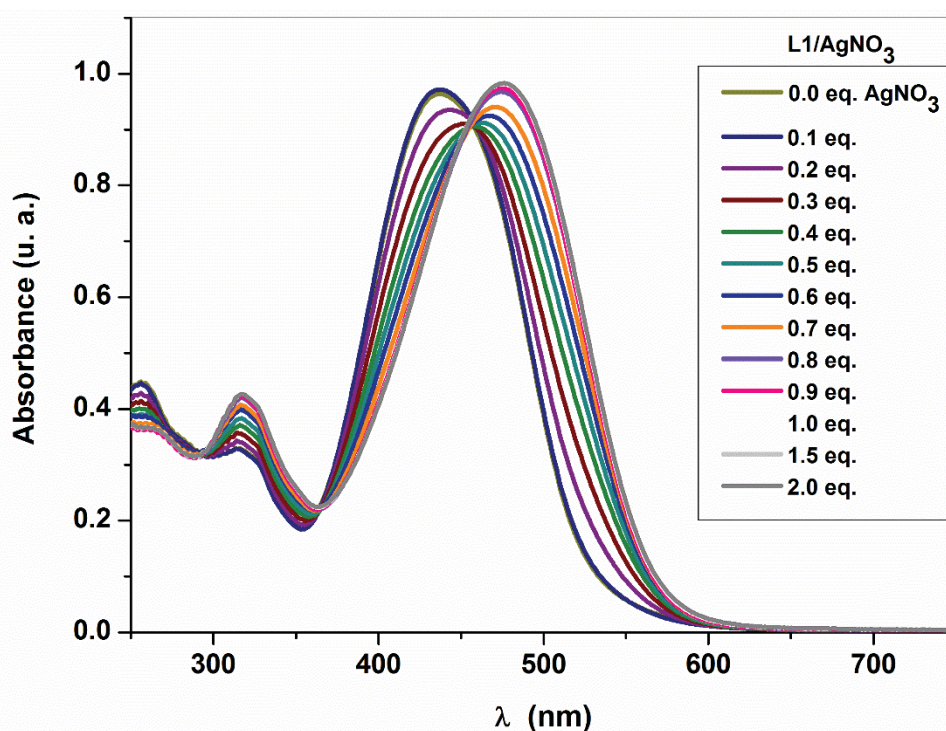


Figure 72. Titrage UV-Visible de **L1** avec Ag(I) dans le dichlorométhane

## 2. Ligand L2

### a. Dosage avec $ZnCl_2$

De la même manière nous avons effectué les mêmes dosages avec le ligand portant le groupe électroattracteur (**L2**). Les résultats se sont avérés être complètement différents de ceux obtenus avec le groupement électrodonneur. En effet, les micro-ajouts progressifs d'ions  $Zn^{2+}$  à la solution de **L2**, se traduisent par une augmentation de l'absorbance. Cette augmentation atteint la saturation par l'ajout de 1 équivalent de cations métalliques (figure 73). De plus la figure de titrage montre la présence de deux points isobestiques à 296 et 399 nm, ce qui traduit la formation d'une seule espèce comme observé avec le ligand **L1**.

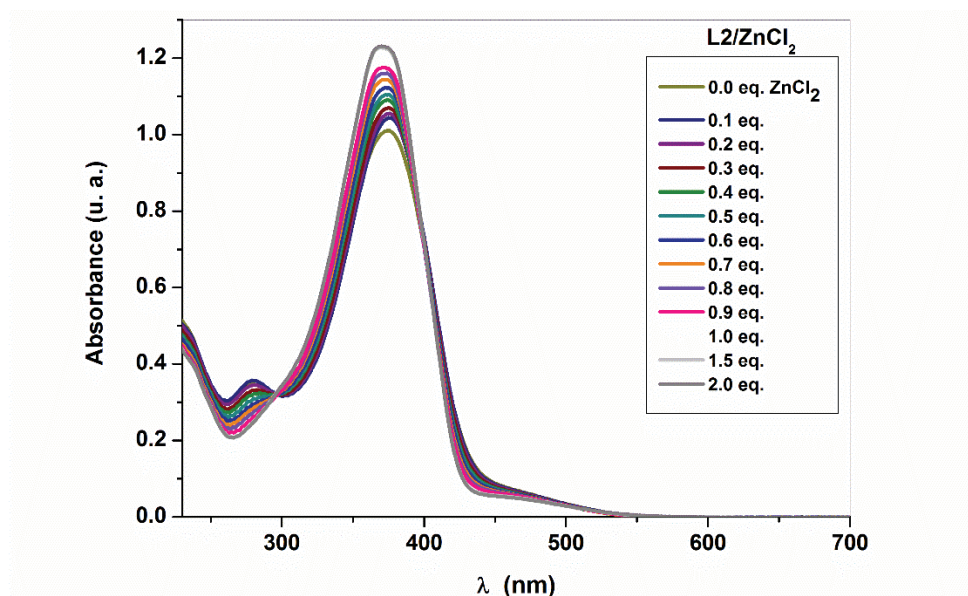


Figure 73. Titrage UV-Visible de **L2** avec Zn(II) dans le dichlorométhane

### 3. Ligand L3

#### a. Dosage avec $ZnCl_2$

Comme pour **L1**, nous avons aussi examiné l'évolution du spectre UV-Visible du ligand **L3** en présence de chlorure de zinc et le même effet a été constaté (figure 74). Bien évidemment l'apparition d'une bande à 358 nm, ainsi que le déplacement de la bande dans le visible. La présence des points isobestiques à 481, 376, 344, 286 nm et la stabilité du spectre après ajout de plus d'un équivalent d'ions confirment également la formation d'un seul type de complexe de stœchiométrie 1/1.

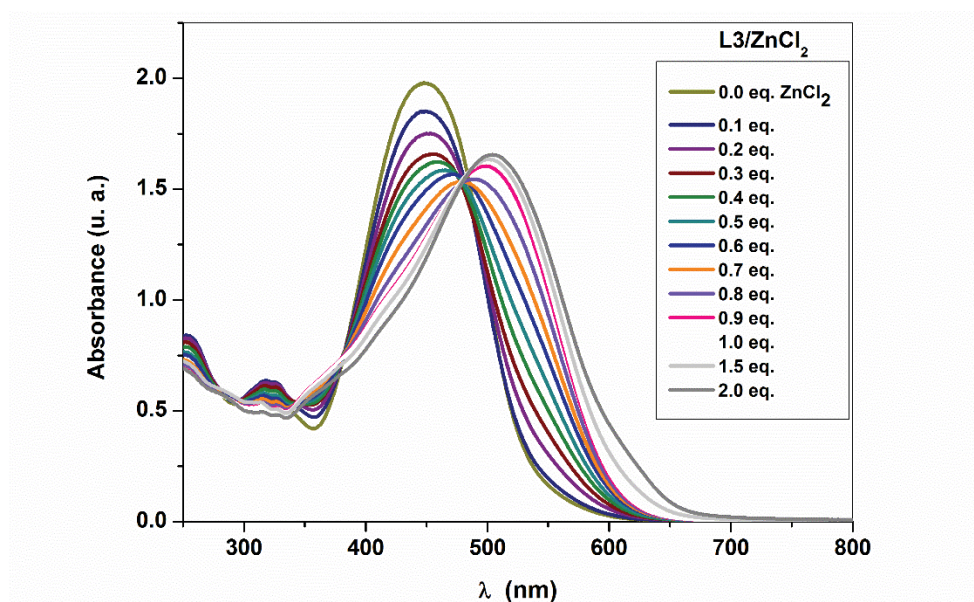


Figure 74. Titrage UV-Visible de **L3** avec Zn(II) dans le dichlorométhane

#### 4. Ligand L4

##### a. Dosage avec $ZnCl_2$

La figure 25 représente l'évolution du spectre UV-Visible de **L4**, en présence de quantités croissantes d'ions  $Zn^{2+}$ . Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, on peut souligner que le ligand **L4** présente un comportement analogue à celui du ligand **L2** vis à vis du chlorure de zinc mais que dans ce cas-là une diminution de l'absorbance a été constatée. Ainsi on constate la présence de trois points isobestiques à 299, 356, et 410 nm qui expliquent la formation d'un seul type de complexe (figure 75).

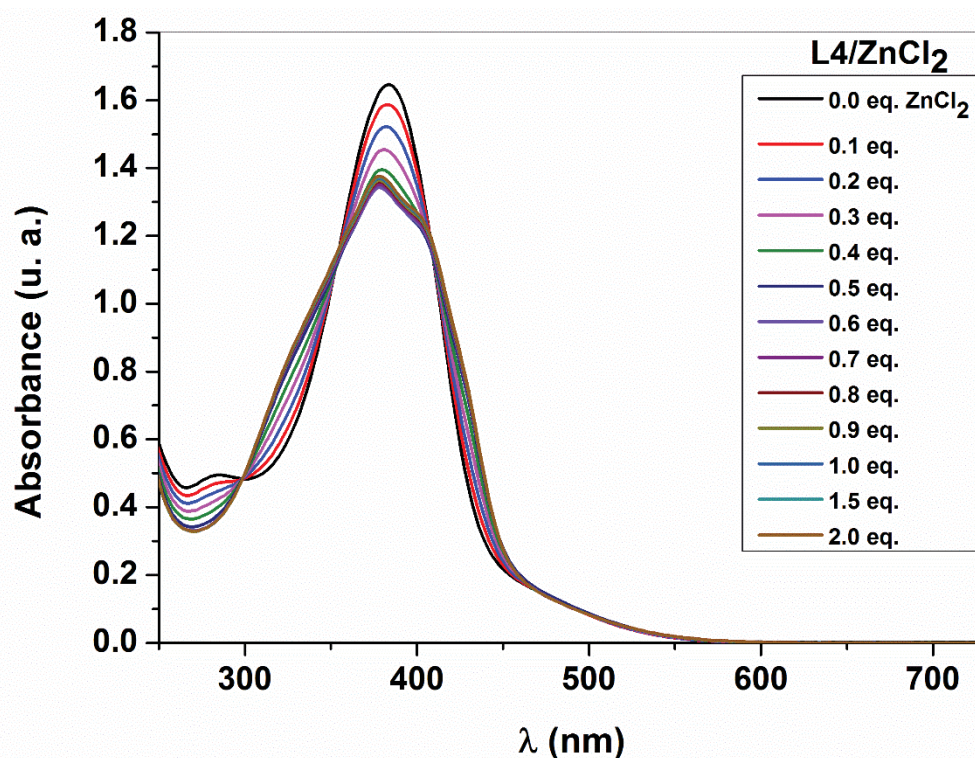


Figure 75. Titrage UV-Visible de **L4** avec  $Zn(II)$  dans le dichlorométhane

Au bilan, les études de complexation des différents ligands par la spectroscopie UV-Visible ont mis en évidence que ces composés sont adaptés à la préparation de complexes métalliques neutres ou chargés avec différents cations de métaux de transition ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Re^+$ , etc...).



## VII. Complexes métalliques

Dans le but de pouvoir étudier l'influence de la nature du cation métallique sur les propriétés ONL de ces ligands, nous avons préparé les complexes métalliques des différents ligands en utilisant divers précurseurs métalliques  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ .

### 1. Complexe de zinc(II)

#### a. Synthèse et description structurale

##### ➤ Complexe $\text{ZnL1}$

A température ambiante, le ligand **L1** a été mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc(II) ( $\text{ZnCl}_2$ ) dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile pour donner le complexe neutre  $[\text{ZnL1Cl}_2]$  noté **ZnL1**, confirmant ainsi la stœchiométrie observée au cours du titrage UV-Visible, sous forme des cristaux foncés exploitables pour l'étude par diffraction de rayons-X (schéma 6).

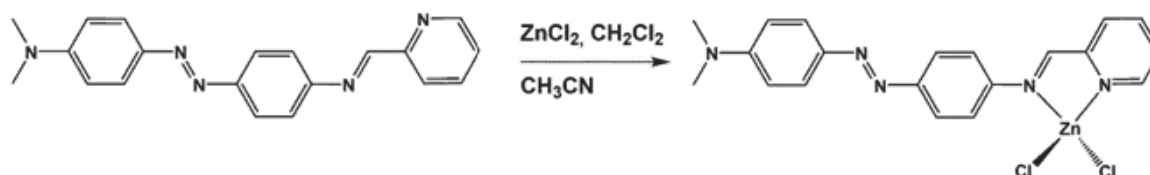


Schéma 6. Synthèse du complexe **ZnL1**

Les monocristaux de ce complexe ont été obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans une solution du complexe dans un mélange DCM/ACN, sous forme de plaquettes foncées. L'analyse cristallographique par diffraction de rayons-X montre la présence d'un ligand et d'un cation métallique confirmant ainsi l'observation faite au cours de l'étude UV-Visible. Le complexe **ZnL1** cristallise dans le système monoclinique du groupe d'espace  $P2_1/n$  avec une seule molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Le zinc présente une géométrie tétraédrique en étant coordonné par deux atomes d'azote N1 et N2 respectivement de la pyridine et de l'imine et aussi par deux atomes de chlore C11 et C12 (figure 76).

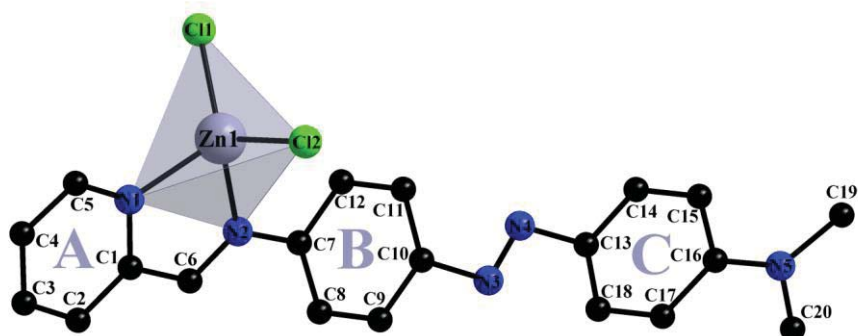


Figure 76. Structure RX du complexe **ZnL1**

$a = 11.4347(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.5824(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.9356(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.779(5)^\circ$ ,  $V = 2154.08(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$

Dans ce complexe la longueur de la liaison Zn-N1 est plus courte que celle de la liaison Zn-N2 et elles sont toutes les deux plus courtes que la liaison Zn-Cl (Tableau 5). On peut noter aussi que la longueur de la liaison C6–N2 qui est de l'ordre de 1.263(4) confirme qu'il n'y a pas de délocalisation dans le complexe.

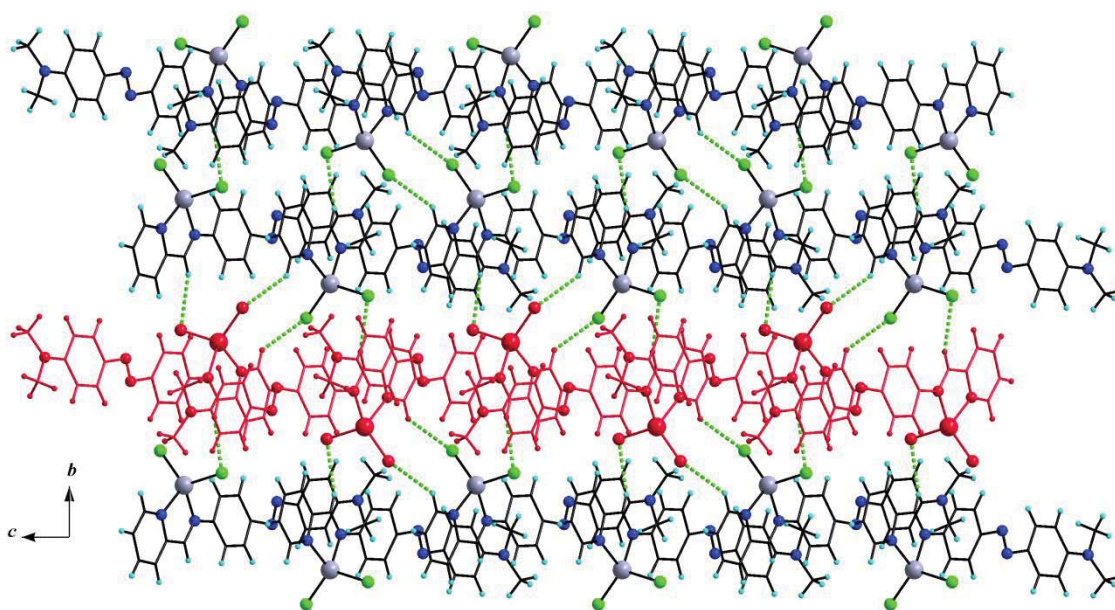


Figure 76. Chaines supramoléculaires dans **ZnL1** générées par (C–H...Cl) dans le plan *bc*

A l'état solide, chaque molécule du complexe est connectée avec deux molécules adjacentes par des liaisons hydrogène de type C–H...Cl (H5...Cl11 2.83 Å, H6...Cl12 2.73 Å), un hydrogène venant du cycle pyridine et l'autre du groupement imine. Ces interactions aboutissent à la formation de chaînes bidimensionnelles 2D parallèles au plan *bc* (figure 77).

Ensuite, et comme il est montré dans la figure 28, suivant l'axe *b* les molécules adoptent un arrangement de type tête à tête et interagissent entre elles par un recouvrement de type  $\pi$ - $\pi$  qui

s'établit entre deux cycles aromatiques pour chaque molécules adjacentes dans le complexe (figure 78).

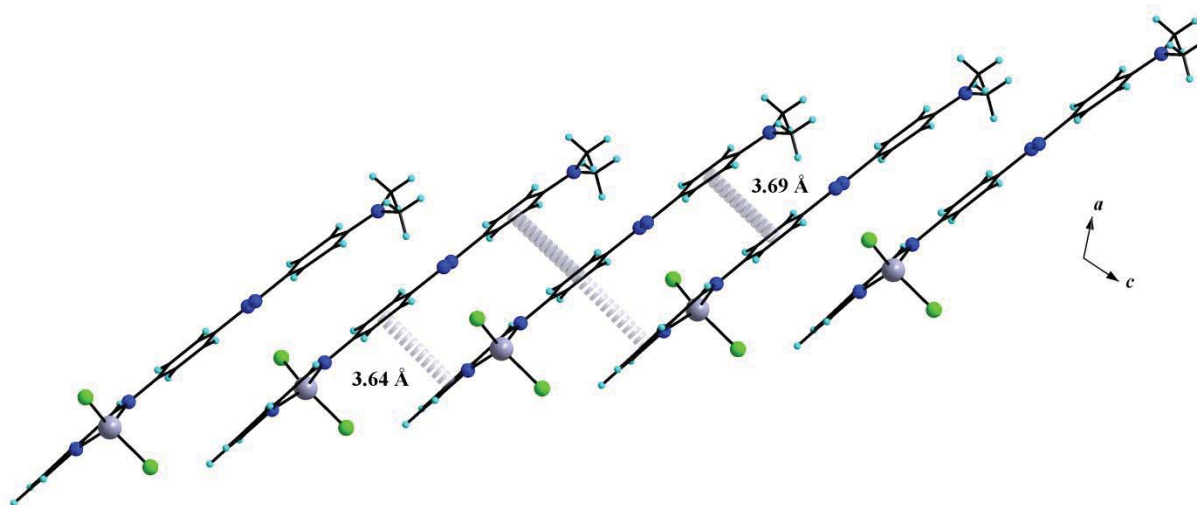


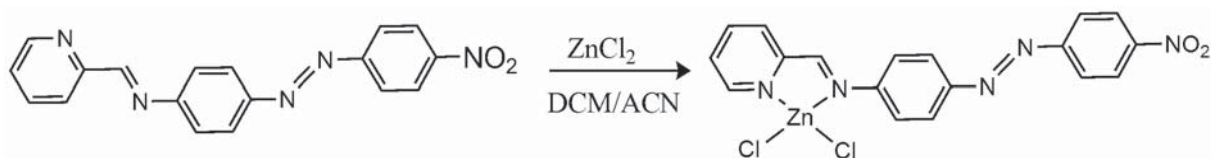
Figure 78. Chaînes supramoléculaires dans **ZnL1** générées par des contacts  $\pi$ - $\pi$

Tableau 5. Liaisons et angles dans le complexe **ZnL1**

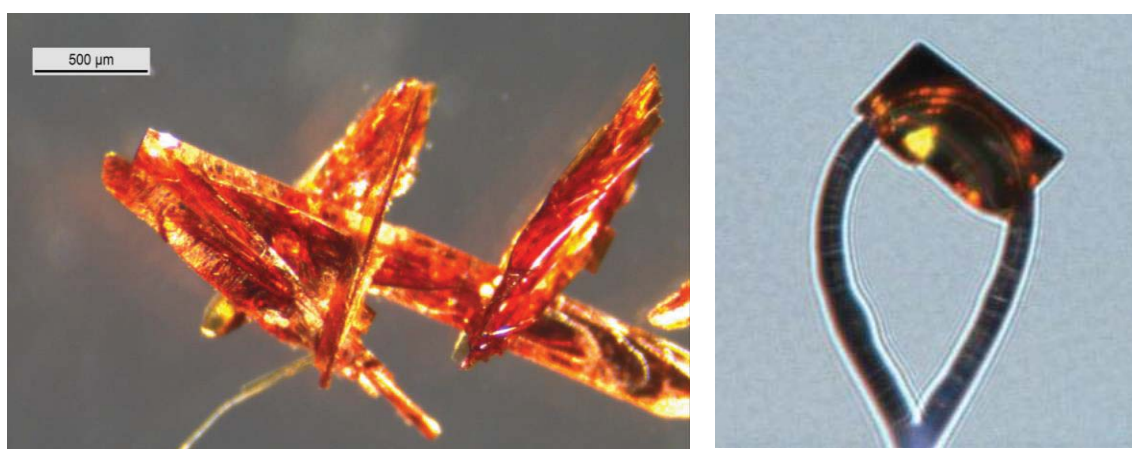
| <b>ZnL1</b>         |            |                   |         |
|---------------------|------------|-------------------|---------|
| <b>Liaisons (Å)</b> |            | <b>Angles (°)</b> |         |
| N1—Zn1              | 2.0570(3)  | N1—Zn1—N2         | 78.723  |
| N2—Zn1              | 2.0730(3)  | N1—Zn1—Cl1        | 109.693 |
| Cl2—Zn1             | 2.2129(12) | N2—Zn1—Cl1        | 110.124 |
| Cl1—Zn1             | 2.1901(11) | N1—Zn1—Cl2        | 107.688 |
| C6—N2               | 1.2630(4)  | N2—Zn1—Cl2        | 112.388 |
| C7—N2               | 1.4260(4)  | Cl1—Zn1—Cl2       | 127.427 |

### ➤ Complexe **ZnL2**

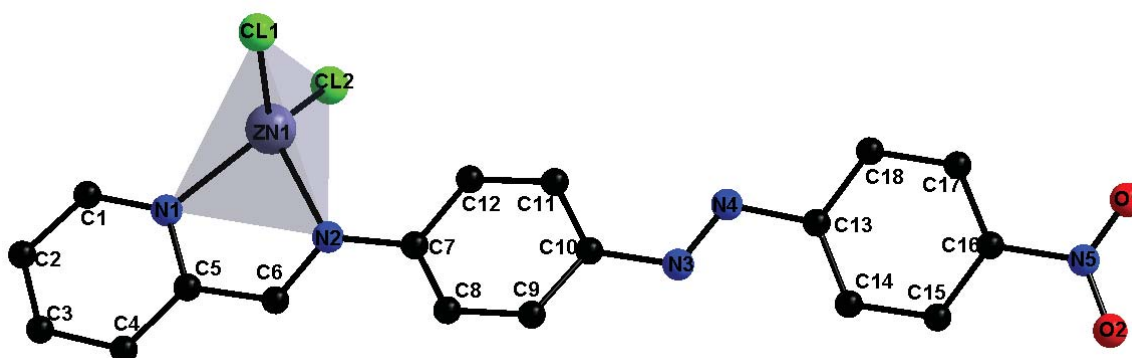
Dans les mêmes conditions que précédemment, la réaction du ligand **L2** avec un équivalent de chlorure de zinc(II) a été effectuée (schéma 7). Par diffusion liquide-liquide d'éther diéthylique dans une solution du complexe dans un mélange DCM/ACN, et après environ 24 heures, des cristaux orange ont été obtenus (Figure 79).

Schéma 7. Synthèse du complexe **ZnL2**

Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur plusieurs cristaux de ce complexe **ZnL2**. La qualité des cristaux obtenus étant moyenne, ils ne diffractaient pas bien et il était nécessaire de les exposer sur un temps très long pour mesurer suffisamment d'intensité diffractée. Nous avons alors pu déterminer la maille, et avoir une idée de l'arrangement des molécules.

Figure 79. Paquet de cristaux de **ZnL2** (à gauche) ; Photo du cristal utilisé pour la diffraction des rayons X (à droite).

Le complexe **ZnL2** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/n$  du système monoclinique, avec deux molécules indépendantes en position générale dans l'unité asymétrique (figure 80).

Figure 80. Structure RX du complexe **ZnL2**

$$a = 7.580(7) \text{ \AA}, b = 14.944(6) \text{ \AA}, c = 38.716(7) \text{ \AA}, \beta = 92.391(5)^\circ, V = 2154.08(19) \text{ \AA}^3, Z = 4$$

Le zinc se trouve dans une géométrie tétraédrique. Contrairement au complexe **ZnL1**, le fragment azobenzène n'est pas plan et il présente une torsion de  $27.89^\circ$  entre les deux cycles aromatiques. Comme pour le complexe **ZnL1**, la longueur de la liaison Zn–Cl (2.206 et 2.190 Å) est plus longue que la longueur de la liaison Zn–N (2.058 et 2.087 Å). Et on constate également que la liaison imine N2–C6 est bien stable 1.283 Å.

Dans cette structure, on a pu montrer que les molécules interagissent deux par deux en formant des liaisons hydrogène entre un hydrogène du cycle pyridine et les atomes de chlore (C–H...Cl) : H3...Cl2 2.96(1) Å une interaction de type (C–H...O) : H2...O2 2.81(1) Å figure 81.

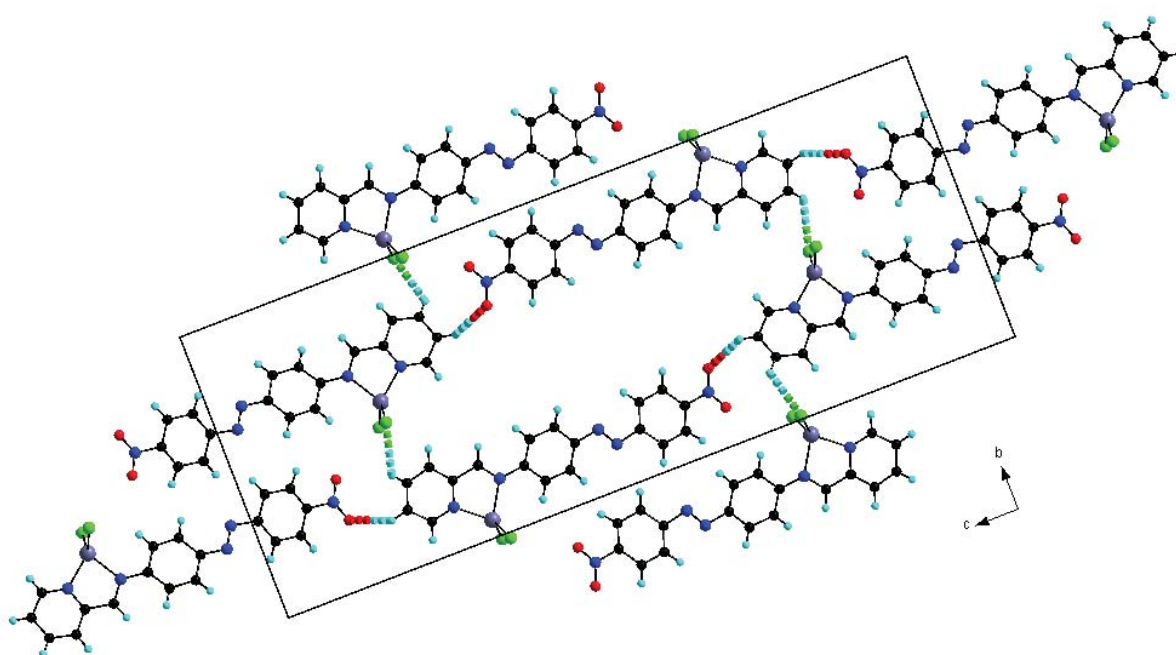


Figure 81. Chaines supramoléculaires dans **ZnL2** générées par (C–H...Cl) dans le plan bc

Au sein du cristal, les molécules s'empilent en colonnes par l'intervention d'interaction de type  $\pi$ – $\pi$  entre les cycles aromatiques (centroïde...centroïde = 3.75-3.83 Å) formant un réseau tridimensionnel. Ainsi, ces empilements en colonnes interagissent entre eux par de nombreuses interactions type C–H...Cl qui varient entre 2.61 et 2.93 Å.

### ➤ Complexe **ZnL3**

Le ligand **L3** présente la particularité d'avoir deux groupements azobenzène portant des groupements électrodonneurs et aussi d'avoir trois sites de coordination (N, N, N). Il nous a paru intéressant de préparer le complexe correspondant afin d'élucider l'influence de la

complexation par un cation métallique des propriétés optiques linéaires et non linéaires du ligand et du complexe.

A température ambiante le ligand **L3** a été mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc dans un mélange DCM/ACN (schéma 8). Par diffusion liquide-liquide d'éther diéthylique dans une solution contenant le complexe, des monocristaux de bonne qualité pour la diffraction des rayons X ont été obtenus.

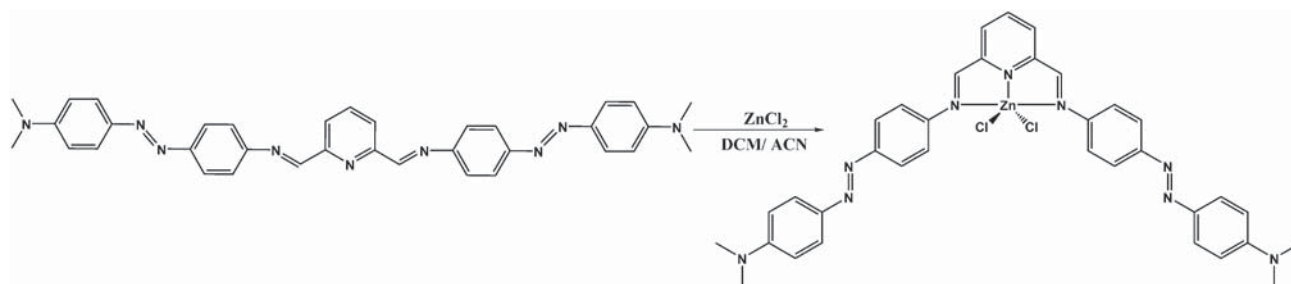


Schéma 8. Synthèse du complexe **ZnL3**

Le complexe **ZnL3** cristallise dans le système monoclinique du groupe d'espace centrosymétrique  $P 2_1/n$  avec une molécule indépendante du complexe dans l'unité asymétrique (figure 82). Comme on peut le voir sur la figure 82, le cation métallique zinc(II) est pentacoordiné dans ce complexe et possède une sphère de coordination pyramidale à base carrée déformée qui est formée par deux atomes de chlore et trois atomes d'azote du ligand tridentate bis-iminopyridine (NNN). Cette coordination force les deux fragments imines à adopter une conformation cis. Les longueurs des liaisons Zn–Cl sont de 2.243(4) et 2.230(4) Å et les liaisons Zn–N sont comprises entre 2.060(12) Å avec l'azote du cycle pyridine et 2.315(13)-2.393(13) Å avec les deux azotes de fragments imines (tableau 6). On peut noter que le caractère de double liaison du groupe imine est maintenue (C21–N5 1.276(2) Å et C15–N4 1.278(2) Å).

Tableau 6. Liaisons et angles dans le complexe **ZnL3**

| <b>ZnL3</b>  |           |             |            |
|--------------|-----------|-------------|------------|
| Liaisons (Å) |           | Angles (°)  |            |
| Zn1—Cl1      | 2.243(4)  | Cl1—Zn1—Cl2 | 116.46(16) |
| Zn1—Cl2      | 2.230(4)  | Cl1—Zn1—N4  | 100.87(3)  |
| Zn1—N4       | 2.393(13) | Cl1—Zn1—N6  | 124.69(4)  |
| Zn1—N5       | 2.315(13) | Cl1—Zn1—N5  | 93.83(3)   |
| Zn1—N6       | 2.060(12) | N4—Zn1—N6   | 73.00(5)   |
| N4—C15       | 1.278(2)  | N4—Zn1—N5   | 147.46(4)  |

|         |          |            |           |
|---------|----------|------------|-----------|
| N5—C21  | 1.276(2) | N6—Zn1—N5  | 74.74(5)  |
| C15—C16 | 1.465(2) | Cl2—Zn1—N4 | 94.65(3)  |
| C20—C21 | 1.467(2) | Cl2—Zn1—N6 | 118.80(3) |

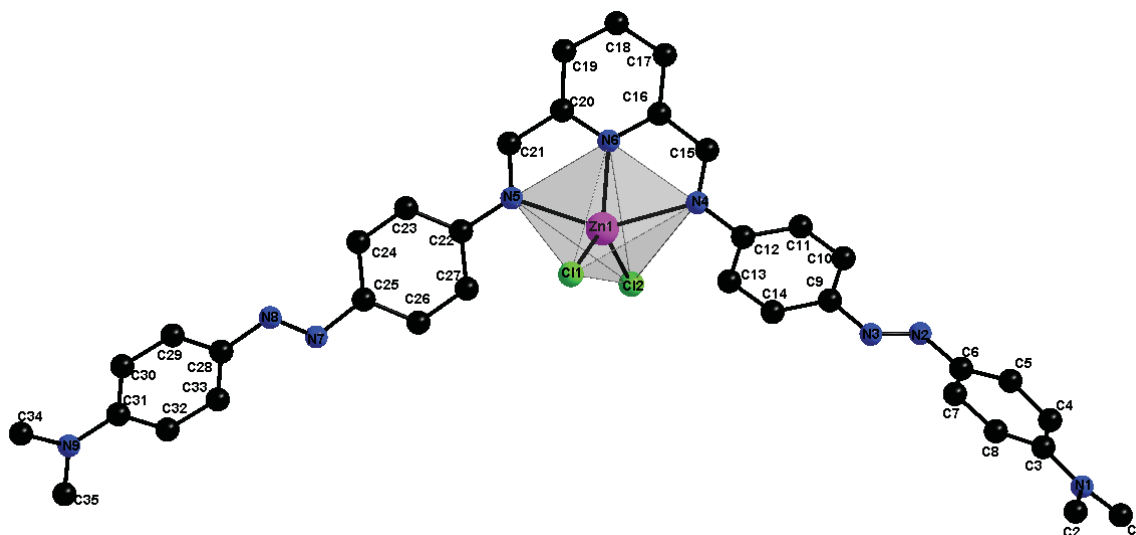


Figure 82. Structure RX du complexe **ZnL3**

$a = 17.8563(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.0251(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.2597(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.9400(10)$ ,  $V = 3264.39(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$

A l'état solide, chaque molécule du complexe **ZnL3** est connectée avec les trois molécules adjacentes par des liaisons hydrogène de type C—H $\cdots$ Cl (H18 $\cdots$ Cl1 2.91(3) Å, H29 $\cdots$ Cl2 2.92(3) Å et H14 $\cdots$ Cl2 2.90(4) Å). Ces interactions aboutissent à la formation de chaînes bidimensionnelles 2D parallèles au plan *ac* (figure 83).

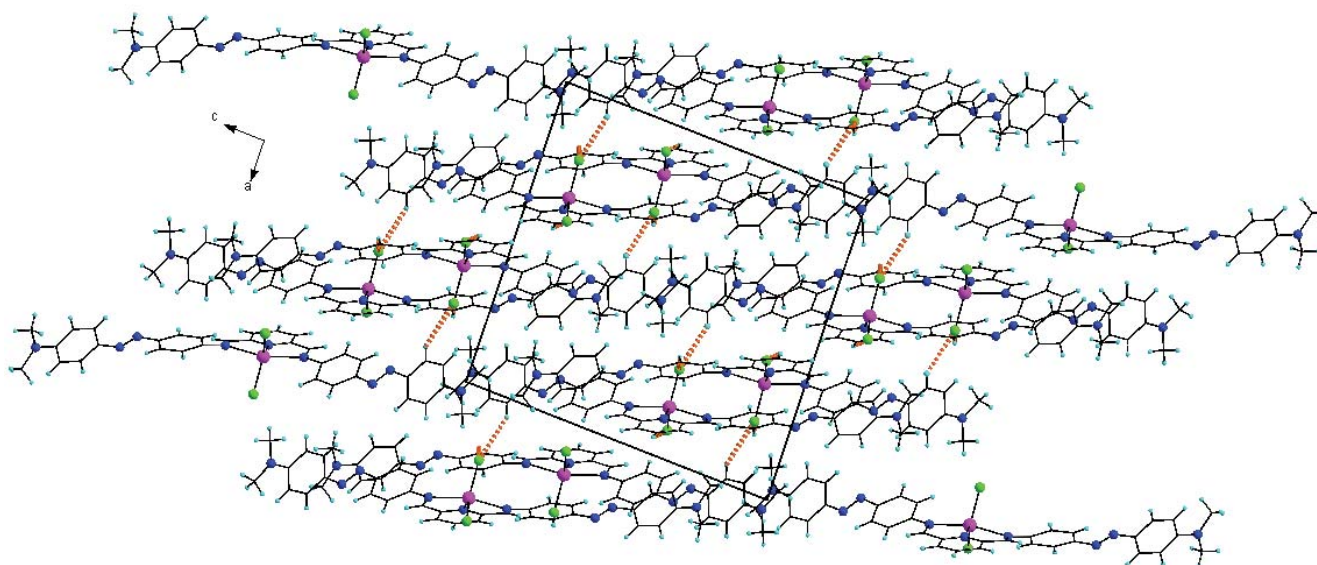


Figure 83. Chaînes supramoléculaires dans **ZnL3** générées par C—H $\cdots$ Cl dans le plan *ac*

Le long de l'axe  $a$  ces molécules sont stabilisées par des contacts  $\pi$ - $\pi$  deux à deux, entre deux cycles aromatiques (pyridine et phényle) de chaque molécule adjacente dans le complexe avec une distance centroïde...centroïde de 3.66 Å (figure 84).

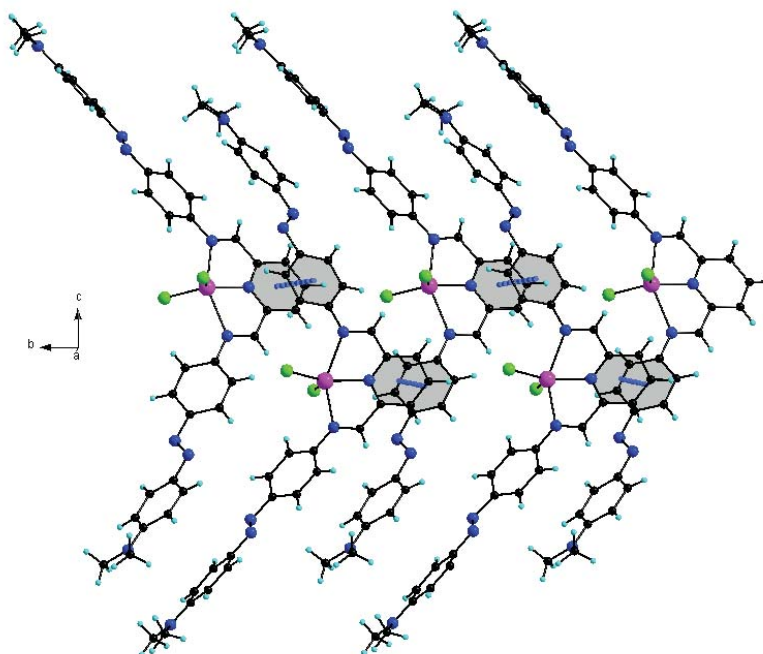


Figure 84. Chaines supramoléculaires dans **ZnL1** générées par des contacts  $\pi$ - $\pi$

#### ➤ Complexe **ZnL4**

La réaction de complexation de ce ligand avec le chlorure de zinc a été effectuée dans les mêmes conditions que celles mentionnées précédemment pour le ligand **L3**. Le complexe **ZnL4** est obtenu sous forme de poudre comme mis en évidence par les analyses par spectrométrie de masse, Infrarouge et spectroscopie UV-Visible, mais les essais de cristallisation réalisés ne nous ont pas permis d'obtenir des monocristaux pour la diffraction des rayons X.

#### b. Spectroscopie UV-Visible des complexes de zinc(II)

##### ➤ Complexe : **ZnL1**

L'étude spectroscopique a été effectuée dans le dichlorométhane à température ambiante. Le spectre UV-Visible du ligand **L1** et de son complexe **ZnL1** (figure 85) montre un déplacement bathochrome d'environ 66 nm de la bande d'absorption du ligand **L1** située dans le visible après complexation par le zinc(II). Ce déplacement bathochrome indique une augmentation du pouvoir accepteur du fragment imino-pyridine suite à la complexation par le chlorure de zinc



qui joue le rôle d'un acide de Lewis. Notons que le spectre du complexe **ZnL1** obtenu par dissolution de cristaux du complexe dans le dichlorométhane est identique à celui obtenu par dosage UV-Vis du ligand par  $\text{ZnCl}_2$  lors de l'ajout d'un équivalent.

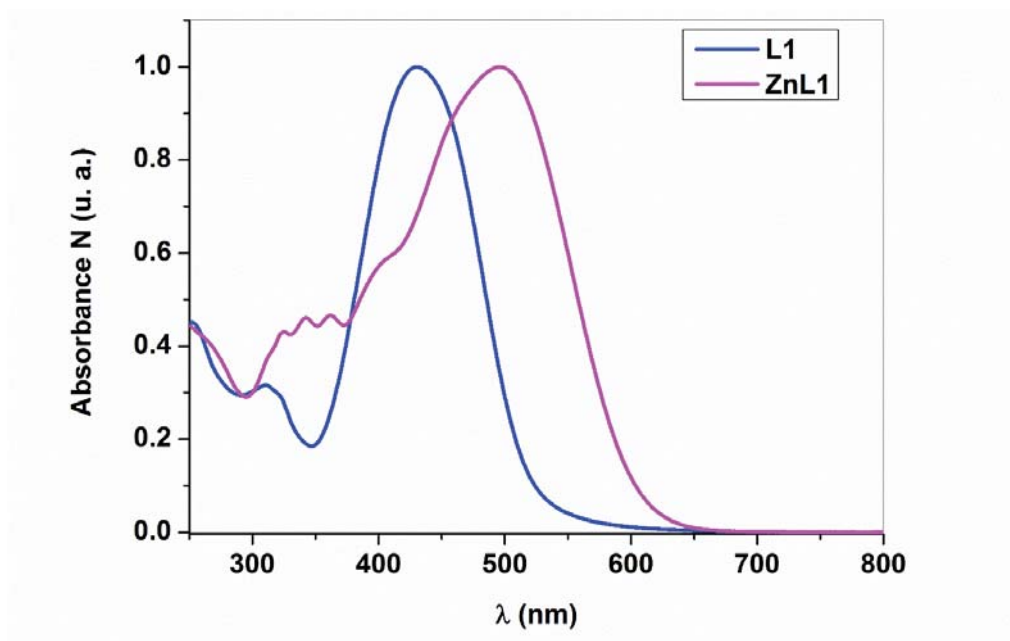


Figure 85. Spectre UV-Visible du complexe **ZnL1** dans le dichlorométhane.

#### a. Complexe : **ZnL2**

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe **ZnL2** montre un faible déplacement de la bande spectrale de 10 nm, vers les faibles longueurs d'onde, par rapport à celle du ligand libre **L2**. De plus la figure 86 montre une large bande de faible intensité dans le domaine du visible.

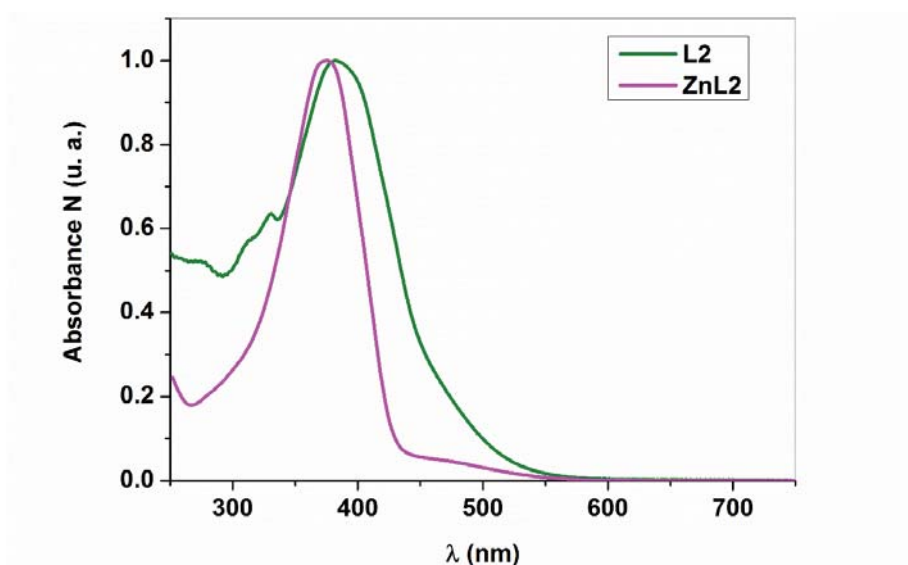


Figure 86. Spectres UV-Visible du complexe **ZnL2** dans le dichlorométhane

➤ *Complexe : ZnL3*

Comme observé pour le complexe **ZnL1**, un effet bathochrome est également présent dans le cas du complexe **ZnL3**, qui s'explique par l'augmentation du pouvoir accepteur au niveau du ligand suite à sa complexation avec  $\text{ZnCl}_2$  qui présente le caractère d'un acide de Lewis. Le spectre est similaire à celui obtenu par titrage UV-Visible lors d'un ajout d'un équivalent de  $\text{Zn(II)}$ , ce qui confirme les résultats obtenus par le dosage UV-Visible (figure 87).

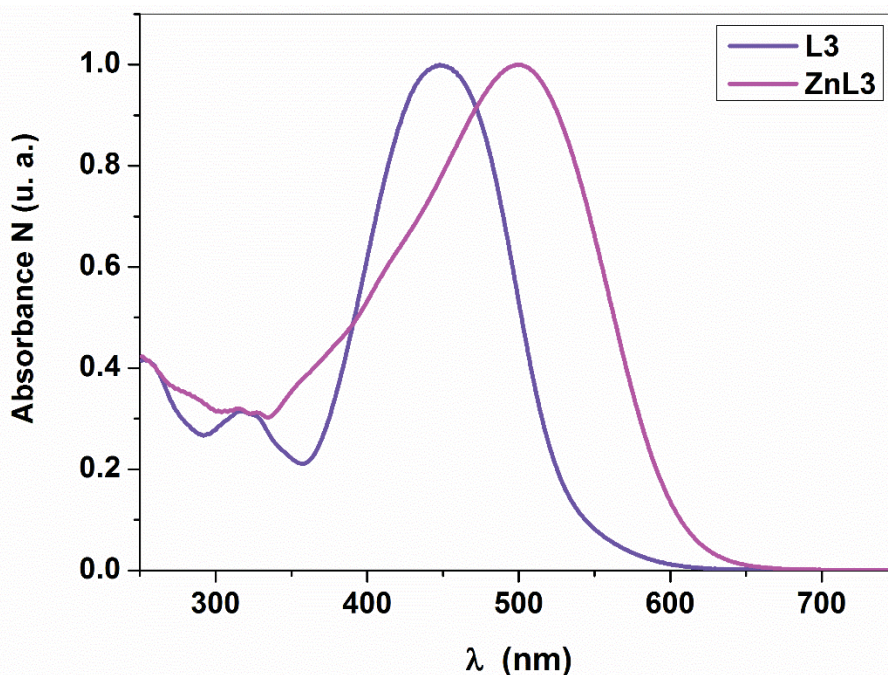


Figure 87. Spectres UV-Visible du complexe **ZnL3** dans le dichlorométhane

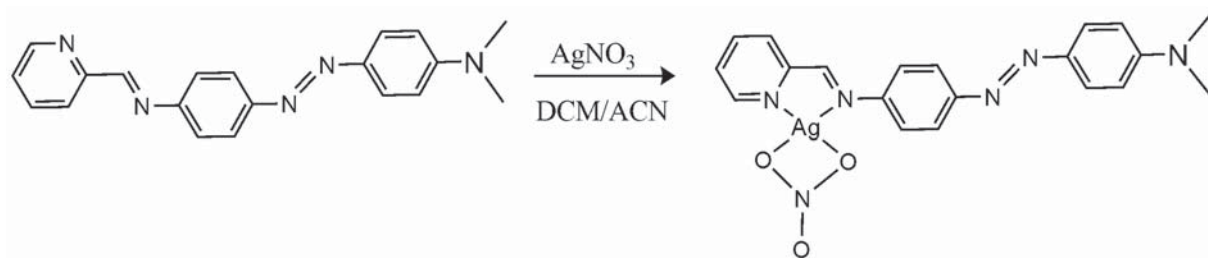
## 2. Complexes d'argent

Dans le but d'étudier l'influence de la nature du cation métallique sur les propriétés optiques non linéaires des différents ligands préparés, nous avons préparé des complexes d'argent(I) avec les ligands **L1** et **L2**.

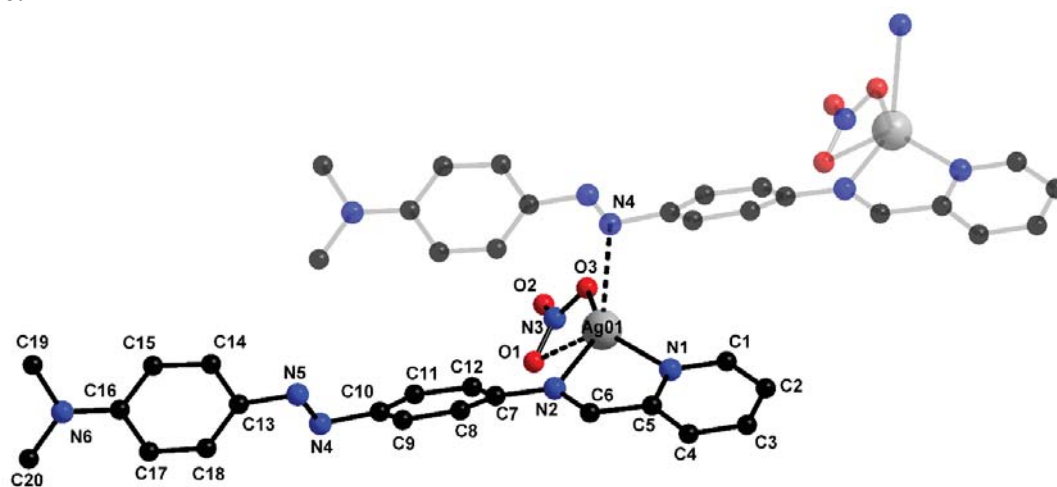
### a. Synthèse et description structurale

➤ *Complexe AgL1*

La même réaction de complexation utilisée avec le chlorure de zinc a été réalisée en utilisant le nitrate d'argent comme cation métallique. Ainsi, un équivalent de ligand **L1** est ajouté à un équivalent de précurseur métallique ( $\text{AgNO}_3$ ) dans un mélange de solvant dichlorométhane/acétonitrile à température ambiante (schéma 9).

Schéma 9. Synthèse du complexe *AgL1*

Suite à la diffusion liquide-liquide d'éther diéthylique dans une solution de DCM/ACN contenant le complexe **AgL1**, des monocristaux de bonne qualité ont été obtenus après une semaine.

Figure 88. Structure RX du complexe *AgL1*

$$a = 8.4111 (5) \text{ \AA}, b = 9.8304 (18) \text{ \AA}, c = 13.1372 (19) \text{ \AA}, \alpha = 78.489 (13)^\circ, \beta = 84.242 (7)^\circ, \gamma = 70.193 (8)^\circ, V = 1000.8 (2) \text{ \AA}^3, Z = 2.$$

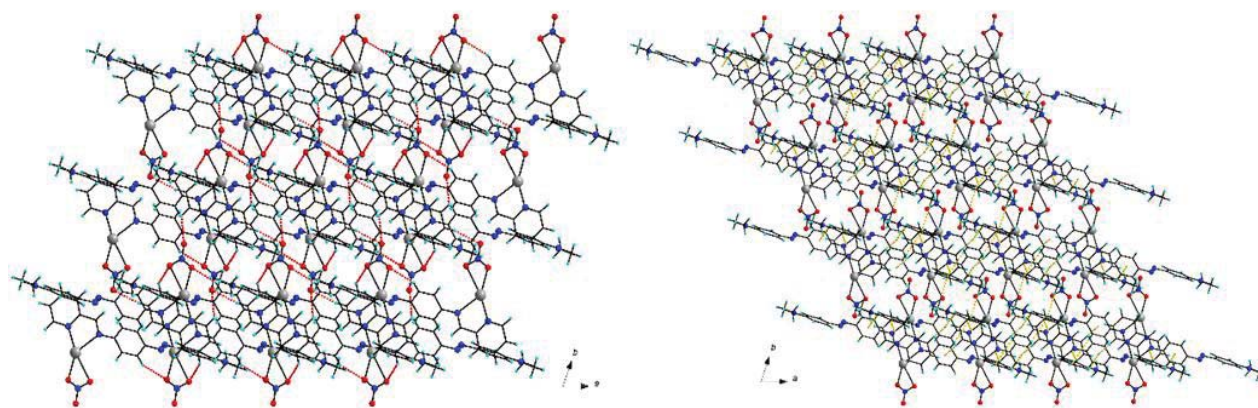
L'analyse structurale indique que le complexe **AgL1** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. Comme le montre la figure 88, l'ion Ag(I) est lié à la fois aux deux azote du fragment iminopyridine et à un atome d'oxygène de l'anion nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Comme on peut le constater, cet anion est relativement distordu par rapport à la forme habituelle en Y. Comme dans le cas du complexe de zinc, le ligand présente un changement de conformation après la coordination avec le nitrate d'argent (trans-cis) avec un angle de torsion formé par N1–C1–C6–N2 égale à 1.11 °. On peut noter que cette distorsion de l'anion est probablement due à la coordination du ligand à cause du faible angle N–Ag–N (N1–Ag01–N2, 71.43 °) qui est bien inférieur à celui d'une géométrie trigonale plane.

Tableau 7. Liaisons et angles dans le complexe *AgLI*

| AgLI    |              |                          |            |
|---------|--------------|--------------------------|------------|
|         | Liaisons (Å) |                          | Angles (°) |
| Ag01—O3 | 2.285(2)     | O3—Ag01—N1               | 143.75(9)  |
| Ag01—N1 | 2.307(2)     | O3—Ag01—N2               | 141.85(8)  |
| Ag01—N2 | 2.477(2)     | N1—Ag01—N2               | 71.43(8)   |
| N2—C6   | 1.265(4)     | N3—O3—Ag01               | 109.84(19) |
| N1—C1   | 1.338(4)     | O3—Ag01—N4 <sup>ii</sup> | 87.491(87) |
| N1—C5   | 1.355(4)     | N1—Ag01—N4 <sup>ii</sup> | 95.581(87) |
| C5—C6   | 1.473(4)     |                          |            |

Comme le montre la figure 89 en pointillés, l'argent présente de faibles interactions avec un atome d'oxygène d'un deuxième anion (Ag—O) et avec un atome d'azote du fragment azo de la molécule adjacente (Ag01...O1 2.8447(25) Å et Ag01...N4 2.6970(28) Å).

Comme pour le complexe de zinc la longueur de la liaison Ag—N entre le métal et l'azote de la pyridine (Ag01—N1 2.307(2) Å) est plus courte que celle avec l'azote de l'imine (Ag01—N2 2.477(2) Å) et on constate que la longueur de la double liaison C6—N2 est également maintenue.

Figure 89. Interactions intermoléculaires dans *AgLI*

A l'état solide, les trois oxygènes du fragment nitrate forment plusieurs liaisons hydrogènes C—H...O et génèrent des chaînes parallèles au plan ab. L'ensemble de ces liaisons est regroupé dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 8. Distances  $d(D\cdots H)$ ,  $d(H\cdots A)$ , et  $d(D\cdots A)$  et angles  $\angle(DHA)$  dans *AgLI*

| D—H...A                        | $d(D\cdots H)$ | $d(H\cdots A)$ | $d(D\cdots A)$ | $\angle(DHA)$ |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| C3—H3...O1 <sup>i</sup>        | 0.93           | 2.56           | 3.2867(55)     | 134.38        |
| C1—H1...O2 <sup>ii</sup>       | 0.93           | 2.60           | 3.1472(43)     | 118.00        |
| C2—H2...O2 <sup>iii</sup>      | 0.93           | 2.41           | 3.3178(38)     | 163.25        |
| C9—H9...O3 <sup>iv</sup>       | 0.93           | 2.52           | 3.3765(37)     | 152.72        |
| C1—H1...Cg2 <sup>v</sup>       | 0.93           | 3.13           | 3.7601(40)     | 125.86        |
| C11—H11...Cg3 <sup>vi</sup>    | 0.93           | 3.03           | 3.8268(40)     | 144.11        |
| C15—H15...Cg1 <sup>vii</sup>   | 0.93           | 2.82           | 3.6887(38)     | 154.48        |
| C17—H17...Cg2 <sup>vii</sup>   | 0.93           | 2.95           | 3.5703(45)     | 125.39        |
| C20—H20C...Cg3 <sup>viii</sup> | 0.96           | 2.71           | 3.4666(50)     | 135.90        |

Cg1, Cg2, et Cg3 sont les centres de gravité de N1/C1=C5; C7÷C12; et C13÷C18.

Symétries utilisées pour générer les atomes: i) 2-x, -y, 1-z; ii) 2-x, 1-y, 1-z; iii) 1+x, -1+y, z; iv) -1+x, y, z; v) 2+x, y, z, vi) -x, -y, 2-z; vii) x, y, z; viii) -1-x, 1-y, 2-z.

À l'échelle supramoléculaire, les chaînes des molécules du complexe sont aussi stabilisées par un autre type de liaison hydrogène ( $C-H \cdots \pi$ ) qui s'établit entre les trois cycles aromatiques du ligand et les atomes d'hydrogène des molécules adjacentes (figure 90).

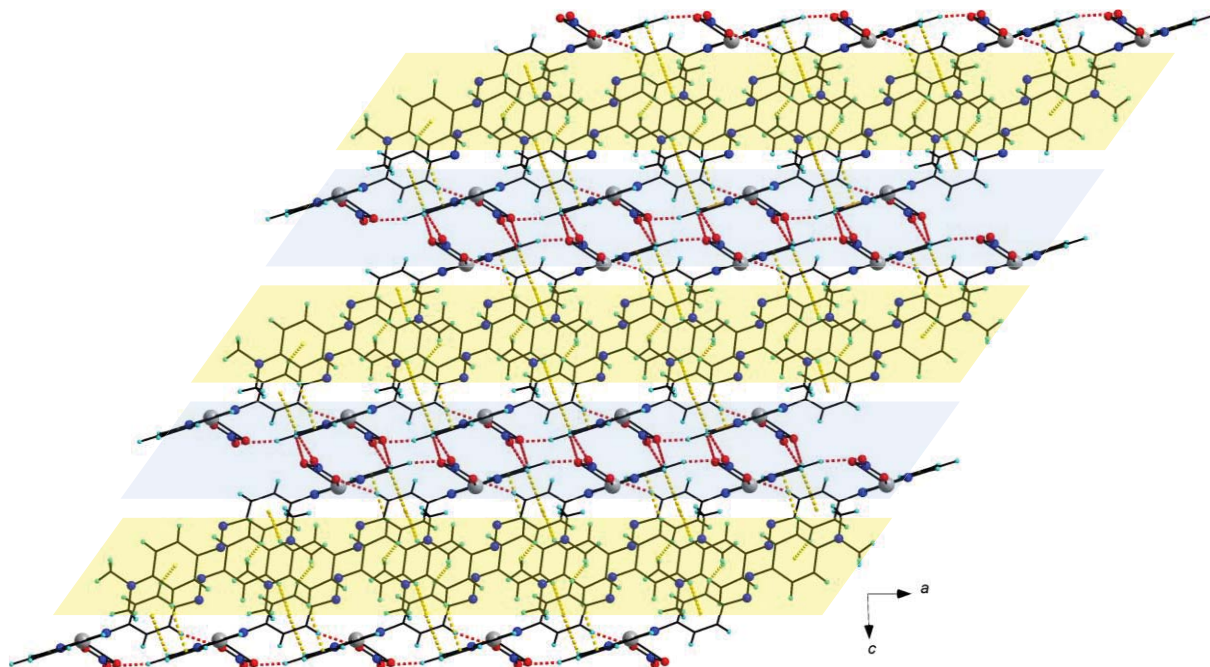


Figure 90. Interactions intermoléculaires dans **AgL1** dans le plan *ac*

### ➤ Complexe **AgL2**

A température ambiante, le ligand **L2** a été mis à réagir avec un équivalent de nitrate d'argent dans le même mélange de solvant (dichlorométhane/acétonitrile) pour donner le complexe neutre [**AgL2NO<sub>3</sub>**] noté **AgL2**, de stœchiométrie 1:1, (schéma 10) sous forme de cristaux oranges de bonnes qualité pour l'étude par diffraction de rayons X.

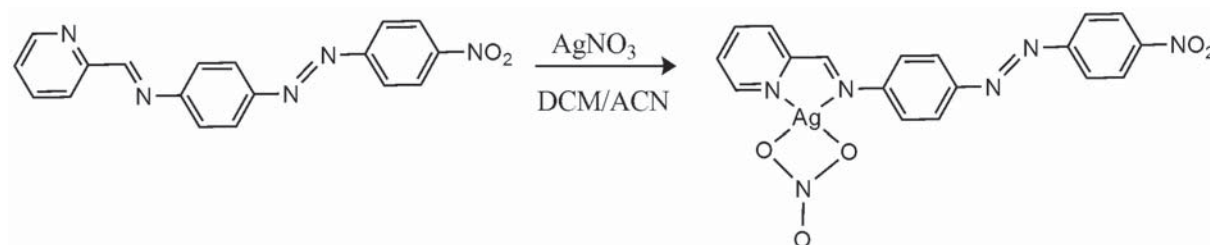


Schéma 10. Synthèse du complexe **AgL2**

Des cristaux de bonne qualité ont été obtenus et ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante pour confirmer les résultats observés par dosage en UV-Visible. Ce complexe nommé **AgL2** cristallise dans le système monoclinique du groupe d'espace centrosymétrique  $P 2_1/c$  avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (figure 91). Contrairement au complexe **AgL1** le complexe d'argent avec le ligand **L2** est quasiment plan comme le montre la figure 41-b, l'anion nitrate étant bien sous sa forme habituelle en Y. Dans ce complexe, l'ion d'argent(I) présente une géométrie tétraédrique légèrement déformée. Cependant l'argent(I) est lié d'une part aux deux atomes d'azote du groupement imino-pyridine et d'autre part aux deux atomes d'oxygène de l'anion nitrate.

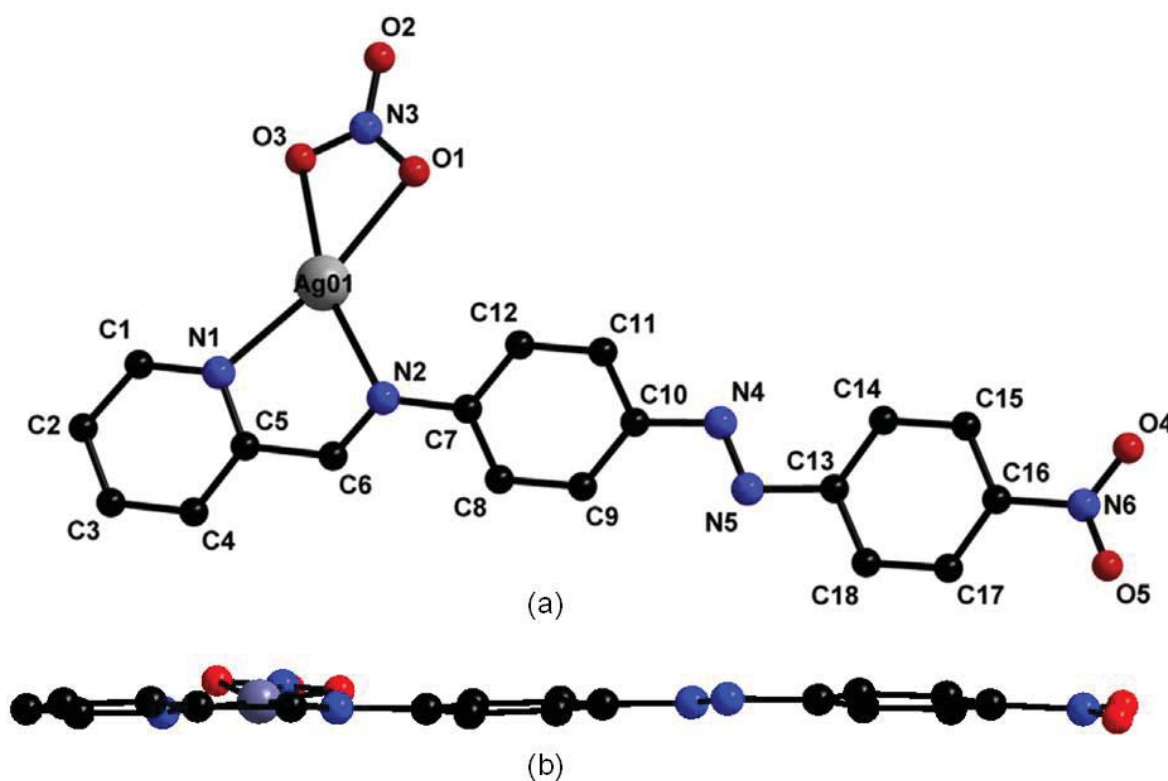


Figure 91. Structure RX du complexe **AgL2**

$$a = 9.731(2) \text{ \AA}, b = 8.1053(9) \text{ \AA}, c = 22.570(8) \text{ \AA}, \beta = 101.776(2)^\circ, V = 1904.2(2) \text{ \AA}^3, Z = 4$$

Comme dans le complexe **AgL1**, la présence de l'anion nitrate favorise l'interaction de type  $H \cdots O$ . En effet on observe des liaisons hydrogène qui s'établissent entre deux atomes d'oxygène de l'anion et des hydrogènes des molécules adjacentes. On peut aussi noter que les deux oxygènes du groupe nitro interviennent également dans des contacts ( $H \cdots O$ ) avec les molécules voisines. On remarque également que les molécules interagissent entre elles par l'intermédiaire

de contact  $\pi$ - $\pi$  dans le complexes avec une distance centroïde...centroïde de 3.55 et 3.93 Å (figure 92). L'ensemble des liaisons et des angles est regroupé dans les tableaux 9 et 10.

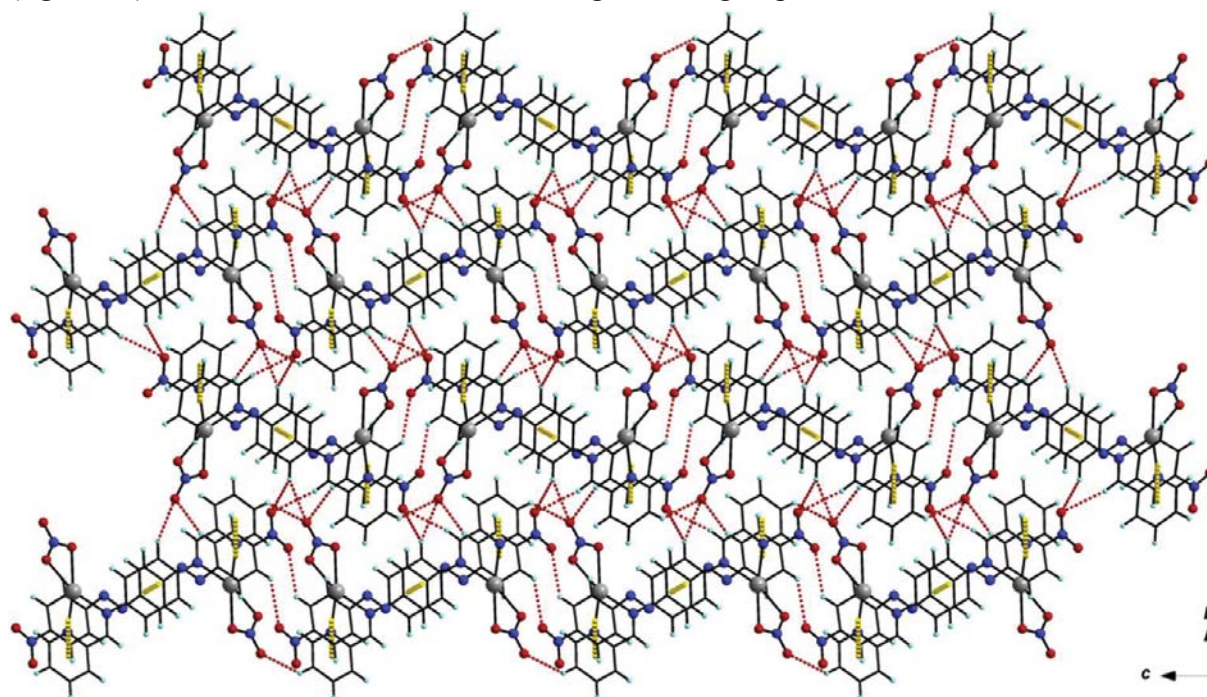


Figure 92. Interactions intermoléculaires dans AgL2 dans le plan bc

Tableau 9. Liaisons et angles dans le complexe AgL2

| AgL2         |          |            |            |
|--------------|----------|------------|------------|
| Liaisons (Å) |          | Angles (°) |            |
| Ag01—N1      | 2.294(3) | N1—Ag01—N2 | 73.68(10)  |
| Ag01—N2      | 2.332(3) | N1—Ag01—O3 | 121.64(17) |
| Ag01—O3      | 2.364(7) | N2—Ag01—O3 | 163.94(19) |
| Ag01—O1      | 2.426(8) | N1—Ag01—O1 | 169.53(18) |
| C1—N1        | 1.334(5) | N2—Ag01—O1 | 116.77(17) |
| C5—N1        | 1.337(5) | O3—Ag01—O1 | 48.0(2)    |
| C6—N2        | 1.263(5) |            |            |

Tableau 10. Distances  $d(D\cdots H)$ ,  $d(H\cdots A)$ , et  $d(D\cdots A)$  et angles  $\angle(DHA)$  dans AgL2

| D—H...A                    | $d(D\cdots H)$ | $d(H\cdots A)$ | $d(D\cdots A)$ | $\angle(DHA)$ |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| C2—H2...O2 <sup>i</sup>    | 0.93           | 2.68           | 3.4063(58)     | 134.68        |
| C6—H6...O4 <sup>ii</sup>   | 0.93           | 2.67           | 3.5218(58)     | 151.07        |
| C8—H8...O2 <sup>iii</sup>  | 0.93           | 2.67           | 3.4497(51)     | 141.13        |
| C8—H8...O4 <sup>ii</sup>   | 0.93           | 2.67           | 3.4385(54)     | 139.89        |
| C14—H14...O2 <sup>iv</sup> | 0.93           | 2.68           | 3.3754(69)     | 131.72        |
| C17—H17...O5 <sup>v</sup>  | 0.93           | 2.63           | 3.3371(57)     | 132.78        |

Symétries utilisées pour générer les atomes: i) 1+x, 1+y, 2+z; ii) -1+x, 2,5-y, 0,5+z; iii) x, 2,5-y, 1,5+z; iv) -2+x, 1+y, z; v) -x, 0,5+y, 1,5-z.

b. Spectroscopie UV-Visible des complexes d'argent(I)

➤ Complexe AgL1

Le spectre UV-visible (figure 93) est obtenu par dissolution des cristaux du complexe **AgL1** dans le dichlorométhane. On remarque que le spectre est exactement le même que celui obtenu par dosage UV-Visible lors de l'ajout d'un équivalent de nitrate d'argent confirmant ainsi les observations faites lors du titrage par spectroscopie UV-Visible. Suite à la complexation un effet bathochrome est observé montrant un décalage de la bande d'absorption dans le visible de 38 nm par rapport au ligand libre **L1**. Ceci est dû, comme indiqué précédemment, à la présence du nitrate d'argent(I) qui joue le rôle d'un acide de Lewis.

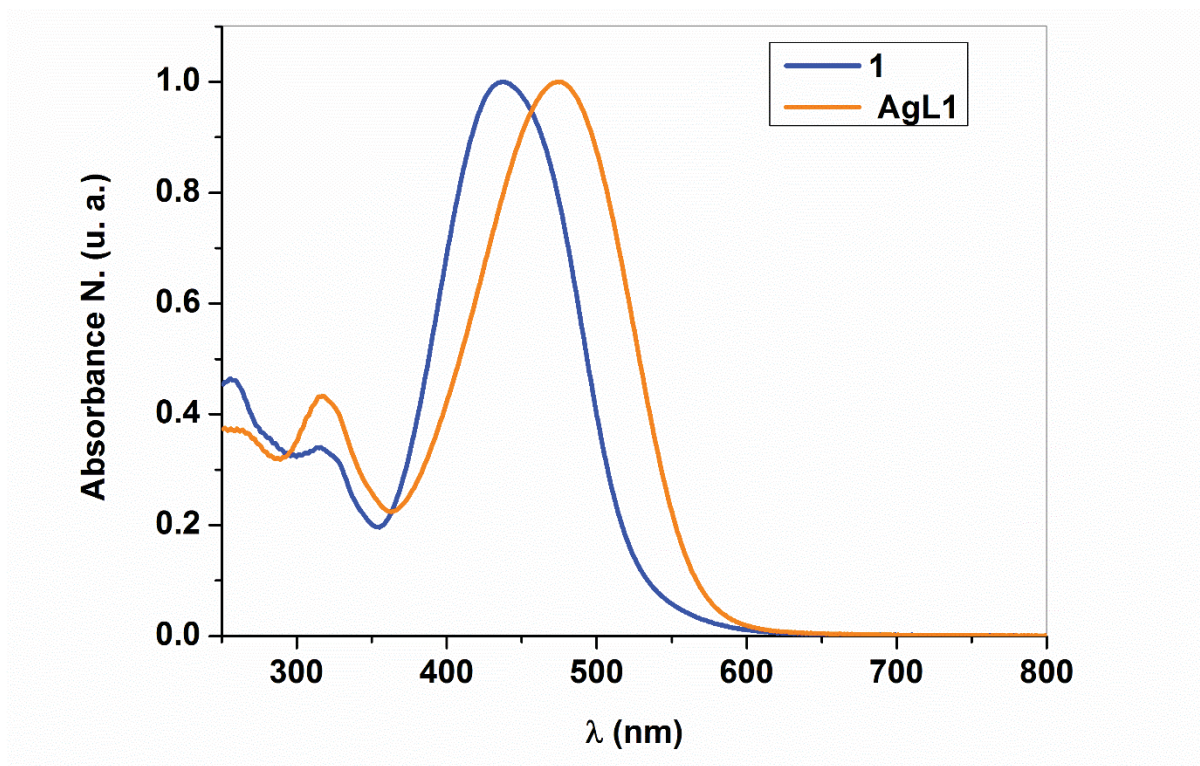


Figure 93. Spectre UV-Visible du complexe **AgL1** dans le dichlorométhane

➤ Complexe AgL2

Pour le ligand **L2** et contrairement au complexe de chlorure de zinc **ZnL2**, le spectre d'absorption UV-Visible de **AgL2** (figure 94) montre un effet bathochrome de 26 nm par rapport au ligand seul suite à la complexation avec le nitrate d'argent, ce qui est probablement dû à une augmentation du pouvoir accepteur du fragment imino-pyridine par le fragment  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ .



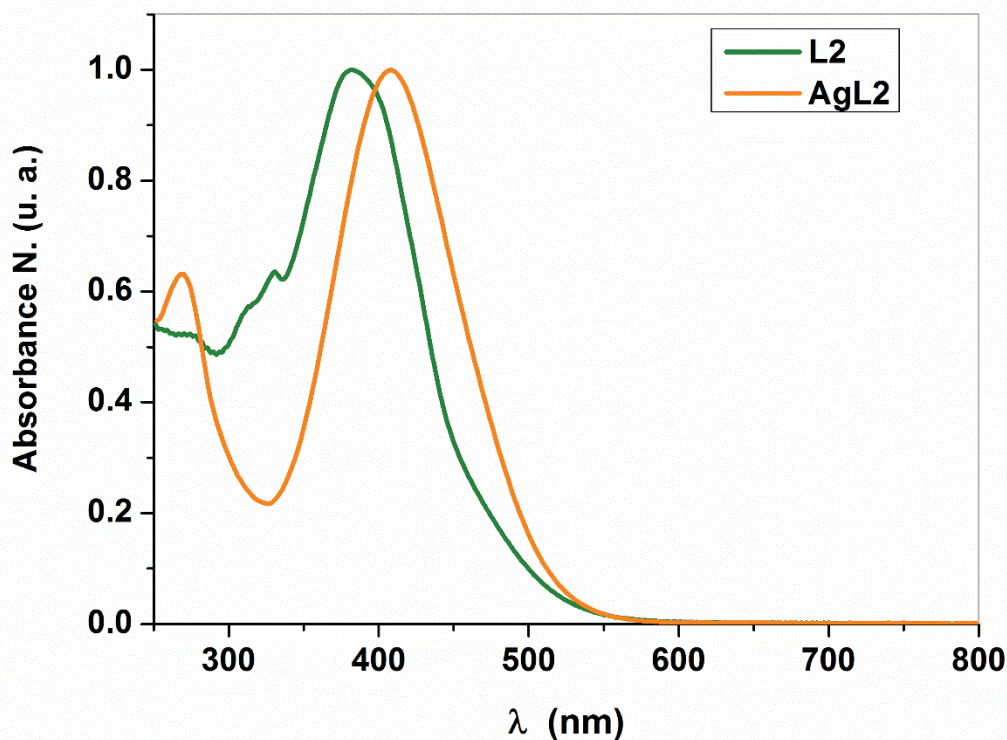


Figure 94. Spectre UV-Visible du complexe **AgL2** dans le dichlorométhane

### 3. Complexes de Rhénium

Dans les complexes précédemment décrits nous avons mis en évidence l'effet de la complexation sur les propriétés optiques linéaires des ligands. Nous avons observé un transfert de charge intramoléculaire plus important pour les complexes comparés à leurs ligands. Nous nous sommes alors intéressés à l'utilisation de cations métalliques à base de rhénium(I) qui sont connus pour présenter un transfert de charge électronique entre le métal et le ligand. Notre choix s'est alors porté sur l'utilisation du précurseur qui a déjà montré un bon pouvoir de complexation avec les dérivés de type imino-pyridine dont les complexes présentent un transfert de charge métal-ligand ( $\text{Re}(d\pi) \rightarrow \text{ligand}(\pi^*)$   $^1\text{MLCT}$ ) [23].

#### a. Synthèse description structurale

Par chauffage au reflux dans un mélange dichlorométhane/toluène, le précurseur de  $\text{ReCl}(\text{CO})_5$  perd deux groupements carbonyles ce qui permet la coordination du ligand imino-pyridinique

[23] R. N. Dominey, B. Hauser, J. Hubbard, J. Dunham, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 4754-4758.

en quantité stœchiométrique. Des cristaux ont été obtenus par recristallisation dans un mélange hexane/ acétone pour les deux complexes à base des ligands **L1** et **L2** (schéma 11).

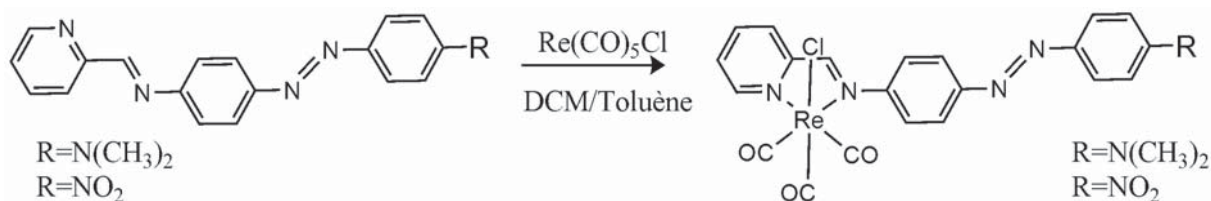


Schéma 11. Synthèse des complexes **ReL1** et **ReL2**

### ➤ Complexe **ReL1**

Le complexe **ReL1** cristallise dans le système triclinique du groupe d'espace centrosymétrique *P*-1, avec le rhénium(I) qui se trouve dans une géométrie octaédrique légèrement déformée (figure 95).

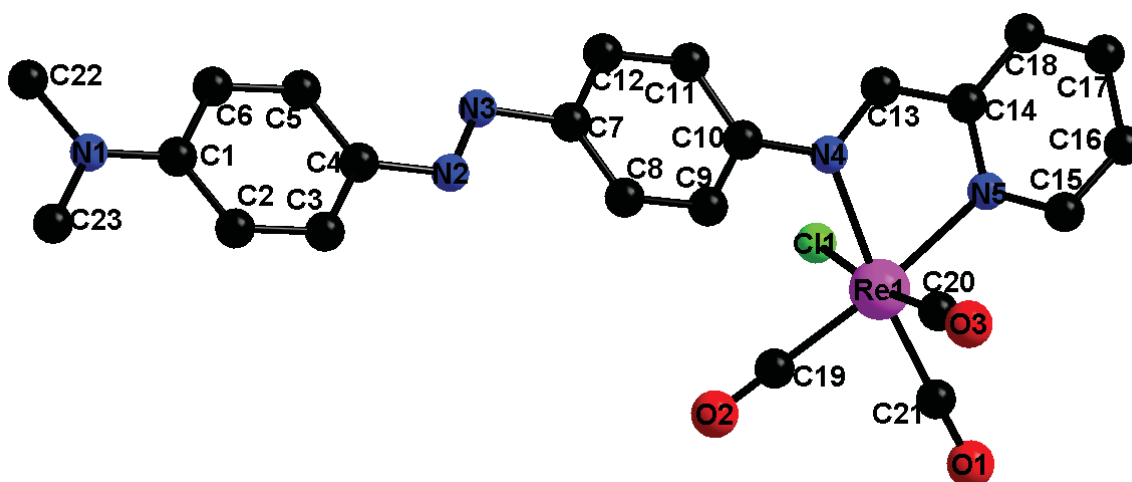


Figure 95. Structure RX du complexe **ReL1**.

$$a = 8.104(3) \text{ \AA}, b = 9.100(4) \text{ \AA}, c = 15.955(8) \text{ \AA}, \alpha = 84.241(4)^\circ, \beta = 89.033(3)^\circ, \\ \gamma = 82.560(3)^\circ, V = 1160.93(9) \text{ \AA}^3, Z = 1.$$

Le fragment azobenzène est bien plan et ne varie pas par rapport au ligand libre, tandis que l'angle dièdre entre le groupement imino-pyridine et l'azo est de l'ordre de  $32.8(3)^\circ$  ce qui est presque la moitié de l'angle de torsion observé pour le ligand libre entre ces deux unités. Le Re(I) est en fait lié au ligand bidentate par les deux azotes (N,N), aux trois groupements carbonyles (-C=O) et à un atome de chlore. Dans ce complexe l'angle qui désigne la conformation cis est très proche de l'angle idéal ( $90^\circ$ ), sauf pour l'angle formé par N–Re1–N qui est égale à  $74.33(2)^\circ$  qui est donc déformé par la courte distance imposée par le fragment  $\alpha$ -imino-pyridyl. On peut noter aussi que les longueurs des liaisons Re–N ne sont pas égales (Re–N4=  $2.206(5) \text{ \AA}$ , Re–N5=  $2.177(5) \text{ \AA}$ ). De plus, il a été montré comme avec les

complexes précédents, que le caractère de la double liaison (C13–N4 1.267(9) Å) est conservée dans le complexe de rhénium(I).

Comme indiqué dans le tableau 11 on observe un allongement des groupements carbonyles équatoriaux avec des différences de 0.10 et 0.12 Å. En revanche, les longueurs des liaisons rhénium-carbonyles Re–O sont plus courtes pour les groupements équatoriaux que pour le groupement axial (0.069 et 0.10 Å respectivement). Cette légère différence est probablement due à l'existence d'un phénomène appelé rétro-donation  $\pi$  du métal vers le ligand.

À l'échelle supramoléculaire, on distingue l'interaction entre les molécules du complexe par l'intermédiaire de liaisons hydrogène C–H $\cdots$ O (H13 $\cdots$ O1 2.647(7) Å; H6 $\cdots$ O2 2.641(8) Å; H23 $\cdots$ O3 2.705(9) Å) qui s'établissent entre les carbonyles et les hydrogènes d'une imine et du groupe méthyle, ces interactions formant des couches parallèles au plan *bc* (figure 96).

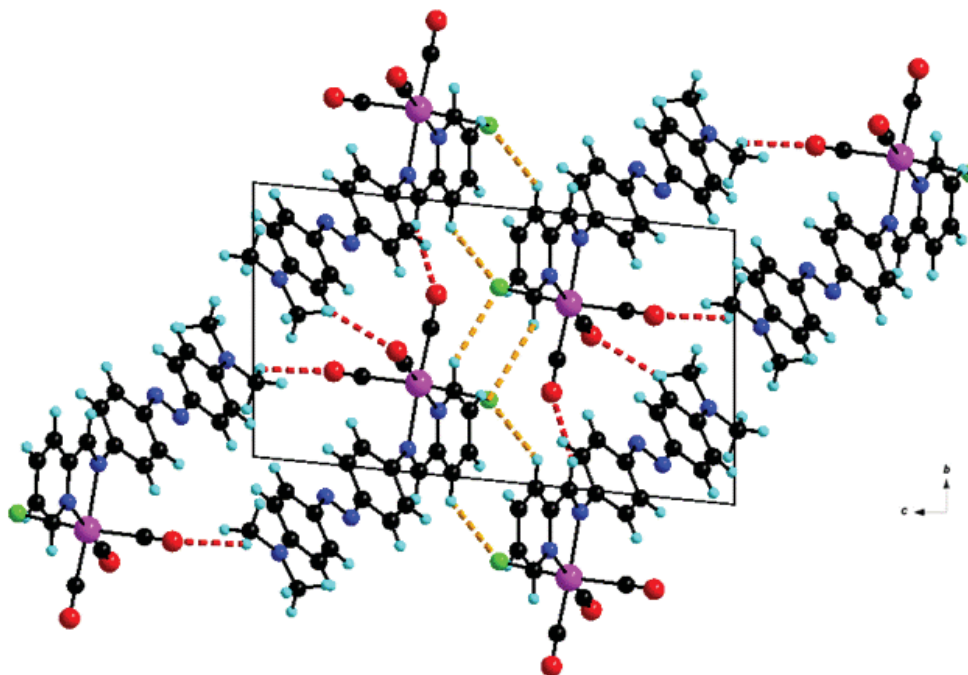


Figure 96. Structure en couches de **ReLI** vue selon l'axe *a*. Les liaisons hydrogène de type H $\cdots$ O, sont représentées par des pointillés rouges et de type H $\cdots$ Cl sont représentées par des pointillés jaunes.

Comme le montre la figure 96, ces chaînes sont aussi stabilisées par des faibles liaisons hydrogène de type C–H $\cdots$ Cl (H15 $\cdots$ Cl1 2.957(1) Å; H18 $\cdots$ Cl1 3.083(2) Å). A l'état solide et le long de l'axe *b* ces molécules s'empilent par des interactions C–H $\cdots$  $\pi$  qui s'établissent entre un cycle aromatique de l'azobenzène et un hydrogène du cycle pyridine de la molécule adjacente (C7 $\cdots$ H22, 3.100, C8 $\cdots$ H23, 3.199, C11 $\cdots$ H17, 3.110, C19 $\cdots$ H16, 3.201).

Ensuite, et comme il est présenté dans la figure 97, les molécules adjacentes de ce complexe interagissent entre elles par un recouvrement de type  $\pi$ - $\pi$  qui s'établit entre un cycle aromatique de l'azobenzène et le cycle pyridine (centroïde  $\cdots$  centroïde 3.79 Å). On peut noter que, selon l'axe c, et grâce à ces interactions la distance Re-Re est égale 6.29 Å.

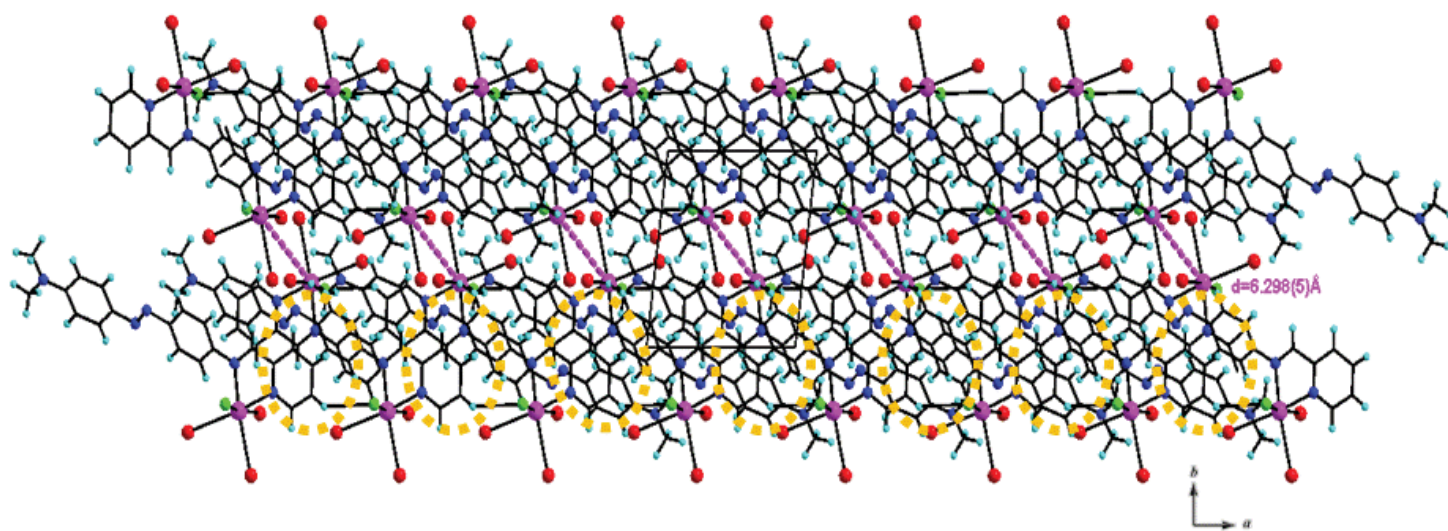


Figure 97. Empilement des molécules du complexe **ReL1** dans le plan *ab*. Les zones d'interactions  $C-H\cdots\pi$  et  $\pi$ - $\pi$  sont représentés par des cercles jaunes pointillés. La distance  $Re-Re$  est représentée par la ligne rose en pointillés.

Tableau 11. Liaisons et angles dans le complexe **ReL1**

| liaisons (Å) |          | Angles °    |           |
|--------------|----------|-------------|-----------|
| <b>ReL1</b>  |          |             |           |
| Re1—C19      | 1.955(9) | N4—Re1—N5   | 74.33(2)  |
| Re1—C20      | 2.024(9) | N4—Re1—C11  | 84.77(2)  |
| Re1—C21      | 1.921(7) | N4—Re1—C20  | 90.05(3)  |
| Re1—C11      | 2.467(2) | N4—Re1—C21  | 173.28(3) |
| Re1—N4       | 2.206(5) | N4—Re1—C19  | 101.54(3) |
| Re1—N5       | 2.177(5) | N5—Re1—C20  | 91.05(3)  |
| C21—O1       | 1.130(9) | N5—Re1—C21  | 98.95(3)  |
| C19—O2       | 1.112(1) | N5—Re1—C19  | 173.9(3)  |
| C20—O3       | 1.003(1) | N5—Re1—C11  | 82.64(2)  |
| N4—C13       | 1.267(9) | C19—Re1—C21 | 85.12(4)  |
| C13—C14      | 1.467(9) | C20—Re1—C21 | 90.3(3)   |
| C14—N5       | 1.332(9) | C20—Re1—C19 | 93.37(4)  |

➤ *Complexe ReL2*

Des cristaux orange ont été obtenus pour le complexe **ReL2**, avec un rendement de 88 %, par recristallisation dans un mélange hexane/acétone.

Ce complexe cristallise dans le système triclinique du groupe d'espace centrosymétrique P-1, avec le rhénium (I) qui se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée (figure 98) comme pour le complexe avec le ligand **L1**.

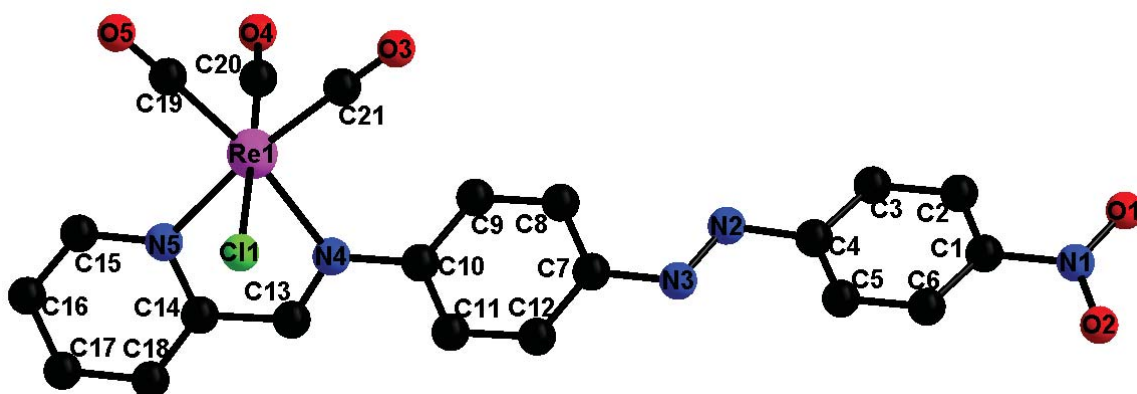


Figure 98. Structure RX du complexe **ReL2**

$$a = 6.6831(3) \text{ \AA}, b = 7.7294(3) \text{ \AA}, c = 22.2172(7) \text{ \AA}, \alpha = 89.464(3)^\circ, \beta = 82.579(3)^\circ, \gamma = 66.953(4)^\circ,$$

$$V = 1046.14(7) \text{ \AA}^3, Z = 1$$

L'angle dièdre entre l'azobenzène et l'imino-pyridine est de  $42.6(3)^\circ$ . En comparant avec les valeurs obtenues pour le complexe **ReL1**, on remarque une différence entre les longueurs des liaisons Re–C équatoriales et axiales moins faible, de 0.061 et 0.065 Å respectivement. La même chose est observée pour les groupements carbonyles avec des longueurs de liaisons de 0.068 et 0.076 Å. Souvent la présence des groupements carbonyle favorise l'établissement des contacts de type H···O, comme cela a été mis en évidence pour le complexe précédent **ReL1**. Cependant dans ce complexe, deux atomes d'oxygènes des groupements carbonyles participent aux liaisons hydrogène avec un hydrogène de la pyridine (H11···O1 2.600(6) Å; H15···O2 2.550(5) Å). On peut noter qu'un oxygène du fragment nitro (–NO<sub>2</sub>) participe également à des liaisons hydrogène avec les molécules adjacentes (H3···O4 2.621(6) Å). A l'état solide, le complexe est aussi stabilisé par une liaison hydrogène de type H···Cl qui s'établit entre l'atome de chlore et un atome d'hydrogène du cycle pyridine (H16···Cl1 2.904(1) Å; H15···Cl1 3.113(2) Å) (figure 99, tableau 12).

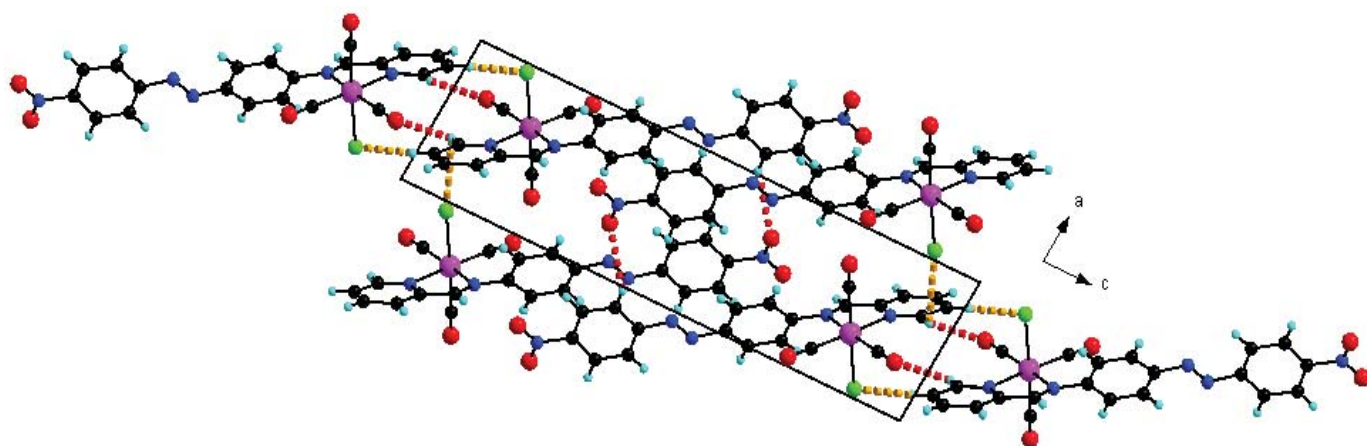


Figure 99. Structure de **ReL2** vue selon l'axe *b*. Les liaisons hydrogène de type  $H\cdots O$ , sont représentées par des pointillés rouges les interactions de type  $H\cdots Cl$  par des pointillés jaunes.

Tableau 12. Liaisons et angles dans le complexe **ReL2**

| Liaisons (Å) |           | Angles (°)  |           |
|--------------|-----------|-------------|-----------|
| <b>ReL2</b>  |           |             |           |
| Re1—C19      | 1.934(7)  | N4—Re1—N5   | 74.69(2)  |
| Re1—C20      | 1.999(7)  | N4—Re1—C11  | 82.05(2)  |
| Re1—C21      | 1.938(6)  | N4—Re1—C20  | 96.75(2)  |
| Re1—C11      | 2.462(2)  | N4—Re1—C21  | 97.80(2)  |
| Re1—N4       | 2.176(6)  | N4—Re1—C19  | 170.81(2) |
| Re1—N5       | 2.180(4)  | N5—Re1—C20  | 92.73(2)  |
| C21—O1       | 1.140(7)  | N5—Re1—C21  | 172.36(2) |
| C19—O2       | 1.132(9)  | N5—Re1—C19  | 97.30(2)  |
| C20—O3       | 1.064(9)  | N5—Re1—C11  | 84.13(2)  |
| N4—C13       | 1.285(8)  | C19—Re1—C21 | 90.06(3)  |
| C13—C14      | 1.448(10) | C20—Re1—C21 | 89.51(3)  |
| C14—N5       | 1.362(9)  | C20—Re1—C19 | 88.02(3)  |

Comme le montre la figure 100 on remarque une interaction intermoléculaire par empilements  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridines avec une distance centroïde...centroïde de 3.84 Å et entre les cycles aromatiques de l'azobenzène avec une distance 4.02 Å.

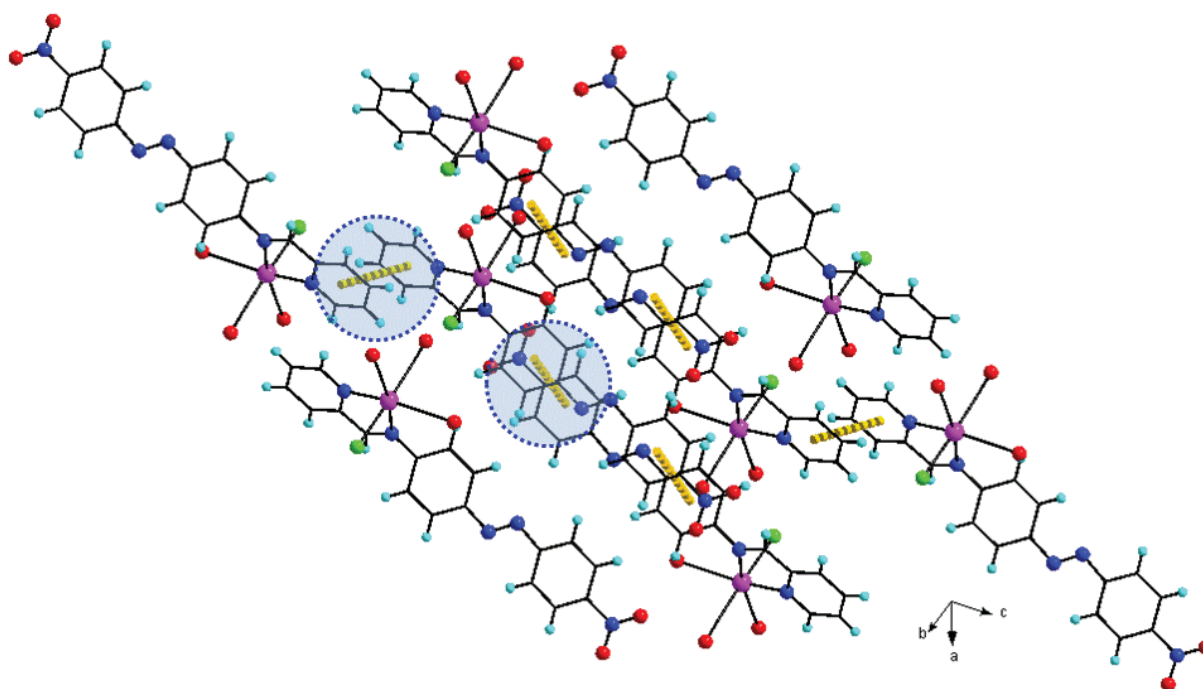


Figure 100. Empilement des molécules dans le complexe **ReL2**. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont représentées par des lignes jaunes en pointillés.

### b. Spectroscopie UV-Visible des complexes de Rhénium

Ces deux complexes de rhénium ont ensuite été analysés par spectroscopie UV-Visible, en solution dans le dichlorométhane avec une concentration d'environ  $10^{-5}$  M.

#### ➤ Complexe **ReL1**

Comme il a été observé pour les complexes de zinc et d'argent, le spectre UV-Visible du complexe **ReL1** indique la présence d'un effet bathochrome suite à la complexation de 20 nm (figure 101). Cependant, on constate l'absence de la bande habituellement présente dans le visible qui correspond au transfert de charge MLCT qui est probablement masquée par la bande d'absorption large  $n$ - $\pi^*$  ainsi que par le transfert de charge intramoléculaire qui s'établit entre le fragment diméthylamino et imino-pyridine.

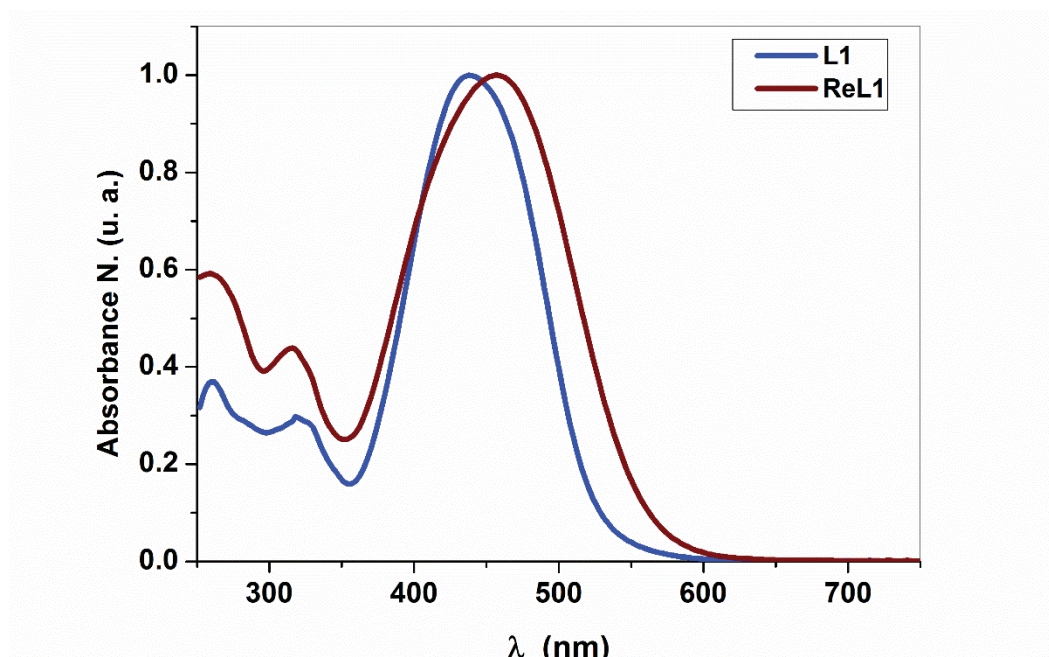


Figure 101. Spectre UV-Visible du complexe **ReL1** dans le dichlorométhane

➤ **Complexe ReL2**

Pour le complexe de rhénium avec le ligand **L2**, le spectre d'absorption UV-Visible (figure 102) indique, le déplacement de la bande d'absorption principale vers les faibles longueurs d'onde ( $\Delta\lambda = 25$  nm) « effet hypsochrome ». On remarque aussi l'apparition d'une bande d'absorption à  $\lambda_{\text{max}} = 458$  nm qui est probablement due à un transfert de charge métal ligand (MLCT) très courant dans les complexes de Re(I) [23].

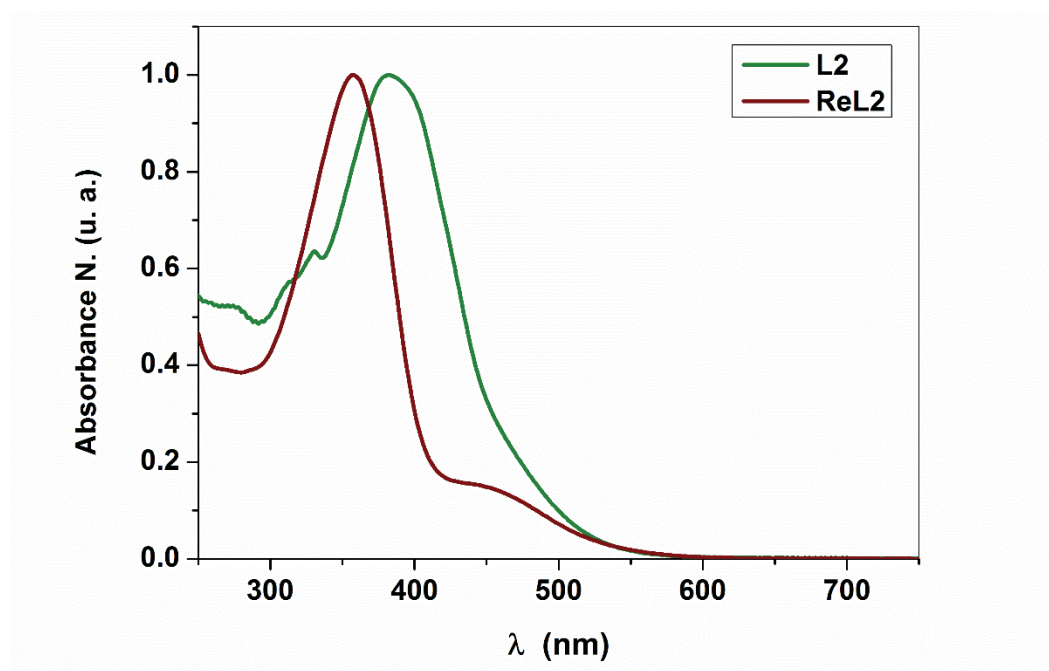


Figure 102. Spectre UV-Visible du complexe **ReL2** dans le dichlorométhane



Au vu des résultats intéressants obtenus dans le domaine de l'optique non linéaire avec les composés de type azobenzène qui vont être détaillées dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la fonction stilbène dans le but de comparer les propriétés ONL des différents produits obtenus. A cet effet nous avons choisis le groupement électrodonneur diméthylamine pour la substitution du stilbène (schéma 12).

### VIII. Ligands Stilbène cibles à base de stilbène

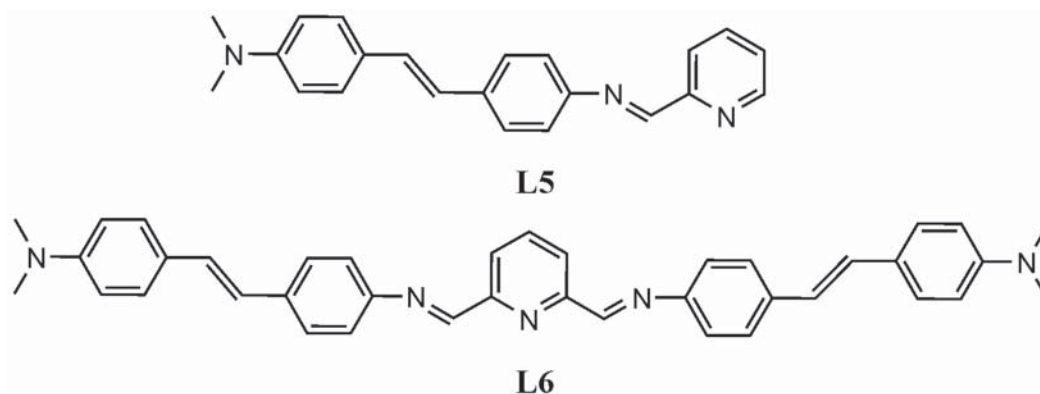


Schéma 12. Ligands cibles à base de stilbène

#### 1. Synthèse

##### Rappel de la réaction de Horner-Wadsworth Emmons :

Pour palier le manque de réactivité parfois rencontré avec les ylures de phosphonium, une variation de la réaction de Wittig, appelée réaction Horner-Wadsworth Emmons a été développée en 1982-1983. Dans cette réaction le nucléophile est un carbanion en position  $\alpha$  d'un groupement phosphonate. En effet, il est plus réactif que l'ylure de phosphonium en raison de la charge plus négative portée par l'atome de carbone. L'addition nucléophile du carbanion étant réversible, l'oxaphosphétane trans, le plus stable, se forme de façon préférentielle. L'élimination du phosphonate conduit à l'alcène. De plus, contrairement à l'oxyde de phosphine résultant de la réaction de Wittig, le produit secondaire formé peut facilement être éliminé par un lavage en milieu aqueux (schéma 13).

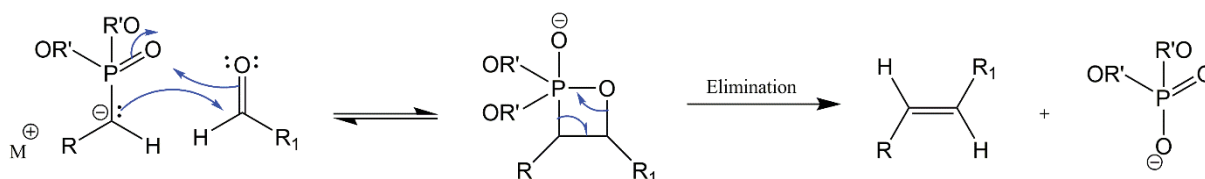


Schéma 13. Réaction de Horner-Wadsworth Emmons

La stratégie de synthèse des dérivés stilbène a été inspirée de la littérature [24] et nécessite trois étapes. La première étape consiste à introduire la double liaison via la réaction de Horner-Wadsworth Emmons sur le 4-(Diméthylamino)benzaldéhyde. La seconde consiste à une réduction du groupement nitro en présence du chlorure d'étain dans l'éthanol qui conduit à la formation de stilbène-amine **b** (schéma 14).

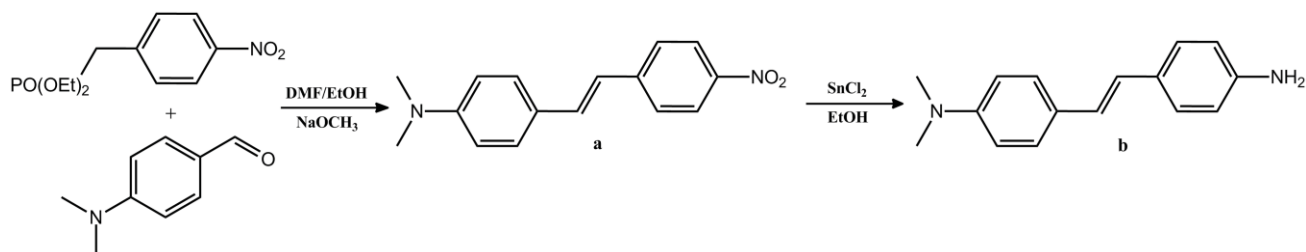


Schéma 14. Synthèse des intermédiaires **a** et **b**

Ce dernier est alors engagé dans le même processus de condensation utilisé dans la partie I pour les dérivés azobenzène. Ainsi, le (E)-4-(4-aminostyryl)-N,N-diméthylaniline (**b**) est mis à réagir avec le 2-formylpyridine ou le 2,6-pyridinedicarboxaldéhyde dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique pour donner respectivement les deux ligands **L5** et **L6** avec des rendements quantitatifs [25] (Schéma 15).

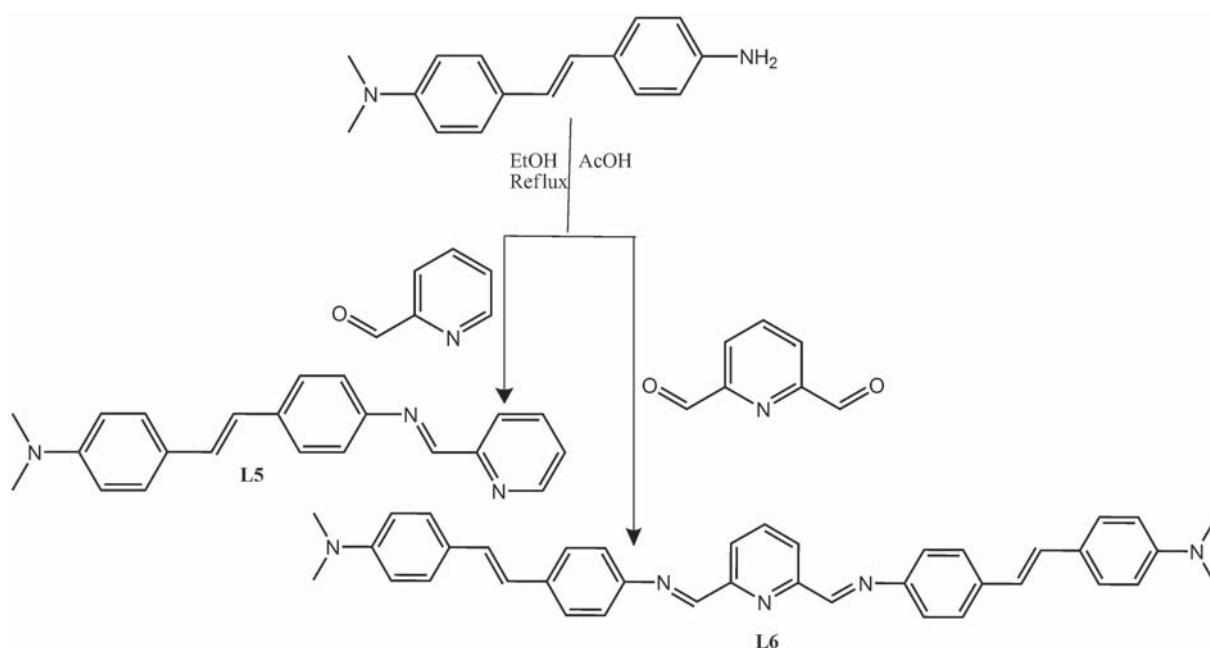


Schéma 15. Synthèse des ligands **L5** et **L6**

[24] C. Wu, J. Wei, D. Tian, Y. Feng, R.H. Miller, Y. Wang, *J. Med. Chem.* 51, 2008, 6682.

[25] A. Ayadi, S. Akhramez, N. Zouari, T. Mhiri, M. Khouili, A., A. El-Ghayoury, *Stilbene Iminopyridine Ligands with unusual coordination mode: Synthesis, Optical Properties and Complexation Studies*. Article soumis

## 2. Etude par spectroscopie UV-Visible

Les composés **L5** et **L6** ont été ensuite analysés par spectroscopie UV-Visible en solution dans le dichlorométhane avec une concentration égale à  $2.5 \times 10^{-5}$  M à température ambiante (figure 103). Pour les deux ligands, le spectre d'absorption UV-Visible indique la présence d'une bande d'absorption intense à  $\lambda = 397$  nm ce qui est en accord avec un fort coefficient d'extinction molaire et une bande d'absorption moins intense à  $\lambda = 309$  nm. Ces bandes d'absorption sont dus, comme dans le cas des azobenzène, à des transitions de type  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  dans les unités stilbène et pyridine avec un probable transfert de charge intramoléculaire (TCI) du groupe diméthylamine vers le groupement accepteur iminopyridine.

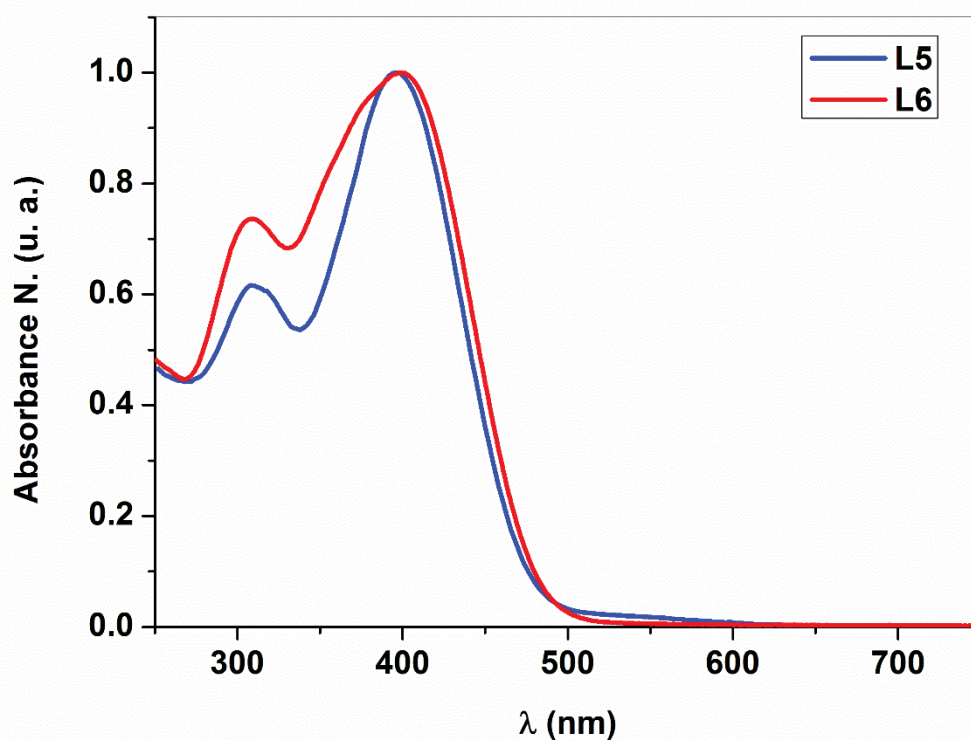


Figure 103. Spectres UV-Visible des ligands **L5** et **L6** dans le dichlorométhane

## 3. Etudes de complexation avec différents cation métalliques

Dans cette partie nous avons envisagé d'étudier le comportement de ces ligands vis-à-vis des cations métalliques. Puisque la spectroscopie UV-Visible peut être utilisée comme une méthode pour l'étude des phénomènes de complexation, du fait que le ligand absorbe différemment à l'état libre par rapport à l'état complexé. Ainsi la variation des bandes d'absorption observée sur le spectre électronique suite à l'addition d'ion métallique permet de

déterminer la stœchiométrie du complexe. Nous avons alors examiné l'évolution du spectre d'absorption par ajout des quantités croissantes d'ions Zn(II), Cu(I).

### a. Dosage par $ZnCl_2$

En pratique, afin d'effectuer les mesures, des ajouts de quelques  $\mu L$  d'une solution de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) dans l'acétonitrile sont introduits successivement dans une fiole jaugée contenant une solution du ligand **L5** dans le dichlorométhane (Figure 104). Comme le montre la figure 2, les ajouts des ions  $Zn^{2+}$  provoquent un déplacement de la bande d'absorption dans le visible vers les grandes longueurs d'ondes pour atteindre 506 nm après ajout d'un équivalent. Cet effet bathochrome est peut-être dû au fort comportement accepteur d'électrons sur le ligand lors de la complexation avec  $Zn^{2+}$  qui agit comme un acide de Lewis. Nous observons également l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption autour de 349 nm qui correspond à des transitions centrées sur le ligand (LC,  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ ) et qui est probablement dû au changement de conformation de l'imino-pyridine de trans vers cis après la complexation avec le zinc(II). Notons une saturation de l'évolution du spectre UV-Visible après ajout de plus d'un équivalent de cation métallique et qui suggère la formation d'un complexe de stœchiométrie 1/1. La présence de points isobestiques (313, 364 et 446 nm) confirme la formation d'un seul type de complexe.

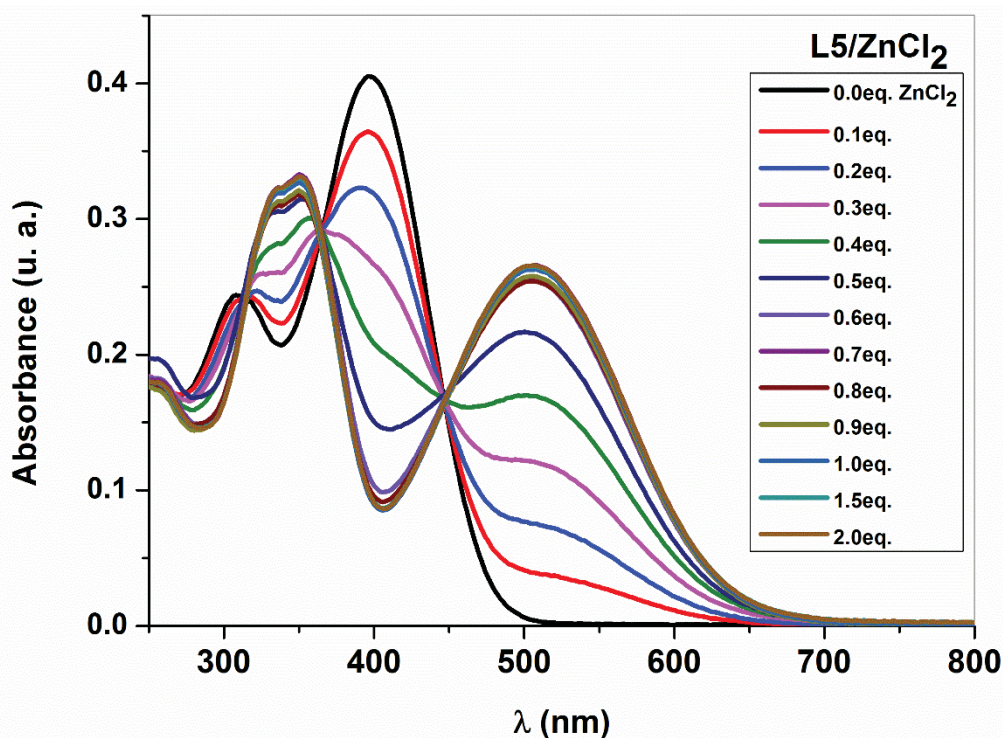


Figure 104. Titrage UV-Visible de **L5** avec  $Zn(II)$  dans le dichlorométhane

### b. Dosage avec le cuivre(I)

Préalablement à l'étude de la complexation du ligand **L5**, nous avons aussi examiné les propriétés spectroscopiques de celui-ci par l'ajout des quantités croissantes des ions Cu(I) utilisé sous forme du précurseur  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ . La figure 105 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible en présence de quantités croissantes de cuivre(I). Comme attendu le même comportement qu'avec Zn(II) a été observé. Nous observons un effet bathochrome de la bande d'absorption située dans le visible et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers 328 nm qui correspond au changement de conformation du fragment iminopyridine. En revanche, la saturation est atteinte à partir de l'ajout de 0.5 équivalent de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ , confirmant la stœchiométrie du 2/1 attendu du complexe formé  $[\text{CuL5}_2]^+$ . La présence des points isobestiques vers 306, 361 et 436 nm, indique qu'en solution, seules deux espèces chimiques coexistent (ligand libre et son complexe).

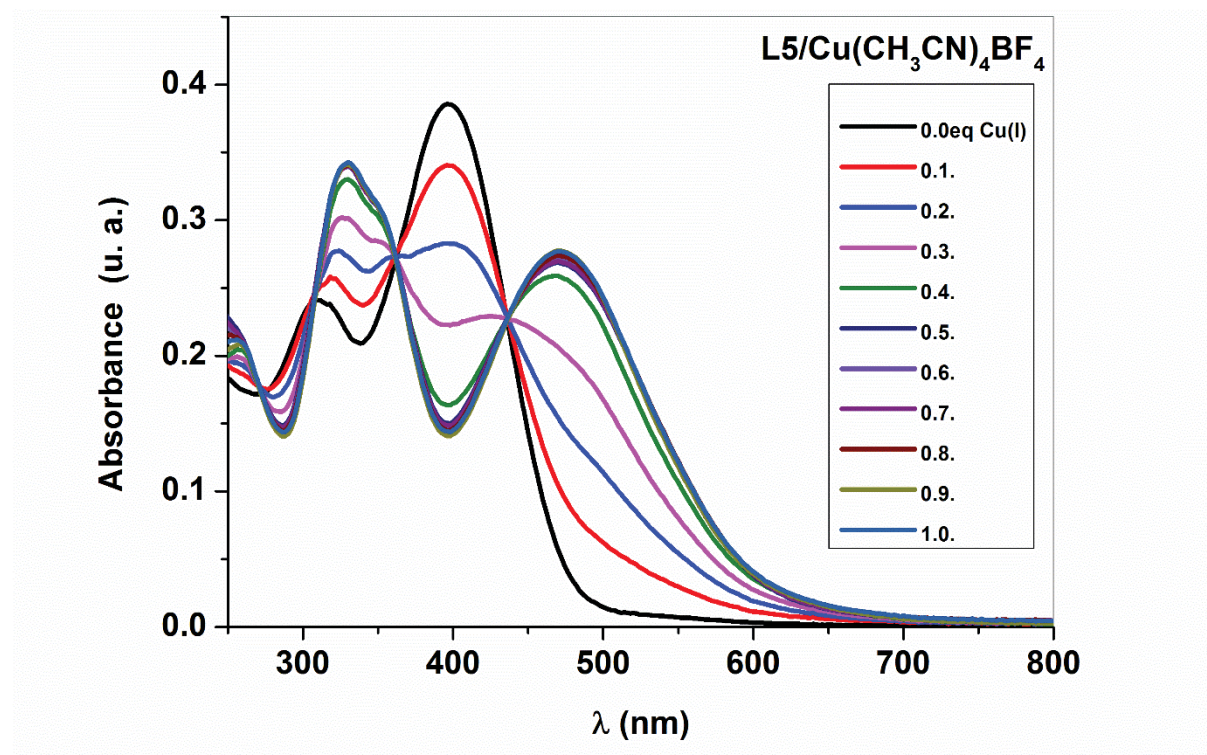


Figure 105. Titrage UV-Visible du ligand **L5** avec Cu(I)

Ces variations spectroscopiques sont visibles à l'œil nu comme le montre la figure 106 où nous voyons une nette différence de couleur des solutions du ligand libre et après ajout d'un équivalent de Zn(II) ou de Cu(I).

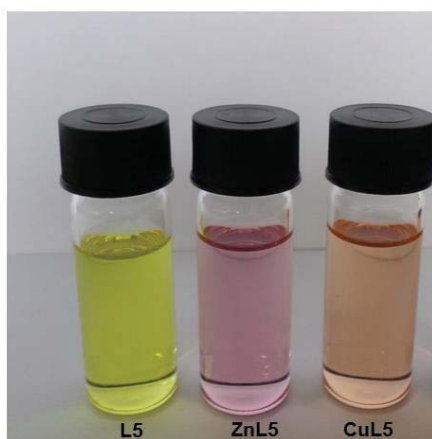


Figure 106. Couleurs des solutions du ligand libre L5 et des deux complexes

Il apparaît des expériences de titrage précédentes que ces ligands sont adaptés à la préparation de complexes métalliques photoactifs neutres ou chargés. Afin de comparer les propriétés optiques non linéaires entre les dérivés de type azobenzène et stilbène, nous avons préparés les complexes à base de zinc(II) et de cuivre(I) pour les quel des structures cristallines ont pu être résolues.

## IX. Préparation des complexes métalliques

### 1. Synthèse

#### a. Complexe ZnL5

Dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (1/1, v/v), le ligand **L5** est mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc(II) pour fournir le complexe neutre  $[\text{ZnL5Cl}_2]$  désiré, nommé **ZnL5**, confirmant ainsi la stœchiométrie observée au cours du titrage UV-Visible (schéma 15).

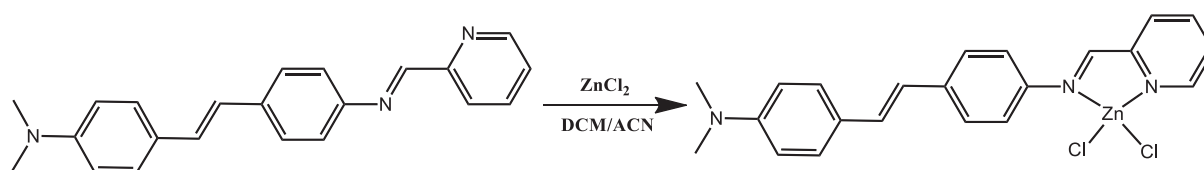


Schéma 15. Synthèse de complexe ZnL5

Des cristaux de bonne qualité ont été obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans une solution d'acétonitrile/dichlorométhane du complexe. L'analyse par diffraction de rayons X révèle que le complexe cristallise dans le système monoclinique du groupe d'espace  $P 2_1/c$  avec quatre molécules indépendantes en position générale dans l'unité asymétrique (figure 107).

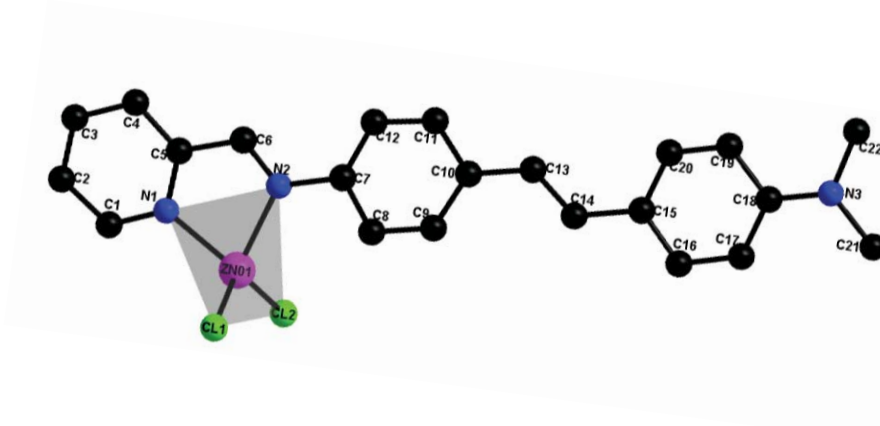


Figure 107. Structure RX du complexe **ZnL5**

$a = 16.675(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.366(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.025(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.560(8)^\circ$ ,  $V = 4423(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$

De façon similaire à son homologue azobenzène (**L1**), le complexe métallique est composé d'un ligand **L5** coordonné à  $\text{ZnCl}_2$  à travers les deux atomes d'azote du groupe iminopyridine forçant une configuration cis de ce dernier. Ainsi, la coordination avec deux atomes de chlore assure la géométrie tétraédrique de l'ion zinc(II). L'ensemble des distances et des angles sont regroupés dans le tableau 13.

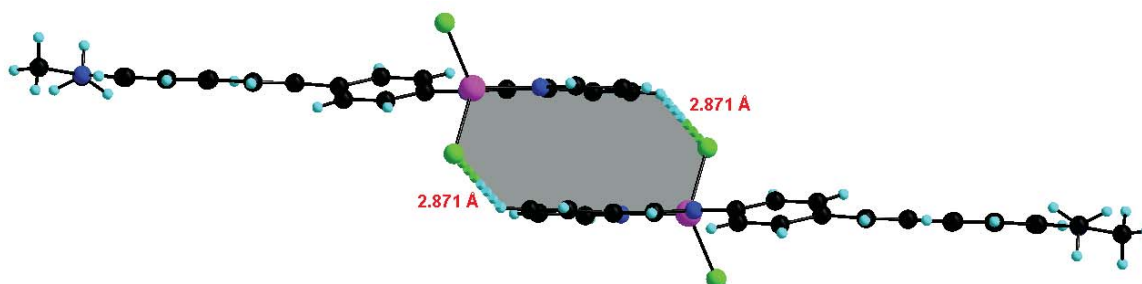


Figure 108. Motif  $R_2^2(14)$  renforcé par  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$

L'unité stilbène s'avère elle-même non plane avec un angle dièdre entre les cycles aromatiques de  $16.9^\circ$ . En effet, nous voyons bien la formation des empilements tête à tête. Ces empilements conduisent à la formation du motif cyclique noté  $R_2^2(14)$  renforcé par des liaisons hydrogène ( $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ ,  $2.852(10) \text{ \AA}$ ) qui s'établissent avec les atomes d'hydrogène du cycle pyridine (figure 108). On peut toutefois noter la présence supplémentaire de ce type d'interaction qui varie entre ( $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ ,  $2.87 - 2.94 \text{ \AA}$ ) dans le plan ac comme représenté dans la figure 109.

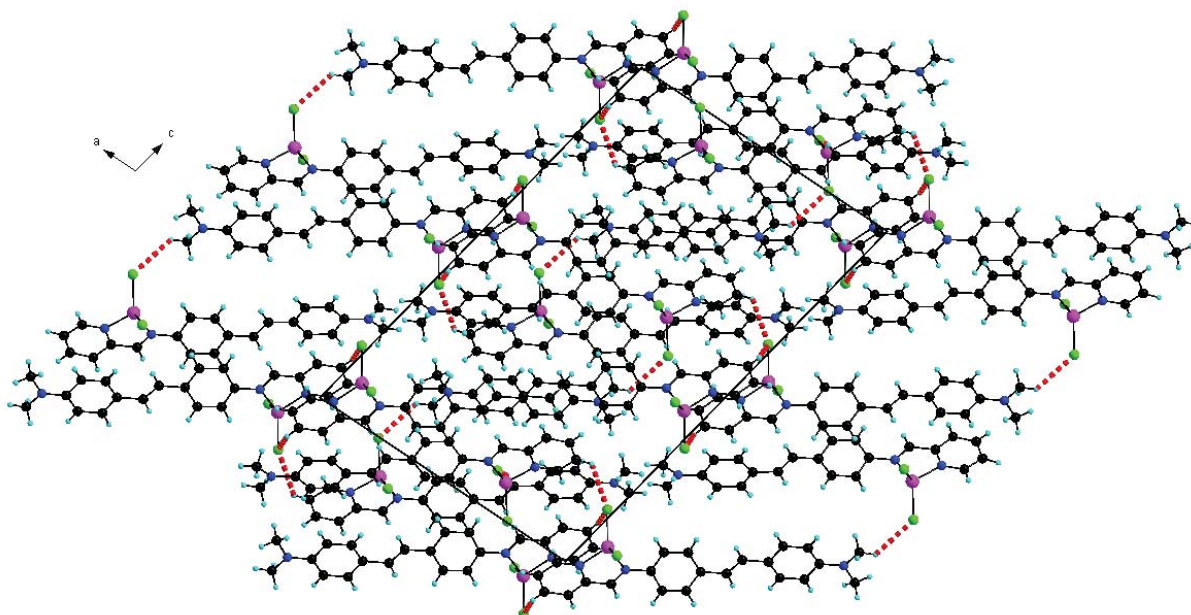


Figure 109. Interactions intermoléculaires de type C–H···Cl dans **ZnL5**

Ces couches qui sont conjointes entre elles par des interactions de type hydrogène, elles sont également stabilisées par des contacts  $\pi$ – $\pi$  avec des distances (centroïde···centroïde 3.64 Å, 3.77 Å et 3.72 Å) entre les cycles aromatiques des molécules adjacentes (figure 110).

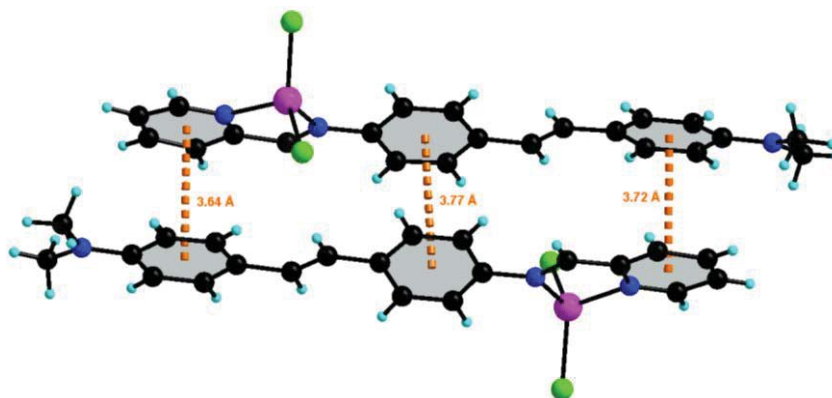


Figure 110. Contacts  $\pi$ – $\pi$  dans **ZnL5**

Tableau 13. Distances et angles dans **ZnL5**

| Liaisons (Å) |          | Angles (°)  |            |
|--------------|----------|-------------|------------|
| Zn1—N1       | 2.049(2) | N1—Zn1—Cl1  | 111.05(8)  |
| Zn1—N2       | 2.092(2) | N2—Zn1—Cl1  | 112.90(10) |
| Zn1—Cl1      | 2.238(2) | N1—Zn1—Cl2  | 115.38(9)  |
| Zn1—Cl2      | 2.206(9) | N2—Zn1—Cl2  | 110.86(8)  |
| C6—N2        | 1.265(1) | Cl1—Zn1—Cl2 | 119.94(9)  |
| C7—N2        | 1.463(1) | N1—Zn1—N2   | 79.89(9)   |



### b. Complexe ZnL6

Le ligand **L6** est mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc dans un mélange DCM/ACN (schéma 16). Par diffusion de l'éther diéthylique dans la solution du complexe on a pu obtenir, après quelques jours, des cristaux de bonne qualité pour l'étude par diffraction des rayons X.

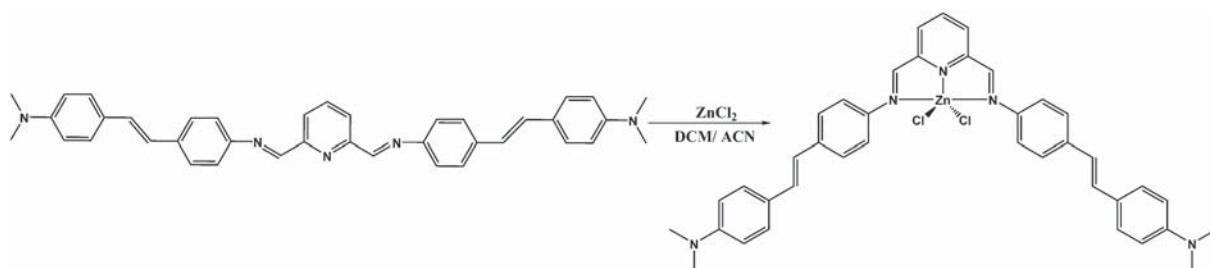


Schéma 16. Synthèse du complexe **ZnL6**.

Le complexe de zinc(II) cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/n$  du système monoclinique avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique. La structure cristallographique du complexe **ZnL6** est donnée dans la figure 111.

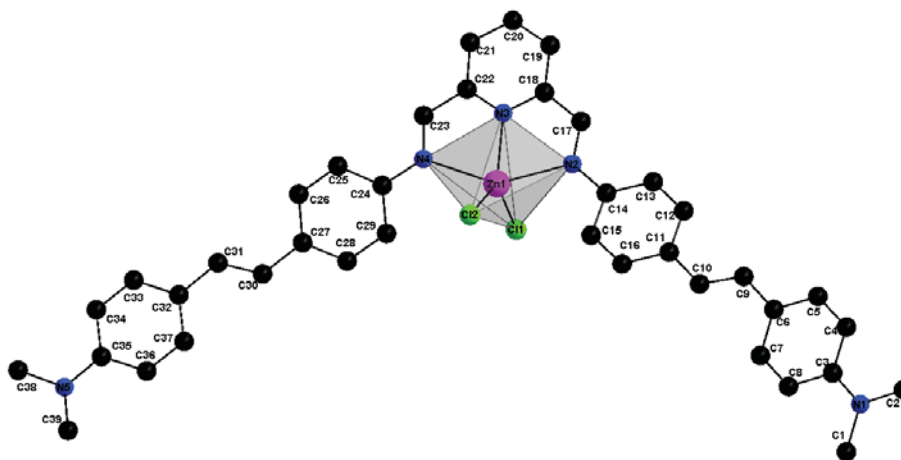


Figure 111. Structure cristalline du complexe **ZnL6**

$$a = 14.2985(13) \text{ \AA}, b = 9.5166(7) \text{ \AA}, c = 25.751(2) \text{ \AA}, \beta = 100.456(9)^\circ, V = 3445.9(5) \text{ \AA}^3, Z = 4$$

Comme la montre la figure 61 dans ce complexe, le zinc(II) est pentacoordonné avec une sphère de coordination formée par deux atomes de chlore et trois atomes d'azote provenant du fragment bisiminopyridine N2N3N4. Le complexe présente une structure non plane, du fait l'angle dièdre entre le fragment bisiminopyridine et les deux phenyles adjacents du stilbène C14 et C24 sont respectivement  $14.57(8)^\circ$  et  $25.48(7)^\circ$ . Ainsi, les longueurs des liaisons Zinc-chlore sont de Zn–Cl1, 2.238(10) et Zn–Cl2, 2.235(8) Å (tableau 14).

A l'état solide, dans ce complexe chaque atome de chlore participe à l'établissement de liaisons hydrogène de type C–H···Cl avec les atomes d'hydrogène des molécules adjacentes, qui sont liés à l'unité pyridinique, à l'imine et un hydrogène du cycle phényle avec des distances de 2.723 (7) Å, 2.804(8) et 2.713(8) Å, respectivement (figure 112).

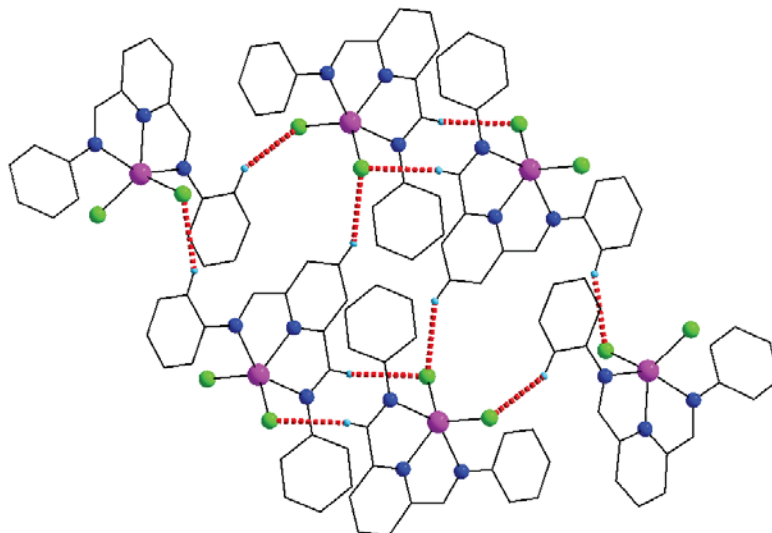


Figure 112. Liaisons C–H···Cl dans **ZnL6**

Comme observé sur la figure 113, l'arrangement des molécules de ce complexe est remarquable grâce à ce type de d'interactions qui a abouti à la formation des chaînes parallèles suivant l'axe b. Ces chaînes sont stabilisées non seulement par des liaisons C–H···Cl mais également par de forts contacts de type C–H···C qui s'établissent entre l'atome de carbone du cycle benzénique et l'atome d'hydrogène du groupement méthyle (C7–H1B 2.810(3) Å, C6–H1B 2.787(3) Å) et également des interactions de type C–H··· $\pi$  avec (H1B···centroid 2.70 Å).

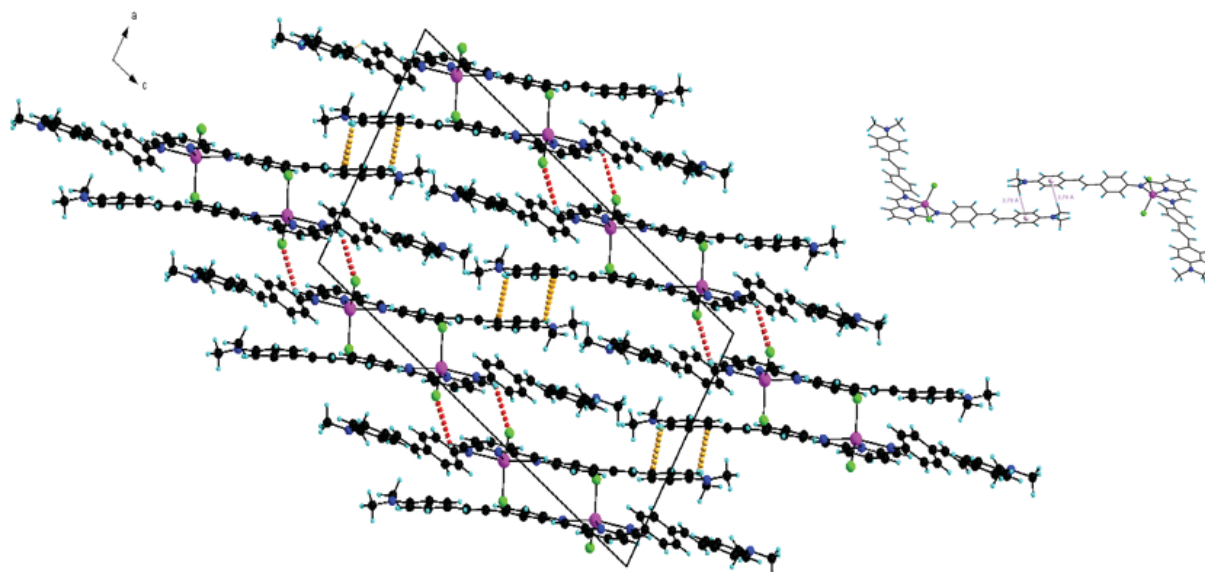


Figure 113. Arrangements des molécules dans **ZnL6**

Notons également la présence de certain contact  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques des molécules adjacentes avec des distances (centroïde $\cdots$ centroïde: 3.82 Å et 4.17 Å) (figure 114).

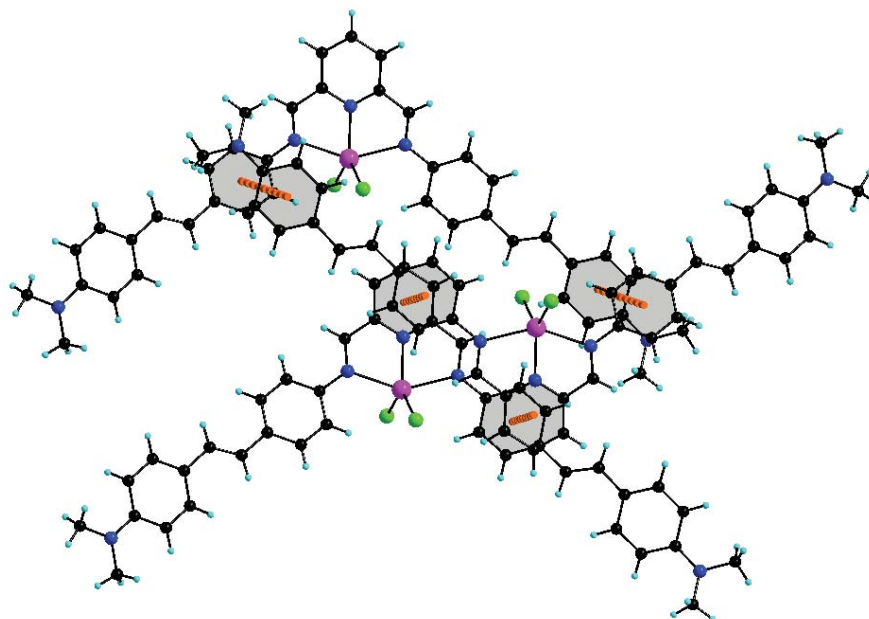


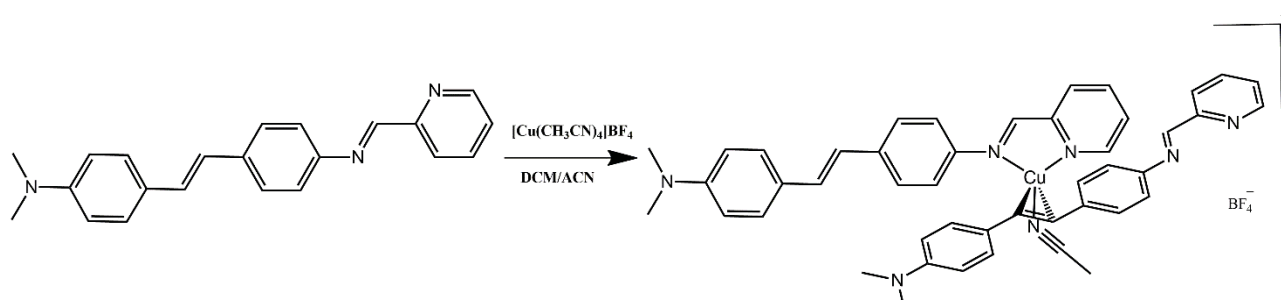
Figure 114. Contacts  $\pi$ - $\pi$  dans **ZnL6**

Tableau 14. Distances et angles dans **ZnL6**

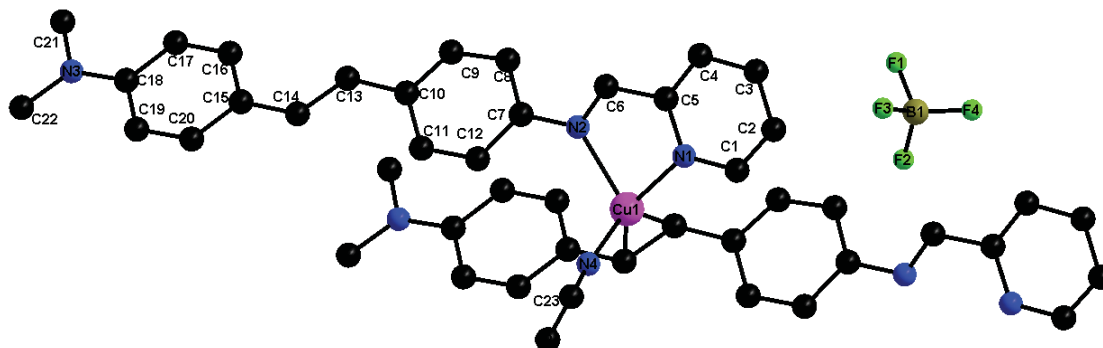
| Liaisons Å  |           |            |           |         |          |
|-------------|-----------|------------|-----------|---------|----------|
| Zn1—N3      | 2.073(2)  | C12—C11    | 1.393(5)  | C6—C5   | 1.396(5) |
| Zn1—Cl2     | 2.2357(7) | C23—C22    | 1.463(5)  | C6—C7   | 1.403(5) |
| Zn1—C11     | 2.2390(8) | C10—C9     | 1.340(5)  | C6—C9   | 1.458(5) |
| Zn1—N4      | 2.328(3)  | C10—C11    | 1.456(5)  | C21—C20 | 1.385(5) |
| Zn1—N2      | 2.336(3)  | N1—C3      | 1.372(5)  | C4—C5   | 1.384(5) |
| N4—C23      | 1.285(4)  | N1—C2      | 1.439(5)  | C4—C3   | 1.397(5) |
| N4—C24      | 1.407(4)  | N1—C1      | 1.445(6)  | C19—C20 | 1.369(5) |
| N3—C22      | 1.327(4)  | C18—C19    | 1.395(4)  | C12—C13 | 1.375(5) |
| N3—C18      | 1.338(4)  | C18—C17    | 1.452(5)  | C16—C11 | 1.403(4) |
| N2—C17      | 1.289(4)  | C13—C14    | 1.388(4)  | C22—C21 | 1.385(4) |
| N2—C14      | 1.414(4)  | C13—C14    | 1.388(4)  | C16—C15 | 1.376(5) |
| C8—C7       | 1.372(5)  | C14—C15    | 1.396(4)  |         |          |
| Angles (°)  |           |            |           |         |          |
| Cl2—Zn1—C11 | 120.08(3) | Cl2—Zn1—N4 | 93.50(6)  |         |          |
| C11—Zn1—N2  | 120.08(3) | N3—Zn1—C11 | 114.35(7) |         |          |
| N3—Zn1—Cl2  | 125.51(7) | C11—Zn1—N4 | 100.27(6) |         |          |
| N3—Zn1—N4   | 74.23(10) | N3—Zn1—N2  | 74.42(10) |         |          |
| N4—Zn1—N2   | 128.22(8) | Cl2—Zn1—N2 | 100.40(6) |         |          |
| C11—Zn1—N2  | 97.22(6)  |            |           |         |          |

c. Complexe CuL5

Nous avons ainsi mis le ligand **L5** à réagir avec un demi-équivalent du précurseur  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\cdot\text{BF}_4$  dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (50/50, v/v) à température ambiante (schéma 17).

Schéma 17. Synthèse du complexe **CuL5**

Des cristaux de qualité exploitable pour l'étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par la diffusion d'éther diéthylique dans une solution du complexe dans un mélange DCM/ACN. L'analyse de la structure montre une stœchiométrie deux ligands pour un cation métallique confirmant les résultats obtenus lors du titrage UV-Visible et donc la formation du complexe désiré  $[\text{Cu}(\text{L5})_2]^+$  nommé **CuL5** (figure 115).

Figure 115. Structure RX du complexe **CuL5**

$$a = 15.75(3) \text{ \AA}, b = 18.914(10) \text{ \AA}, c = 8.093(10) \text{ \AA}, \beta = 107.76(10)^\circ, V = 2296(5) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

Le complexe de cuivre(I) cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $Cc$  du système monoclinique avec une molécule en position générale dans l'unité asymétrique.

L'ion cuivre(I) est pentacoordiné dans ce complexe et possède une sphère de coordination pyramidale à base carrée déformée qui est formée par trois atomes d'azote (deux provenant du fragment iminopyridine le troisième d'une molécule d'acétonitrile) et par deux atomes de carbone de la double liaison du stilbène. La longueur de la liaison de l'imine est maintenue ( $\text{C}=\text{N}$  1.276(11) Å) comme dans le cas des complexes d'azobenzène vu dans la partie

précédente. Les longueurs de la liaison Cu–N avec les azotes de l’iminopyridine sont de Cu–N1, 2.051(7) et Cu–N2, 2.188(8) Å qui sont plus longues que celle avec l’azote de la molécule d’acétonitrile Cu–N4, 1.964 Å, et les liaisons Cu–C sont de 2.133(10) et 2.127(9) Å.

A l’état solide la molécule du complexe n’est pas plane et présente un angle dièdre de 37.72 (3)° entre le fragment iminopyridine et le premier cycle benzénique du stilbène. Notons que le deuxième ligand stilbène coordine l’ion cuivre(I) de façon inhabituelle puisque c’est la double liaison C=C qui participe à la coordination. Ceci résulte dans la formation de chaînes polymériques au sein du complexe (figure 116).

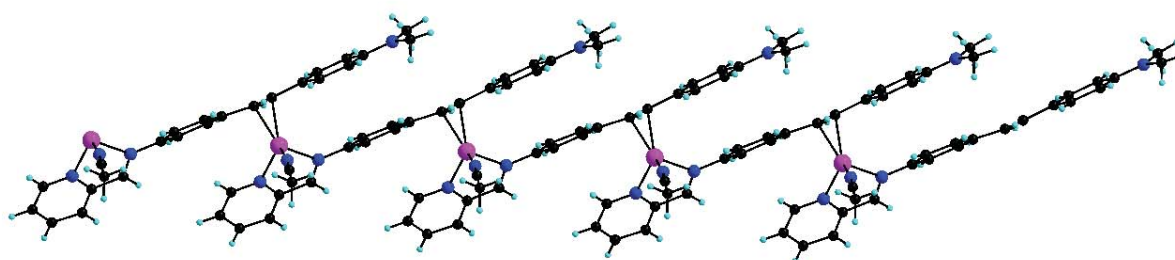


Figure 116. Structure en polymère dans le complexe *CuL5*

A l’état cristallin, le complexe révèle l’existence de deux types de liaison hydrogène. D’une part des liaisons hydrogène de type C–H⋯F qui lient les molécules du complexe à l’anion (BF<sub>4</sub>), générés par l’anion. Et d’autre part, des liaisons de type (C–H⋯C) qui lient les molécules du complexes entre elles.

Le réseau de liaison hydrogène formé par ces deux types de liaison est représenté dans la figure 66 tel que les liaisons (C–H⋯F, H<sub>02C</sub>⋯F<sub>4</sub> 2.619 Å, H<sub>02B</sub>⋯F<sub>1</sub> 2.596 Å, H<sub>02C</sub>⋯F<sub>1</sub> 2.673 Å, H<sub>02C</sub>⋯F<sub>4</sub> 2.486 Å) sont montrées en jaune et (C–H⋯C, H<sub>01A</sub>⋯C<sub>002</sub> 2.790 Å) sont montrées en rouge figure 117.

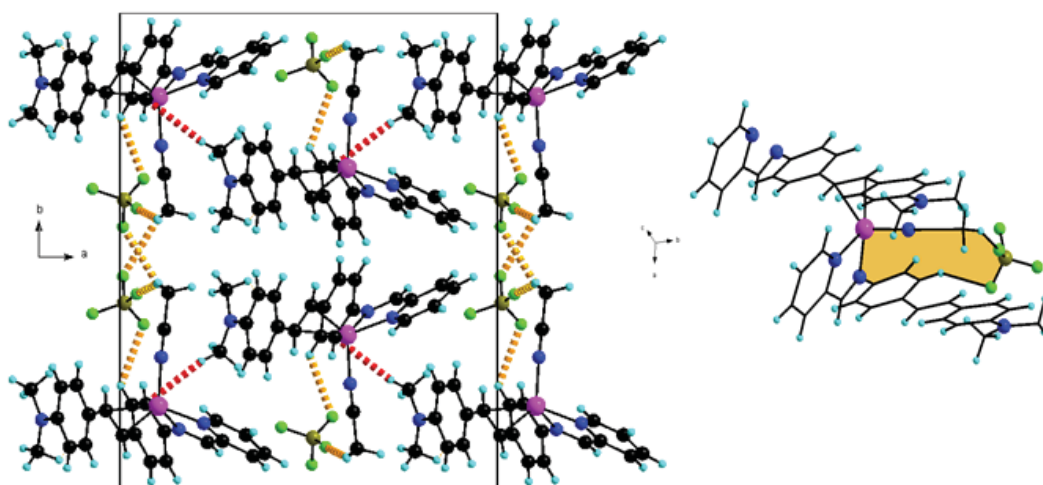


Figure 117. Interactions intermoléculaires dans le complexe *CuL5*

On peut ainsi noter que comme dans le cas du complexe de zinc, le réseau de liaisons hydrogène révèle un motif cyclique noté  $R_2^2(12)$  impliquant l'anion ( $BF_4^-$ ), qui permet de relier les molécules du complexe à l'anion.

## 2. Spectroscopie UV-Visible des complexes

### a. Complexes $ZnL5$ et $CuL5$

Dans les mêmes conditions utilisées pour les ligands, les spectres UV-Visible des deux complexes  $ZnL5$  et  $CuL5$  ont été enregistrés. Les spectres obtenus ont été enregistrés pour des solutions obtenues par dissolution des cristaux des complexes dans le solvant désiré (figure 118) le spectre obtenu pour le ligand a été ajouté à titre de comparaison. La première observation à noter est que ces spectres sont quasi-identiques à ceux obtenus lors du titrage UV-Visible (par ajout de 1 équivalent pour le zinc(II) et par ajout de 0.5 équivalent pour le cuivre(I)). Cela confirme les constatations mises en évidence lors du titrage UV-Visible. Notons que l'effet bathochrome observé suite à la complexation du ligand par le zinc(II) est plus important que celui avec le cuivre(I) qui est probablement dû à la différence de coordination dans les deux complexes.

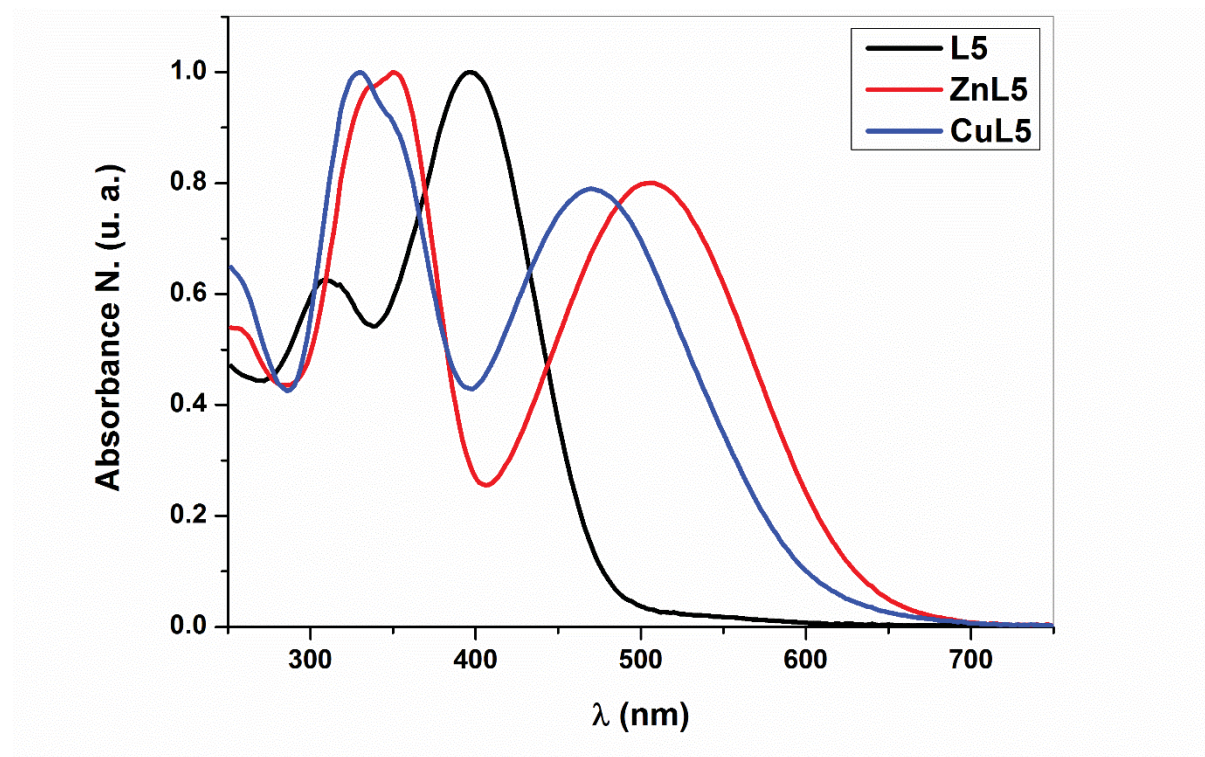


Figure 118. Spectre UV-Visible des complexes  $ZnL5$  et  $CuL5$

### b. Complexe ZnL6

Nous avons également effectué l'enregistrement du spectre d'absorption UV-Visible du complexe **ZnL6** dans le dichlorométhane (figure 119). Le spectre obtenu montre un effet bathochrome de la bande d'absorption située dans le visible ainsi que celle située dans l'UV. Cet effet est probablement dû à la fois à un meilleur transfert de charge intramoléculaire provoqué par la double substitution de l'imino-pyridine et à l'augmentation du pouvoir accepteur du ligand suite à la complexation par le zinc(II).

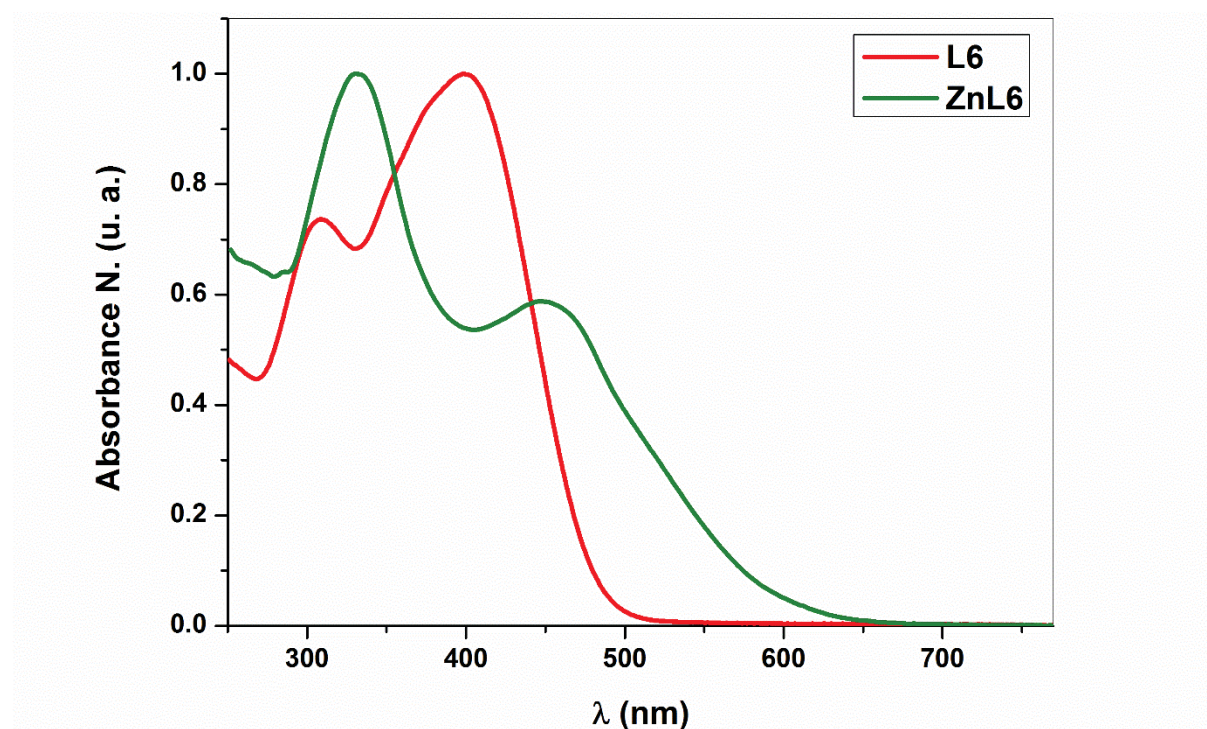


Figure 119. Spectre UV-Visible du complexe **ZnL6**

## X. Conclusion

En conclusion, ces études des propriétés optiques linéaires des ligands et de leurs complexes indiquent un effet important de la complexation de différents ligands. Nous avons ainsi pu mettre en évidence soit un effet bathochrome soit un effet hypsochrome suivant le ligand utilisé. Nous avons également remarqué une variation du degré de transfert de charge intramoléculaire entre les ligands et les complexes correspondants. Ces résultats indiquent que tous ces composés sont de très bons candidats pour l'étude des propriétés en optique non linéaire au sein desquels la réponse ONL sera modulée par la complexation ainsi que par la nature du cation métallique utilisé.

# Chapitre III:

## *Propriétés Optiques*

### *Non linéaires*

---





Notre objectif dans cette partie est d'étudier les propriétés en optique non linéaire des différents ligands synthétisés ainsi que de leurs complexes métalliques afin de mettre en évidence l'effet du cation métallique sur les propriétés ONL et également l'influence de la double substitution et la différence entre le ligand comportant un groupe électro-donneur et un ligand comportant un groupe électro-accepteur.

## I. Théorie de l'optique non linéaire

Le domaine de l'optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière. Si les faisceaux lumineux sont de faible intensité, ils n'interagissent pas entre eux lorsqu'ils pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique linéaire dans laquelle la polarisation est donnée par la relation suivante :

$$P(\omega) = P_0 + \varepsilon_0(\chi^{(1)}E(\omega)) \quad (1)$$

Avec  $P_0$  polarisation spontanée du milieu

$\chi^1$  : susceptibilité linéaire d'ordre 1, sans dimension

$\varepsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide

L'application d'un champ lumineux intense provoque les processus de l'optique non linéaire (ONL). En effet, celui-ci induit une polarisation qui varie de façon non linéaire avec l'amplitude du champ intense appliqué. Par conséquent, l'expression de la polarisation devient comme une série de puissance de l'intensité du champ optique  $E(\omega)$  de la lumière incidente:

$$P(\omega) = P_0 + \varepsilon_0(\chi^{(1)}E(\omega) + \chi^{(2)}E(\omega)^2 + \chi^{(3)}E(\omega)^3+\dots), \quad (2)$$

Par la suite, la polarisation induite dans une molécule isolée par un champ appliqué, peut être décrite par le moment dipolaire moléculaire induit par :

$$p(\omega) = \mu_0 + \varepsilon_0(\alpha E(\omega) + \beta E(\omega)^2 + \gamma E(\omega)^3+\dots), \quad (3)$$

Le but poursuivi dans ce chapitre est de mesurer ainsi que de calculer les paramètres permettant d'aboutir aux informations sur l'origine d'une non linéarité optique produite au sein de nos systèmes. Dans un premier temps, nous allons donc décrire les techniques utilisées pour étudier l'effet optique non linéaires du deuxième et troisième ordre, ainsi que les modèles théoriques suivis.

## II. Techniques utilisées

### 1. Génération de la seconde harmonique

La génération de la seconde harmonique dépend de la symétrie du milieu étudié. En effet ce processus est interdit dans les matériaux centrosymétriques (possédant un centre de symétrie). La caractérisation des propriétés d'optiques non linéaire du second ordre de nos matériaux a été faite par la technique SHG (Second Harmonic Generation). Ainsi la méthode de Franges de Maker a été utilisée afin de déterminer l'intensité du signal de la seconde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ . La méthode a été développée dans le but de mesurer les coefficients non linéaires du milieu [1].

En effet, la longueur du cristal traversée par la lumière dépend de l'angle d'incidence  $\theta$  sur le cristal. Les franges de Maker sont formées par une suite alternée de maxima et de minima d'intensité  $I_{2\omega}$  transmise en fonction de l'angle incident  $\theta$ . La figure 120 représente un exemple de frange de Maker.

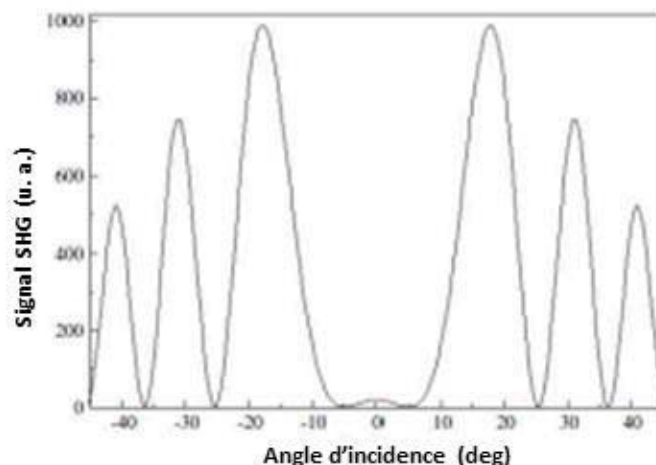


Figure 120. Exemple des Franges de Maker

La génération de la seconde harmonique nécessite l'utilisation d'un laser Nd : YAG en mode-locked qui produit des impulsions en picoseconde à une longueur d'onde de 1064 nm, à un taux de répétition de 10 Hz et d'une durée de 30 ps. Le montage est constitué de deux lames séparatrices (BS) qui prélèvent une partie du faisceau incident sur deux photodiodes une première appelée (Ph1) et une deuxième appelée (Ph2), d'un polariseur (P) et d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) afin de bien ajuster l'intensité et la polarisation et d'une lentille (L) à une distance

[1] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8, **1962**, 21.

de 25 cm pour focaliser le faisceau sur le matériau dont l'axe de rotation est placé près du foyer de L. Le stage de rotation motorisée (RS) assure la variation de l'angle d'incidence de l'échantillon monté avec une résolution de  $0,5^\circ$ , - 60 à + 60, autour de la normale du faisceau incident. Un analyseur est placé après l'échantillon pour pouvoir changer la direction de la polarisation (de s vers p ou inversement). Le faisceau traversant rencontre ainsi un ensemble de filtres (KG3) qui sert à éliminer le faisceau fondamental et un filtre sélectif à 532 nm pour garder que le signal qui correspond à l'SHG. Enfin, la détection du signal SHG est assurée par un photomultiplicateur (PMT) connecté à un ordinateur et à un oscilloscope pour sauvegarder le signal obtenu. Les échantillons étudiés à l'aide de l'SHG sont sous forme de couches minces. Le montage utilisé est schématisé dans la figure 121.

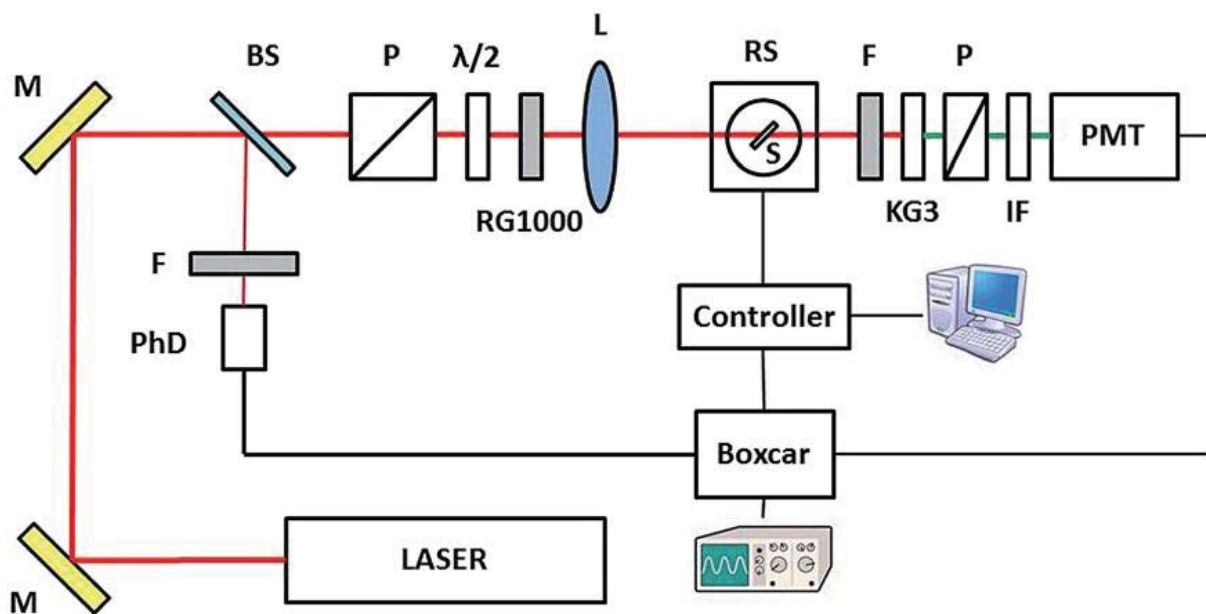


Figure 121. Montage de la technique SHG

La technique SHG permet la mesure de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre  $\chi^{(2)}$ . En effet, il existe différents modèles théoriques permettant de déterminer la valeur de  $\chi^{(2)}$ . Dans notre cas le modèle utilisé pour calculer cette caractéristique est celui de Lee.

#### ✓ Modèle de Lee

Le modèle de Lee [2] consiste à comparer les propriétés d'optique non linéaire macroscopiques du matériau avec celles de la référence (cristal de quartz, épaisseur 0.5 cm). Ce modèle prend en considération l'épaisseur du film  $d$  et la longueur de cohérence du quartz  $l_{c,q}$ .  $\chi^{(2)}$  représente la susceptibilité électrique non linéaire du deuxième ordre du matériau et  $\chi_q^{(2)}$  celle du quartz.

[2] G. J. Lee, S. W. Cha, S. J. Jeon, and J.-I. Jin, *J. Kor. Phys. Soc.*, 39, 5, 2001, 912-915

$I^{2\omega}$  désigne l'intensité maximale de l'enveloppe du signal de seconde harmonique du matériau et  $I_q^{2\omega}$  celle du quartz.

$$\chi^{(2)} = \chi_{Quartz}^{(2)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{Quartz}^{coh}}{d}\right) \left(\frac{I^{2\omega}}{I_{Quartz}^{2\omega}}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Sachant que  $\chi_q^{(2)} = 1pm/V$  [3] alors la longueur de cohérence est donnée par l'expression

$$\text{suivante : } l_{Quartz}^{coh} = \frac{\lambda}{4 \cdot |n_{2\omega} - n_{\omega}|} = 21 \mu m \quad (5)$$

$\lambda_{\omega}$  est la longueur d'onde du faisceau fondamental ( $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$ )

$n_{q(\omega)}$  et  $n_{q(2\omega)}$  sont respectivement les indices de réfraction du quartz à la longueur d'onde des faisceaux, fondamental et de SH généré ( $n_{q(\omega)} = 1,534$  à 1064 nm et  $n_{q(2\omega)} = 1,547$  à 532 nm)

#### ✓ Corona poling

Dans le domaine de la seconde harmonique, la technique Corona poling est largement utilisée. Elle consiste à réorienter les molécules afin de casser la symétrie grâce à un traitement thermique sous un champ électrique [4]. Cette technique est basée sur le chauffage du film près de la température vitreuse  $T_g$ , en appliquant un champ électrique continu. Puis le système est refroidi à température ambiante [5,6]. La figure suivante illustre l'orientation des molécules par Corona poling (figure 122).

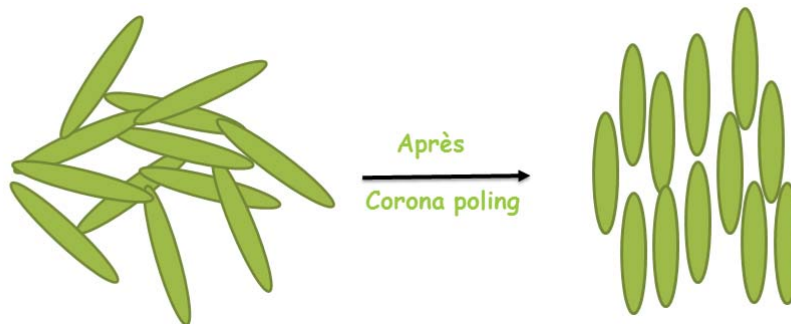


Figure 122. Orientation des molécules par Corona poling

[3] F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, and Z. Kafafi, *Synth. Met.*, 117, **2001**, 189-193.

[4] D. M. Burland, R. D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.*, 94, **1994**, 31.

[5] A. Nahata, J. Shan, J. T. Yardley, C. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B* 10, **1993**, 1553.

[6] M. A. Motazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, **1989**, 733-741,

✓ *Spin coating*

Les films ont été préparés par la technique du « spin coating » afin d’obtenir des films homogènes. Cette technique consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur le substrat et à faire tourner le substrat à une vitesse bien définie pour évaporer l’excès de la solution et obtenir une épaisseur au choix.

2. Génération de la troisième harmonique :

Contrairement à la génération de la seconde harmonique, le processus de la génération de la troisième harmonique ne requière pas de conditions de symétrie. La THG est donc susceptible de se produire dans n’importe quel matériau et nous permet de déterminer la susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi(3)$  du matériau étudié tout en utilisant le même montage expérimental que celui utilisé pour la génération de la seconde harmonique. La différence réside au niveau du filtre, cette technique utilisant un filtre FL355 afin de garder que le signal qui correspond à la troisième harmonique à 355 nm.

✓ *Modèle de Kubodera et Kobayashi*

La mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l’intensité de TH en fonction de l’angle d’incidence du faisceau fondamental afin de déterminer la susceptibilité non linéaire d’ordre trois. Et comme on a pu le voir dans le cas de la SHG il y a dans la littérature plusieurs modèles théoriques de calcul de la susceptibilité  $\chi(3)$  en THG. Et par conséquent le modèle utilisé dans cette partie est celui de **Kubodera et Kobayashi**. Ce modèle consiste à comparer directement les amplitudes maximales de l’intensité lumineuse de la troisième harmonique pour le matériau non-linéaire étudié, à celle d’une silice fondue de 1 mm, utilisée comme référence [7,8]. La susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi(3)$  est donnée par l’équation suivante :

$$\chi^{(3)} = \chi_{Silica}^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{Silica}^{coh}}{d}\right) \left(\frac{\frac{\alpha d}{2}}{1 - e^{-\frac{\alpha d}{2}}}\right) \left(\frac{I^{3\omega}}{I_{Silica}^{3\omega}}\right)^{1/2} \quad (6)$$

Avec  $\chi_{Silica}^{(3)}$  susceptibilité non linéaire du troisième ordre de la silice

Et

$$l_{Silica}^{coh} = \frac{\lambda}{6 \cdot |n_{3\omega} - n_{\omega}|} = 6.7 \mu\text{m} \quad (7)$$

[7] K. Kubodera, and H. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 182, 1, 1990, 103-113,

[8] X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, and T. A. King, *J. Opt. Soc. Am. B*, 15, 7, 1998, 1895-1903

$I^{3\omega}$  et  $I_s^{3\omega}$  respectivement les intensités maximales du signal de troisième harmonique du matériau et de la silice.  $L_{c,s}$  la longueur de cohérence de la silice et 'l' l'épaisseur de l'échantillon.

### 3. La technique Z-scan

Z-scan est une technique qui permet de déterminer l'indice de réfraction non linéaire d'un milieu  $n_2$  (sa valeur et son signe) ainsi que son coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$ . En effet, à partir de ces deux paramètres, la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre du milieu pourra être déduite. C'est une technique à un seul faisceau, qui a été développée pour la première fois par Sheik-Bahae et al. en 1990 [9,10].

Ainsi, le matériau est excité par un laser Nd : YAG modèle continuum Léopard D10 qui délivre des impulsions d'une durée de moins de 30 ps avec une fréquence de 10 Hz à une longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm. En effet, les faisceaux traversant le milieu (transmis) peuvent contenir des fréquences additionnelles différentes de celles du faisceau incident. Ce phénomène est nommé conversion de fréquence et résulte de l'effet d'optique non linéaire (ONL).

La mesure s'effectue en solution et l'échantillon est placé dans une cuve en Quartz. Le principe de cette technique consiste à faire balayer l'échantillon le long de l'axe de transmission, ce déplacement du matériau étant suivi par des irradiations puissantes par un laser, et en fonction de l'énergie de l'onde d'excitation, sa transmission est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur D (figure 123). En fait, ce montage peut être utilisé à la fois pour déterminer le coefficient  $\beta$  qui est relié à la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre et dans ce cas on parle de z-scan ouverte (Open Z-scan). Il est aussi possible de travailler avec les deux configurations au même temps « z-scan ouverte » et « z-scan fermée » pour déterminer à la fois la partie réelle et imaginaire de  $\chi^{(3)}$ .

[9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 14, 17, **1989**, 955-957.

[10] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Elect.*, 26, 4, **1990**, 760-769.

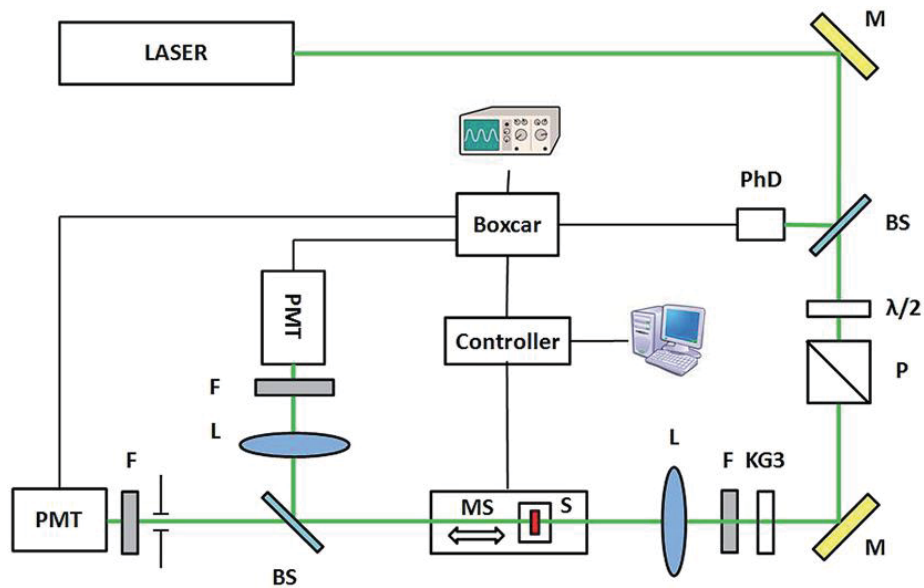


Figure 123. Illustration du dispositif expérimental pour la technique z-scan

✓ Z-scan ouverte (Open-Z-Scan)

Par la technique z-scan ouverte, l'absorption non linéaire est la quantité déterminée. Lorsque l'échantillon se trouve au point focal ( $z = 0$ ), l'intensité est alors maximale. Pour cette configuration, le graphe de la transmission non linéaire normalisée en fonction de la position de l'échantillon peut se présenter sous deux formes comme dans la figure 124 et donc soit dans ce cas il présente une absorption dite saturable ( $\beta < 0$ ) (graphe droite) où le matériau transmet plus au point focal, soit une absorption saturable inversée ( $\beta > 0$ ) (graphe gauche) lorsque l'échantillon transmet moins au point focal.

Par cette technique il est possible de déterminer la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre, selon l'équation ci-dessous : avec  $\beta$  qui désigne le paramètre d'absorption non linéaire.

$$Im(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3\pi} \beta \quad (8)$$



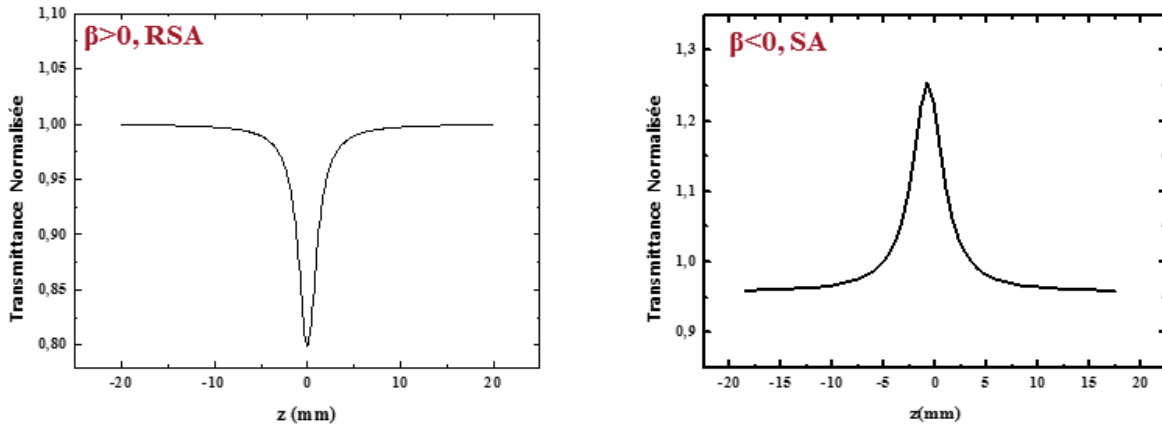


Figure 124. Courbes de transmission non-linéaire normalisées obtenues par z-scan ouvert

✓ Z-scan fermée (Closed-Z-Scan)

A l'aide de la configuration z-scan fermée on peut avoir des informations sur l'indice de réfraction non linéaire (valeur et signe). En effet, l'indice de réfraction  $n$  peut être exprimé en fonction de l'intensité [10]:

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 = n_0 + \gamma' I \quad (9)$$

$I$  est l'intensité incidente.

$n_0$  est l'indice de réfraction linéaire du milieu

$\gamma'$  est le paramètre de l'indice de réfraction non linéaire exprimé en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{W}^{-1}$ .

$n_2$  et  $\gamma'$  sont reliés par la relation suivante  $n_2 = (cn_0 / 40\pi) \gamma'$

Ces paramètres sont reliés à la susceptibilité non linéaire par l'équation suivante :

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) = \frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} n_2 \quad (10)$$

L'allure de la courbe de transmission non linéaire normalisée en fonction de la position de l'échantillon  $Z$  peut être soit sous une configuration « sommet-vallée » (figure 125, graphe droite) lorsque le milieu se comporte comme une lentille divergente ( $n_2 < 0$ ), soit sous une configuration «vallée-sommet » (figure 125, graphe gauche) lorsque le milieu se comporte comme une lentille convergente ( $n_2 > 0$ ).

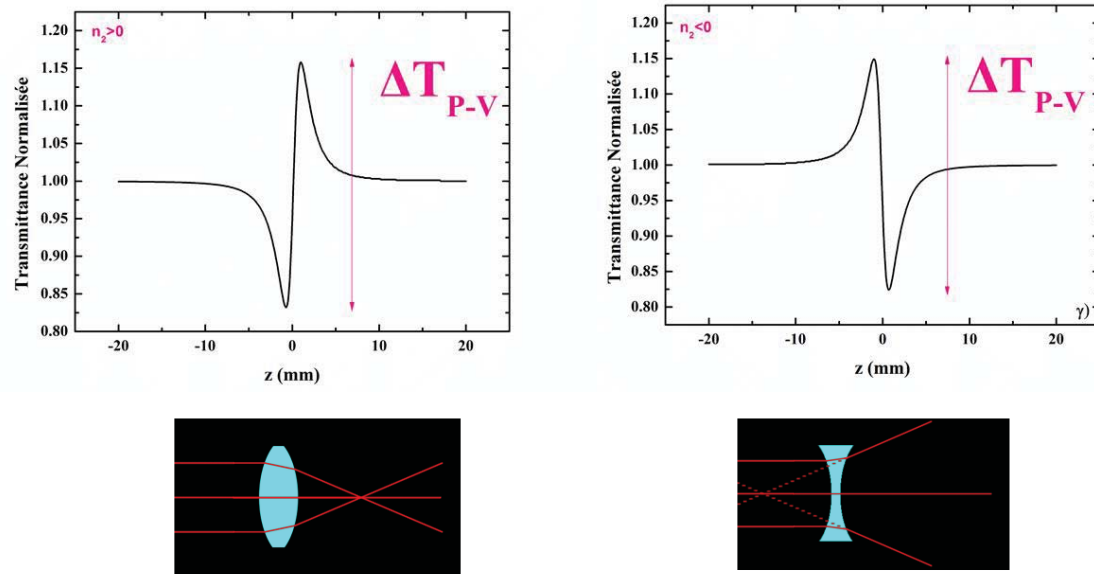


Figure 125. Courbes de transmission non-linéaire normalisées obtenues par z-scan fermé

#### ✓ Indice de réfraction

Dans le domaine de l'optique non linéaire, l'indice de réfraction est parmi les paramètres essentiels à déterminer qui est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur la vitesse de la lumière dans le matériau étudié. En effet, l'indice de réfraction n'a pas d'unité, c'est le nombre qui caractérise le pouvoir du milieu, à dévier et à ralentir la lumière. Et donc plus la lumière est ralentie, plus le milieu possède un indice de réfraction élevé.

#### ✓ Absorption non linéaire

Quand on parle de l'optique, on parle d'une interaction rayonnement avec la matière ce qui peut donner lieu à un certain nombre de phénomènes d'optique différents. Nous allons nous intéresser aux effets associés au terme du troisième ordre de l'absorption non linéaire.

### III. Résultats et discussions

En collaboration avec les physiciens du groupe du professeur SAHRAOUI du laboratoire MOLTECH-Anjou une étude complète en optique non linéaire de second et de troisième ordre a été effectuée. La réponse optique non linéaire des composés à base d'azobenzène a été étudiée au moyen de techniques expérimentales : la génération de la seconde harmonique (SHG), la génération de la troisième harmonique (THG) et par la technique Z-scan.

## 1. Ligands

### a. Génération de la seconde harmonique des ligands L1 à L4

Les études dans le domaine de la génération de la seconde harmonique (SHG) afin de déterminer  $\chi^{(2)}$  ont été effectuées sur couches minces. Comme il a été mentionné précédemment, les films minces ont été préparés par spin coating. En effet et afin de préparer ces films, les matériaux ont été incorporés dans un polymère qui est le Poly(methyl methacrylate) noté (PMMA). Les mesures SHG ont été réalisées avant et après corona poling. Dans la mesure où le signal s'est avéré faible avant corona poling, nous allons nous intéresser essentiellement aux résultats obtenus après l'orientation des molécules. Les mesures des franges de Maker ont été réalisées pour nos matériaux à base d'azo-polymères en utilisant les deux polarisations p et s. Les résultats obtenus pour ces systèmes sont représentés dans les figures suivantes (126 et 127), les paramètres non linéaires sont regroupés dans le tableau 15.

Comme on peut le voir sur ces figures, les signaux de la seconde harmonique générés par la polarisation p du faisceau fondamental sont plus forts que les signaux produits par la polarisation s. Sur les graphes les données expérimentales sont représentées par des points, alors que les courbes rouges correspondent à un ajustement théorique des données expérimentales. Avec les franges de Maker obtenues pour les deux configurations de polarisation (p, s), les valeurs de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  ont été déterminées avec le quartz comme matériau de référence en utilisant l'équation suivante [2] :

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{Quartz}}^{(2)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{\text{Quartz}}^{\text{coh}}}{d}\right) \left(\frac{I^{2\omega}}{I_{\text{Quartz}}^{2\omega}}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Avec  $\chi_{\text{Quartz}}^{(2)} = 1.0 \text{ pm/V}$ : [11]

$l_{\text{Quartz}}^{\text{coh}} = \frac{\lambda}{4 \cdot |n_{2\omega} - n_{\omega}|} = 21 \mu\text{m}$  : correspond à la longueur de cohérence de quartz, d : épaisseur du film,  $I^{2\omega}$  et  $I_{\text{Quartz}}^{2\omega}$  les intensités SHG respectivement du matériau et du quartz dans les mêmes conditions.

[11] S.K. Kurtz, J. Jerphagnon, M.M. Choy, *Landolt-Boernstein New Series*, 11, **1979**, 671.

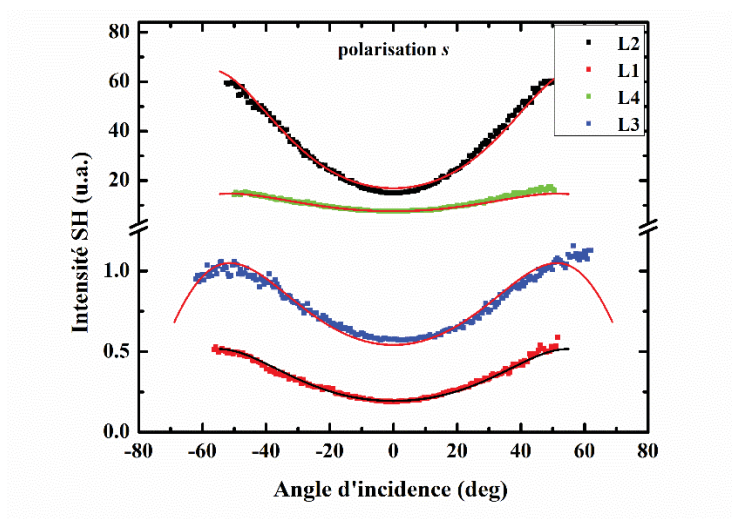


Figure 126. Courbe caractéristique SHG, correspondante aux ligands **L1** à **L4** (configuration de polarisation *s*).

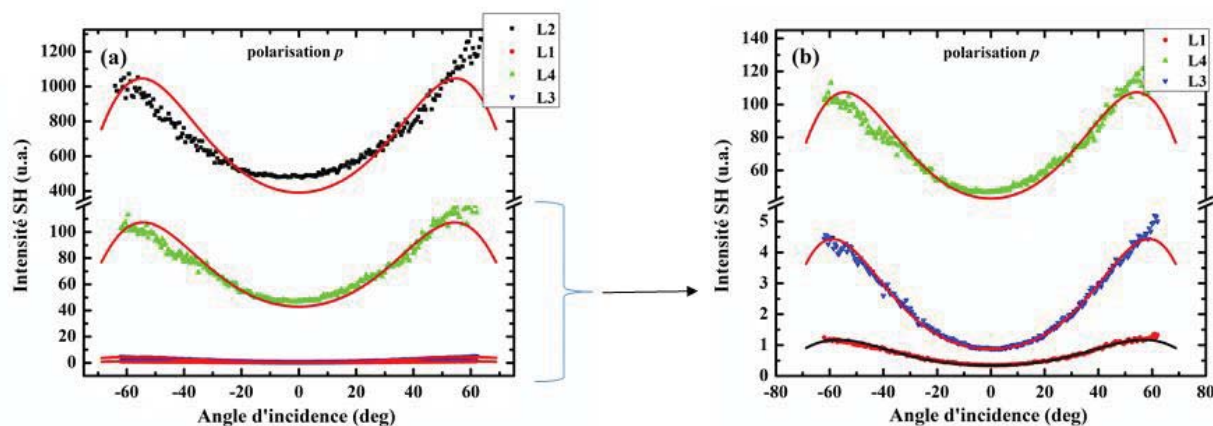


Figure 127. Courbe caractéristique SHG, correspondant aux ligands **L1** à **L4** (configuration de polarisation *p* (a) et échelle agrandie (b)).

Il a été constaté que la configuration *p* produit une augmentation au niveau du signal de la seconde harmonique par comparaison avec celui obtenu par la configuration *s*.

Tableau 15. Les valeurs de  $\chi_{eff}^{(2)}$  des ligands **L1** à **L4** étudiés avec les deux configurations de polarisation.

| Ligands   | $\chi_{eff}^{(2)} (\times 10^{-12} \text{ m/V})$ |                       |
|-----------|--|-----------------------|
|           | Polarization <i>s</i>                            | Polarization <i>p</i> |
|           | Modèle de Lee                                    |                       |
| <b>L1</b> | 0.20   | 0.30                  |
| <b>L2</b> | 2.50   | 10.40                 |
| <b>L3</b> | 0.33   | 0.57                  |
| <b>L4</b> | 1.10   | 2.78                  |

On peut souligner que le ligand **L2** (qui porte le groupement accepteur NO<sub>2</sub>) présente la plus grande valeur de susceptibilité dans les deux configurations (qui est égale à  $2.50 \times 10^{-12}$  m/V et  $10.40 \times 10^{-12}$  m/V respectivement pour la polarisation s et p).

*b. Génération de la troisième harmonique des ligands L1 à L4*

Sur les mêmes films étudiés par la technique SHG, les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre ont été déterminées par la technique de génération de la troisième harmonique (THG). Comme pour la SHG, le faisceau laser employé est à 1064 nm émettant des impulsions de 30 ps à une fréquence de 10 Hz. Et le signal du troisième ordre généré est à une longueur d'onde de 355 nm.

Les franges de Maker ont été obtenues en utilisant la silice (SiO<sub>2</sub>) comme matériau de référence. Le signal TH généré à partir du substrat de verre a été mesuré séparément afin d'évaluer sa contribution au troisième non linéarité obtenue à partir des films étudiés.

Dans cette technique, le modèle de Kubodera et Kobayashi a été utilisé pour déterminer la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  en utilisant l'équation suivante [7]:

$$\chi^{(3)} = \chi_{Silica}^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{Silica}^{coh}}{d}\right) \left(\frac{\frac{\alpha d}{2}}{1 - e^{-\frac{\alpha d}{2}}}\right) \left(\frac{I^{3\omega}}{I_{Silica}^{3\omega}}\right)^{1/2} \quad (6)$$

Avec  $\chi_{Silica}^{(3)} = 2.0 \cdot 10^{-22} \frac{m^2}{V^2}$  [12,13] et  $l_{Silica}^{coh} = \frac{\lambda}{6 \cdot |n_{3\omega} - n_{\omega}|} = 6.7 \mu m$  : correspond à la longueur de cohérence de quartz, d : épaisseur du film,  $l_{Silica}^{coh}$  et  $I_{Silica}^{3\omega}$  : les intensités THG respectivement du matériau et du quartz dans les mêmes conditions.

Comme dans le la SHG, le ligand **L2** présente la plus forte susceptibilité ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour des systèmes similaires portant un groupement accepteur [14,15]. En comparant la valeur obtenue pour **L1** à celle pour **L3** on constate que pour le ligand **L3** la susceptibilité d'ordre trois est presque six fois plus importante que celle de **L1**, ce qui montre l'effet de la forte délocalisation électronique (système  $\pi$ -conjugué plus long). Le ligand **L2** présente une valeur seize fois plus importante que celle de **L1**, car son groupement accepteur d'électrons provoque une délocalisation d'électrons plus importante, ce qui peut diminuer l'efficacité du transfert de charge dirigé (figure 128).

[12] F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, Z. Kafafi, *Synth. Met.* 117, **2001**, 189.

[13] U. Gubler, C. Bosshard, *Phys. Rev. B*, 61, **2000**, 10702.

[14] I. Papagiannouli, A. Szukalski, K. Iliopoulos, J. Mysliwiec, S. Couris, and B. Sahraoui, *RSC Adv.* 5, **2015**, 48363.

[15] N. Li, J. Lu, X. Xia, Q. Xu, and L. Wang, *Polymer* 50, **2009**, 428.

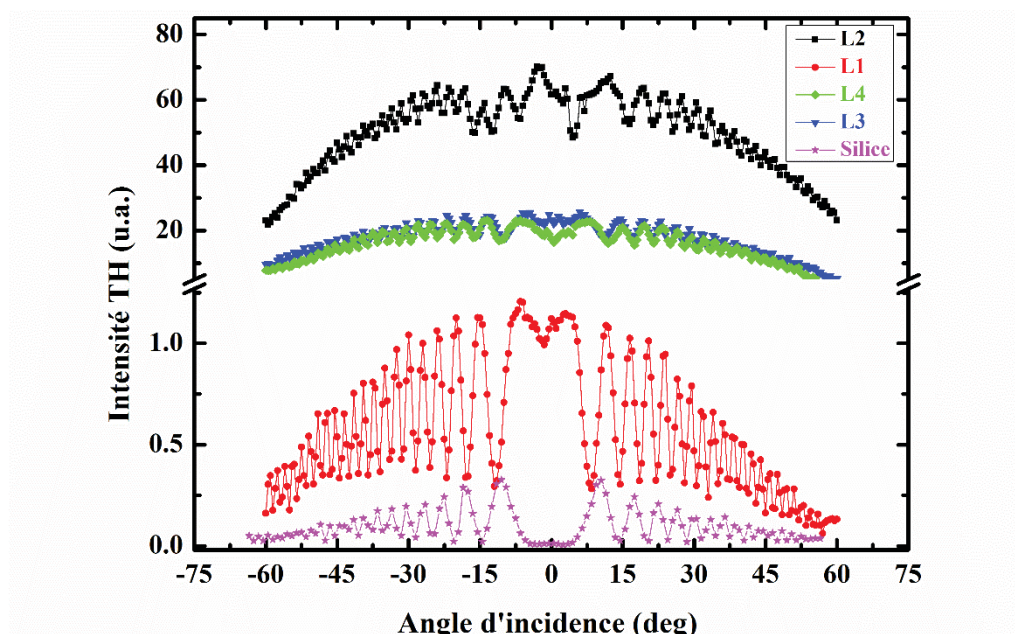


Figure 128. Courbe caractéristique THG, correspondante aux systèmes L1 à L4

Les valeurs de la susceptibilité d'ordre trois des quatre ligands ont été regroupées dans le tableau suivant 16.

Tableau 16. Les valeurs de  $\chi^{(3)}$  pour les ligands L1 à L4

| Ligands | $\chi^{(3)}$ ( $10^{-21}$ m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ) | $\chi^{(3)}$ ( $10^{-13}$ esu) |
|---------|--|--------------------------------|
| L1      | 1.62   | 1.16                           |
| L2      | 14.60  | 10.46                          |
| L3      | 9.68   | 6.93                           |
| L4      | 7.00   | 5.01                           |

### c. Z-scan des ligands L1 à L4

Dans un premier temps nous avons fait une étude comparative sur les quatre ligands libres pour comprendre l'influence des groupements (NO<sub>2</sub> ou N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et de la double substitution. Des mesures en utilisant la technique Z-scan ont été effectuées sur ces matériaux, l'ensemble des résultats obtenus étant représenté dans la figure 129 [16,17]. Comme le montre la figure, les spectres de transmission obtenus par Z-scan fermée montrent une configuration vallée-sommet

[16] I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, *J. Phys. Chem. C*, 118-14, **2014** 7545-7553.

[17] A. P. Kerasidou, F. Khammar, K. Iliopoulos, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, N. Zouari, T. Mhiri, B. Sahraoui, *Chemical Physics Letters* 597, **2014**, 106-109.

pour les quatre ligands ce qui signifie que l'indice de réfraction est négatif ( $n_2 < 0$ ). En effet, les quatre ligands possèdent un caractère de réfraction non linéaire d'auto-défocalisation. Cependant, les courbes de transmission normalisées obtenues par Z-scan ouverte montrent que les ligands monosubstitués **L1** et **L2** possèdent un comportement de type absorption saturable inversée ASR ( $\beta > 0$ ) tandis que les ligands disubstitués possèdent un comportement de type absorption saturable AS ( $\beta < 0$ ). On peut donc noter que la disubstitution de l'iminopyridine agit clairement sur l'absorption non linéaire.

A partir des spectres de transmissions obtenus par z-scan ouvert et fermé, l'indice de réfraction ( $n_2$ ) et le coefficient d'absorption ( $\beta$ ) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$T(z, S < 1) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left(\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 9\right)\left(\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 1\right)} \quad (11)$$

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\beta I_0 L_{eff})^m}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right)^m (m+1)^{3/2}} \quad (12)$$

Avec  $T(z, S)$  est la transmission normalisée,  $I_0$  est l'intensité du faisceau laser,  $L_{eff}$  est l'épaisseur effectif du milieu.

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (13)$$

Où  $\alpha_0$  est le coefficient d'absorption linéaire à la longueur d'onde d'excitation du laser

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (14)$$

Afin de calculer les parties imaginaire et réelle de la susceptibilité de troisième ordre deux équations ont été utilisées selon [18,19]:

$$Re(\chi^{(3)}) = \frac{4n_0^2 \varepsilon_0 c}{3} n_2 \quad (15)$$

$$Im(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c \lambda}{3\pi} \beta \quad (16)$$

Avec  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire du système

[18] R. Coso, J. Solis, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2004**, 21, 640.

[19] G. I. Stegeman, R. A. Stegeman, *Nonlinear optics: phenomena, materials, and devices*, Hoboken, Wiley, **2012**.

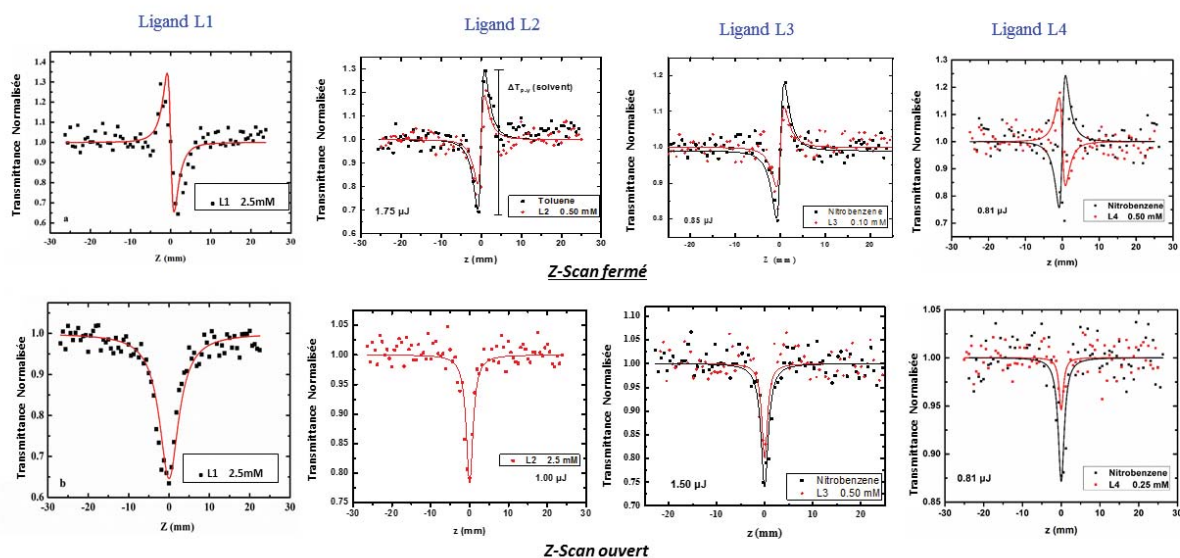


Figure 129. Spectres de transmission normalisés des ligands **L1** à **L4**

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de l'hyperpolarisabilité du troisième ordre des ligands **L1** à **L4** sont regroupées dans le tableau 17. En effet, en comparant **L1** et **L2** la substitution du groupe accepteur ( $\text{NO}_2$ ) par le groupe donneur ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) provoque une augmentation significative de la partie imaginaire (de 0.01 à 0.24) et une diminution de la partie réelle (de -0.03 à -0.23) et par la suite une augmentation de l'hyperpolarisabilité totale qui est exprimée par la relation suivante :

$$\chi^{(3)} = \text{Re } \chi^{(3)} + i \text{Im } \chi^{(3)} \quad (17)$$

$$\gamma = \frac{\chi^{(3)}}{N L^4} \quad (18)$$

On note également dans le cas de la disubstitution (ligand **L4**), une amélioration de l'hyperpolarisabilité qui passe de 0.03 pour **L2** à 0.4 pour le ligand **L4**. Avec le groupe donneur la disubstitution modifie légèrement les propriétés optiques non linéaires.

Tableau 17. Paramètres optiques NL des ligands **L1** à **L4** (532 nm, 30 ps)

| Ligands   | Re $\gamma$ ( $10^{-30}$ esu) | Im $\gamma$ ( $10^{-30}$ esu) | $\gamma$ ( $10^{-30}$ esu) | absorption NL |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------|
| <b>L1</b> | $-0.23 \pm 0.03$              | $0.24 \pm 0.04$               | $0.33 \pm 0.05$            | ASR           |
| <b>L2</b> | $-0.03 \pm 0.01$              | $0.010 \pm 0.003$             | $0.03 \pm 0.01$            | ASR           |
| <b>L3</b> | $-0.25 \pm 0.05$              | $-0.03 \pm 0.01$              | $0.25 \pm 0.05$            | AS            |
| <b>L4</b> | $-0.37 \pm 0.2$               | $-0.20 \pm 0.02$              | $0.4 \pm 0.2$              | AS            |



Ces résultats montrent la possibilité de contrôler la réponse optique non linéaire de ces matériaux en fonction du groupe électro-donneur ou électro-accepteur et aussi en fonction du nombre des substituants présents.

## 2. Complexes de Zinc(II)

### a. Génération de la seconde harmonique des complexes **ZnL1** et **ZnL2**

Par la méthode utilisée pour les ligands, des films des complexes **ZnL1** et **ZnL2** ont été préparés en utilisant le PMMA comme matrice. Ces films ont été traités par la technique Corona poling afin d'améliorer le signal SHG. Pour les deux complexes les calculs ont été faits pour les deux configurations s et p. Cependant, les deux figures 130-a et b montrent un signal beaucoup plus important pour la configuration p que pour la configuration s. Les franges de Maker obtenues sont représentées dans la figure 11 ci-dessous, figure (a) correspondant au complexe **ZnL1** et (b) correspondant au complexe **ZnL2**.

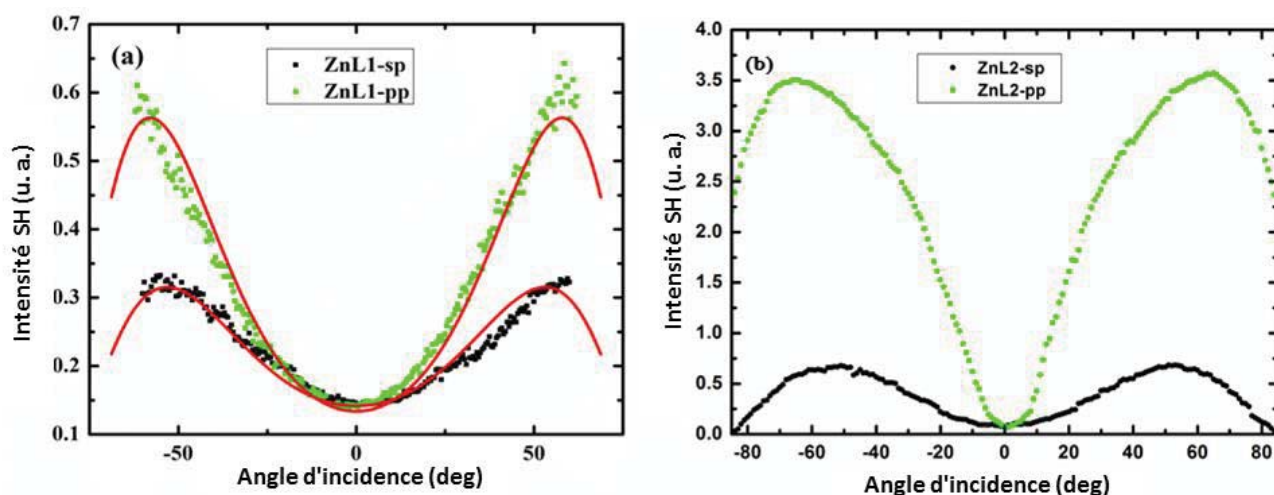


Figure 130. Courbe caractéristique SHG, correspondante aux complexes **ZnL1** (a) et **ZnL2** (b) (avec les deux configurations de polarisation s et p)

Cependant, les valeurs obtenues ne montrent pas un changement significatif par rapport aux ligands libres. Ce genre de comportement, mis en évidence par S. Tripathy *et al* [20], peut être dû à des agrégations au sein du film, causées par la concentration du composé et du polymère dans le film. Les valeurs de la susceptibilité de second ordre obtenues pour **ZnL1** et **ZnL2** sont données dans le tableau 18 suivant.

[20] E. Cavicchi, J. Kumar, and S. Tripathy, *Opt. Tech. Charact. Polym. Syst.* 5, **1989**, 325

Tableau 18. Les valeurs de  $\chi_{eff}^{(2)}$  des complexes **ZnL1** et **ZnL2** étudiés avec les deux configurations de polarisation *s* et *p*.

| Complexe    | $\chi_{eff}^{(2)}$ ( $\times 10^{-12}$ m/V) |                       |
|-------------|---|-----------------------|
|             | Polarization <i>s</i>                       | Polarization <i>p</i> |
|             | Modèle de Lee                               |                       |
| <b>ZnL1</b> | 0.15  | 0.20                  |
| <b>ZnL2</b> | 0.44  | 1.00                  |

### b. Génération de la troisième harmonique des complexes **ZnL1** et **ZnL2**

La susceptibilité non linéaire du troisième ordre a été mesurée pour les complexes **ZnL1** et **ZnL2** par la technique THG, les franges de Maker obtenus sont représentées par la figure 131. En effet la valeur de la susceptibilité obtenue pour le complexe **ZnL1** est de  $2.74 \times 10^{-22}$  m<sup>2</sup>V<sup>-2</sup> qui est plus élevée que celle du ligand **L1** ( $1.62 \times 10^{-22}$  m<sup>2</sup>V<sup>-2</sup>). Donc le cation métallique, dans ce cas Zn(II), agit sur les propriétés optiques du troisième ordre du ligand, entraînant une augmentation de la susceptibilité  $\chi^{(3)}$ . Le même comportement a été observé pour le complexe **ZnL2** c'est-à-dire la mise en évidence d'une augmentation significative de la susceptibilité de TH par rapport au ligand libre, qui varie de  $0.90 \times 10^{-21}$  m<sup>2</sup>V<sup>-2</sup> pour le ligand à  $5.36 \times 10^{-21}$  m<sup>2</sup>V<sup>-2</sup> à l'état complexé.

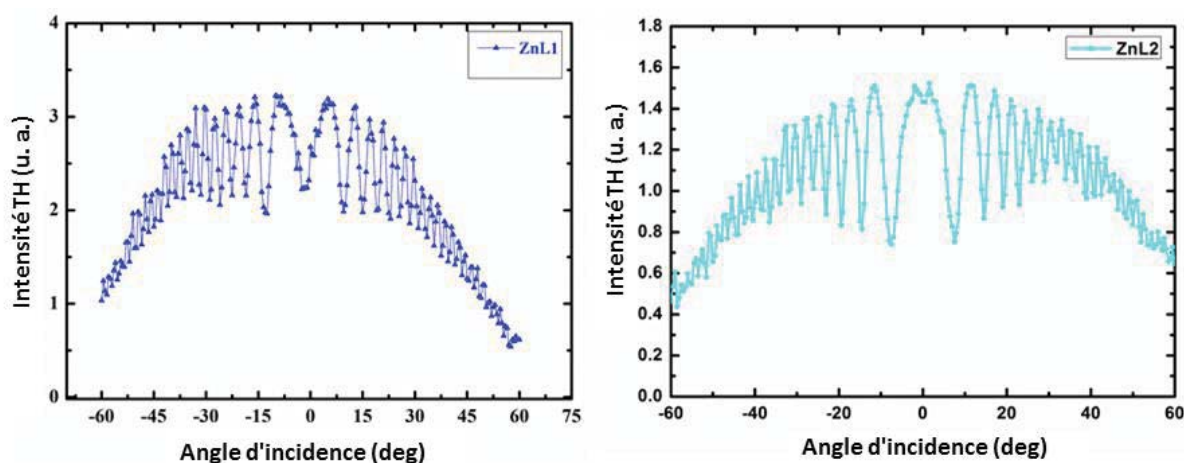


Figure 131. Courbe caractéristique THG, correspondantes aux complexes **ZnL1** et **ZnL2**

Les valeurs obtenues concernant la partie réelle et imaginaire du complexe **ZnL2** en comparaison avec son ligand sont données par le tableau 19.

Tableau 19. Paramètres optiques NL du complexe **ZnL2** et de son ligand libre **L2**

| Composé     | C, mM | $Re(\chi^{(3)})$ , $10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | $Im(\chi^{(3)})$ , $10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | $\chi^{(3)}$ , $10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ |
|-------------|-------|--|--|--|
| <b>ZnL2</b> | 1.5   | -5.29  | 0.86   | 5.36   |
| <b>L2</b>   | 1.5   | -0.70  | 0.57   | 0.90   |

On peut donc noter que quel que soit le groupement (donneur ou accepteur) porté par le ligand, l'insertion du zinc(II) améliore significativement ces propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (augmentation de  $\chi^{(3)}$ ).

### c. Z-scan des complexes **ZnL1** et **ZnL2**

Les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile avec une concentration de l'ordre de 0.03 mM et 1.5 mM respectivement pour **ZnL1** et **ZnL2**. La contribution de l'acétonitrile a été prise en compte. Les figures 132-133 présentent les spectres de transmissions caractéristiques des complexes **ZnL1** et **ZnL2** en Z-scan ouverte et fermée.

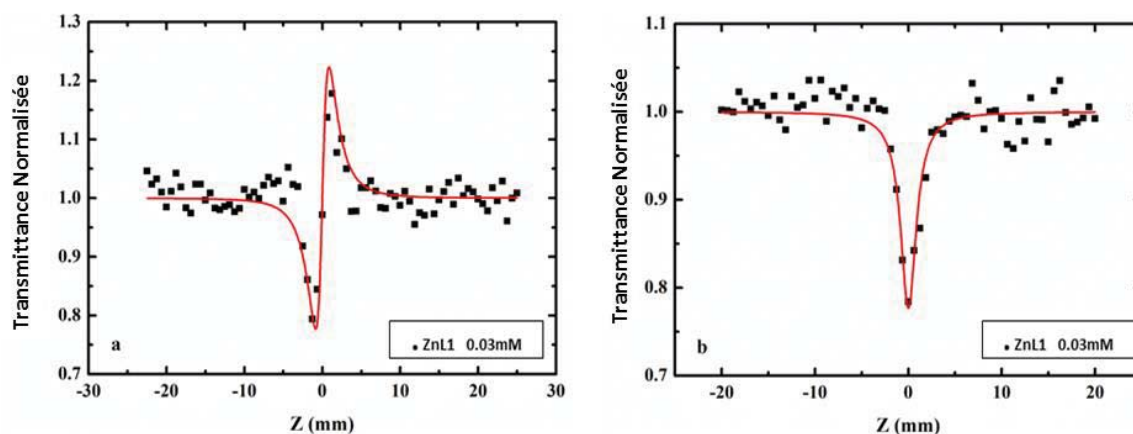


Figure 132. Spectres de transmission normalisés du complexe **ZnL1** (z-scan ouvert droite, z-scan fermé gauche)

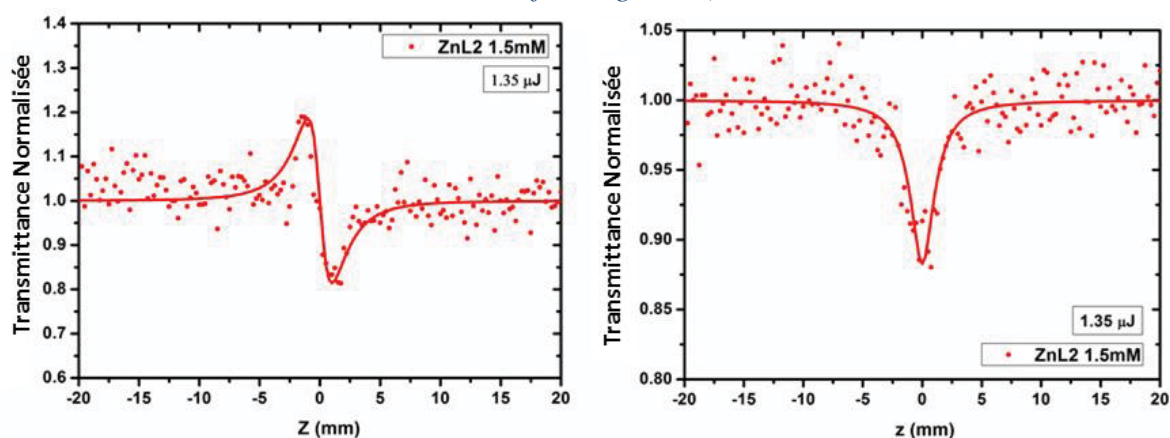


Figure 133. Spectres de transmission normalisés du complexe **ZnL2** (z-scan ouverte à droite, z-scan fermée à gauche)

Le spectre de transmission du **ZnL1** obtenu par Z-scan fermée montre une configuration vallée-sommet ( $n > 0$ ) qui caractérise un comportement d'auto-focalisation. Donc on observe une inversion du caractère de réfraction non linéaire de l'auto-défocalisation dans le cas du ligand libre à l'auto-focalisation à l'état complexé. De plus le spectre de transmission obtenu par Z-scan ouvert montre un comportement de type absorption saturable inversée ASR ( $\beta > 0$ ) tant après complexation que pour le ligand libre. En revanche, le spectre de transmission du complexe **ZnL2** montre une configuration sommet –vallée qui correspond à un indice de réfraction non linéaire négatif avec  $n_2 = -8.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$ , sachant que l'indice de réfraction de **L2** n'a pas été calculé). D'autre part, le spectre de transmission obtenu par z-scan ouverte montre un comportement de type absorption saturable inversée avec un coefficient d'absorption non linéaire positif de l'ordre de  $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$  (celui de **L2** n'a pas été calculé). Ce qui fait qu'une augmentation remarquable de l'hyperpolarisabilité ( $\gamma$ ) a été observée, plus que cinq fois importante dans le cas du complexe (de  $(0.42 \text{ à } 2.28) \times 10^{-45} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$ ).

Pour des applications dans des dispositifs optiques et en fonction de celui-ci, le matériau doit avoir un facteur important de  $\text{Re}\chi^{(3)}/\text{Im}\chi^{(3)}$  c'est-à-dire que le rapport doit être compris entre 1 et 10 [21]. Dans le cas du complexe **ZnL2** ce facteur est égal à 6.2 ce qui confirme l'excellent pouvoir de ces matériaux pour une utilisation dans le domaine de l'optique et de l'optoélectrique.

### 3. Complexes d'Argent(I)

Afin de comparer l'effet de la nature du cation métallique sur les propriétés optiques non linéaires du même ligand, deux complexes d'argent avec les ligands **L1** et **L2** ont été préparés, et leurs mesures en SHG, THG et z-scan ont été réalisées.

#### a. Génération de la seconde harmonique des complexes **AgL1** et **AgL2**

Les mesures en SHG ont été réalisées après orientation des chromophores et avec les deux polarisations p et s. Pour les deux complexes étudiés **AgL1** et **AgL2**, la configuration p a entraîné la plus forte réponse en optique non linéaire. Tandis que la configuration s correspond à l'efficacité la plus faible en terme de signal SHG. La variation de la réponse SHG en fonction de l'angle d'incidence est donnée par la figure 134 [22].

[21] Kuzyk, M., *All-optical materials and devices, in Organic Thin Films for Waveguiding nonlinear optics* (F. Kajzar and J.D. Swalen, eds.), Gordon and Breach, Amsterdam, **1996**, pp. 759-820.

[22] B. Kulyk, D. Guichaoua, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, *Metal Organic Electronics*, **36**, **2016**, 1-6

Pour les franges de Maker obtenues pour les deux complexes, pour les configurations de polarisation étudiées, les valeurs efficaces de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre  $\chi^{(2)}$  ont été déterminées en utilisant le quartz comme matériau de référence. Les valeurs de la susceptibilité obtenues pour les deux complexes pour les deux configurations sont regroupées dans le tableau 20.

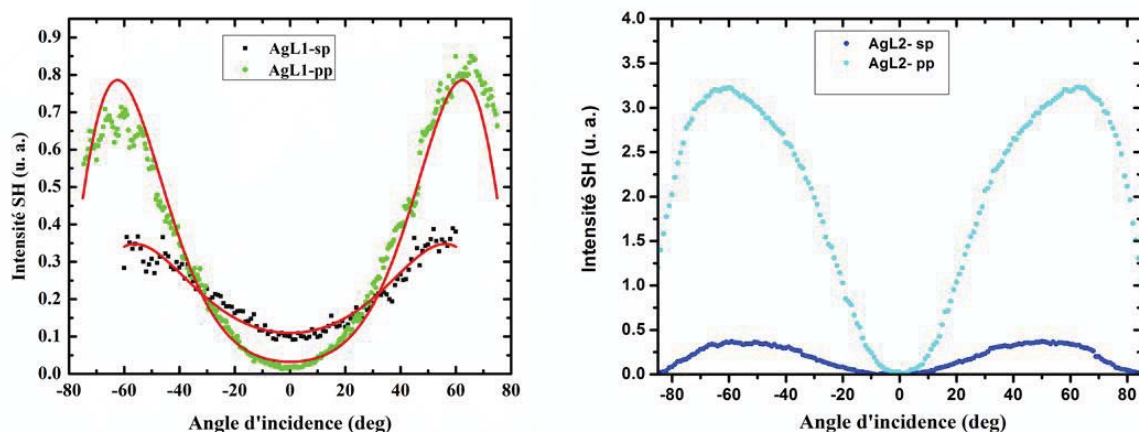


Figure 134. Courbe caractéristique SHG, correspondantes aux complexes **AgL1** et **AgL2**

Pour le complexe **AgL1** la SHG montre une légère augmentation de la susceptibilité d'ordre deux dans les deux configurations de polarisation. Aucun effet significatif pour **AgL2** n'a été enregistré.

Tableau 20. Paramètres optiques NL des complexes **AgL1** et **AgL2**

| Complexe    | $\chi^{(2)_{eff}}$ , pm/V |            |
|-------------|---------------------------|------------|
|             | <i>s-p</i>                | <i>p-p</i> |
| <b>AgL1</b> | 0.24                      | 0.35       |
| <b>AgL2</b> | 0.32                      | 0.96       |

#### b. Génération de la troisième harmonique des complexes **AgL1** et **AgL2**

Les franges de Maker ont été obtenues pour **AgL1** et **AgL2**. Le signal THG obtenu en fonction de l'angle d'incidence est présenté dans la figure 135 correspondant aux complexes **AgL1** et **AgL2** en polarisation s à la fois pour l'excitation et pour la détection. La valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  pour les deux systèmes a été déterminée en utilisant le modèle de Kubodera et Kobayashi (tableau 21).

Pour les deux complexes **AgL1** et **AgL2** on ne voit pas vraiment d'amélioration des propriétés optiques non linéaires du ligand après la complexation.

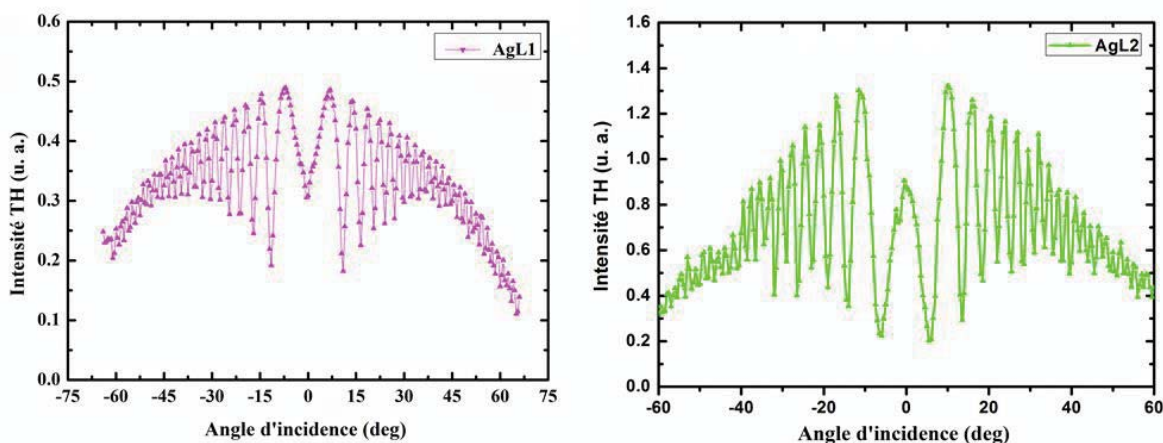


Figure 135. Courbe caractéristique THG, correspondantes aux complexes **AgL1** et **AgL2**

Tableau 21. Paramètres optiques NL des complexes **AgL1** et **AgL2**

| Complexe    | $\chi^{(3)}_{eff}, 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | $\gamma_{elec}, 10^{-48} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$ |
|-------------|---|--|
| <b>AgL1</b> | 13.9  | -  |
| <b>AgL2</b> | 7.92  | 7.29   |

### c. Z-scan des complexes **AgL1** et **AgL2**

L'étude des propriétés optiques non linéaires des complexes métalliques **AgL1** et **AgL2** a été effectuée avec la technique z-scan afin de déterminer et de comparer l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption non linéaire du matériau étudié.

En particulier, pour le complexe **AgL1** la réponse obtenue par z-scan ouverte et fermée a été faible et non exploitable, c'est pour cela qu'on ne dira rien de plus le concernant.

Pour le complexe **AgL2** et en ce qui concerne l'absorption non linéaire, la mesure obtenue par z-scan ouverte a révélé une diminution de la transmission autour du point focal de la lentille, qui est attribuée à l'absorption saturable inverse du complexe. Dans la figure 136, est montrée la courbe de la transmission normalisée de **AgL2** dans l'acétonitrile à une concentration 1.5 mM. Le coefficient d'absorption non linéaire du complexe a été calculé et est égal à  $5.4 \times 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ .

En ce qui concerne la réfraction non linéaire, la mesure obtenue par z-scan fermée a révélé une augmentation de la transmission suivit d'une annulation au point focal puis d'une diminution de celle-ci c'est-à-dire d'une configuration de type sommet-vallée qui correspond à un indice de réfraction négatif. De plus une augmentation de l'hyperpolarisabilité non linéaire de second ordre a été constatée qui varie de 0.42 pour le ligand libre à 2.28 à l'état complexé soit cinq fois

plus importante (Tableau 22). Il faut souligner aussi que cette augmentation est plus importante que celle obtenue avec le complexe de Zn(II).

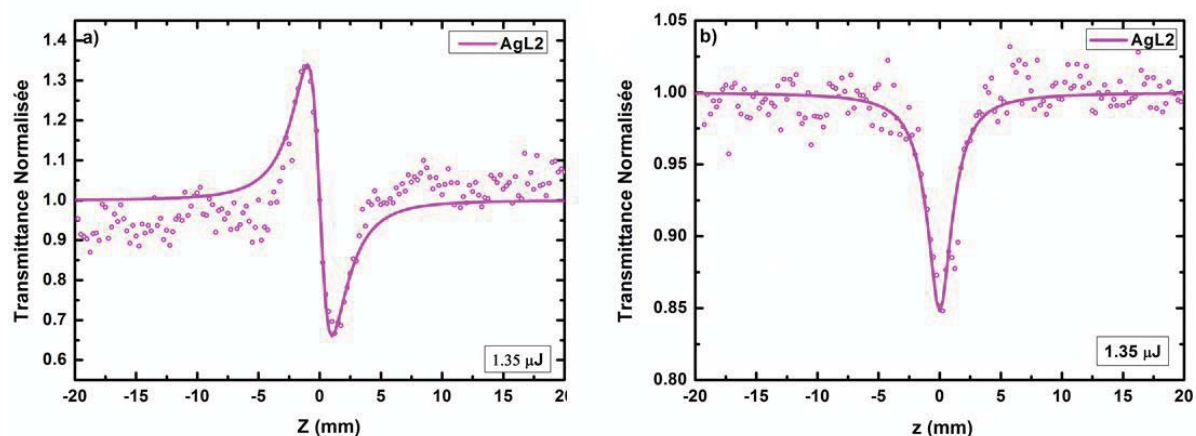


Figure 136. Spectres de transmission normalisée des complexes **AgL2** (z-scan fermée (a) et z-scan ouverte (b))

Tableau 22. Paramètres optiques NL du complexe **AgL2**

| Compound    | C, mM | $n_2$ , $10^{-19} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$ | $\beta$ , $10^{-12} \text{ mW}^{-1}$ | $\text{Re}(\chi^{(3)})$ , $10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | $\text{Im}(\chi^{(3)})$ , $10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | $\chi^{(3)}$ , $10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ |
|-------------|-------|---|--------------------------------------|---|---|--|
| <b>AgL2</b> | 1.5   | -12.7                                       | 5.4                                  | -8.10   | 1.46  | <b>8.23</b>  |
| <b>L2</b>   | 1.5   | -   | -                                    | -0.70   | 0.57  | <b>0.90</b>  |

#### 4. Complexes de Rhénium(I)

##### a. Génération de la seconde harmonique des complexes **ReL1** et **ReL2**

Des films ont été également préparés pour les complexes **ReL1** et **ReL2** avec la matrice PMMA, et ont été mesurés par SHG et THG. Comme nous le voyons sur la figure 137, l'intensité de la SHG obtenue pour la configuration p est beaucoup plus élevée que pour la configuration s. Ceci est dû au fait que la plus forte réponse en optique non linéaire de la molécule a lieu lorsque la direction de polarisation du laser est proche de la direction du moment dipolaire. Concernant les valeurs effectives de  $\chi^{(2)}$  pour la polarisation d'entrée-sortie p-p, elles se sont révélées être plus élevées que pour la polarisation s-p en raison de la symétrie  $C_{\infty v}$  induite par les films polymères après corona poling.

De plus, l'intensité de la SHG du complexe **ReL1** (avec le groupe donneur) est huit fois plus grande que l'intensité de la SHG du complexe **ReL2** (tableau 23) [23]. Ceci est dû à une polarité différente et par conséquent, à une distribution électronique différente dans ces deux complexes.

[23] B. Kulyk, D. Guichaoua, A. Ayadi, N. Zouari, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, *Nonlinear Optical Performance of Rhenium Containing Azo-Based Iminopyridine Complexes*, Article soumis

En effet, le complexe **ReL1** possède un moment dipolaire plus élevé par effet du fragment  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  qui agit comme un accepteur.

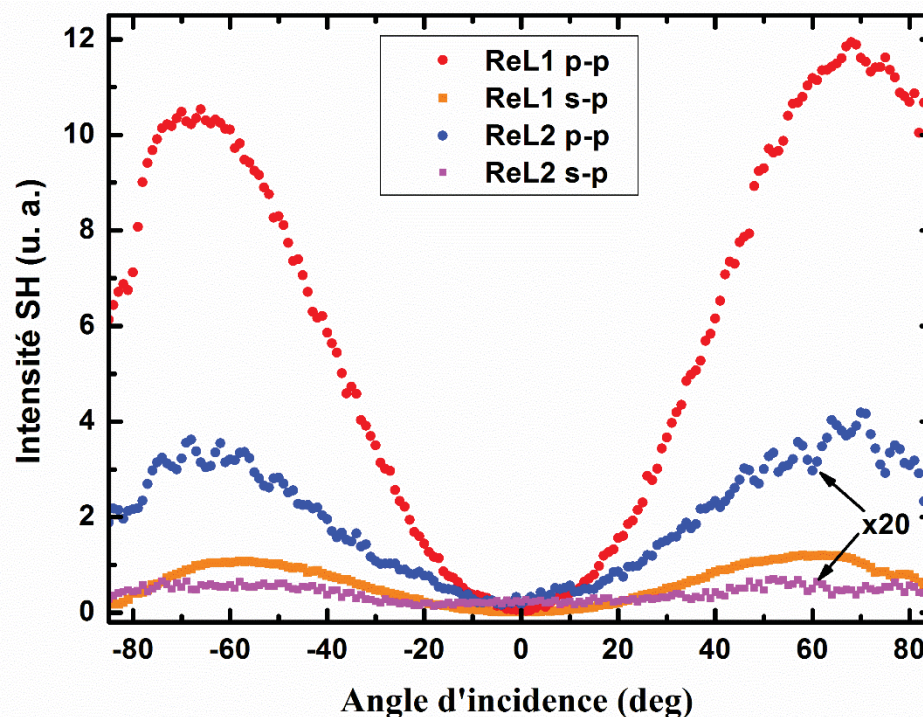


Figure 137. Courbe caractéristique SHG, correspondante aux complexes **ReL1** et **ReL2** (configuration de polarisation *s* et *p*).

Tableau 23. Paramètres optiques NL des complexes **ReL1** et **ReL2**

| Complexe    | $\chi^{(2)}_{eff}$ , pm/V |            |
|-------------|---------------------------|------------|
|             | <i>s-p</i>                | <i>p-p</i> |
| <b>ReL1</b> | 0.41                      | 1.29       |
| <b>ReL2</b> | 0.07                      | 0.16       |

#### b. Génération de la troisième harmonique des complexes **ReL1** et **ReL2**

Dans tous les cas, les valeurs obtenues pour la susceptibilité du troisième ordre sont très élevées, ce qui indique une bonne efficacité du signal de la génération de la troisième harmonique des complexes de rhénium (figure 138, tableau 24). Comme en seconde harmonique et dans les mêmes conditions expérimentales, les valeurs des paramètres non linéaires d'ordre trois obtenues pour le complexe du ligand **L1** sont plus importantes que celles obtenues avec le complexe du ligand **L2** (environ quatre fois plus grande).



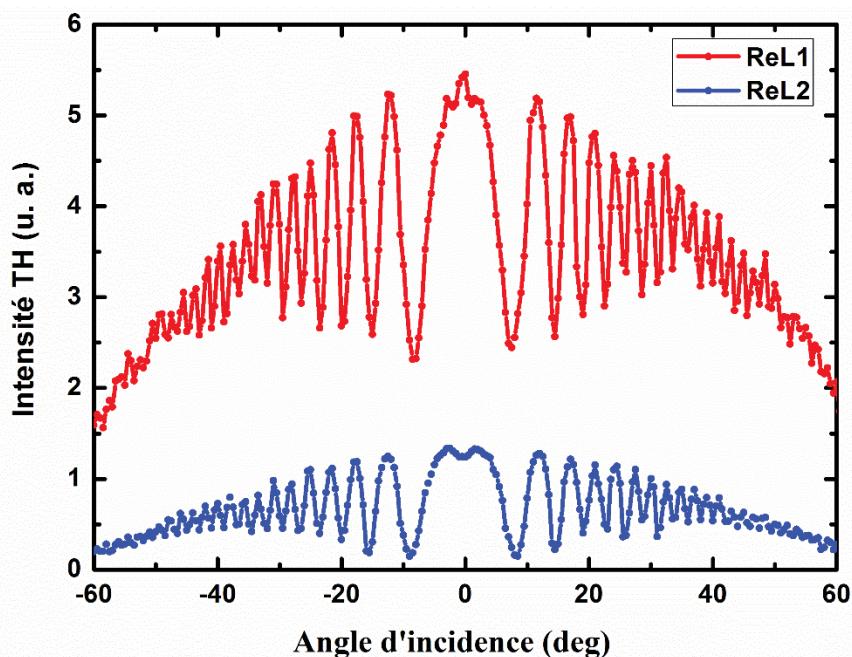


Figure 138. Courbe caractéristique THG, correspondante aux complexes **ReL1** et **ReL2**

Tableau 24. Paramètres optiques NL des complexes **ReL1** et **ReL2**

| Complexe    | $\chi^{(3)elec}, 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | $\gamma_{elec}, 10^{-47} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$ |
|-------------|---|--|
| <b>ReL1</b> | 30.4  | 2.59   |
| <b>ReL2</b> | 8.19  | 0.697  |

### c. Z-scan des complexes **ReL1** et **ReL2**

L'étude des propriétés optiques non linéaires des deux complexes métalliques de rhénium a montré une amélioration significative de la réponse ONL suggérant un effet évident du cation métallique sur les propriétés optiques non linéaires en utilisant la technique Z-scan. De fait, le spectre de la transmission non linéaire en fonction de la position du complexe **ReL1**, obtenu par z-scan fermée, montre une configuration de type sommet-vallée qui correspond à un indice de réfraction négatif (figure 139-a). Par contre, pour le complexe **ReL2** le spectre montre une configuration de type vallée-sommet qui correspond à un indice de réfraction positif. On peut donc souligner que l'insertion du rhénium(I) a inversé le comportement du ligand **L2** de l'auto-défocalisation à l'auto-focalisation. Le spectre de transmission normalisé obtenu par z-scan ouverte révèle une diminution de la transmission autour du point focal de la lentille pour les deux complexes, qui est attribuée à une absorption saturable inversée dans chaque cas ( $\beta > 0$ ) (figure 139-b).

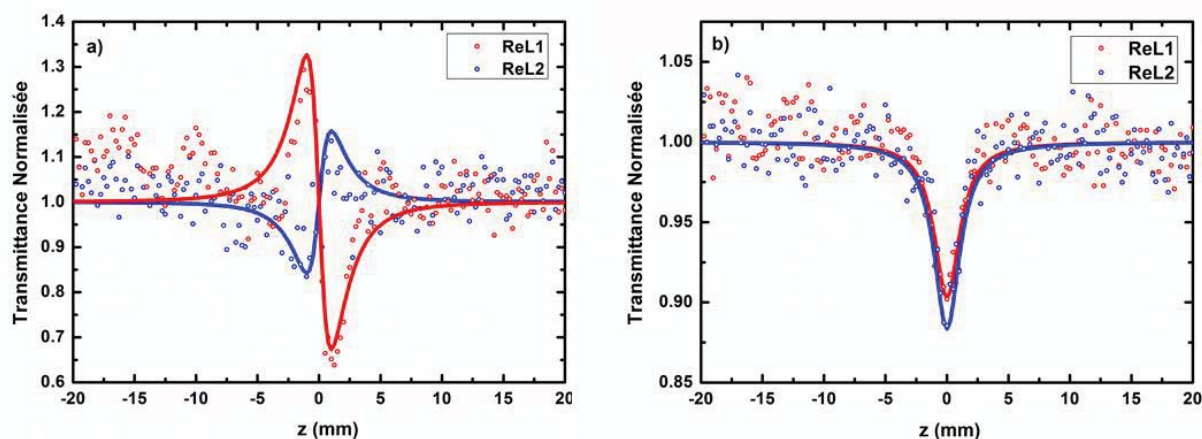


Figure 139. Spectres de transmission normalisés du complexe **ZnL2** (*z-scan ouverte* (b), *z-scan fermé* (a))

La valeur de susceptibilité d'ordre trois totale a été calculée à partir des résultats obtenus ce qui a montré une augmentation de ce paramètre après la complexation qui est beaucoup plus importante avec le complexe **ReL1** qu'avec **ReL2** respectivement de 29.4 et 2.42. Le complexe **ReL1** possède une susceptibilité et une hyperpolarisabilité de troisième ordre plus élevées que **ReL2** dans les mêmes conditions. En effet, dans le complexe **ReL1** caractérisé par un système conjugué de type D- $\pi$ -A, le groupement  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  (caractère donneur d'électron) augmente la polarisabilité le long des principaux axes moléculaires conduisant à l'accroissement de hyperpolarisabilité de second ordre. Tandis que dans le système conjugué A- $\pi$ -A du **ReL2** le fragment  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  déforme la distribution des polarisabilités moléculaires le long de leurs axes diélectriques provoquant ainsi le changement le signe de  $\text{Re}(\gamma)$  (tableau 25).

Tableau 25. Paramètres optiques NL des complexes **ReL1** et **ReL2**

| Paramètres   | ReL1         | ReL2        |
|--|--------------|-------------|
| $n_2, 10^{-19} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$                   | -45          | 1.5         |
| $\beta, 10^{-12} \text{ mW}^{-1}$                          | 23           | 8.2         |
| $\text{Re}(\chi^{(3)}), 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | 28.7         | 0.96        |
| $\text{Im}(\chi^{(3)}), 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | 6.21         | 2.22        |
| $\chi^{(3)}, 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$            | <b>29.4</b>  | <b>2.42</b> |
| $\text{Re}(\gamma), 10^{-45} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$     | -12.33       | 0.41        |
| $\text{Im}(\gamma), 10^{-45} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$     | 2.67         | 0.95        |
| $\gamma, 10^{-45} \text{ m}^5\text{V}^{-2}$                | <b>12.62</b> | <b>1.04</b> |

En comparant avec les ligands libres de ces deux complexes on peut constater une amélioration très significative de la réponse après la complexation avec le cation métallique Re(II). Par conséquent, la modulation de la réponse non linéaire peut être assurée non seulement par la nature du cation métallique mais aussi par la nature des chromophores portés par le ligand.

#### *IV. Conclusion*

La réponse optique non linéaire des systèmes étudiés (ligands, complexes de zinc(II), d'argent(I) et de rhénium(I)) a été étudiée au moyen de techniques expérimentales suivant la génération de la seconde harmonique SHG, la génération de la troisième harmonique (THG) et par la technique Z-scan. L'étude en SHG et THG a été effectuée sur des couches minces tandis que la mesure en Z-scan a été faite en solution. La source utilisée est un laser Néodyme:YAG (Nd:YAG) émettant des impulsions de 30 ps à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz.

Dans un premier temps, les études ont été effectuées sur les ligands afin de comparer l'influence de la substitution du groupement donneur-accepteur. Ces études ont montré que tous les ligands étudiés présentaient une réponse ONL importante et que cette même réponse était modulée en fonction du nombre d'unités photoactives ainsi que de la nature des substituants portés par ces ligands. Il est à noter que le ligand **L2** (qui porte un groupement électro-accepteur) possède les valeurs non linéaires plus importantes que le ligand **L1** (qui porte un groupement donneur) De plus, la double substitution de l'iminopyridine a agi sur l'absorption non linéaire, en effet, une inversion du caractère et du signe de coefficient d'absorption d'une absorption saturable inversé à une absorption saturable a été observée.

Dans un second temps, une étude complète (SHG, THG, z-scan) a été réalisée pour l'ensemble des complexes préparés à base d'azobenzène. Une amélioration des paramètres optiques non linéaires de second et de troisième ordre a été observée après la complexation avec les différents cations métalliques utilisés et en particulier un changement du caractère de réfraction non linéaire de l'auto-défocalisation à l'auto-focalisation qui a été observé lors de la complexation du ligand **L1** avec le zinc(II) et de **L2** avec le rhénium(I).

Finalement, suite à ces résultats, nous avons mis en évidence que la modulation de la réponse ONL peut être assurée par certains facteurs : citons la nature du groupe donneur-accepteur porté par le ligand, le nombre d'unités photoactives portées par ces ligands, la coordination du cation métallique ainsi que la nature du cation métallique utilisé. Ces résultats indiquent que les

systèmes préparés et étudiés sont de bons candidats pour des applications en photonique et en optoélectronique.

# Chapitre IV:

*Matériaux*

*Moléculaires à base de Pyrène*

---



## I. Introduction sur le pyrène

Le pyrène est un composé chimique de formule brute  $C_{16}H_{10}$  de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) organisé en quatre noyaux benzéniques fusionnés. De fait, le pyrène est un solide incolore présent naturellement dans la houille et dans les résidus de combustion incomplète des composés organiques. Le pyrène est utilisé industriellement dans la fabrication de teintures, dans la synthèse de composés optiques utilisés pour leur brillance et comme additif dans les huiles d'isolation électrique [1]. Cette unité a été fréquemment utilisée en raison de ces propriétés électroniques et photophysiques ainsi que pour sa capacité à faire des interactions non-covalents [2]. En effet, il présente une fluorescence déterminée par son environnement de solvation, ce qui en fait une sonde moléculaire précise pour déterminer la nature d'un solvant.

A ce jour un nombre considérable d'applications de l'unité pyrène est décrit dans la littérature tel que dans le domaine de l'électronique **OFET**, **OLED** et leur récente utilisation comme donneur dans le domaine des cellules solaires organiques **CSO** [3]. En outre, le pyrène a un rôle majeur dans la préparation de senseurs chimiques fluorescents supramoléculaires pour les espèces chargés et neutres qui reste un champ de recherche très actif [4].

[1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Pyr%C3%A8ne\\_%28chimie%29](https://fr.wikipedia.org/wiki/Pyr%C3%A8ne_%28chimie%29)

[2] (a) C. Ehli, G. M. Aminur Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 11222-11231; (b) D. Canevet, A. Pérez del Pino, D. B. Amabilino, M. Sallé, *J. Mater. Chem.*, **21**, **2011**, 1428-1437; (c) D. Canevet, A. Pérez del Pino, D. B. Amabilino and M. Sallé, *Nanoscale*, **3**, **2011**, 2898-2902.

[3] (a) F. Moggia, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, P. Raynal, H. Brisset, F. Fages, *J. Mater. Chem.*, **16**, **2006**, 2380-2386; (b) K.-C. Wu, P.-J. Ku, C.-S. Lin, H.-T. Shih, F.-I. Wu, M.-J. Huang, J.-J. Lin, I.-C. Chen, C.-H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, **2008**, 67-75; (c) J. Kwon, J.-P. Hong, S. Lee, J.-I. Hong, *New J. Chem.*, **37**, **2013**, 2881-2887; (d) H.-Y. Oh, C. Lee, S. Lee, *Org. Electron.*, **10**, **2009**, 163-169; (e) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **111**, **2011**, 7260-7314; (f) J. Kwon, J.-P. Hong, S. Noh, T.-M. Kim, J.-J. Kim, C. Lee, S. Lee, J.-I. Hong, *New J. Chem.*, **36**, **2012**, 1813-1818; (g) J.-W. Mun, I. Cho, D. Lee, W. S. Yoon, O. K. Kwon, C. Lee, S. Y. Park, *Org. Electron.*, **14**, **2013**, 2341-2347; (h) O. P. Lee, A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, C. H. Woo, T. W. Holcombe, J. E. Millstone, J. D. Douglas, M. S. Chen, J. M. J. Fréchet, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, **2011**, 5359-5363; (i) J. Kwon, T.-M. Kim, H.-S. Oh, J.-J. Kim, *Jong-In Hong, RSC Adv.*, **4**, **2014**, 24453-24457.

[4] (a) J. Fernández-Lodeiro, C. Núñez, C. S. de Castro, E. Bértolo, J. S. Seixas de Melo, J. L. Capelo, C. Lodeiro, *Inorg. Chem.*, **52**, **2013**, 121-129; (b) Ma C. González, F. Otón, R. A. Orenes, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *Organometallics*, **33**, **2014**, 2837-2852; (c) E. Brunetti, J.-F. Picron, K. Flidrova, G. Bruylants, K. Bartik, I. Jabin, *J. Org. Chem.*, **2014**, [dx.doi.org/10.1021/jo5009146](https://doi.org/10.1021/jo5009146).

## 1. Association terpyridine-pyrènes

L'unité terpyridine est largement étudiée dans la préparation des matériaux moléculaires ou supramoléculaires pour diverses applications. Dans un premier cas on peut citer les travaux de Xiaojun Peng *et al.* en 2006 où l'unité terpyridine est directement liée au pyrène et où elle a été utilisée comme ligand pour mener à des matériaux présentant des propriétés électroniques intéressantes suite à sa complexation avec le zinc(II) (figure 140) [5].

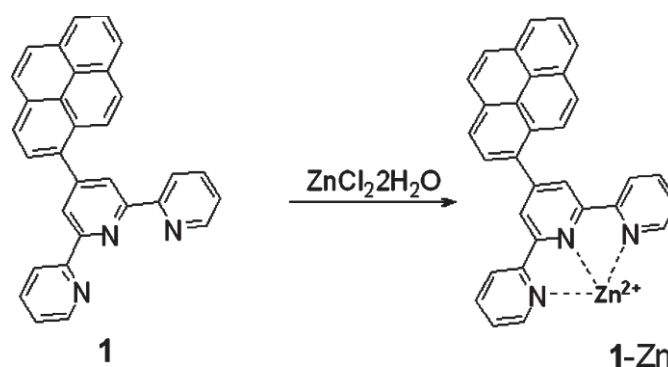


Figure 140. Structure du ligand terpyridine-pyrène et son complexe de zinc

L'étude comparative des caractéristiques spectroscopiques du ligand libre et de son complexe de zinc révèle une grande différence entre les deux états libre et complexé. De plus, un transfert de charge intramoléculaire remarquable a été observé après la complexation avec le zinc (figure 141).

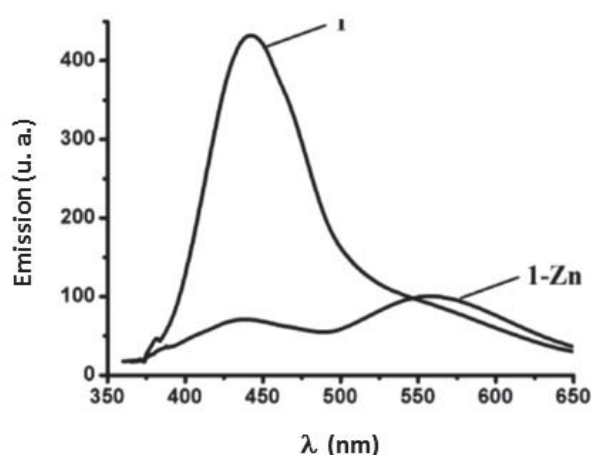


Figure 141. Spectre d'émission de 1 et 1-Zn

[5] X. Peng, Y. Xu, S. Sun, Y. Wu, J. Fan, *Org. Biomol. Chem.*, 5, 2007, 226–228



On peut également citer l'exemple d'un complexe de ruthénium d'un ligand associant le pyrène et l'unité terpy portant un espaceur entre les deux unités. L'étude par diffraction des rayons X a montré que le ruthénium adopte une géométrie octaédrique légèrement distordue (figure 142).

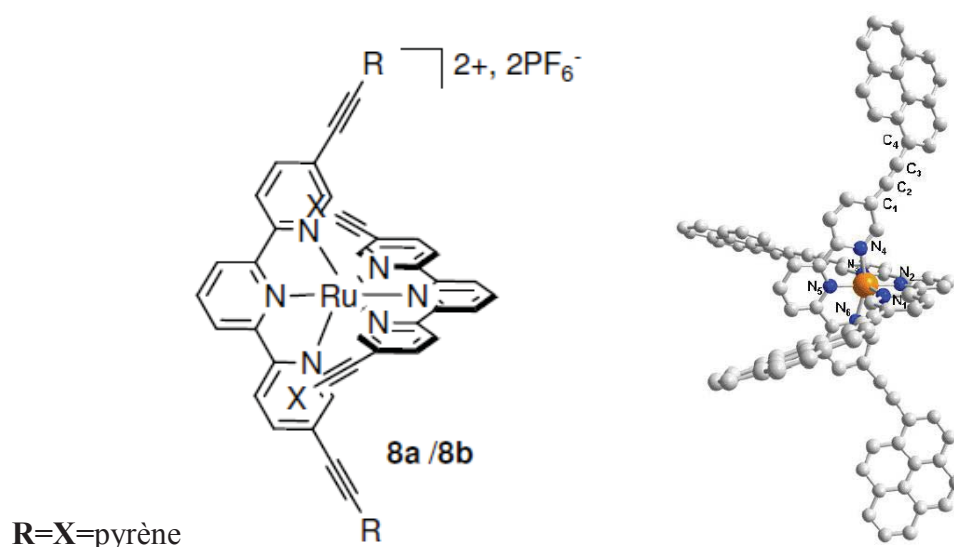


Figure 142. Structure du complexe de ruthénium

Le spectre d'absorption de ce complexe est représenté dans la figure 143. Il a été montré que dans la partie UV du spectre d'absorption ce sont les transitions  $\pi-\pi^*$  centrées sur les ligands qui dominent. Tandis que la région du visible contient les transitions MLCT ainsi que l'émission provoquée par l'état triplet  $^3\text{IL}$  localisé sur le ligand (figure 143).

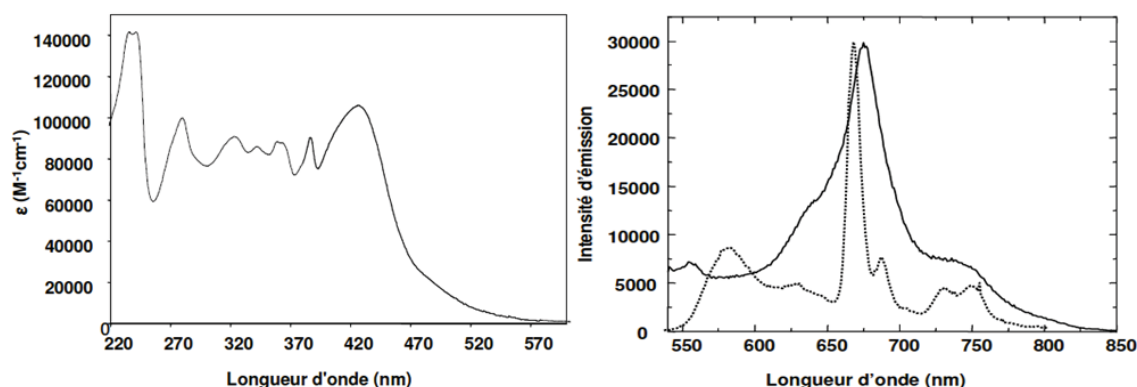


Figure 143. Spectre d'émission de 8a enregistré à température ambiante (—) et à 77K (....)

## 2. Association bipyridine-pyrènes

Toujours dans le même axe qui consiste à l'étude de complexes de ruthénium porteurs d'une ou plusieurs unités 1-éthynylpyrène. Des complexes de Ru(III) ont été préparés et étudiés en remplaçant l'unité complexante terpyridine par l'unité bipyridine (figure 144). Quatre

complexes distincts ont été mis en évidence par C. Goze *et al.* dans le but d'étudier l'influence de la position des pyrènes sur la durée de vie de l'état excité des complexes.

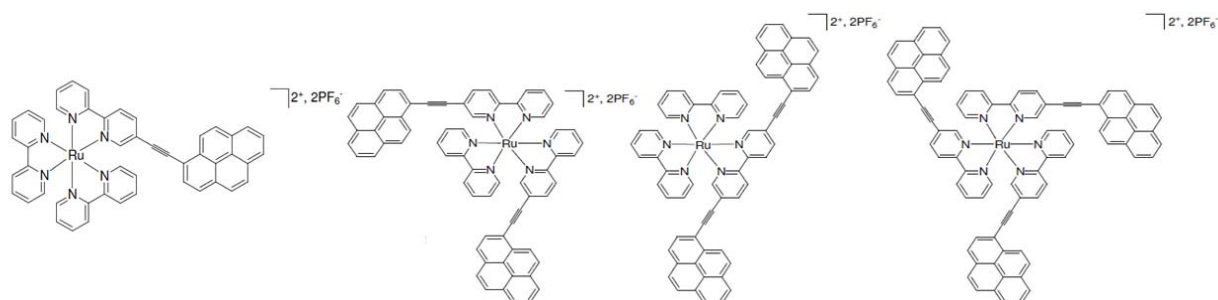


Figure 144. Structures des complexes de ruthénium

Des monocristaux du complexe qui est formé contenant deux bipyridines et deux éthynylpyrènes (pyrène≡-bipy≡-pyrène), ont été obtenus et sa structure (figure 145) confirme la formation du complexe souhaité et que le ruthénium adopte comme attendu une géométrie octaédrique.

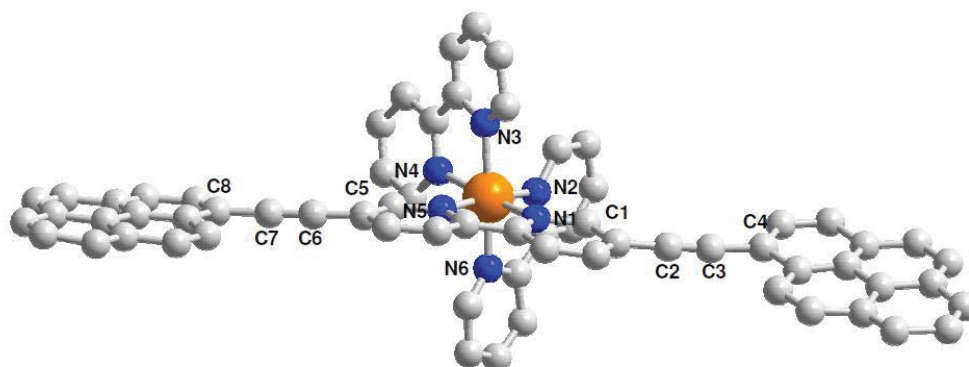


Figure 145. Structures cristalline du complexe de ruthénium

Leurs propriétés optiques ont été étudiées. Ces complexes présentent des spectres d'absorption similaires qui se caractérisent notamment dans l'UV par des absorptions correspondant à des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  centrées sur les ligands. La partie visible du spectre contient les bandes d'absorption MLCT (figure 146). Des études complètes sur ces matériaux ont mis en évidence la possibilité de les utiliser comme photosensibilisateurs pour la formation d'oxygène singulet [6].

[6] D. V. Kozlov, D. S. Tyson, C. Goze, R. Ziessel, F. N. Castellano, *Inorganic Chemistry*, 43, 19, 2004, 6083-6092

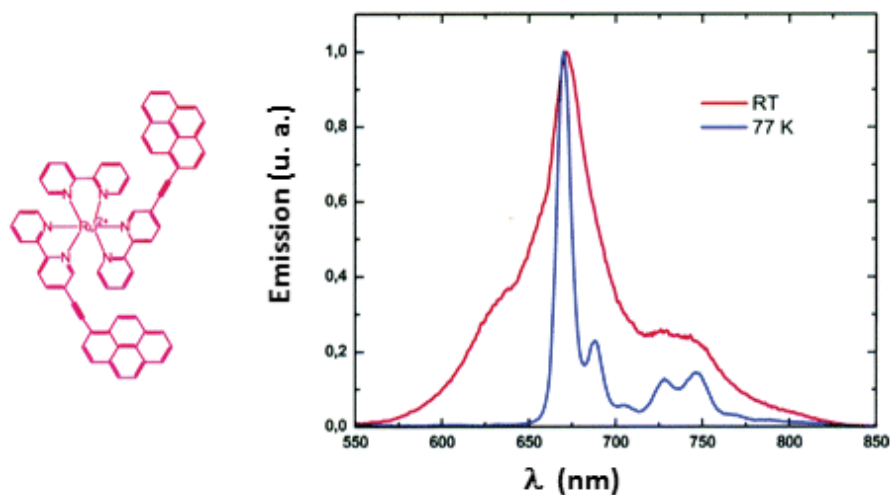


Figure 146. Spectre d'émission du complexe de Ru(II)

On peut également citer l'exemple développé par le groupe du Dr. R. Ziessel [7] en 1999 où ils ont inséré un groupement bis-éthynyl platine(II) entre les unités bipyridine et pyrène (figure 147).

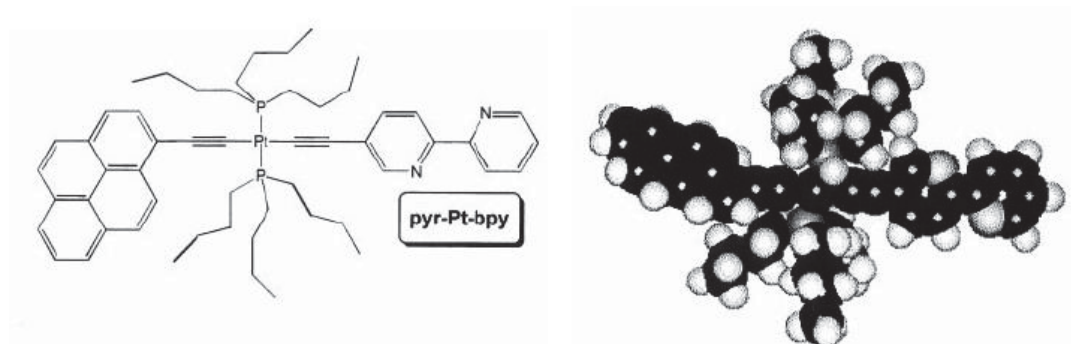


Figure 147. Structure du pyr-Pt-bpy

### 3. Association Hydroxamate-pyrène

Par ailleurs, très peu de travaux décrivent l'association covalente du motif pyrène avec des dérivés de l'acide hydroxamique. On peut citer les travaux réalisés par B. Bodenant [8] sur la formation d'eximers intramoléculaires dans un trichromophorique supramoléculaire qui résulte de l'auto-assemblage effectué par le métal (figure 148). De fait, le complexe de gallium(III) montre une forte émission de type eximer du pyrène tandis que son homologue du fer(III) présente une faible émission en comparaison avec le ligand libre.

[7] A. Harriman, M. Hissler, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, **1999**, 4203-4211

[8] B. Bodenant, F. Fages, M-H. Delville, *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 7511-7519

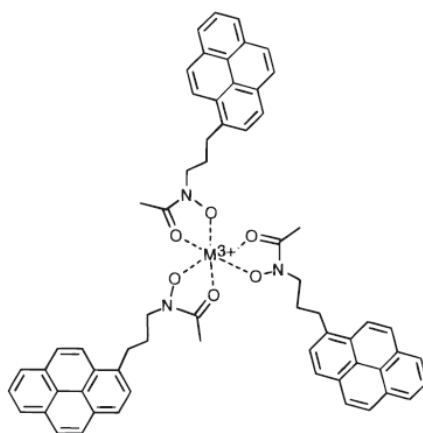


Figure 148. Structure de l'Hydroxamate-pyrène

Les matériaux moléculaires basés sur l'unité photoluminescente pyrène ont fait l'objet de divers travaux de recherche pour diverses applications. Dans le cas des ligands à base de l'unité pyrène, sa combinaison avec des ligands polypyridines (terpyridine, bipyridine, phénantroline) a conduit à de nouvelles molécules photoactives possédant des propriétés intéressantes et pouvant fonctionner en tant que ligand pour la complexation de divers cations métalliques.

Les résultats obtenus précédemment avec les ligands iminopyridines avec les groupements azobenzène ou stilbène nous ont amenés à nous intéresser à la préparation de ligands iminopyridines comportant une ou deux unités pyrène en vue d'étudier leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires ainsi que l'effet de complexation par des cations métalliques sur ces ligands.

## II. Ligand à base d'imino-pyridine

### 1. Synthèse

Nous avons synthétisé le ligand **L7** par la réaction de condensation entre le 1-aminopyrène et le 2-pyridinecarboxaldehyde dans l'éthanol, pendant une nuit, catalysée par la présence de quelques gouttes d'acide acétique. Ce ligand a été obtenu avec un rendement d'environ 80% (schéma 18).

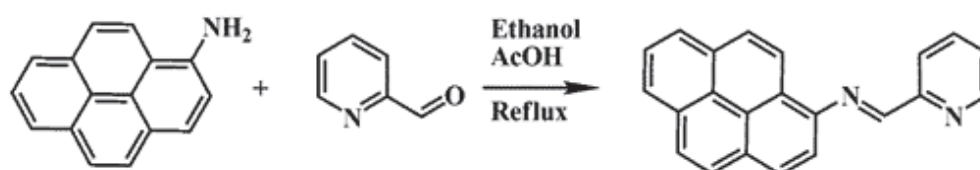


Schéma 18. Synthèse du ligand **L7**

Par évaporation lente d'une solution de ligand **L7** dans le dichlorométhane, nous avons obtenu des cristaux de tailles suffisantes pour l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Le ligand **L7** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique  $P2_1$  du système monoclinique avec deux molécules indépendantes en position générale dans l'unité asymétrique (figure 149). Les longueurs de liaisons caractéristiques et les angles sont rassemblés dans le tableau 26.

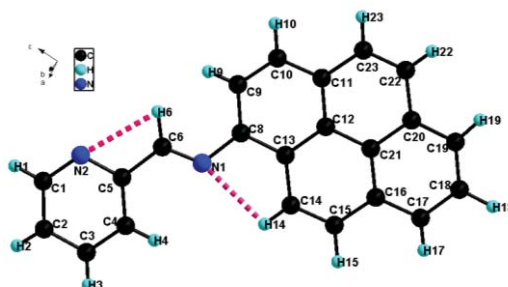


Figure 149. Structure cristalline du ligand **L7**

$$a = 5.044(2) \text{ \AA}, b = 19.810(9) \text{ \AA}, c = 15.744(5) \text{ \AA}, \beta = 92.92(3)^\circ, V = 1571.0(11) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

En ce qui concerne la conformation de la molécule à l'état solide, on observe la présence de fortes interactions intramoléculaires de type  $C-H \cdots N$  qui s'établissent entre les atomes d'azote et les hydrogènes de l'imine ( $C=H-$ ) (H6) et du fragment pyrène (H14) respectivement (2.557 (6) Å) et 2.498 (5) Å représentées dans la figure 149 par des lignes pointillées en rose. Une faible torsion est observée entre le motif pyrène et l'unité de complexation iminopyridine avec un angle dièdre de  $6.13(11)^\circ$  qui suggère une conjugaison entre les deux unités.

Dans le cristal, l'arrangement des molécules est guidé par plusieurs interactions intermoléculaires (figure 150). D'abord, des interactions hydrogènes  $C-H \cdots N$  car chaque molécule est connectée aux deux molécules adjacentes par ce type de contact avec des longueurs qui sont de ( $C1-H1 \cdots N2$  (2.625 (5) Å), ( $C17-H17 \cdots N1$  (2.845 (5) Å), et de ( $C10-H10 \cdots N2$  (2.855 (6) Å). Ensuite, suivant le même empilement ces molécules sont stabilisées par des contacts hydrogène de type  $C-H \cdots C$  ( $C1-H1 \cdots C19$  (2.805 (6) Å), ( $C23-H23 \cdots C10$  (2.890 (5) Å), ( $C18-H18 \cdots C13$  (2.864 (5) Å). Ces deux types de liaisons aboutissent à la formation de chaînes parallèles au plan  $bc$  comme le montre la figure 150.

Suivant l'axe  $a$ , ces molécules interagissent entre elles par un recouvrement de type  $\pi-\pi$  qui s'établit entre les cycles aromatiques de deux pyrènes adjacents (centroïde  $\cdots$  centroïde 3.64 Å).

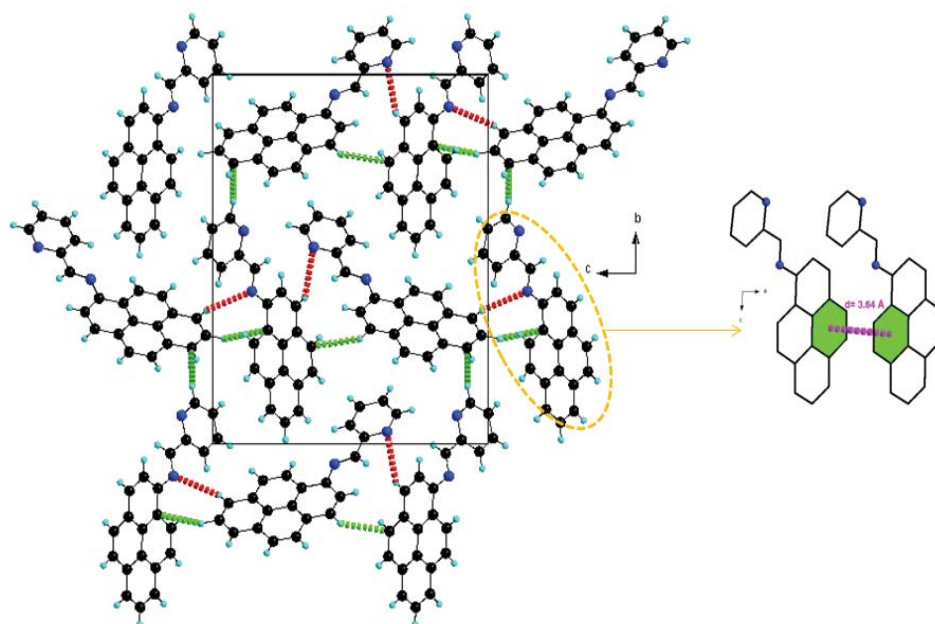


Figure 150. Interactions intermoléculaires dans le ligand **L7**

Tableau 26. Les longueurs de liaisons et les angles dans **L7**

| longueurs de liaisons (Å) |           |          |           |
|---------------------------|-----------|----------|-----------|
| <b>Ligand L7</b>          |           |          |           |
| C5—N2                     | 1.346(8)  | C6—N1    | 1.244(9)  |
| C5—C6                     | 1.470(8)  | N1—C8    | 1.425(7)  |
| Angles (°)                |           |          |           |
| N2—C5—C6                  | 115.66(5) | C6—N1—C8 | 121.44(5) |
| C5—C6—N1                  | 122.13(6) | N1—C8—C9 | 124.40(5) |

## 2. Propriétés spectroscopiques

### a. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été réalisée en solution dans le dichlorométhane avec une concentration de l'ordre de  $10^{-5}$  M. Le spectre UV-visible présente des bandes d'absorption dans les zones habituelles des unités pyrènes, à 357, 375 et 402 nm (figure 151). On peut noter la présence d'un effet bathochrome qui résulte de l'interaction entre le pyrène et le fragment iminopyridine comme il a été décrit précédemment dans la littérature dans le cas du pyrène-bipyridine [9].

[9] T. Soujanya, A. Philippon, S. Leroy, M. Vallier, and F. Fages, *J. Phys. Chem. A*, **104**, **2000**, 9408-9414.

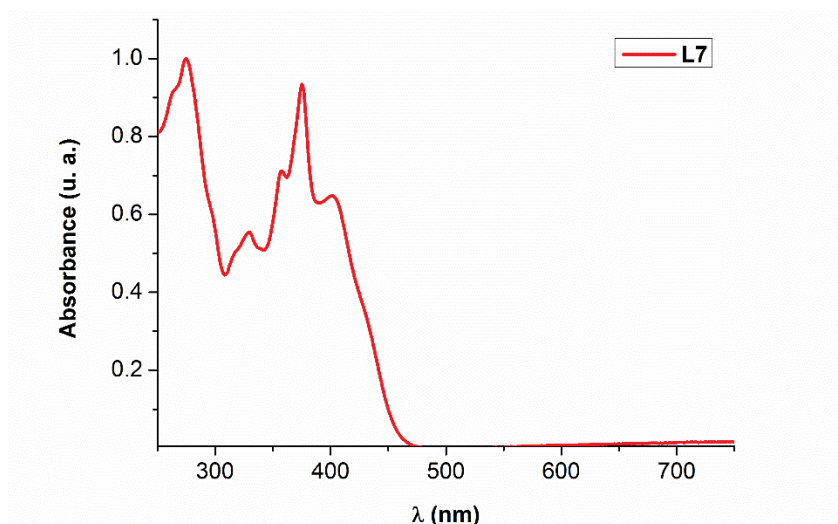


Figure 151. Spectre UV-Visible de **L7** dans le dichlorométhane

### b. Fluorescence

Le pyrène présentant des propriétés de photoluminescence dans un certain nombre de composés, nous avons donc effectué des mesures de fluorescence sur le ligand **L7**. La mesure a été effectuée dans le dichlorométhane avec une concentration de l'ordre de  $10^{-4}$  M à température ambiante (figure 152). Le spectre montre un maximum d'émission à 414 nm qui met en évidence une émission de type monomère du pyrène étant donné que dans le cas de l'émission de type excimère, le maximum d'émission se situe entre 450 et 520 nm [10,11].

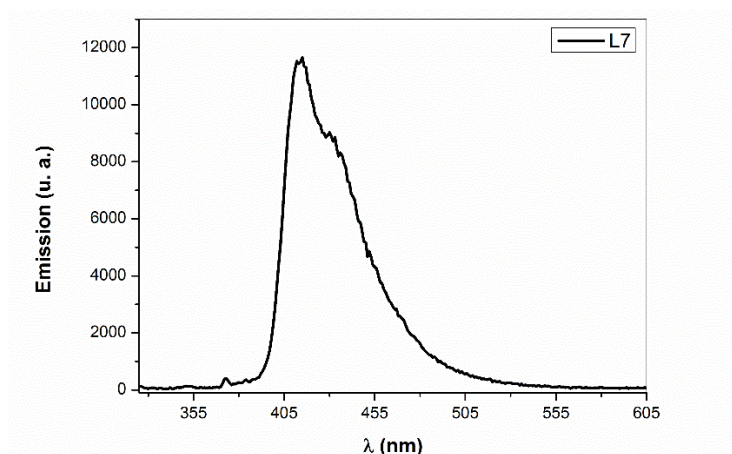


Figure 152. Spectre d'émission de **L7** dans le dichlorométhane

[10] F. M. Winnik, *Chem. Rev.*, **93**, **1993**, 587-614.

[11] (a) H. Nohta, H. Satozono, K. Koiso, H. Yoshida, J. Ishida, M. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **72**, **2000**, 4199-4204; (b) E. J. Jun, H. N. Won, J. S. Kim, K.-H. Lee, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, **47**, **2006**, 4577-4580.

## c. Complexation

## ✓ Étude par spectroscopie UV-visible

Préalablement à l'étude de la complexation du ligand **L7** nous avons examiné les propriétés spectroscopiques en ajoutant des quantités croissantes de  $Zn^{2+}$  à une solution de ce ligand dans un mélange dichlorométhane/ acétonitrile. La figure 14 illustre l'évolution du spectre UV-Visible de **L7** selon la quantité d'ions  $Zn^{2+}$  ajoutée (sous forme de  $ZnCl_2$ ). L'ajout de chlorure de zinc provoque l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 445 nm. Ainsi la présence de points isobestiques et la saturation qui a été observée après l'introduction de plus d'un équivalent d'ion  $Zn^{2+}$  met en évidence la formation d'un seul type de complexe de stœchiométrie 1:1 (figure 153).

La variation de l'absorbance en fonction de la quantité ajoutée de  $Zn^{2+}$  présente un plateau après un équivalent ce qui confirme bien la stœchiométrie pour ce complexe (figure de  $\Delta A$ ). On a également examiné l'évolution du spectre UV-Visible en présence d'ions  $Cu(I)$  dans les mêmes conditions que celles mentionnées plus haut, cependant, le spectre d'absorption ne montre pas de changement lors de l'ajout de cuivre(I) ce qui s'explique par un phénomène de compétition provoqué par l'acétonitrile. Nous avons alors envisagé de faire le titrage dans le dichlorométhane pur. La figure 153 montre l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible avec une intensité plus faible que dans le cas du zinc. On voit aussi la présence de points isobestiques à 277, 306, 355 et 436 nm. Dans ce cas la variation de l'absorbance en fonction de la quantité ajoutée de  $Cu^+$  présente un plateau après un-demi équivalent ce qui indique une stœchiométrie 2 :1 pour ce complexe (figure de  $\Delta A$ ).

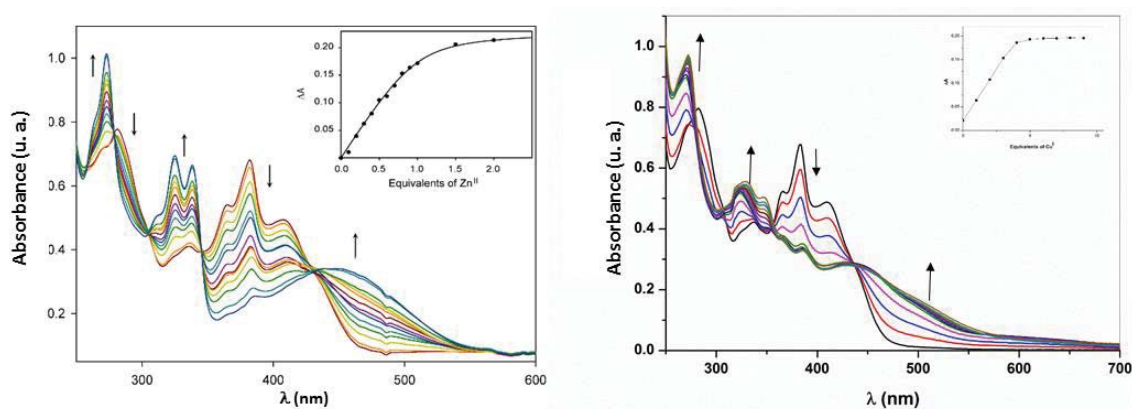


Figure 153. Titrage UV-Vis de **L7** avec  $Zn(II)$  à gauche et avec  $Cu(I)$  à droite



### ✓ Étude par fluorimétrie

Dès lors, dans un mélange DCM/ACN nous avons réalisé un titrage du ligand par le Zn(II). Ainsi nous avons enregistré les spectres d'émission de solutions avec un rapport  $[Zn^{2+}]/[L]$  variable, pour une concentration identique en ligand L7 (figure 154). On observe une augmentation régulière du pic d'émission lors de l'ajout croissant de Zn(II). Nous constatons également que le dosage avec  $Zn^{2+}$  ne sature pas après l'ajout d'un équivalent, mais continue à évoluer contrairement aux études par spectroscopie UV-Visible. Les mêmes résultats ont été obtenus lors du titrage avec le Cu(I).

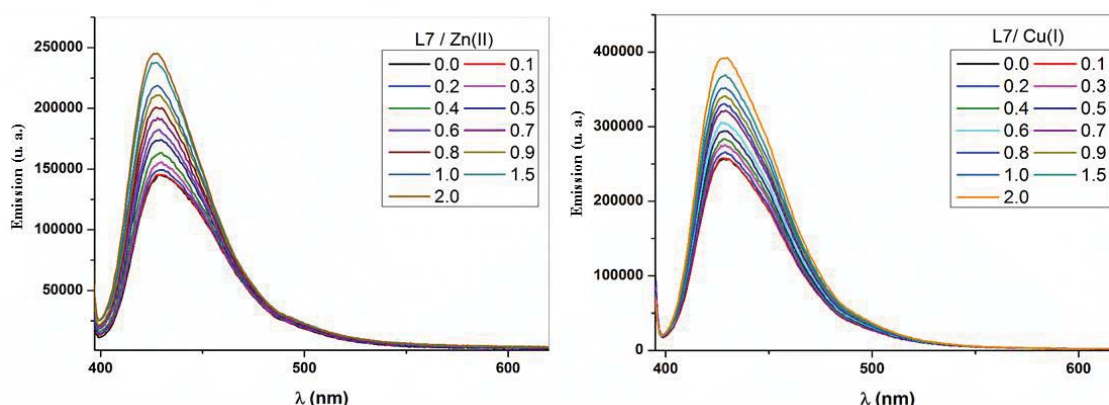


Figure 154. Spectres d'émission de fluorescence du ligand L7 dans le mélange DCM/ACN après ajouts successifs de Zn(II) à gauche et de Cu(I) à droite  $\lambda_{exc}=317$  nm.

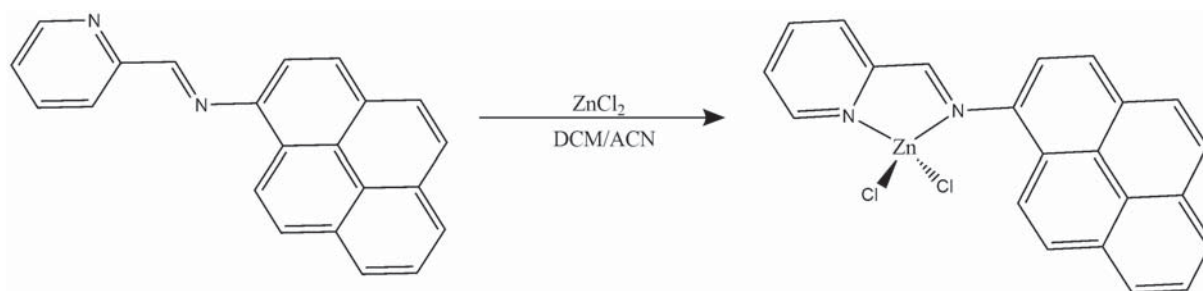
### III. Etude des complexes métalliques

Dans le but de confirmer les propriétés chélatantes du ligand L7, des expériences de complexation ont été réalisées avec les différents métaux 3d (Zn, Cu).

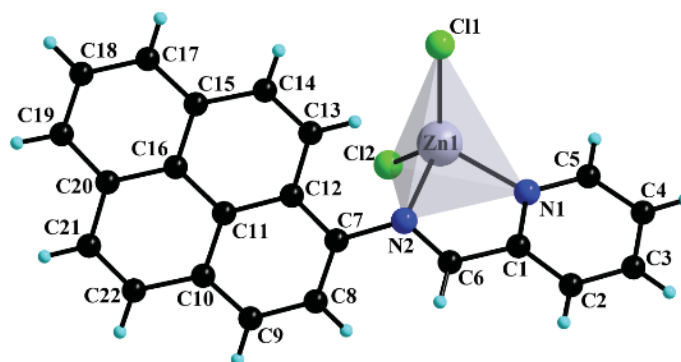
#### 1. Synthèse et structures RX

##### a. Complexe de zinc(II)

Le ligand L7 a été mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc(II) dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (schéma 19). Des cristaux sous forme de plaquettes de bonne qualité ont été obtenus par diffusion de l'éther diéthylique dans une solution de DCM/ACN contenant le complexe.

Schéma 19. Synthèse de complexe **ZnL7**

Le complexe **ZnL7** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique avec l'atome de zinc qui se trouve dans une géométrie de coordination tétraédrique légèrement déformée (figure 155). L'angle dièdre entre l'imino-pyridine et le fragment pyrène est beaucoup plus important que dans le cas du ligand libre, qui est de l'ordre de 56.54°.

Figure 155. Structure cristalline du complexe de zinc **ZnL7**

$$a = 8.9700(4) \text{ \AA}, b = 9.0556(4) \text{ \AA}, c = 12.1015(8) \text{ \AA}, \alpha = 95.046(5)^\circ, \beta = 99.199(5)^\circ, \gamma = 104.686(5), \\ V = 930.11(8) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

Dans la structure la longueur de liaison Zn–N est très comparable à celle obtenue pour le complexe de zinc avec l'azobenzène et avec le stilbène (chapitre II), et aussi à celle obtenu dans la littérature avec l'imino-pyridine pour des composés similaires [12]. La liaison Zn–N, Zn1–N1 2.067 (2) Å est plus courte que celle avec l'azote de l'imine Zn1–N2 2.134 (2) Å (tableau 27). Les liaisons Zn–Cl sont à peu près égales et sont plus grandes que Zn–N, Zn–Cl1 2.2076 (8) Å et Zn–Cl2 2.2011 (8) Å. À l'état solide chaque atome de chlore participe à des liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène de la pyridine des molécules adjacentes, les longueurs des liaisons C–H⋯Cl sont comprises entre (C–H⋯Cl: H5⋯Cl1 2.80 Å, H2⋯Cl2 2.77 Å). De ces différentes interactions, il résulte la formation de chaînes supramoléculaires parallèles suivant l'axe a (figure 156).

[12] T. S. Basu Baul, S. K., A. Linden, N. Raviprakash, S. K. Mannac, M. F. C. Guedes da Silva, Dalton Trans., 43, 2014, 1191-1202.

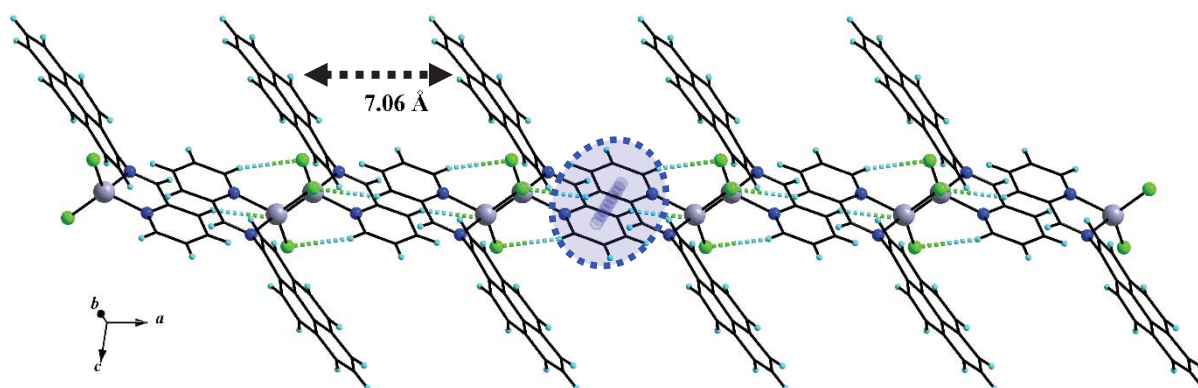


Figure 156. Chaines supramoléculaires dans **ZnL7** générées par (C–H···Cl, pointillées vert bleu) et par un contact  $\pi$ – $\pi$  entouré en bleu

Comme on peut le voir dans la figure 156 ces chaînes sont renforcées par des contacts  $\pi$ – $\pi$  qui s'établissent entre les cycles pyridines des molécules adjacentes avec une distance centroïde···centroïde 3.71 Å (un contact est représenté en ellipse en pointillé bleu). Grâce à ces deux interactions les molécules du complexe sont orientées de façon opposée avec une distance 7.06 Å entre deux pyrènes.

Tableau 27. Les longueurs de liaisons et les angles dans **ZnL7**

| longueurs de liaisons (Å) |           |             |           |
|---------------------------|-----------|-------------|-----------|
| C1—N1                     | 1.346(4)  | N1—Zn1      | 2.067(2)  |
| C5—N1                     | 1.337(4)  | N2—Zn1      | 2.134(2)  |
| C6—N2                     | 1.281(3)  | C11—Zn1     | 2.2076(8) |
| C7—N2                     | 1.440(4)  | C12—Zn1     | 2.2011(8) |
| angles (°)                |           |             |           |
| N1—Zn1—N2                 | 80.00(9)  | N1—Zn1—C11  | 110.82(7) |
| N1—Zn1—C12                | 118.25(7) | N2—Zn1—C11  | 115.08(7) |
| N2—Zn1—C12                | 101.22(7) | C12—Zn1—C11 | 122.71(3) |

Finalement, le long de l'axe b ces molécules présentent aussi de forts contacts  $\pi$ – $\pi$  entre les noyaux aromatiques des pyrènes des molécules adjacentes avec une distance (centroïde···centroïde, 3.77 et 3.69 Å) et aussi une interaction C–H··· $\pi$  entre le cycle aromatique du pyrène (C15÷C20) et l'hydrogène adjacent N=CH avec une distance (H6···centroïde 2.77 Å) figure 157.

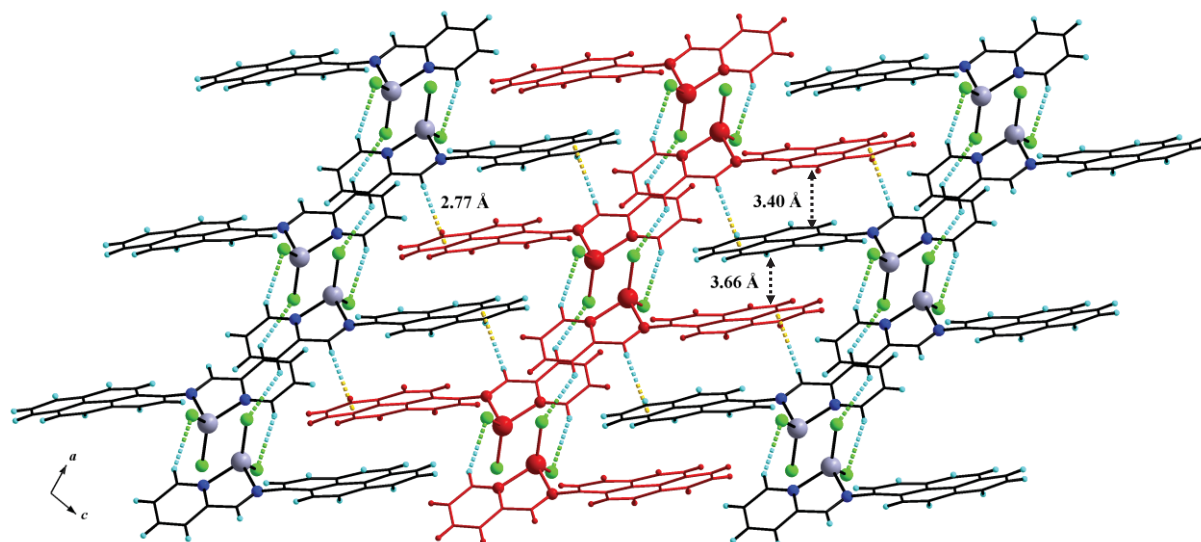


Figure 157. Interactions intermoléculaires dans **ZnL7**

#### b. Complexe de cuivre(I)

De la même manière, le ligand **L7** a été mis à réagir avec 0.5 équivalent du précurseur  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  dans les mêmes conditions que précédemment (schéma 20). Par diffusion d'ether diéthylique dans une solution du complexe dans un mélange DCM/ACN on a pu obtenir des monocristaux de qualité exploitable pour l'étude par diffraction des rayons X. Cette étude a bien confirmé les résultats obtenus par dosage UV-Visible et la formation du complexe avec deux ligands pour un atome de cuivre.

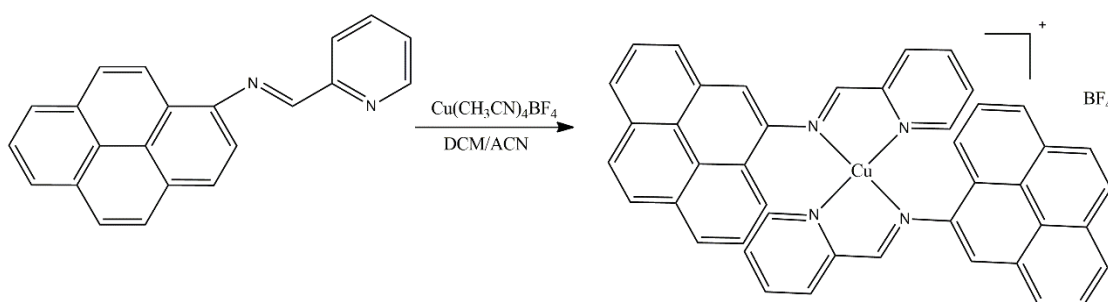


Schéma 20. Synthèse du complexe **CuL7**

Le complexe **CuL7** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique  $C2$  du système monoclinique avec l'atome de cuivre qui adopte une géométrie de coordination tétraédrique légèrement déformée (figure 158) avec un angle  $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$  égal à  $80.94(18)^\circ$ . Ainsi, l'encombrement stérique provoqué par le ligand conduit à une distorsion importante de la géométrie tétraédrique du cuivre (voir tableau 28). La sphère de coordination du cuivre est

formée par quatre atomes d'azote (deux atomes de l'imine et deux de la pyridine) soit par deux ligands bidentates NN. La sphère de coordination externe est quant à elle formée par l'anion  $\text{BF}_4^-$ .

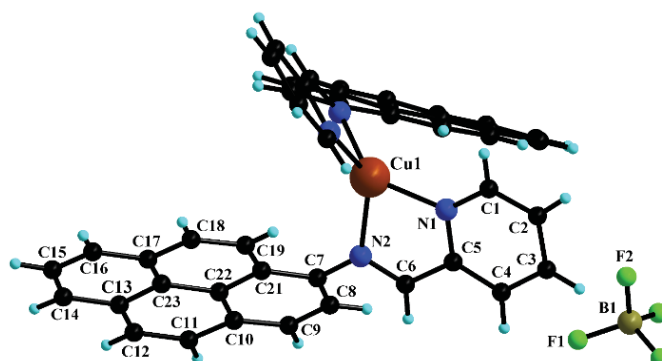


Figure 158. Structure cristalline du complexe **CuL7**

$$a = 18.9332(15) \text{ \AA}, b = 8.3009(7) \text{ \AA}, c = 11.9498(7) \text{ \AA}, \beta = 107.483(5)^\circ, V = 1791.3(2) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

En outre, ces restrictions géométriques peuvent également expliquer la différence entre les valeurs de l'angle dièdre entre les plans formés par le fragment pyrène et l'unité iminopyridine dans les deux complexes ( $56.54^\circ$  dans **ZnL7** et  $43.94^\circ$  dans **CuL7**).

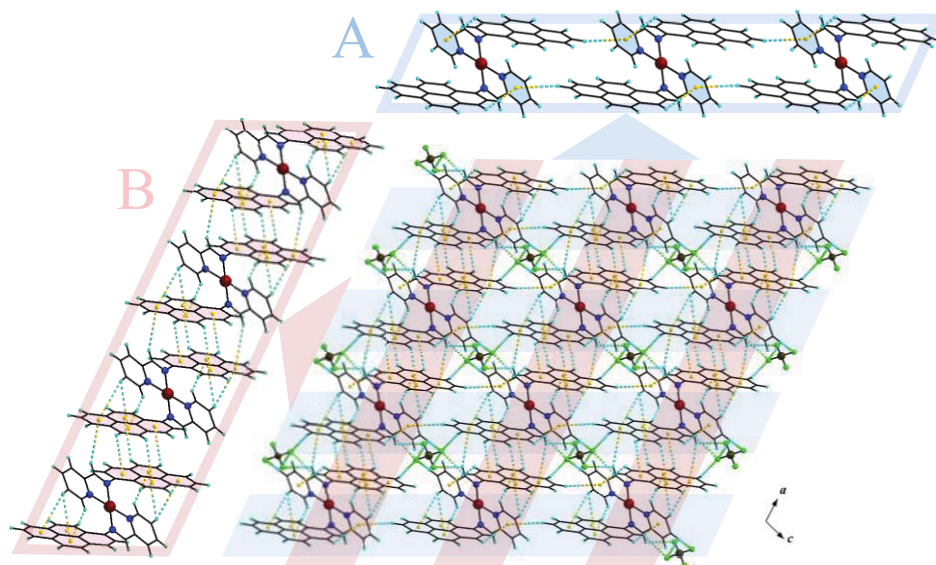
Les longueurs des liaisons Cu–N sont très proches (Cu1–N1  $2.041(4) \text{ \AA}$  et Cu1–N2  $2.090(4) \text{ \AA}$ ), et comme dans le cas du complexe de zinc la double liaison de l'imine est maintenue (C6–N2  $1.275(7) \text{ \AA}$ ) tableau 28.

Tableau 28. Les longueurs de liaisons et les angles dans **CuL7**

| Longueur de liaison (Å)              |            |                         |            |
|--------------------------------------|------------|-------------------------|------------|
| C1–N1                                | 1.355(8)   | N1–Cu1                  | 2.041(4)   |
| C5–N1                                | 1.346(7)   | N2–Cu1                  | 2.090(4)   |
| C6–N2                                | 1.275(7)   | F1–B1                   | 1.325(8)   |
| C7–N2                                | 1.435(7)   | F2–B1                   | 1.318(11)  |
| angles (°)                           |            |                         |            |
| N1–Cu1–N2 <sup>i</sup>               | 136.02(16) | N1–Cu1–N1 <sup>i</sup>  | 118.5(3)   |
| N1 <sup>i</sup> –Cu1–N2 <sup>i</sup> | 80.94(18)  | N1–Cu1–N2               | 80.94(18)  |
| N2–Cu1–N2 <sup>i</sup>               | 113.3(2)   | N1 <sup>i</sup> –Cu1–N2 | 136.02(16) |

Symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : (i)  $1-x, y, -z$ .

A l'état solide (figure 159), un grand nombre de liaisons hydrogène s'établit entre les complexes cationiques  $[\text{CuL7}_2]^+$  et les contre anions  $\text{BF}_4^-$  formant des chaînes parallèles au plan ac. L'ensemble de ces liaisons a été rassemblés dans le tableau 29. Ces chaînes sont stabilisées par des contacts C–H $\cdots\pi$  qui s'établissent entre les cycles aromatiques dans les trois directions du cristal.

Figure 159. Interactions intermoléculaires dans **CuL7**Tableau 29. Les distances  $d(D\cdots H)$   $d(H\cdots A)$   $d(D\cdots A)$  et les angles  $\angle(DHA)$  dans **CuL7**

| D-H $\cdots$ A                     | $d(D\cdots H)$ | $d(H\cdots A)$ | $d(D\cdots A)$ | $\angle(DHA)$ |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| C3-H3 $\cdots$ F1 <sup>i</sup>     | 0.92           | 2.45           | 3.2894(79)     | 150.42        |
| C3-H3 $\cdots$ F1 <sup>ii</sup>    | 0.92           | 2.72           | 3.1738(88)     | 110.44        |
| C8-H8 $\cdots$ F1 <sup>iii</sup>   | 0.92           | 2.65           | 3.4092(80)     | 138.25        |
| C6-H6 $\cdots$ F2 <sup>iv</sup>    | 0.92           | 2.63           | 3.1536(110)    | 115.57        |
| C14-H14 $\cdots$ F1 <sup>v</sup>   | 0.93           | 2.51           | 3.3550(118)    | 149.66        |
| C9-H9 $\cdots$ Cg1 <sup>ii</sup>   | 0.93           | 2.91           | 3.5369(68)     | 125.14        |
| C15-H15 $\cdots$ Cg1 <sup>vi</sup> | 0.92           | 3.60           | 4.3225(103)    | 135.56        |
| C11-H11 $\cdots$ Cg2 <sup>ii</sup> | 0.93           | 3.24           | 3.7631(99)     | 117.59        |
| C1-H1 $\cdots$ Cg2 <sup>vii</sup>  | 0.93           | 3.58           | 4.2281(70)     | 128.51        |
| C2-H2 $\cdots$ Cg2 <sup>vii</sup>  | 0.93           | 3.40           | 4.1282(66)     | 136.71        |
| C11-H11 $\cdots$ Cg3 <sup>ii</sup> | 0.93           | 3.26           | 3.5680(83)     | 101.42        |
| C12-H12 $\cdots$ Cg3 <sup>ii</sup> | 0.92           | 2.99           | 3.4026(101)    | 108.34        |
| C1-H1 $\cdots$ Cg3 <sup>vii</sup>  | 0.93           | 3.13           | 4.0404(70)     | 165.83        |
| C2-H2 $\cdots$ Cg4 <sup>viii</sup> | 0.93           | 3.35           | 4.0110(59)     | 129.43        |
| C6-H6 $\cdots$ Cg4 <sup>ix</sup>   | 0.92           | 3.50           | 4.0989(65)     | 124.51        |
| C1-H1 $\cdots$ Cg5 <sup>viii</sup> | 0.93           | 2.66           | 3.4019(64)     | 136.33        |
| C2-H2 $\cdots$ Cg5 <sup>viii</sup> | 0.93           | 3.60           | 3.8917(66)     | 101.07        |
| C11-H11 $\cdots$ Cg5 <sup>ix</sup> | 0.93           | 3.42           | 4.2105(91)     | 144.15        |

Cg1, Cg2, Cg3, Cg4 et Cg5 sont les centres de gravités respectivement de N1/C1 $\div$ C5; C17 $\div$ C19/C21 $\div$ C23; C7 $\div$ C10/C21/C22; C13 $\div$ C17/C23 et, C10 $\div$ C13/C22/C23.

Symétries utilisées pour générer les atomes: i) 1-x, y, 1-z; ii) x, y, z; iii) x, -1+y, z; iv) 1-x, -1+y, 1-z; v) 0.5-x, -1.5+y, -z; vi) 0.5+x, 0.5+y, 1+z; vii) -0.5+x, 1.5+y, z; viii) 1-x, 1+y, -z; ix) 1.5-x, 0.5+y, -z.

En outre et comme on le voit en haut de la figure 159, chaque molécule du complexe monomérique  $[\text{CuL7}_2]^+$  est connectée aux deux molécules adjacentes par des interactions  $\text{C-H}\cdots\pi$  entre le cycle pyridine et l'hydrogène du fragment pyrène formant ainsi de chaînes supramoléculaire en 3D.

### c. Complexe de rhenium(I)

Nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'un complexe de rhénium avec ce ligand **L7** en utilisant le précurseur  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ . Ainsi, un équivalent du ligand **L7** pour un équivalent de précurseur métallique ont été mis à réagir dans un mélange de solvants dichlorométhane/toluène (1:3) au reflux pendant quatre heures (schéma 21). Par recristallisation dans un mélange acétone/ hexane on a pu obtenir des cristaux sous forme de plaquettes d'assez bonne qualité pour la diffraction des rayons X.

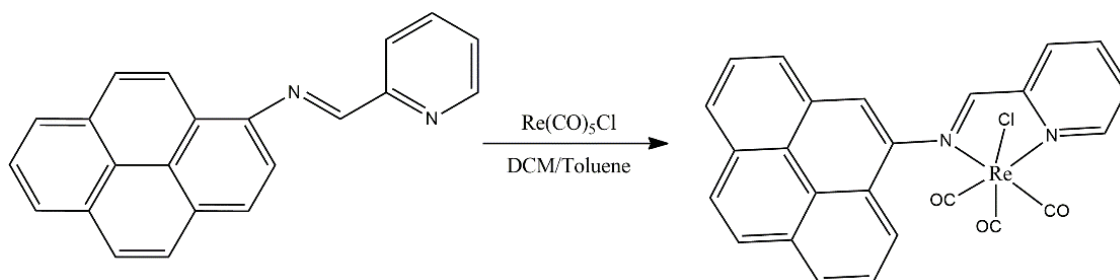


Schéma 21. Synthèse du complexe **ReL7**

Ce complexe nommé **ReL7** cristallise dans le système orthorhombique du groupe d'espace  $Pcab$  avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (figure 160).

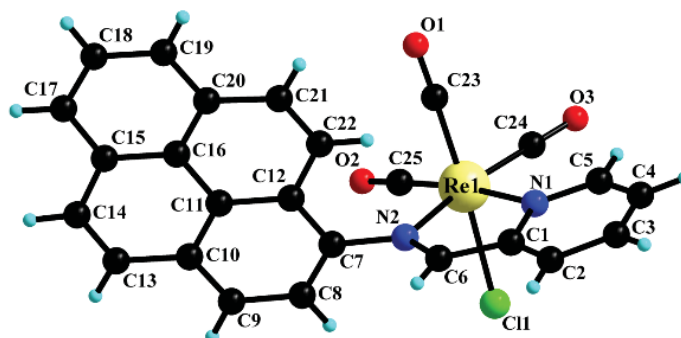


Figure 160. Structure RX de **ReL7**

$$a = 9.7256(8) \text{ \AA}, b = 15.5107(14) \text{ \AA}, c = 28.632(3) \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, V = 4319.2(7) \text{ \AA}^3, Z = 8$$

Comme vu dans plusieurs exemples de la littérature et aussi l'exemple cité dans le chapitre précédent (**ReL1**), le rhénium présente une géométrie octaédrique coordonné à la fois aux deux azotes de l'imino-pyridine NN, aux trois carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) et à un atome de chlore. Dans ce cas

l'angle dièdre est beaucoup plus important que ceux observés pour les complexes de zinc(II) et de cuivre(I) (**ZnL7** et **CuL7**) qui sont de l'ordre de  $84.35^\circ$  à cause de l'encombrement stérique provoqué par les groupes carbonyles. De plus, les fréquences de vibration relevées par infrarouge ( $\nu_{\text{C=O}} = 2014, 1920, 1873$ ), sont en accord avec les valeurs décrites pour les complexes de rhénium(I). Les trois liaisons Re–CO sont très proches et les angles Re–C–O présentent une légère déviation par rapport à une structure plane qui varient entre  $174.5(5)^\circ$  et  $177.7(5)^\circ$ .

L'ensemble des liaisons et des angles de ce complexe sont regroupés dans les tableaux 30 et 31 qui montrent des valeurs comparables à celles citées dans la littérature [13] et aussi au complexe **ReL1**. A l'état solide chaque deux atomes d'oxygène des trois groupes carbonyles participent aux faibles contacts C–H $\cdots$ O avec les atomes d'hydrogènes du fragment pyrène des deux molécules adjacentes, (H18 $\cdots$ O2 2.61 Å; H22 $\cdots$ O3 2.70 Å). Ce type d'interaction aide à la formation des couches parallèles au plan ac (figure 161).

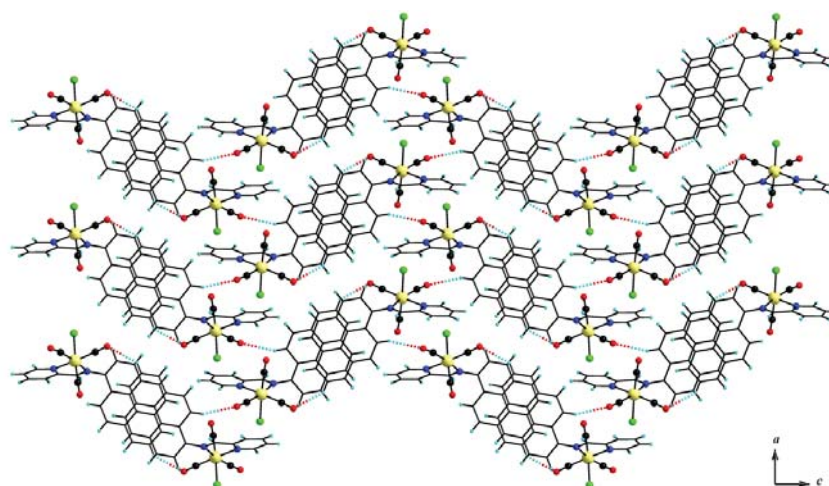


Figure 161. Interactions C–H $\cdots$ O (pointiées rouge bleu) dans **ReL7**

Ces couches sont interconnectées entre elles par des contacts C–H $\cdots$ Cl avec les atomes d'hydrogène de l'imine (H6 $\cdots$ Cl1 2.76 Å) et l'hydrogène du cycle pyridine (H2 $\cdots$ Cl1 2.75 Å). Ces interactions sont détaillées dans la figure 162.

[13] W. Liu, K. Heinze, *Dalton Trans.*, 39, 2010, 9554-9564.



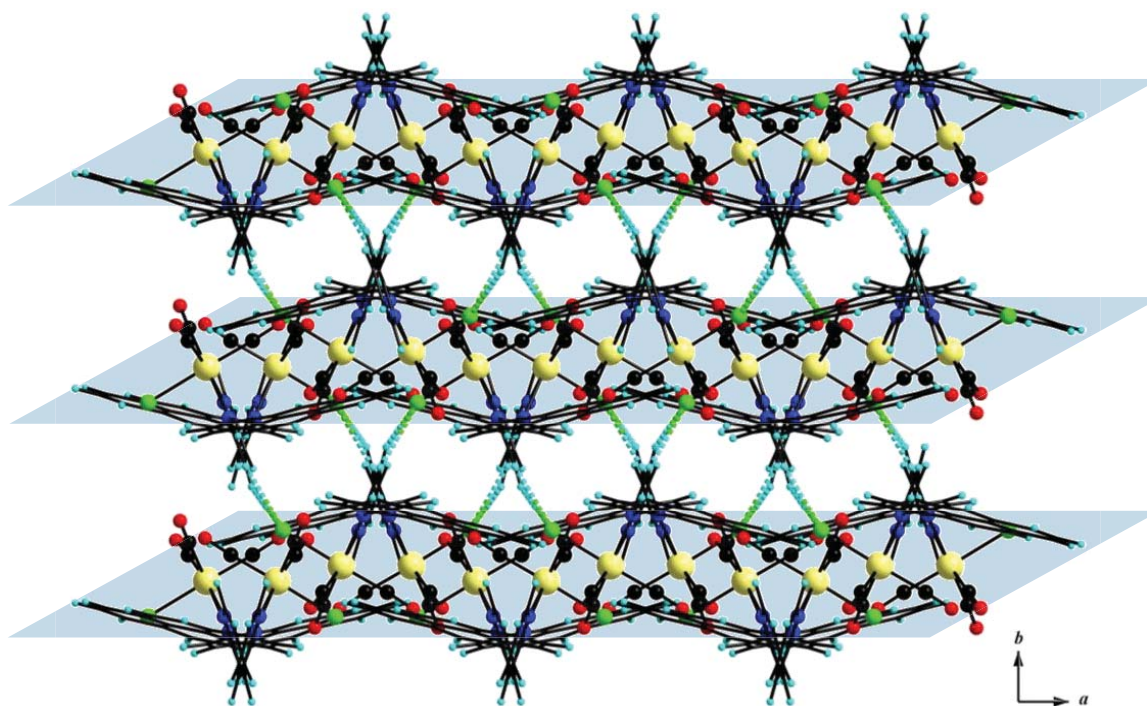


Figure 162. Interactions  $C-H\cdots Cl$  (pointiées vert bleu) dans **ReL7**

Finalement, on peut observer le long de l'axe  $a$ , la formation de colonnes par les fragments du pyrène liées entre elles par des contacts  $C-H\cdots\pi$  ( $C8-H8\cdots Cg2$  3.40 Å;  $C9-H9\cdots Cg3$  3.18 Å) et  $\pi-\pi$  ( $Cg3\cdots Cg4$  3.78 Å) (figure 163).

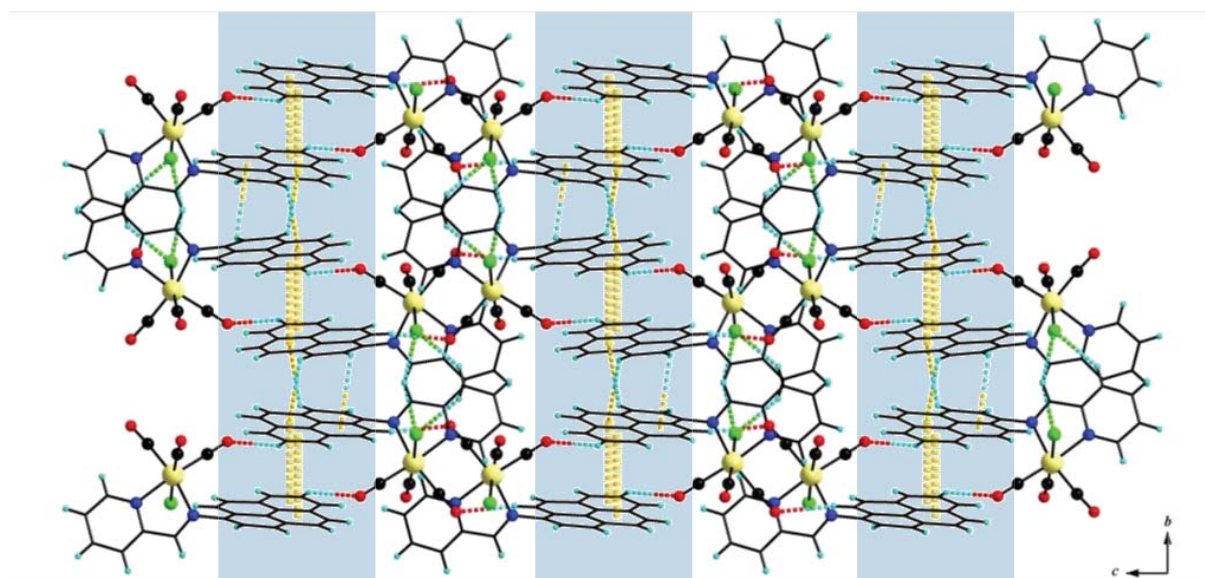


Figure 163. Interactions  $C-H\cdots\pi$  (pointiées jaune bleu) et  $\pi-\pi$  (pointiées jaune) dans **ReL7**

Tableau 30. Les longueurs de liaisons et les angles dans **ReL7**

| longueurs de liaisons (Å) |            |             |            |
|---------------------------|------------|-------------|------------|
| N1—Re1                    | 2.177(4)   | C24—Re1     | 1.915(6)   |
| N2—Re1                    | 2.177(4)   | C25—Re1     | 1.922(7)   |
| Cl1—Re1                   | 2.4666(14) | C6—N2       | 1.283(6)   |
| C23—Re1                   | 1.923(6)   | C1—C6       | 1.453(7)   |
| angles (°)                |            |             |            |
| C24—Re1—C026              | 89.8(3)    | N1—Re1—N2   | 74.21(17)  |
| C24—Re1—C011              | 89.4(2)    | C24—Re1—Cl1 | 93.68(16)  |
| C25—Re1—C011              | 88.7(2)    | C25—Re1—Cl1 | 89.48(18)  |
| C24—Re1—N1                | 94.0(2)    | C23—Re1—Cl1 | 176.42(18) |
| C25—Re1—N1                | 173.7(2)   | N1—Re1—Cl1  | 85.26(12)  |
| C23—Re1—N1                | 96.3(2)    | N2—Re1—Cl1  | 84.50(12)  |
| C24—Re1—N2                | 168.1(2)   | O1—C23—Re1  | 176.2(6)   |
| C25—Re1—N2                | 101.8(2)   | O3—C24—Re1  | 174.5(5)   |
| C23—Re1—N2                | 92.83(19)  | O2—C25—Re1  | 177.7(5)   |

Tableau 31. Les distances  $d(D\cdots H)$   $d(H\cdots A)$   $d(D\cdots A)$  et les angles  $\angle(DHA)$  dans **ReL7**

| D—H $\cdots$ A                    | $d(D\cdots H)$ | $d(H\cdots A)$ | $d(D\cdots A)$ | $\angle(DHA)$ |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| C18—H18 $\cdots$ O2 <sup>i</sup>  | 0.92           | 2.61           | 3.3520(98)     | 136.51        |
| C22—H22 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup> | 0.93           | 2.70           | 3.5901(72)     | 157.99        |
| C6—H6 $\cdots$ Cl1 <sup>iii</sup> | 0.93           | 2.76           | 3.5790(61)     | 146.97        |
| C2—H2 $\cdots$ Cl1 <sup>iii</sup> | 0.93           | 2.75           | 3.5680(62)     | 146.58        |
| C8—H8 $\cdots$ Cg2 <sup>iv</sup>  | 0.93           | 3.40           | 3.6776(63)     | 99.63         |
| C9—H9 $\cdots$ Cg3 <sup>iv</sup>  | 0.92           | 3.18           | 3.8686(64)     | 131.63        |

Symétries utilisées pour générer les atomes: i) -x, -y, 1-z; ii) -0.5+x, -y, 0.5-z; iii) -0.5+x, 0.5-y, z; iv) 0.5+x, 0.5-y, z.

## 2. Spectroscopie UV-Visible des complexes métalliques

Les spectres UV-Visible des complexes de Zn(II), Cu(I) et Re(I) ont été effectués dans le dichlorométhane avec une concentration autour de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M à température ambiante. Ces spectres sont représentés dans la figure 164. Par comparaison avec le spectre du ligand libre on peut constater la présence de bandes d'absorption caractéristiques du pyrène entre 300 et 400 nm. Il y a également une bande qui correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligand (IL) autour de 275 nm. On peut aussi noter la présence d'une bande large d'absorption pour les complexes de zinc **ZnL7** et de cuivre **CuL7** respectivement à 465 nm et 425 nm attribuée à un transfert de

charge intramoléculaire (TCI) résultant d'une interaction entre le fragment pyrène et l'imino-pyridine et due à l'augmentation du pouvoir accepteur sur ligand par la complexation. Pour le complexe de rhénium **ReL7** la bande large située à 450 nm résulte de la combinaison d'un transfert de charge intramoléculaire (TCI) et d'un transfert de charge métal-ligand ( $^1\text{TCML}$ ) ( $\text{Re}(d\pi) \rightarrow \text{ligand}(\pi^*)$ ) [14].

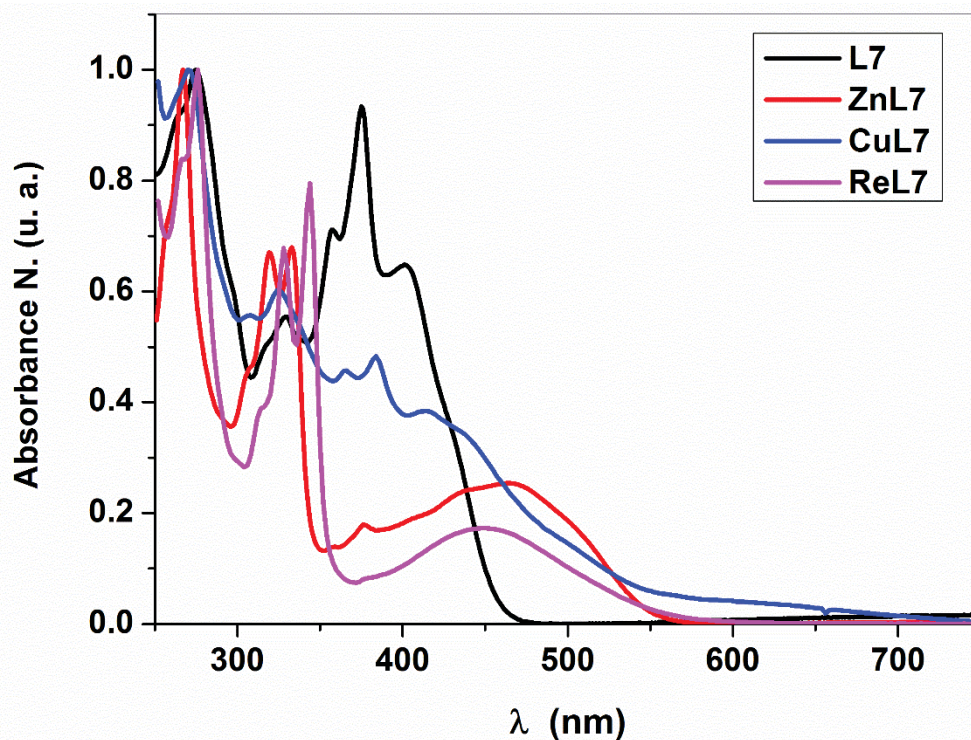


Figure 164. Spectres UV-Visible du ligand **L7** et des complexes **ZnL7**, **CuL7** et **ReL7** dans le dichlorométhane (le spectre du ligand a été ajouté pour raison de comparaison)

### 3. Fluorescence

Les spectres d'émission des complexes **ZnL7**, **CuL7** et **ReL7** ont été enregistrés en solution dans le dichlorométhane ( $10^{-5}$  M) et à l'état solide sous forme de « couche mince ». Le choix du dichlorométhane était fait dans le but d'éviter la dissociation des complexes qui a été observée dans l'acétonitrile et dans le méthanol. L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 32. Comme dans le cas du ligand libre, on peut noter que les trois complexes donnent des émissions avec des maxima à des longueurs d'onde entre 412 et 414 nm (figure 165). D'après le tableau 32, on constate que les complexes de Zn(II) et Re(I) donnent essentiellement une cinétique de décroissance mono-exponentielle en solution au contraire du

[14] R. N. Dominey, B. Hauser, J. Hubbard, J. Dunham, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 4754-4758.

complexe de Cu(I). Dans ce dernier cas, la plus longue durée de vie est d'environ 20 ns dont une faible contribution de 2 % peut être attribuée à la MLCT dans le complexe [15].

En effet, ces mesures sont en accord avec une émission de type monomère puisque l'état excimère des dérivés de pyrène produit une fluorescence à des longueurs d'onde plus élevées (entre 450 et 520 nm) avec des durées de vie d'environ 150-300 ns [15,16].

Comme pour le ligand libre, le complexe de zinc présente une forte fluorescence avec des rendements quantiques importants, tandis que les complexes de cuivre et de rhénium présentent une émission plus faible mais similaires entre eux. Etant donné que **CuL7** et **ReL7** peuvent être impliqués dans un transfert de charge MLCT, les voies de relaxation sont apparemment modifiées ce qui explique principalement la désexcitation non radiative [15].

A l'état solide le spectre d'absorption du ligand montre un effet bathochrome de 35 nm. La planéité de la molécule à l'état solide peut être expliquée par l'augmentation du transfert de charge du pyrène vers le cycle pyridine [17].

*Tableau 32. Longueur d'onde d'absorption ( $\lambda$ /nm), maxima d'émission ( $\lambda_{em}$ /nm), Rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ ), durée de vie de fluorescence ( $\tau$ /ns) de **L7**, **ZnL7**, **CuL7** et **ReL7** dans le dichlorométhane et à l'état solide à 25 °C*

| Composé              | Dichlorométhane |                |            |               |               | Film mince |                |
|----------------------|-----------------|----------------|------------|---------------|---------------|------------|----------------|
|                      | $\lambda$       | $\lambda_{em}$ | $\Phi_F^a$ | $\tau_{f(1)}$ | $\tau_{f(2)}$ | $\lambda$  | $\lambda_{em}$ |
| <b>Ligand L7</b>     | 412             | 414            | 0,21       | 4,35          | -             | 447        | 409            |
| <b>Complexe ZnL7</b> | 465             | 412            | 0,29       | 4,32          | -             | 467        | 400            |
| <b>Complexe CuL7</b> | 440             | 412            | 0,018      | 4,16<br>(98)  | 20.0 (2)      | 445        | -              |
| <b>Complexe ReL7</b> | 448             | 413            | 0,071      | 4,39          | -             | 446        | -              |

Les rendements quantiques de fluorescence ont été calculés en respectant la fluorescence du pyrène standard, ( $\lambda_{exc} = 317$  nm,  $\Phi_F = 0.32$ , dans le cyclohexane) [18]

[15] (a) H. Nohta, H. Satozono, K. Koiso, H. Yoshida, J. Ishida, M. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **72**, **2000**, 4199-4204; (b) E. J. Jun, H. N. Won, J. S. Kim, K.-H. Lee, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, **47**, **2006**, 4577-4580.

[16] M. J. Snare, P. J. Thistlethwaite, K. P. Ghiggino, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 3328-333

[17] S. P. Wu, Z. M. Huang, S. R. Liu, P. K. Chung, *J Fluoresc*, **22**, **2012**, 1-7

[18] I. B. Berlman, "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules" Academic Press, N.Y, **1971**.

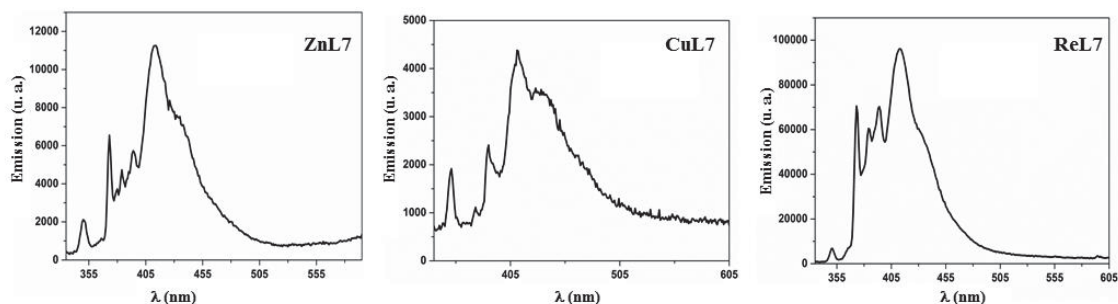


Figure 165. Spectres d'émission des complexes **ZnL7**, **CuL7** et **ReL7** dans le dichlorométhane

#### 4. Etude par la technique calorimétrie isotherme à titrage (ITC)

##### a. Principe de la technique calorimétrie isotherme à titrage

La calorimétrie isotherme à titrage (CIT, ou en anglais ITC "Isothermal Titration Calorimetry") est une technique analytique puissante qui permet de mesurer l'affinité ainsi que d'autres paramètres thermodynamiques concernant la liaison entre deux molécules. Avec un calorimètre ITC on peut mesurer directement et de façon précise la chaleur produite ou absorbée par l'interaction entre molécules. La mesure de cette chaleur rend possible la détermination directe, en une expérience, de la constante d'affinité à l'équilibre ( $K_D$ ), la stœchiométrie de la liaison ( $n$ ) et l'enthalpie ( $\Delta H$ ) de la réaction. Avec le premier et le dernier de ces paramètres on peut aussi dériver l'entropie ( $\Delta S$ ) de la réaction. Cette technologie a donc un large éventail d'applications, notamment dans la caractérisation des interactions moléculaires entre ligand et cation métallique. L'ITC travaille en titrant un réactif dans un second réactif dans des conditions isothermes. Le microcalorimètre comporte deux cellules, l'une contient de l'eau et sert de cellule de référence, l'autre contient l'échantillon. La solution de métal est chargée dans une seringue placée dans un dispositif d'injection extrêmement précis. Le dispositif d'injection est inséré dans la cellule d'échantillon contenant le ligand. Une série d'injections de ce métal est pratiquée et le signal de la chaleur sera proche de zéro que le réactif limitant devient saturé. Le signal mesuré est la chaleur dégagée ou absorbée lors de l'interaction (liaison) métal-ligand (figure 166).

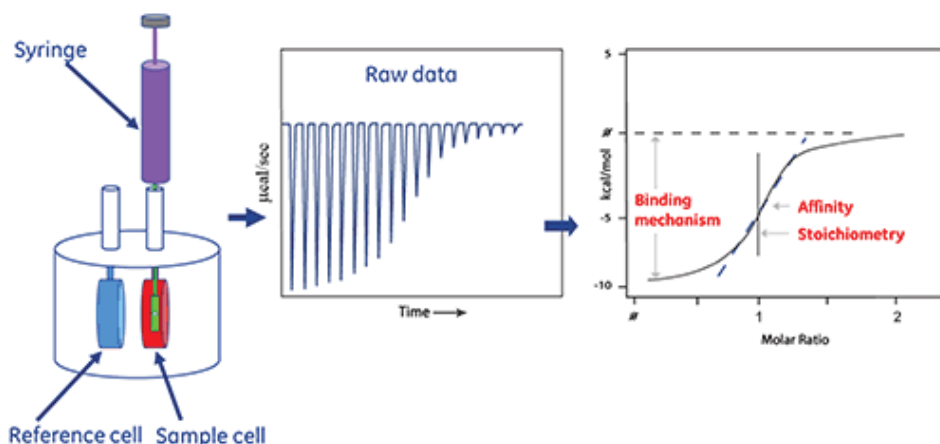


Figure 166. Schéma du dispositif ITC et un exemple représentatif de résultat d'un titrage.

### b. Avantages de l'ITC

- Véritable technique en solution: pas de modification chimique ou d'immobilisation des composés, pas de marquage. On peut travailler avec des solutions colorées ou turbides et des suspensions.
- Ne nécessite pas de surveillance après le chargement de l'échantillon.
- La sensibilité et l'exactitude de l'ITC permet de mesurer un  $\Delta H$  de réaction indétectable par DSC.

### c. Détermination des paramètres thermodynamique

Après avoir étudié les propriétés coordinantes vis-à-vis de divers cations métalliques par UV-Visible et par fluorescence, et pour des raisons de complémentarité de forme, une étude a été réalisée par ITC en présence de quantités croissantes de  $Zn^{2+}$  et  $Cu^+$ . Cette étude n'a pas pu être effectuée avec le Re(I) puisque la formation de ce complexe nécessite un chauffage qui entraîne un dégagement de CO.

Premièrement, cette étude a été réalisée pour le complexe de zinc **ZnL7** avec une concentration du ligand égale à 1 mM et celle du chlorure de zinc égale à 8 mM dans un mélange dichlorométhane/ acétonitrile (1:1). Le titrage a été effectué avec des injections de 10  $\mu$ L. Les paramètres thermodynamiques et les écarts types sont déterminés en fonction de trois expériences indépendantes réalisées par ajustement des données expérimentales à l'équation 1. Les valeurs déterminées de ce dernier ( $K_1 = (1,36 \pm 0,14) 10^5$ ,  $n = 1,09$ ) se sont avérées être en bon accord avec celles obtenues à partir de la spectroscopie UV-visible et la stœchiométrie 1:1 a été confirmée ( $n = 1$ ) (figure 167, tableau 33).

Des mesures similaires ont été réalisées avec le cuivre (I)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  dans les mêmes conditions et avec une concentration de cuivre de 20 mM (figure 167). Le complexe de cuivre tétrakis(acétonitrile)cuivre (I) est apparu comme un candidat pertinent car il contient des ligands facilement échangeables. Les expériences correspondantes redémontrent que le ligand **L7** forme également un complexe **CuL7<sub>2</sub>** dans ce mélange de solvants et offrent les paramètres thermodynamiques décrits dans le tableau 33. Une première évaluation repose sur la faible interaction entre l'atome de cuivre et le ligand par rapport au complexe de zinc. En effet, dans ces conditions la constante de liaison déterminée est plus faible avec le sel de cuivre, malgré la présence initiale de ligands acétonitrile. On peut noter que dans les deux cas, il y a formation des deux complexes avec de l'acétonitrile comme ligand  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$  et  $[\text{ZnCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  selon l'équation 3 [19]. En conséquence, la mise en place de liaisons de coordination ligand-métal exige la libération de molécules d'acétonitrile (équation 4). La formation du complexe **CuL7** est favorisée avec seulement  $2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  par comparaison avec celui du zinc **ZnL7**. Cependant, une différence significative apparaît lorsque l'on considère les contributions entropiques. Le complexe de zinc (II) a été formé avec une entropie positive ( $-\text{T}\Delta\text{S} = -1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ce qui est attendu étant donné que deux molécules d'acétonitrile sont libérées lors de la complexation du ligand bidentate. En outre, la complexation du cuivre (I) par **L7** est considérablement limitée par un paramètre d'entropie négative ( $-\text{T}\Delta\text{S} = 8.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), bien que quatre molécules d'acétonitrile soient libérées lors de cette réaction. On peut mentionner aussi que cette évaluation inattendue est liée aux conditions expérimentales, telles que le solvant ou la force ionique, et peut aussi résulter d'un grand encombrement stérique autour de l'atome de cuivre dans **CuL7**.

[19] (a) G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumbliss, 2007 Volume 19 (ed D. F. Shriver), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9780470132500. ch18; (b) J.C. Evans, G.Y.S. Lo, *Spectrochimica Acta*, 21, **1965**, 1033-1038.

$$Q = \frac{nL_t \Delta H V_0}{2} \left[ 1 + \frac{M_t}{nL_t} + \frac{1}{nKL_t} - \sqrt{\left( 1 + \frac{M_t}{nL_t} + \frac{1}{nKL_t} \right)^2 - \frac{4M_t}{nL_t}} \right] \quad (1)$$

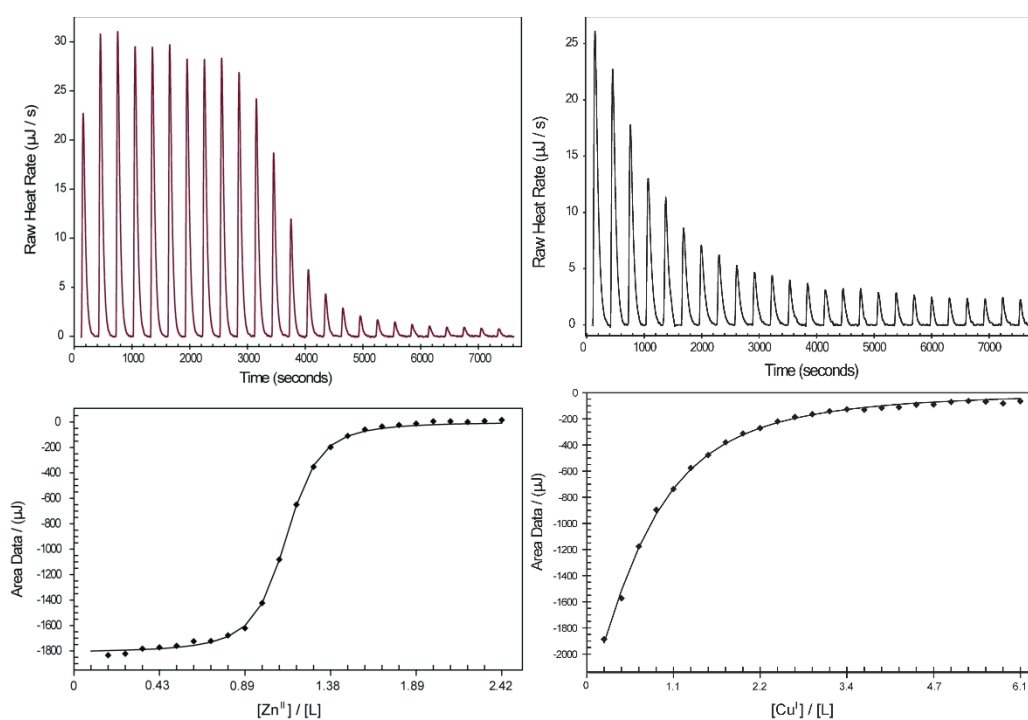


Figure 167. Titration de **L7** (1 ml) avec le  $\text{ZnCl}_2$  (8 ml) à gauche et avec  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  (20 mM) à droite dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} = 1/1$  (v/v)

Tableau 33. Les paramètres thermodynamiques déterminés par ITC

| Complexes   | $\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $-T.\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $K_a$                  |
|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| <b>ZnL7</b> | $-28.7 \pm 0.2$                    | $-1.4 \pm 0.3$                        | $-30.0 \pm 0.5$                    | $1.82 (\pm 0.37) 10^5$ |
| <b>CuL7</b> | $-26.0 \pm 2.5$                    | $8.2 \pm 3.0$                         | $-17.8 \pm 0.5$                    | $2.15 (\pm 0.87) 10^3$ |



## IV. Ligand à base de bisiminopyridine

### 1. Un cas existant dans la littérature

On peut citer un exemple de la littérature associant l'unité pyrène et le bisiminopyridine. En 2007 le groupe de M. Barboiu, s'est intéressé au transfert d'énergie dans les complexes zinc-diimine-pyrènes [20]. Ils étudient des systèmes où le pyrène est relié cette fois-ci à une bisiminopyridine (figure 168). D'un point de vue conceptuel, l'évolution des systèmes de coordination vers la sélection des mélanges d'architectures hétéroduplex place une architecture spécifique présente un intérêt particulier pour l'amélioration de leur fonction de l'énergie de transfert de charge. Pour chaque combinaison de deux complexes homoduplex, l'intensité de fluorescence des composés initiaux diminue systématiquement. La réorganisation collective du système permet l'auto-tri des architectures hétérocomplexes spécifiques, présentant une propriété intrinsèque de transfert d'énergie spécifiquement amplifiée sous la pression de facteurs structurels internes. Les systèmes décrits dans ce travail représentent un exemple de mélanges dynamiques instruit des composés de coordination, où le concept de constitution d'auto-tri et une fonction spécifique (énergie de transfert de charge) pourraient être associés.

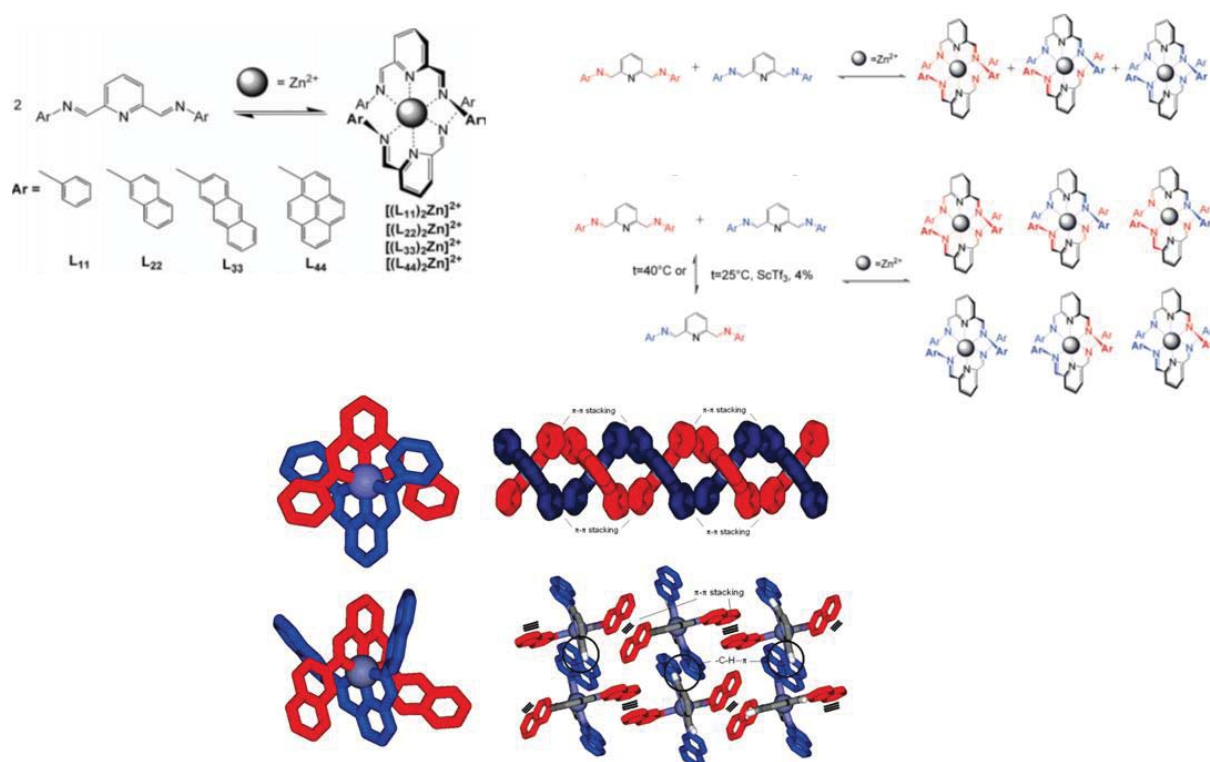


Figure 168 : Structures des complexes étudiés par M. Barboiu

[20] Y.Legrand, A. van der Lee, M. Barboiu; *Inorg. Chem.* 46, 2007, 9540-9547

## 2. Synthèse du ligand bisiminopyridinepyrene **L8**

La synthèse de ce composé a été effectuée en une seule étape par une réaction de condensation de 1-aminopyrène avec 2,6-pyridinedicarboxaldéhyde dans les mêmes conditions que dans le chapitre I pour les ligands à base de bisiminopyridine (schéma 22). Le ligand **L8** a été obtenu avec un rendement de 94 % sous forme d'une poudre jaune.

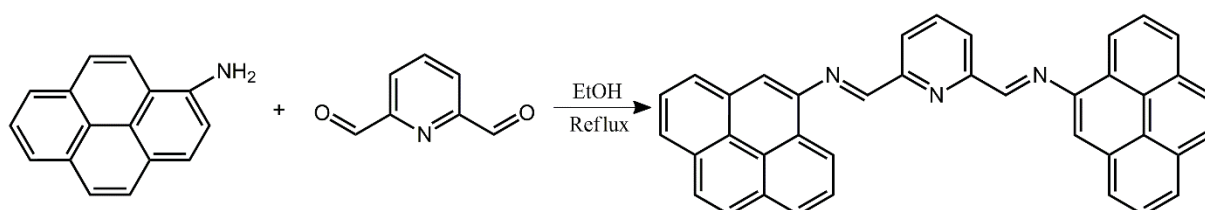


Schéma 22. Synthèse du ligand **L8**

## 3. Propriétés optiques

### a. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La figure 169 montre le spectre d'absorption UV-Visible du ligand **L8** réalisé dans le dichlorométhane avec une concentration de  $\sim 2,8 \times 10^{-5}$  M. De fait le spectre du ligand montre la présence des bandes caractéristique des transitions intraligand (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \pi^*$  autour de 364, 384 et 415 nm et également d'une bande moins intense à 333 nm.

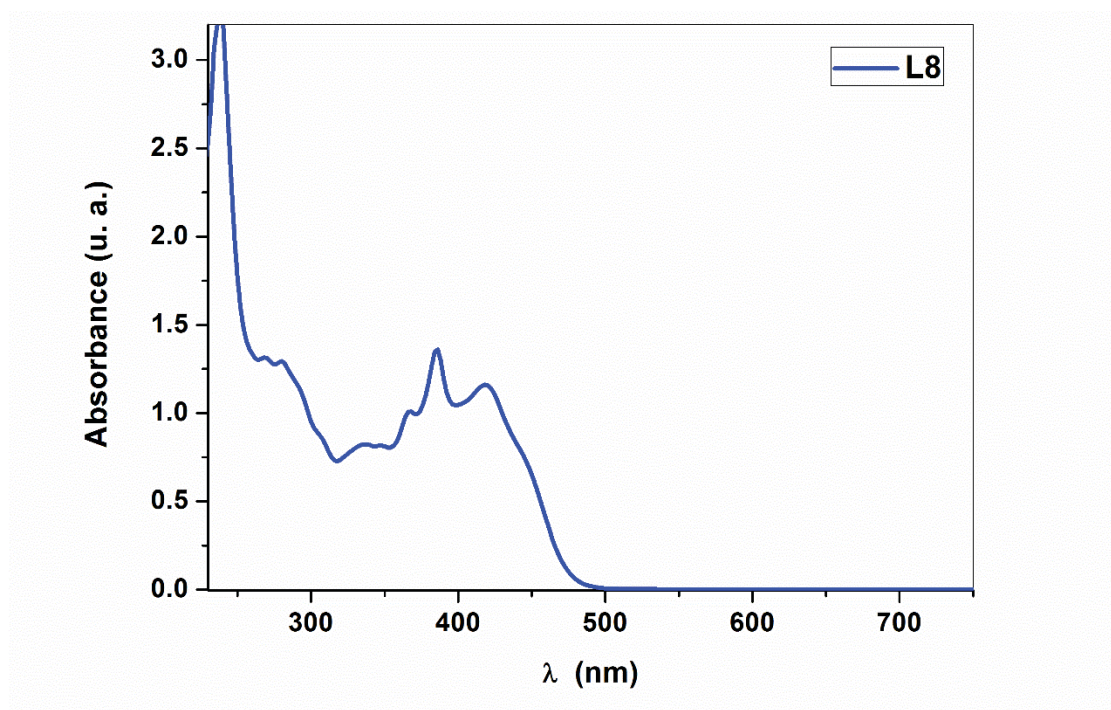


Figure 169. Spectre UV-Visible de **L8** dans le dichlorométhane

### b. Fluorescence

Le spectre d'émission du ligand **L8** a été enregistré dans le dichlorométhane avec une concentration de  $\sim 2,8 \times 10^{-5} \text{M}$ . La figure 170 montre une émission de type monomère du pyrène avec un maximum à 412 nm.

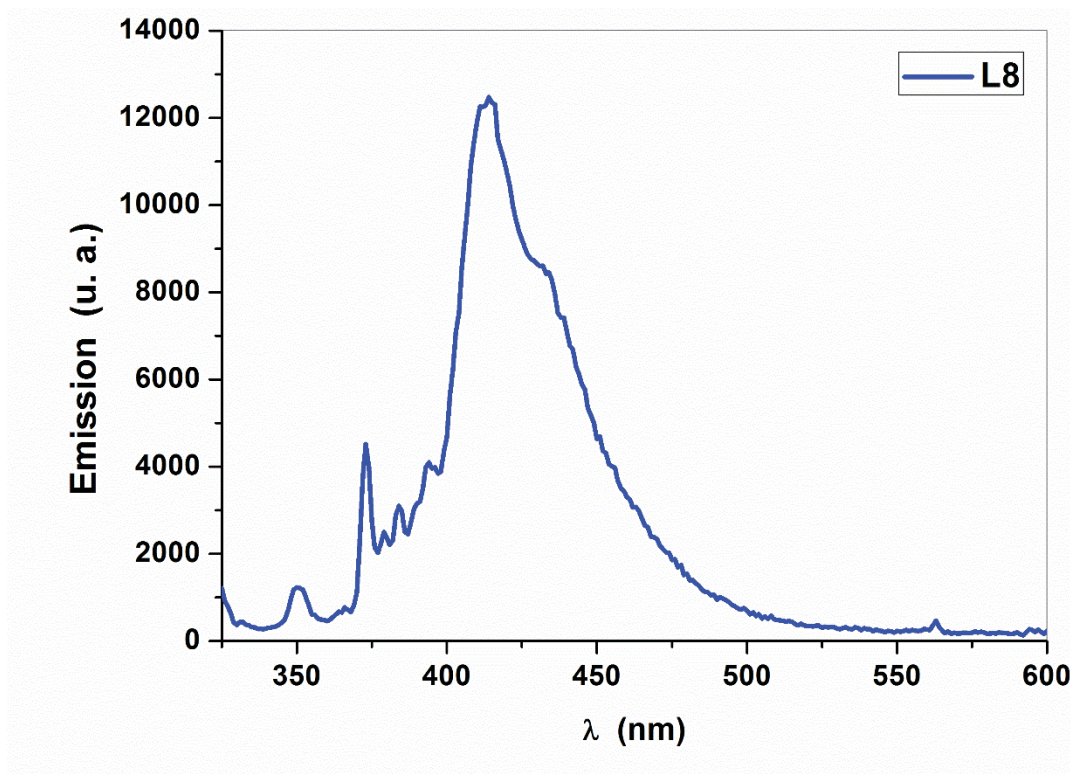


Figure 170. Spectre d'émission de **L8** dans le dichlorométhane

## 4. Complexation

### a. Synthèse et structure cristalline

Le ligand **L8** a été mis à réagir avec un équivalent de triflate de zinc dans un mélange DCM/ACN pour former le complexe monomérique **ZnL8** (schéma 23). Par diffusion d'éther diéthylique dans une solution du complexe dans le DCM/ACN on a pu obtenir des monocristaux de bonne qualité.

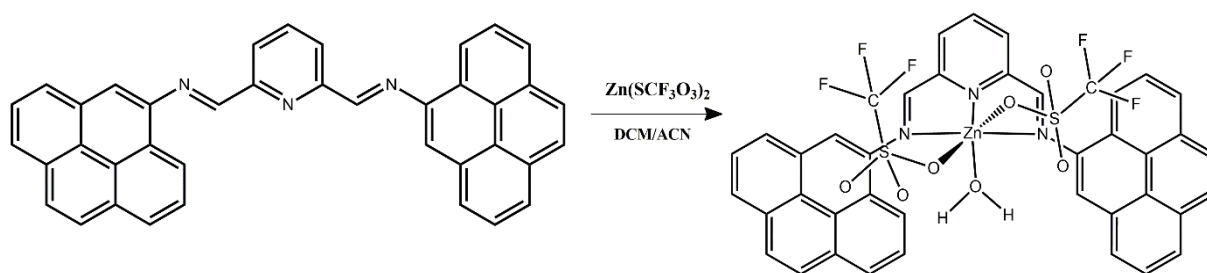


Schéma 23. Synthèse du complexe **ZnL8**

Le complexe **ZnL8** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique, avec une molécule indépendante de complexe dans l'unité asymétrique qui cristallise avec deux molécules d'éther (figure 171).

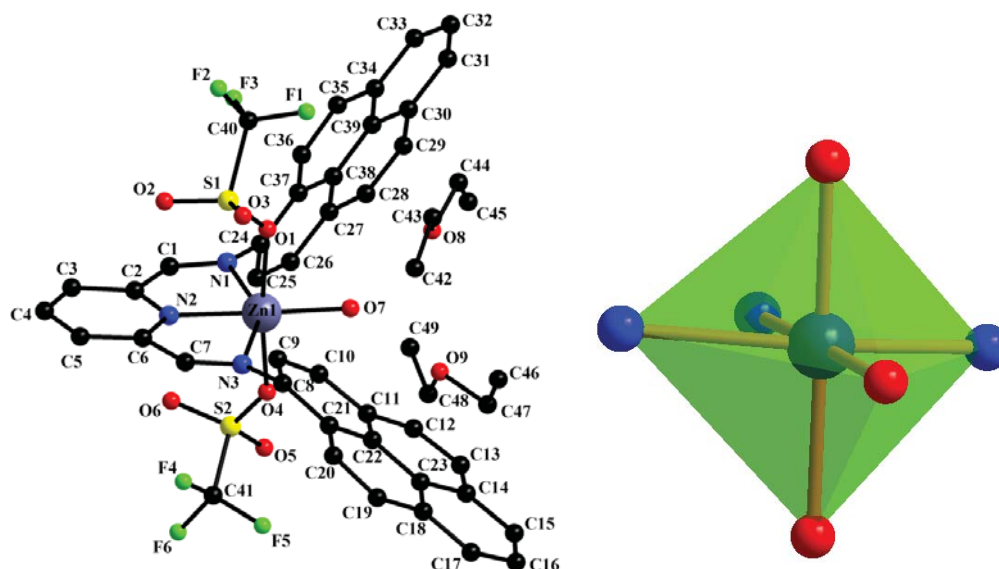


Figure 171. Structure cristalline du complexe **ZnL8**

$$a = 12.2371(8) \text{ \AA}, b = 13.9579(17) \text{ \AA}, c = 14.3613(5) \text{ \AA}, \alpha = 85.773(5)^\circ, \beta = 87.184(4)^\circ, \\ \gamma = 86.845(8)^\circ, V = 2440.1(3) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

Tableau 34. Les longueurs de liaisons et les angles dans **ZnL8**

| Longueurs de liaisons (Å) |            |           |            |
|---------------------------|------------|-----------|------------|
| N1—Zn1                    | 2.298(2)   | O1—Zn1    | 2.192(2)   |
| N2—Zn1                    | 2.042(2)   | O4—Zn1    | 2.159(2)   |
| N3—Zn1                    | 2.350(2)   | C1—N1     | 1.268(4)   |
| O7—Zn1                    | 1.950(2)   | C7—N3     | 1.274(4)   |
| Angles (°)                |            |           |            |
| O7—Zn1—N2                 | 176.84(11) | O4—Zn1—N1 | 85.70(8)   |
| O7—Zn1—O4                 | 88.27(11)  | O1—Zn1—N1 | 93.21(8)   |
| N2—Zn1—O4                 | 94.40(9)   | O7—Zn1—N3 | 103.26(11) |
| O7—Zn1—O1                 | 85.18(11)  | N2—Zn1—N3 | 74.76(9)   |
| N2—Zn1—O1                 | 92.24(8)   | O4—Zn1—N3 | 97.31(9)   |
| O4—Zn1—O1                 | 172.77(8)  | O1—Zn1—N3 | 87.19(8)   |
| O7—Zn1—N1                 | 106.46(11) | N1—Zn1—N3 | 150.20(9)  |
| N2—Zn1—N1                 | 75.45(9)   | C1—N1—Zn1 | 110.05(19) |

Le zinc(II) se trouve dans une géométrie octaédrique légèrement distordue, du fait qu'il est coordonné au ligand tridentate (NNN) par les trois atomes d'azote, aux deux atomes d'oxygène de deux molécules d'anion triflate et à une molécule d'eau. Cette distorsion de la géométrie est

provoquée par la « specific requirements » du ligand et caractérisée par un angle N–Zn–N qui vaut 75.45(9)° pour N1–Zn1–N2 et 74.76(9)° pour N2–Zn1–N3 (tableau 34). Cette géométrie force le ligand à adopter une conformation cis. On peut noter que la liaison Zn–N du pyridyl (Zn1–N2 2.042(2) Å) est plus courte que Zn–N, de l'imino (Zn1–N3 2.350(2) Å) et comme il a été observé précédemment la double liaison du groupe imine est aussi maintenue (C1–N1 1.268(4) Å et C7–N3 1.274(4) Å). Dans le ligand, l'angle dièdre entre le plan formé par le fragment pyrène et l'unité iminopyridine est de 57.16° et 71.55°. A l'état solide, plusieurs interactions intra et intermoléculaires ont été observées. L'ensemble de ces liaisons est générés dans le tableau 35. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires sont établies par les atomes d'oxygène ou de fluor de l'anion triflate et les atomes d'hydrogènes des fragments pyrènes. La molécule d'eau intervient également dans des liaisons hydrogène avec les hydrogènes des molécules du solvant (éther diéthylique).

Tableau 35. Distances  $d(D\cdots H)$   $d(H\cdots A)$   $d(D\cdots A)$  et les angles  $\angle(DHA)$  dans **ZnL8**

| D–H $\cdots$ A                     | $d(D\cdots H)$ | $d(H\cdots A)$ | $d(D\cdots A)$ | $\angle(DHA)$ |   |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---|
| O7–H7A $\cdots$ O9 <sup>i</sup>    | 0.72           | 2.03           | 2.7506(48)     | 168.91        | * |
| O7–H7B $\cdots$ O8 <sup>i</sup>    | 0.72           | 2.06           | 2.7702(40)     | 164.17        | * |
| O7–H7B $\cdots$ O1 <sup>i</sup>    | 0.72           | 2.64           | 2.8089(34)     | 95.58         | * |
| C36–H36 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>   | 0.93           | 2.65           | 3.4808(35)     | 148.63        | * |
| C9–H9 $\cdots$ O3 <sup>i</sup>     | 0.93           | 2.73           | 3.3299(53)     | 122.27        | * |
| C20–H20 $\cdots$ O4 <sup>i</sup>   | 0.92           | 2.56           | 3.4285(41)     | 155.46        | * |
| C3–H3 $\cdots$ O6 <sup>ii</sup>    | 0.93           | 2.39           | 3.3108(43)     | 169.07        |   |
| C4–H4 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>   | 0.92           | 2.70           | 3.3814(48)     | 129.81        |   |
| C5–H5 $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>   | 0.93           | 2.42           | 3.3001(43)     | 157.29        |   |
| C10–H10 $\cdots$ O5 <sup>iv</sup>  | 0.92           | 2.72           | 3.5718(45)     | 151.91        |   |
| C16–H16 $\cdots$ O2 <sup>jiv</sup> | 0.93           | 2.64           | 3.3694(51)     | 135.43        |   |
| C26–H26 $\cdots$ O3 <sup>v</sup>   | 0.93           | 2.70           | 3.5402(44)     | 150.35        |   |
| C13–H13 $\cdots$ F4 <sup>vi</sup>  | 0.93           | 2.66           | 3.1818(56)     | 115.68        |   |
| C35–H35 $\cdots$ F2 <sup>vii</sup> | 0.92           | 2.65           | 3.5384(42)     | 160.07        |   |
| C36–H36 $\cdots$ F3 <sup>i</sup>   | 0.93           | 2.61           | 3.3123(36)     | 131.87        | * |

Symétries utilisées pour générer les atomes: i) x, y, z; ii) -x, 1-y, -z; iii) 1-x, 1-y, -z; iv) x, y, 1+z; v) -1+x, y, z; vi) 1-x, 1-y, 1-z; vii) 1-x, -y, -z.

\* interactions intramoléculaires

Les molécules du complexe **ZnL8** sont interconnectées entre elles par des liaisons hydrogène formant des chaînes parallèles au plan ac (figure 172). Ces chaînes sont aussi stabilisées par des contacts de type  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques des fragments pyrènes (Cg1 $\cdots$  Cg2 3.84 Å, avec Cg1 et Cg2 sont les centres de gravité des cycles C8÷C11/C21/C22 et C18÷C23) des molécules adjacentes.

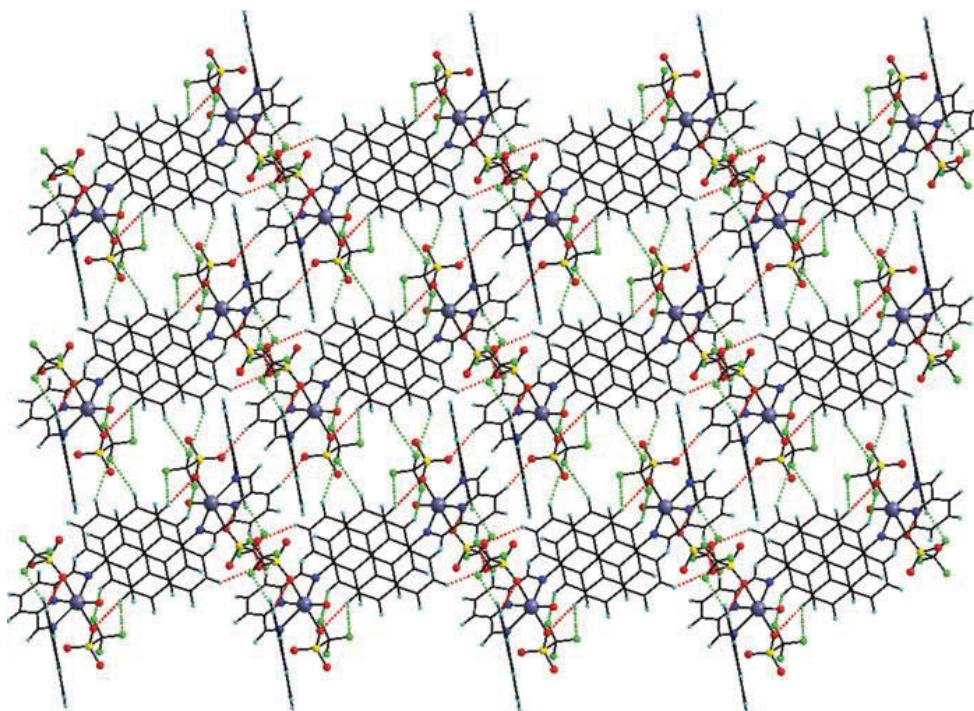


Figure 172. Interactions intermoléculaires dans **ZnL8**

Finalement, des interactions  $\pi$ - $\pi$  sont aussi établis entre les fragments pyrènes adjacents (Cg3...Cg4 3.83 Å et Cg5...Cg6 3.80 Å, où Cg3, Cg4, Cg5 et Cg6 sont les centres de gravité des cycles respectivement C24÷C27/C37/C8, C30÷C34/C39, C27÷C30/C38/C39 et, C34÷C39). Ces interactions conduisent à la formation d'une structure tridimensionnelle (3D) avec des canaux contenant des molécules de solvants (figure 173).

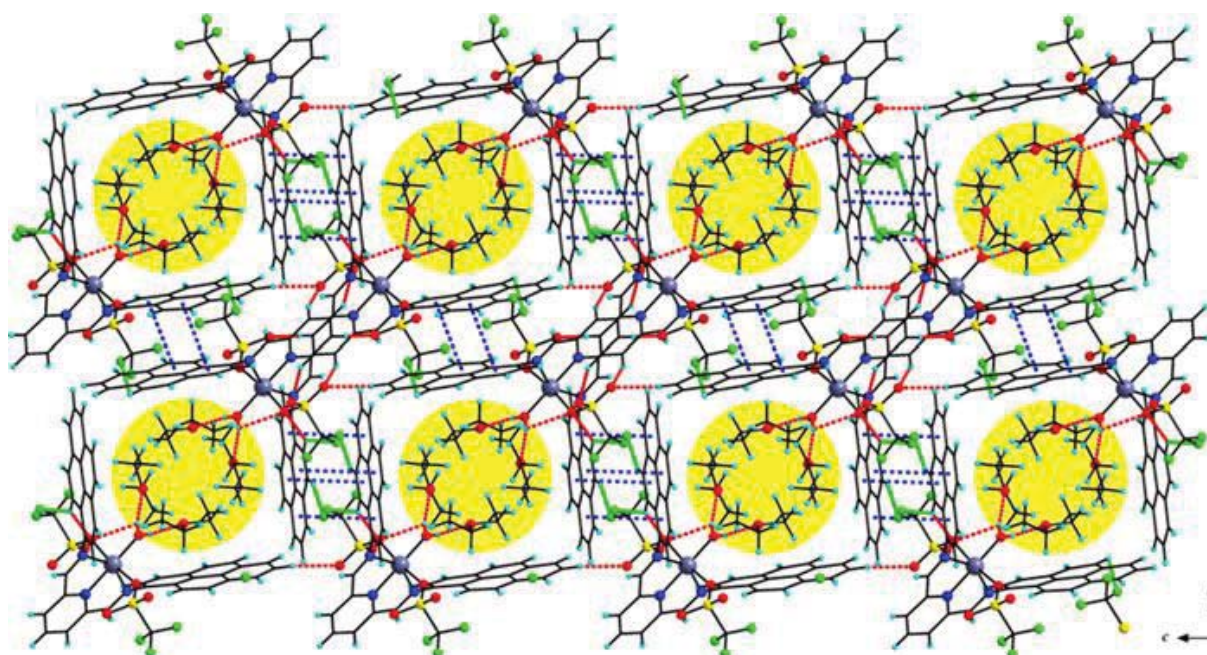


Figure 173. Perspectives supramoléculaires en 3D dans **ZnL8**

### b. Spectroscopie UV-Visible

Le complexe de zinc **ZnL8** a ensuite été analysé en spectroscopie UV-Visible, à  $10^{-5}$  M en solution dans le dichlorométhane et à l'état solide. Le spectre UV-vis indique la présence d'une large bande d'absorption à 500 nm qui est probablement due au transfert de charge métal-ligand (MLCT) après la complexation avec le triflate de zinc (figure 174). Un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (bathochrome) de 41 nm est observé à l'état solide.

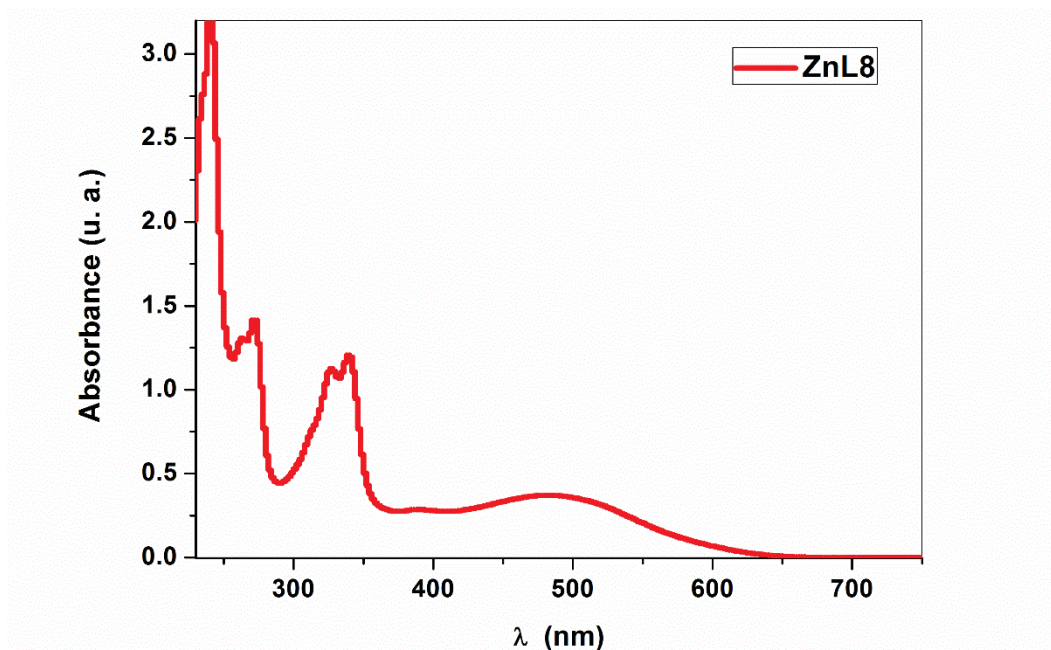


Figure 174. Spectre UV-Visible du complexe **ZnL8** dans le dichlorométhane

### c. Fluorescence

Le spectre d'émission du complexe **ZnL8** montre une émission de type monomère vu la présence d'une bande à 412 nm (figure 175). Cependant, l'interaction excimère analogue résultant de la géométrie du complexe se traduit par une forte extinction de l'émission pyrène et une diminution des rendements quantiques de fluorescence inférieure à 0,1 (tableau 36).

Tableau 36. Longueur d'onde d'absorption ( $\lambda$ /nm), maxima d'émission ( $\lambda_{em}$ /nm), Rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ ), durée de vie de fluorescence ( $\tau$ /ns) de **L8** et **ZnL8**, dans le dichlorométhane à 25 °C

| Dichlorométhane |           |                |            |          |               |               |          |         |
|-----------------|-----------|----------------|------------|----------|---------------|---------------|----------|---------|
|                 | $\lambda$ | $\lambda_{em}$ | $\Phi_F^a$ | $\chi^2$ | $\tau_{f(1)}$ | $\tau_{f(2)}$ | $\tau_0$ | $k_f^f$ |
| <b>L8</b>       | 422       | 414            | 0,26       | 1,01     | 4,30          | -             | 16,5     | 6,05    |
| <b>ZnL8</b>     | 500       | 412            | 0,013      | 1,11     | 4,27          | -             | 328      | 0,30    |

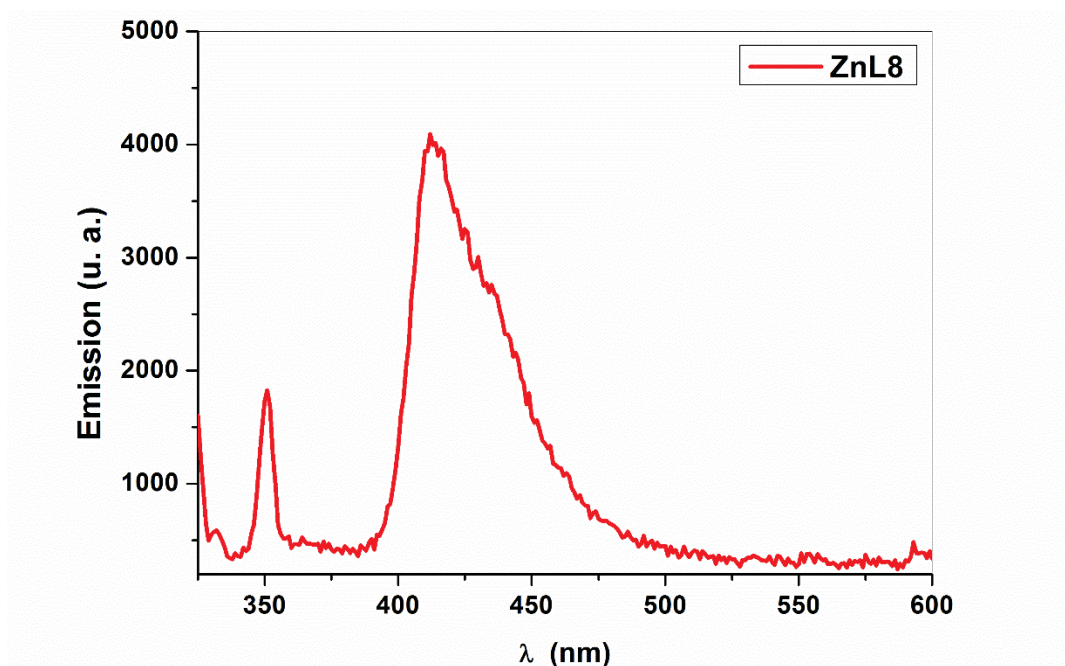


Figure 175. Spectre d'émission de complexe **ZnL8** dans le dichlorométhane

## V. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit la préparation d'un nouveau ligand fluorescent incorporant les fragments iminopyridine et pyrène nommé **L7**. Après avoir étudié les propriétés optiques de ce ligand en solution et à l'état solide (une émission de type monomère a été observée) nous avons examiné le comportement de ce dernier vis-à-vis de la complexation des cations métalliques. La complexation du ligand **L7** avec un équivalent de zinc(I) ou de rhénium(I) a mené à la formation des complexes mononucléaires neutres nommés respectivement **ZnL7** et **ReL7**, et sa réaction avec 0.5 équivalent de Cu(I) a donné avec succès un nouveau complexe cationique de stœchiométrie 2:1 nommé **CuL7**. Le ligand ainsi que ces trois complexes ont été caractérisés par diffraction des rayons X et les résultats ont montré des arrangements originaux à l'état solide mettant en jeu de nombreuses interactions intermoléculaires. Une étude complète des différentes caractéristiques optiques de ces trois complexes de Zn(II), Cu(I) et Re(I) a été effectuée. Ces études montrent clairement un comportement différent en fonction de l'ion métallique utilisé ainsi qu'une diminution de l'émission après la complexation. Cela met en évidence le pouvoir de détection de ce type de ligand vis-à-vis des cations métalliques ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Re}^+$ ). On a également envisagé la préparation du ligand tridentate **L8**. La complexation de ce ligand avec le triflate de zinc a mené à la formation du complexe mononucléaire **ZnL8** où le zinc se trouve dans une géométrie octaédrique. Une étude des propriétés optique et structurale a été effectuée.



# Chapitre V:

*Matériaux*

*Moléculaires à base de TTF*

---



L'objectif de ce chapitre de thèse repose sur la préparation et l'étude d'une nouvelle série de ligands électroactifs associant l'unité TTF à la fonction hydrazinopyridine comme unité de coordination. Ces ligands originaux sont ciblés en particulier pour l'obtention de nouveaux complexes métalliques possédant des propriétés optiques/électrochimiques intéressantes et également pour permettre la détection d'ions en solution.

Dans un premier temps, nous allons décrire quelques exemples de la littérature portant sur l'association de l'unité TTF et de l'unité coordinante pyridine et iminopyridine.

La conception de matériaux multifonctionnels constitue un grand intérêt tant en chimie qu'en physique. En effet, l'un des enjeux actuels de la chimie des matériaux, repose sur le développement de nouveaux dérivés qui réunissent deux ou plusieurs propriétés physicochimiques comme la conductivité, le magnétisme etc. Les matériaux ainsi obtenus vont présenter soit une synergie entre ses propriétés soit chaque propriété se manifestera indépendamment de l'autre soit donner lieu à une toute nouvelle propriété.

Dans ce contexte, plusieurs efforts ont été consacrés à l'association des propriétés structurales et électroniques du TTF à celles de complexes métalliques intégrant une unité de coordination tels que l'unité pyridine. Dans cette optique on peut citer les premiers travaux effectués sur un ligand incorporant l'unité électroactif TTF et l'unité pyridine séparées par un système  $\pi$ -conjugué [1,2,3]. Cette association a pour but d'obtenir de nouveaux matériaux multifonctionnels pour lesquels les propriétés intrinsèques du cation métallique (magnétisme) sont associées aux propriétés des dérivés du TTF (conductivité) (figure 176).

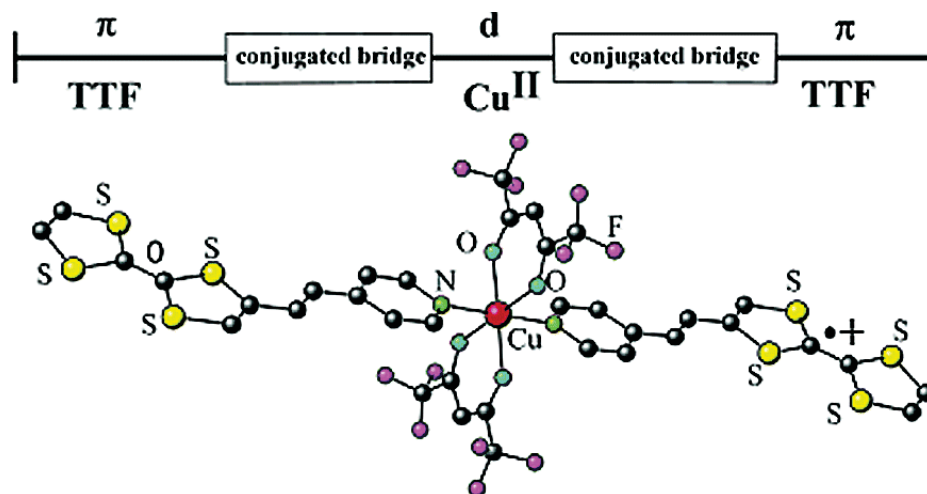


Figure 176. Complexe TTF- $\pi$ -Pyridine de cuivre [1]

Par l'association avec des cations métalliques, certains complexes formés avec ce ligand ont été préparés et étudiés tels que les complexes de cobalt Co(II), de cuivre Cu(II) et de manganèse

[1] F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, 40, **2001**, 6541.

[2] H. Xue, X.-J. Tang, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.* 70, **2005**, 9727-9734

[3] K. S. Gavrilenko, Y. L. Gal, O. Cadour, S. Golhen, L. Ouahab, *Chem. Commun.*, **2007**, 280-282

Mn(II) donnant les premiers complexes paramagnétiques avec des ligands électroactifs à base de TTF.

En 2007, des travaux relatifs à la reconnaissance de métaux de transition ont été réalisés par Yao-Peng Zhao *et al.* sur le même type de ligand. Ces travaux ont été étendus à un système où l'unité TTF et la pyridine sont reliées par une triple liaison. Des études de complexation vis-à-vis des cations métalliques  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ..., ont été réalisées, et une détection spécifique de  $\text{Pb}^{2+}$  a été observée (figures 177, 178).

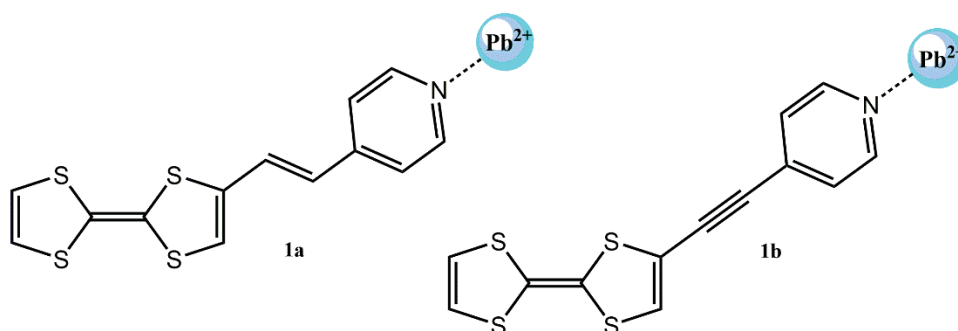


Figure 177. Récepteurs électroactifs TTF-Pyridine

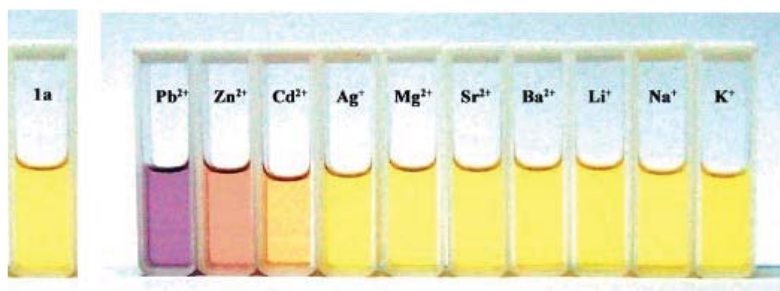


Figure 178. Détection de  $\text{Pb}^{2+}$  par le récepteur **1a**

Dans cette optique, on peut également citer les travaux effectués dans notre laboratoire par le professeur M. Sallé et ses collaborateurs. Les propriétés de reconnaissance du ligand incorporant l'unité TTF et l'unité pyridine séparées par le groupement imine, ont été étudiées vis-à-vis des métaux de transition [4]. Ainsi, un titrage UV-Visible par Pb(II) révèle l'apparition d'une bande de transfert de charge (MLCT) ce qui favorise une détection colorimétrique vis-à-vis du plomb Pb(II) (figure 179).

[4] J-Y .Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé ; *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 269–276

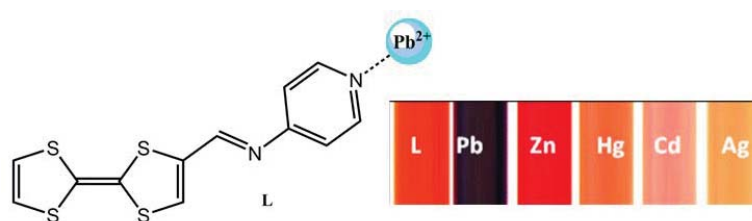


Figure 179. Détection de  $Pb^{2+}$  par le précepteur **L**

Dans le prolongement de ces efforts on peut citer l'exemple analogue réalisé en 2009 par Wang JingJing *et al.* sur le récepteur **L** et ses analogues qui diffèrent par la position de la pyridine vis-à-vis de l'imine [5]. En effet, il a été mis en évidence que, indifféremment de la position de la fonction imine, ces récepteurs possèdent des propriétés de reconnaissance vis-à-vis du  $Pb^{2+}$  (figure 180).

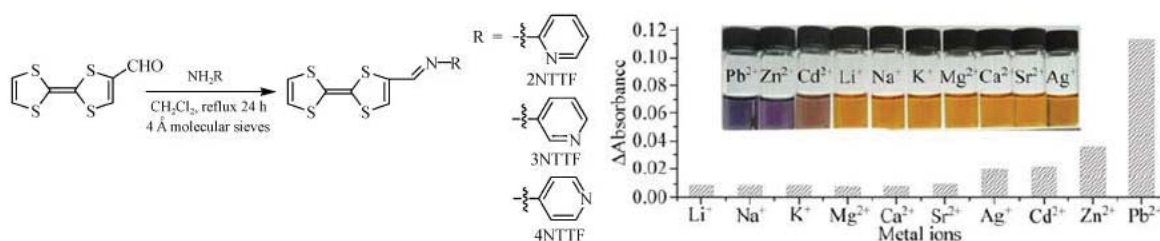


Figure 180. Structure des récepteurs étudiés et détection colorimétrique de  $Pb^{2+}$

Récemment, Jing Xiong *et al.* se sont intéressés à la conception d'un nouveau récepteur associant l'unité TTF à un groupe électro-accepteur  $Ph(NO_2)_2$  séparés par le motif hydrazone [6]. La synthèse est réalisée par une réaction de condensation entre le 2,4-dinitrophenylhydrazine et le TTF-aldéhyde qui permet d'accéder au récepteur TTF- $Ph(NO_2)_2$  avec un rendement de 45 % (figure 181).

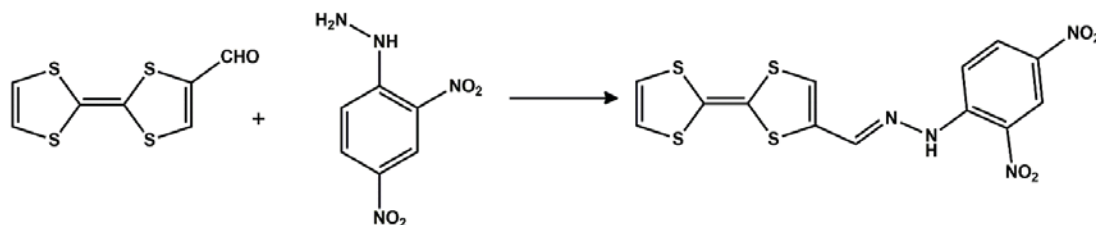


Figure 181. Synthèse du récepteur TTF- $Ph(NO_2)_2$

[5] W. JingJing, W. XiaoJun, G. Yan, T. ChenHo, W. LiZhu; *Sci China Ser B-Chem*, 52, 6, 2009, 765-770

[6] J. Xiong, L. C., W Liu, J. E. Beves, Y-Y. Li, J-L. Zuo; *Tetrahedron Letters* 54, 2013, 1998-2000

Les études de comportement de ce récepteur vis-à-vis des anions inorganiques comme  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ... ont été envisagées par voltammétrie cyclique. En fait, une variation importante de la réponse électrochimique a été observée par ajouts croissants d'ions  $F^-$  avec un déplacement vers des potentiels d'oxydation plus élevés (figure 182). De plus, ces résultats sont confortés par des études en spectroscopie UV-Visible et RMN du proton  $^1H$ .

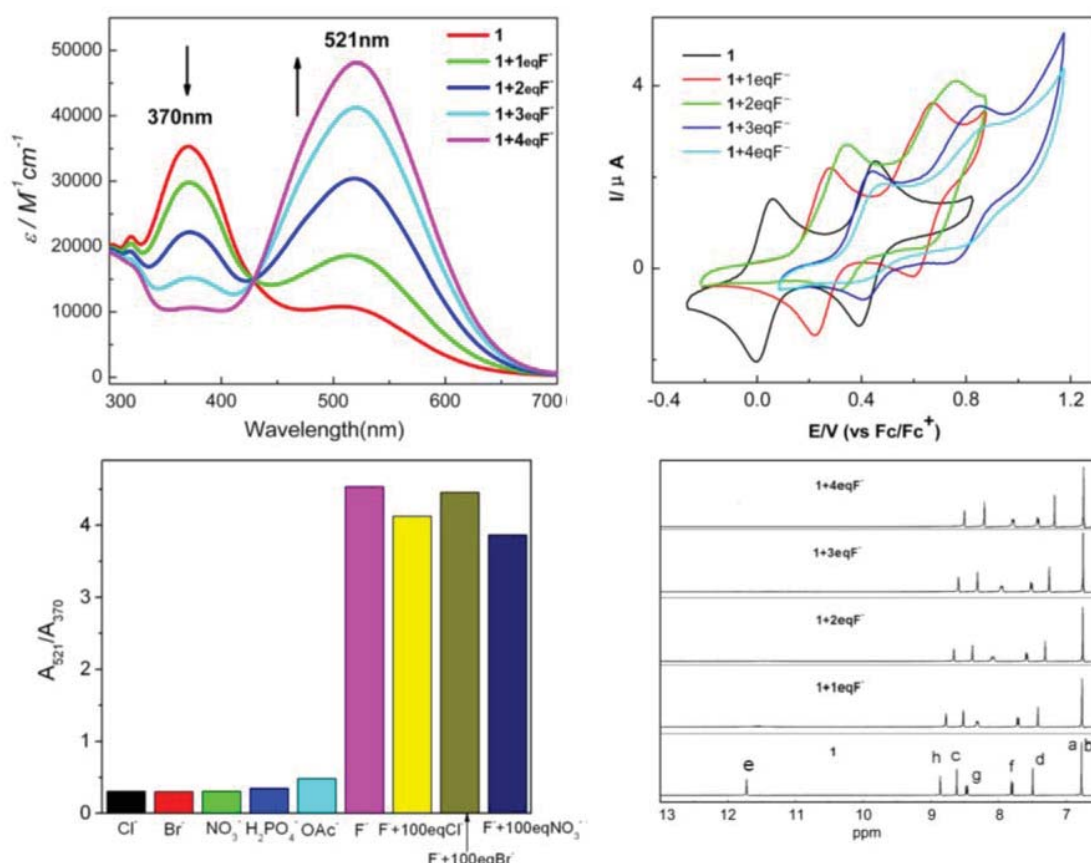


Figure 182. Détection de  $F^-$  par UV-Visible, Voltampérométrie cyclique et spectroscopie RMN- $^1H$ .

Tous ces résultats ont confirmés la reconnaissance significative vis-à-vis des ions  $F^-$  de ce composé.

Sur la base de ces résultats (obtenus par association de l'unité TTF avec la pyridine et par association de l'unité TTF avec le groupement hydrazone) nous nous sommes intéressés à l'association de l'unité redox TTF à l'unité complexante de type hydrazinopyridine afin d'élaborer un modèle qui puisse être capable de complexer à la fois des cations métalliques et/ou des anions inorganiques. Les récepteurs cibles correspondent au modèle structural de la figure 183.

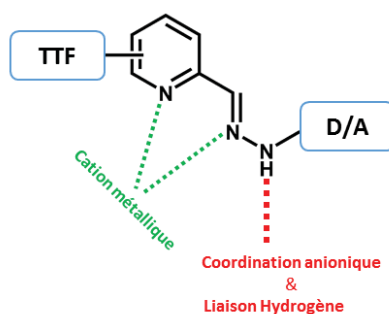


Figure 183. Modèle structural

### A. Ligands avec un groupement accepteur

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la préparation d'une nouvelle série de ligands dont le modèle structural est schématisé ci-dessous (schéma 24) [7].

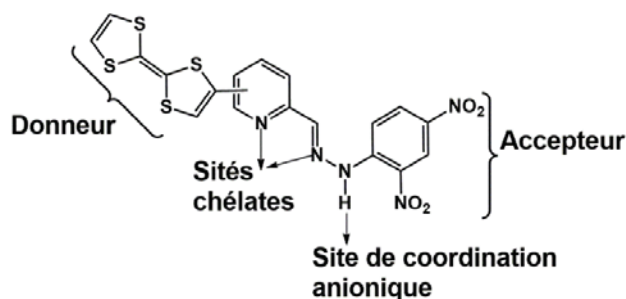


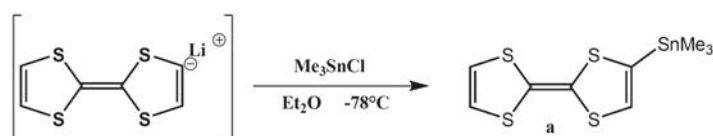
Schéma 24. Modèle structural des ligands cibles

La synthèse de ces ligands nécessite en premier lieu la fonctionnalisation du TTF. Pour cela nous avons choisi la préparation de deux dérivés TTF qui diffèrent par la position de de l'unité TTF sur le cycle pyridine.

## I. Précurseurs TTF

### 1. Synthèse des précurseurs TTF

La synthèse du précurseur **1** a été effectuée en suivant la stratégie décrite dans la littérature [8]. Par lithiation du TTF à basse température suivit d'une addition de chlorure de triméthylétain, le composé (**a**) a été obtenu d'une manière quantitative (schéma 25).

Schéma 25. Synthèse du triméthylstannyl-TTF **a**

[7] A. Ayadi, A. El Alamy, O. Alévêque, M. Allain, N. Zouari, M. Bouachrine, A. El-Ghayoury. *11*, **2015** 1379–1391.

[8] M. Chahma, X-S. Wang, Art van der Est and Melanie Pilkington; *J. Org. Chem.*, **71**, **2006**, 2750-2755.



Le triméthylstannyl-TTF a été ensuite engagé dans une réaction de couplage avec le 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde dans le toluène sec en présence d'un catalyseur de palladium(0) et au reflux (schéma 26). Le précurseur **1** a été obtenu avec un rendement quantitatif. Nous avons suivi la même stratégie de synthèse pour la préparation du précurseur **2**. En effet, par réaction de couplage du triméthylstannyl-TTF avec le 6-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde nous avons obtenu le précurseur **2** avec un rendement de 65 %.

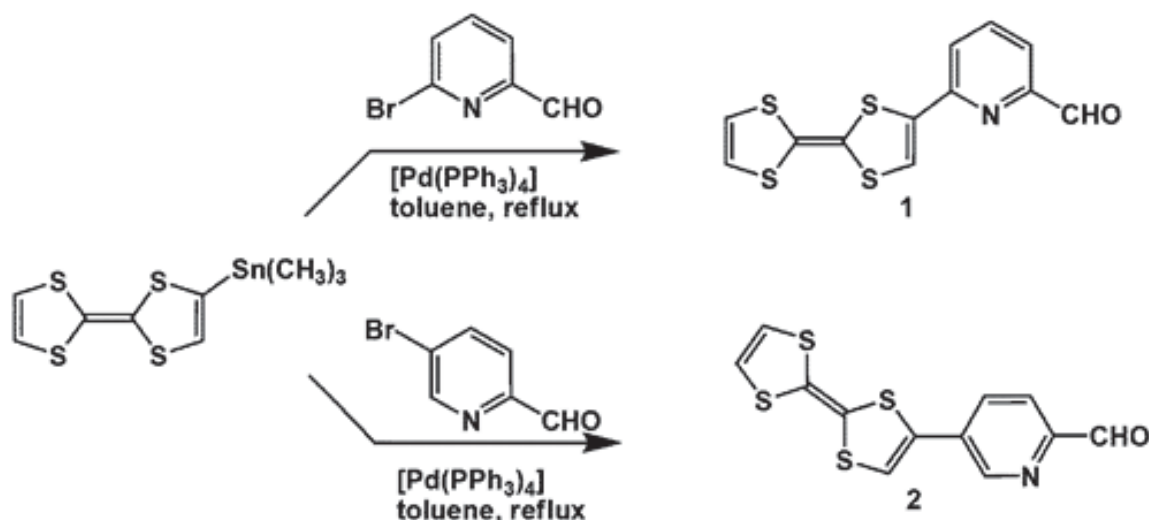


Schéma 26. Synthèse des précurseurs **1** et **2**

## 2. Propriétés structurales et spectroscopiques

### a. Structures cristallines des précurseurs TTF

#### ✓ Description structurale du composé **1**

Par évaporation lente dans le dichlorométhane, des cristaux sous forme de plaquettes rouges dont la structure a pu être déterminée par diffraction des rayons X ont été obtenus. Le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/n$  du système monoclinique, avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (figure 184). L'ensemble des liaisons et des angles de ce précurseur ont été regroupés dans le tableau 37.

Dans le cristal, la molécule **1** n'est pas plane et présente une torsion significative. En effet, l'angle dièdre entre le plan formé par le cycle pyridine et par le cycle dithiole adjacent est égal à  $11.14(5)^\circ$ , et celui entre les deux cycles de dithioles est égal à  $18.67(6)^\circ$ . Il faut noter que les longueurs des liaisons C=C et C=N sont en accord avec celles du TTF neutre.

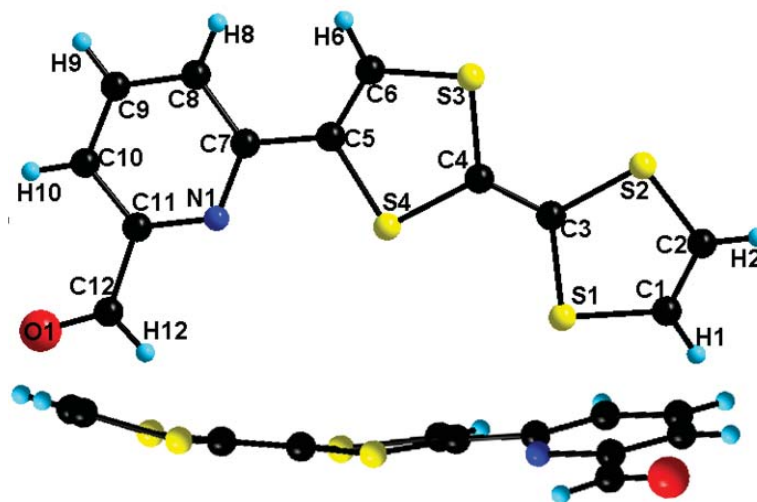


Figure 184. Structure cristalline du précurseur *1*

$a = 6.653(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.316(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.629(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.268(4)^\circ$ ,  $V = 1311.15(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$

A l'état solide, l'arrangement des molécules dans le cristal est remarquable. En effet, nous observons la formation d'empilements deux à deux en tête à tête suivant l'axe  $a$ . Ces molécules sont interconnectées par une liaison hydrogène de type C–H $\cdots$ S, C2–H2 $\cdots$ S3, 3.01(5) Å qui s'établit entre l'atome de soufre et un atome d'hydrogène du cycle dithiole de la molécule adjacente, représenté dans la figure 185 en pointillées orange. De plus ces molécules sont stabilisées par des contacts  $\pi$ – $\pi$  qui s'établissent entre le cycle pyridine et le cycle dithiole avec une distance centroïde...centroïde de 3.84 Å (figure 185).

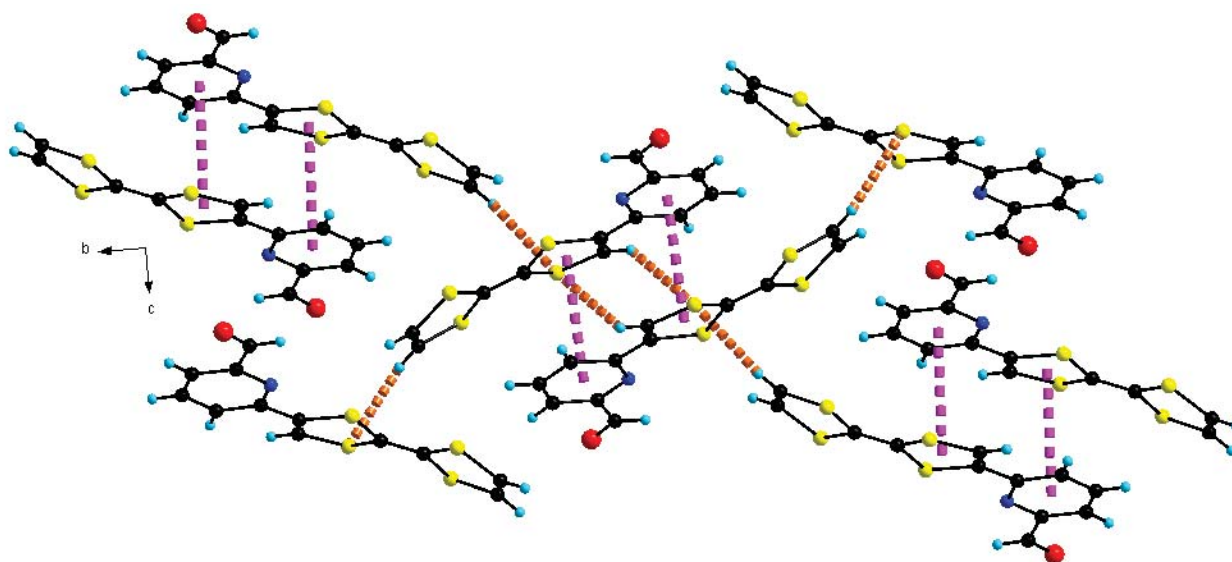


Figure 185. Empilement cristallin des molécules dans *1*

Tableau 37. Distances et angles dans **1**

| Liaisons (Å)    |            |                   |            |
|-----------------|------------|-------------------|------------|
| S(4)-C(4)       | 1.7584(18) | O(1)-C(12)        | 1.203(3)   |
| S(3)-C(6)       | 1.730(2)   | C(7)-C(8)         | 1.410(3)   |
| S(3)-C(4)       | 1.7531(17) | C(7)-C(5)         | 1.460(3)   |
| S(2)-C(2)       | 1.730(3)   | C(12)-C(11)       | 1.482(3)   |
| S(2)-C(3)       | 1.7601(19) | C(5)-C(6)         | 1.335(3)   |
| S(1)-C(1)       | 1.740(3)   | C(11)-C(10)       | 1.383(3)   |
| S(1)-C(3)       | 1.7502(18) | C(10)-C(9)        | 1.368(4)   |
| N(1)-C(7)       | 1.333(3)   | C(9)-C(8)         | 1.376(3)   |
| N(1)-C(11)      | 1.348(2)   | C(1)-C(2)         | 1.306(4)   |
| C(4)-C(3)       | 1.339(3)   | S(4)-C(5)         | 1.7581(19) |
| Angles (°)      |            |                   |            |
| C(7)-N(1)-C(11) | 117.60(18) | N(1)-C(11)-C(10)  | 123.4(2)   |
| C(6)-C(5)-C(7)  | 126.84(18) | N(1)-C(11)-C(12)  | 114.8(2)   |
| N(1)-C(7)-C(8)  | 122.25(19) | C(10)-C(11)-C(12) | 121.8(2)   |
| N(1)-C(7)-C(5)  | 115.69(17) | C(9)-C(10)-C(11)  | 118.6(2)   |
| C(8)-C(7)-C(5)  | 122.04(18) | C(10)-C(9)-C(8)   | 119.6(2)   |
| C(9)-C(8)-C(7)  | 118.5(2)   | C(5)-C(6)-S(3)    | 119.11(15) |

### ✓ Description structurale du composé **2**

L'évaporation lente appliquée au précurseur **2** a conduit à la formation de plaquettes noires de bonne qualité pour l'étude par diffraction des rayons X. Le composé **2** cristallise dans le groupe d'espace Fdd2 du système orthorhombique (figure 186).

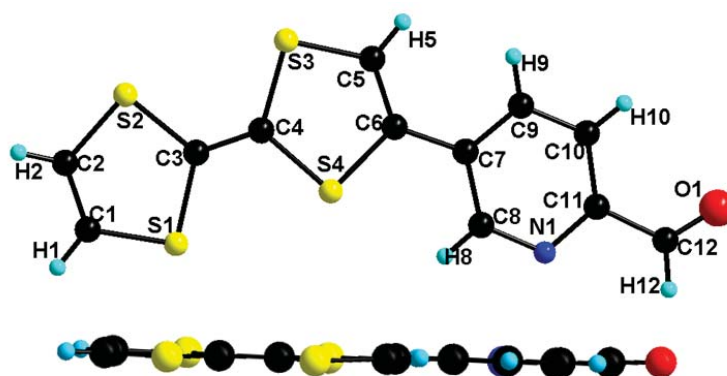
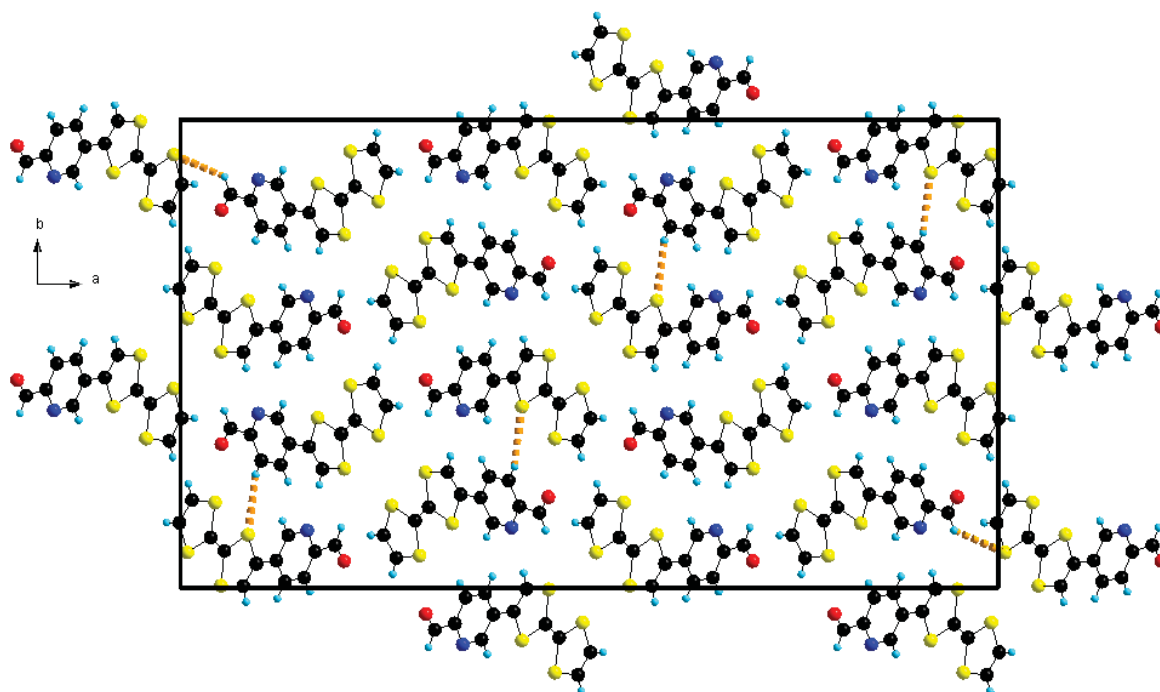


Figure 186. Structure cristalline du précurseur **2**

$$a = 40.569(12) \text{ \AA}, b = 23.221(7) \text{ \AA}, c = 5.257(2) \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, V = 4952.8(3) \text{ \AA}^3, Z = 16$$

Contrairement au précurseur **1**, dans le cristal la structure de **2** présente une quasi co-planarité du cœur TTF avec le cycle pyridine. On observe un angle dièdre de  $2.10^\circ$  entre le plan de la pyridine et celui des deux dithioles. En effet, cette conformation traduit la présence d'une conjugaison entre les deux unités (pyridine et TTF). On peut également supposer que la distance de  $2.522(1)$  Å entre le soufre S4 et l'hydrogène H8, autorise les interactions stabilisantes pour cette conformation. Les liaisons et les angles de ce précurseur sont regroupés dans le tableau 38.

A l'état solide, les molécules de **2** sont stabilisées par des liaisons hydrogène de type C–H $\cdots$ S, C10–H10 $\cdots$ S4  $3.024(1)$  Å, C12–H12 $\cdots$ S2  $3.112(1)$  Å, ce qui aboutit à la formation de chaînes supramoléculaires parallèles au plan ab (figure 187).



*Figure 187. Empilement cristallin des molécules dans 2 (C–H $\cdots$ S représentées en pontillées jaune)*

Notons également l'arrangement remarquable le long de l'axe b sous forme de zigzag des molécules qui sont renforcées par deux types d'interactions. D'une part, par des courtes liaisons hydrogène de type C–H $\cdots$ O, C2–H2 $\cdots$ O1  $2.392(0)$  Å représentées en rose dans la figure 188. D'autre part les molécules adjacentes de **2** sont interconnectées par des contacts  $\pi$ - $\pi$  s'établissant entre les cycles dithioles de deux unités TTF et aussi entre un cycle dithiole et la pyridine avec des distances centroïde $\cdots$ centroïde respectivement de  $3.64(1)$  et  $3.74(1)$  Å.

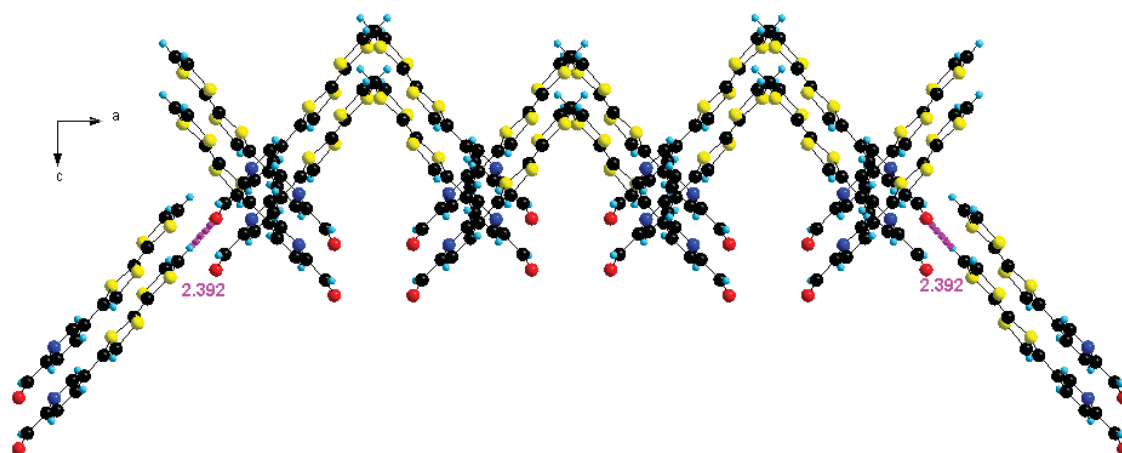


Figure 188. Empilement des molécules de **2** dans le plan *ac* « forme en ZigZag ».

Tableau 38. Liaisons (Å) et angles (°) dans **2**

| Liaisons (Å)      |            |                  |          |
|-------------------|------------|------------------|----------|
| S(4)-C(4)         | 1.761(2)   | S(2)-C(3)        | 1.758(2) |
| S(4)-C(6)         | 1.761(2)   | O(1)-C(12)       | 1.208(3) |
| S(1)-C(1)         | 1.738(3)   | N(1)-C(8)        | 1.330(3) |
| S(1)-C(3)         | 1.763(2)   | N(1)-C(11)       | 1.342(3) |
| S(3)-C(5)         | 1.734(3)   | C(5)-C(6)        | 1.346(3) |
| S(3)-C(4)         | 1.759(2)   | C(6)-C(7)        | 1.456(3) |
| S(2)-C(2)         | 1.741(3)   | C(11)-C(10)      | 1.392(3) |
| C(3)-C(4)         | 1.341(3)   | C(11)-C(12)      | 1.480(3) |
| C(1)-C(2)         | 1.325(4)   | C(9)-C(10)       | 1.376(3) |
| C(8)-C(7)         | 1.409(3)   | C(9)-C(7)        | 1.398(3) |
| Angles (°)        |            |                  |          |
| C(7)-C(6)-S(4)    | 117.92(17) | N(1)-C(8)-C(7)   | 124.4(2) |
| C(8)-N(1)-C(11)   | 117.1(2)   | C(10)-C(9)-C(7)  | 119.4(2) |
| C(5)-C(6)-C(7)    | 126.5(2)   | C(9)-C(10)-C(11) | 119.1(2) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.8(2)   | C(8)-C(7)-C(6)   | 120.0(2) |
| N(1)-C(11)-C(12)  | 115.0(2)   | C(9)-C(7)-C(6)   | 123.1(2) |
| N(1)-C(11)-C(10)  | 123.2(2)   | C(9)-C(7)-C(8)   | 116.8(2) |

### b. Caractéristiques spectroscopiques des précurseurs **1** et **2**

Les propriétés spectroscopiques des précurseurs **1** et **2** ont été évaluées par spectroscopie UV-Visible dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (9/1). En effet, pour chacune des molécules le spectre d'absorption UV-Visible présente une bande d'absorption intense dans l'UV associé aux transitions  $\pi-\pi^*$  du TTF et  $n-\pi^*$  du fragment pyridine TTF (figure 189, tableau 39). De plus, une bande moins intense dans la région du visible a été observée et correspond à un transfert de charge intramoléculaire ITC de l'unité TTF vers la pyridine qui agit comme accepteur. A noter que la bande de transfert de charge ITC présente un effet bathochrome dans le cas du précurseur **2** par rapport à **1**, ce qui peut s'expliquer par la forte délocalisation électronique (système plus conjugué, schéma 27) dans le cas de la molécule et donc un transfert de charge allant jusqu'à l'unité carboxaldéhyde.

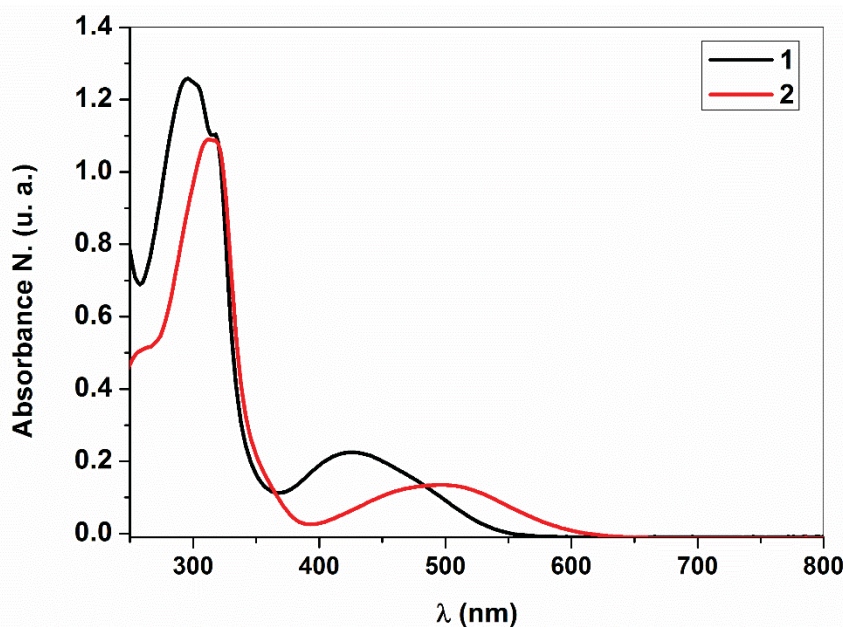


Figure 189. Spectre UV-Visible des précurseurs **1** et **2** dans le dichlorométhane

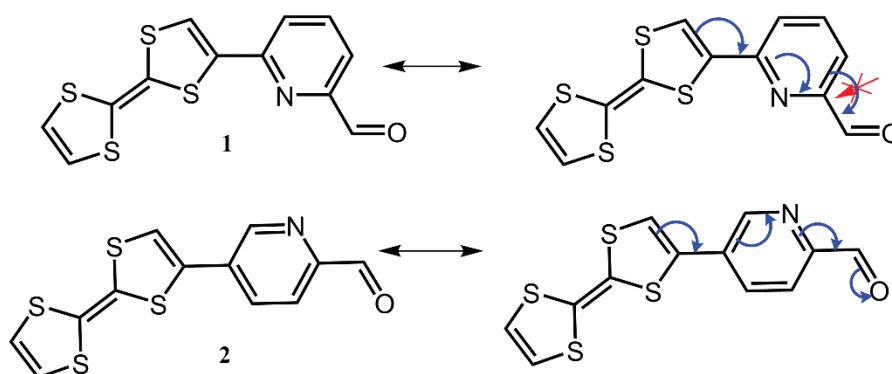


Schéma 27. Formes limites des précurseurs **1** et **2**

Tableau 39. Données UV-Visible des précurseurs **1** et **2** (DCM/ACN : 9/1)

| Compound | Concentration (mol. L <sup>-1</sup> ) | $\lambda_{\max}$ (nm) | A <sub>max</sub> | $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) |
|----------|---------------------------------------|-----------------------|------------------|---|
| <b>1</b> | 5.4*10 <sup>-5</sup>                  | $\lambda_1=296$       | 1.25             | 23148   |
|          |                                       | $\lambda_2=427$       | 0.22             | 4074  |
| <b>2</b> | 4*10 <sup>-5</sup>                    | $\lambda_1=314$       | 1.08             | 27692   |
|          |                                       | $\lambda_2=500$       | 0.13             | 3333  |

### c. Caractéristiques électrochimiques des précurseurs **1** et **2**

Nous avons étudié ces deux composés par voltamétrie cyclique dans un mélange dichlorométhane/ acétonitrile (9/1). Nous avons utilisé le TBAPF<sub>6</sub> comme sel de fond. Les voltampérogrammes des deux composés présentent deux vagues d'oxydation à un électron, réversibles, caractéristiques de l'oxydation du TTF en radical cation et en dication. Les valeurs des potentiels d'oxydation pour les deux ligands sont rassemblées dans le tableau 40 (figure 190). Nous constatons des différences attendues, pour les potentiels d'oxydation qui sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible. En effet, nous avons des potentiels d'oxydations plus élevés pour le composé **2** comparé au composé **1** à cause de la délocalisation électronique accrue dans **2**.

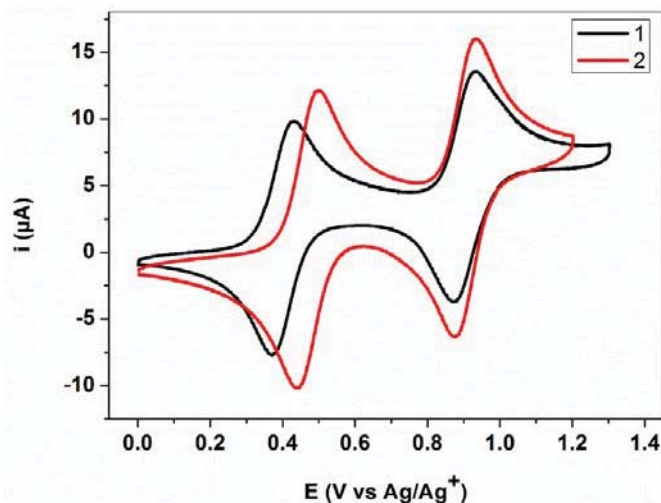


Figure 190. voltampérogrammes de **1** et **2** : DCM/ACN : 9/1,  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M), Ag/Ag<sup>+</sup>

Tableau 40 : Potentiels d'oxydation **1** et **2**, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (9/1), Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>), Ag/Ag<sup>+</sup>

| précurseur | E <sub>1</sub> <sup>1/2</sup> | E <sub>2</sub> <sup>1/2</sup> | ΔE(E <sub>ox</sub> -E <sub>red</sub> ) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| <b>1</b>   | 0.255                         | 0.755                         | 0.057<br>0.060                         |
| <b>2</b>   | 0.316                         | 0.771                         | 0.060<br>0.060                         |

## d. Calculs théoriques

Ces études électrochimiques et spectroscopiques ont été complétées par des calculs théoriques sur les orbitales frontières des précurseurs **1** et **2**. Ainsi, nous avons effectué les calculs basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP et à la base d'orbitales 6-31G (d), en utilisant le programme Gaussian 09 [9].

Les orbitales moléculaires frontières résultantes pour **1** et **2** sont présentées dans la figure 191. Dans les deux cas, la densité d'électrons de l'orbitale HOMO est essentiellement localisée sur le fragment TTF, alors que l'orbitale LUMO, pour le composé **1** est principalement développée sur la pyridine-aldéhyde et pour le composé **2** elle est répartie sur la pyridine-aldéhyde et le cycle dithiole lié. On peut noter que la valeur HOMO ( $E_{\text{HOMO}} = -4,78 \text{ eV}$  (**1**), et  $-4,92 \text{ eV}$ ) confirme le très bon pouvoir  $\pi$ -donneur de l'unité TTF dans ces précurseurs.

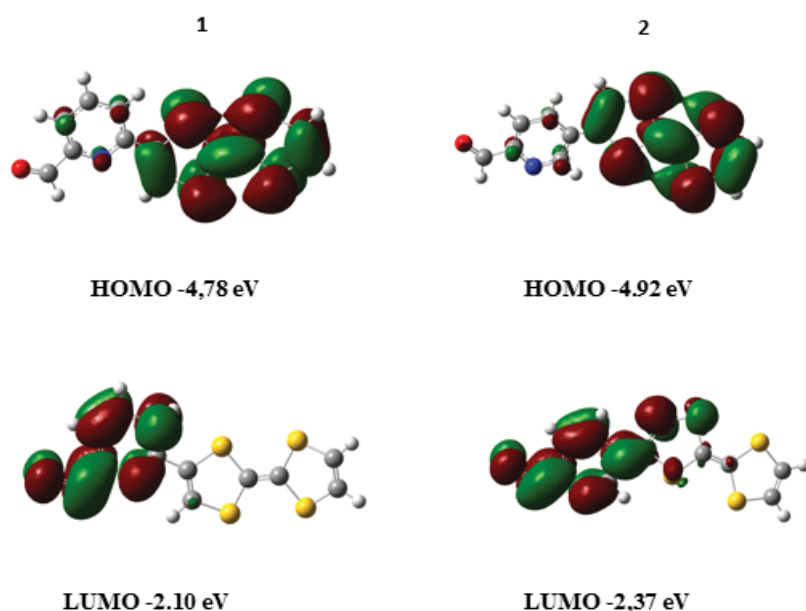


Figure 191 : Orbitales frontières HOMO et LUMO du **1** et **2**

[9] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr, J. A.; Vreven, T. Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian03, Revision B.04, Gaussian, Pittsburgh, PA, 2003.



## II. Ligands

### 1. Synthèse des ligands et structure cristalline

#### a. Synthèse

Pour accéder aux ligands cibles, nous avons mis les précurseurs **1** et **2** à réagir avec la 2,4-dinitrophenylhydrazine dans l'éthanol pour donner respectivement **L9** et **L10** avec des rendements quantitatifs (schéma 28) [10].

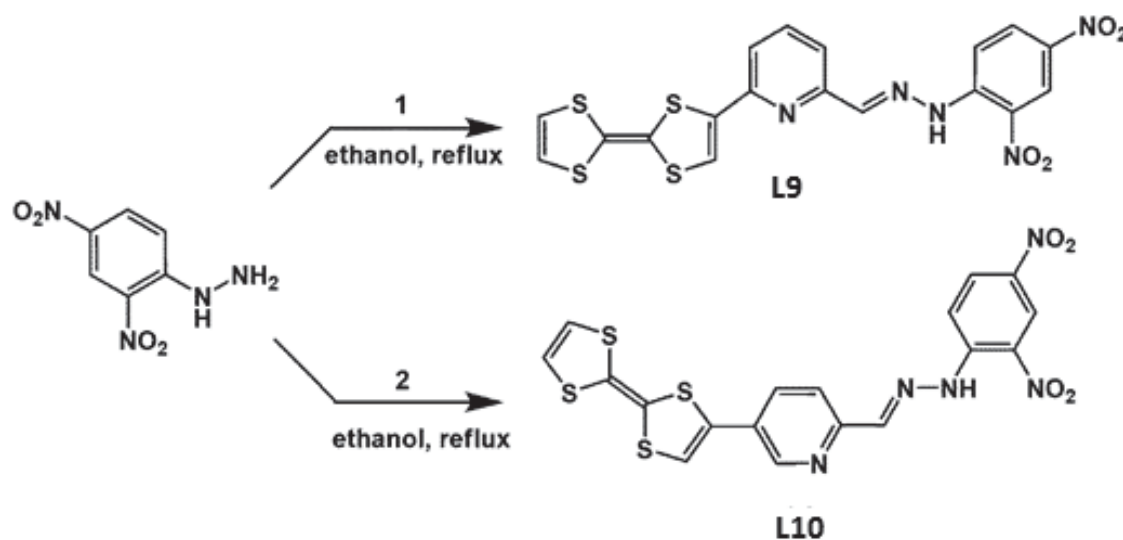


Schéma 28. Synthèse des ligands **L9** et **L10**

#### b. Description structurale de **L9**

Par recristallisation dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), des cristaux sous formes de plaquettes dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal ont été obtenus. Le ligand **L9** cristallise dans le groupe d'espace *Pbca* du système orthorhombique (figure 192). L'ensemble des distances et des angles est regroupé dans le tableau 41.

Des molécules désordonnées de DMSO cristallisent avec le ligand. En effet pour 8 molécules de ligand il y a 6 molécules de DMSO dans la maille. Celles-ci n'ont pas pu être affinées durant la résolution structurale, mais leur contribution a été prise en compte en utilisant l'outil SQUEEZE. A l'état solide, la molécule est complètement plane avec un angle dièdre entre le plan formé par le TTF-pyridine et le plan formé par la dinitrophenylhydrazone de  $2.67(2)^\circ$  ce qui est plus faible que celui observé dans le cas de l'absence de l'unité TTF qui est de  $3.88(8)^\circ$  [11]. De plus, la structure de la molécule est stabilisée par deux types interactions

[10] A Ayadi, A. El Alamy, O. Alévêque, M. Allain, N. Zouari, M. Bouachrine, A. El-Ghayoury. *Beilstein J. Org. Chem.* 11, 2015, 1379–1391.

[11] M. Yu; Z. Fan, Z.-L. Jing, X. Chen, C.-H. Diao, Q.-L. Deng, *Acta Cryst. E61*, 2005, 3342–3343.

intramoléculaires. D'une part un contact de type S···N, S4···N1 2.833(6) Å et d'autre part une forte liaison hydrogène de type N—H···O, N3—H3···O1 2.015(6) Å.

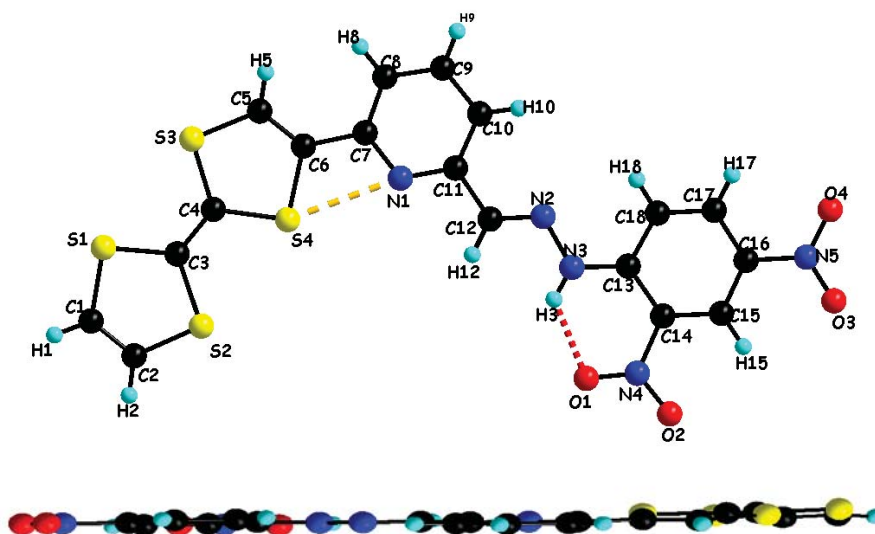


Figure 192. Structure cristalline du ligand *L9*

$a = 7.353(3)$  Å,  $b = 30.35(1)$  Å,  $c = 20.894(6)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4663(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$

Tableau 41. Distance (Å) et angles (°) dans *L9*

| Liaisons (Å) |          |         |          |
|--------------|----------|---------|----------|
| C1—S1        | 1.749(8) | C6—C7   | 1.487(9) |
| C1—C2        | 1.310(9) | C7—N1   | 1.361(8) |
| C2—S2        | 1.745(7) | N1—C11  | 1.324(8) |
| C3—S2        | 1.789(7) | C11—C12 | 1.463(9) |
| C3—S1        | 1.748(8) | C12—N2  | 1.256(8) |
| C3—C4        | 1.349(9) | N2—N3   | 1.383(7) |
| C4—S3        | 1.741(7) | N3—C13  | 1.340(8) |
| C4—S4        | 1.779(7) | C13—C14 | 1.431(9) |
| S4—C6        | 1.777(6) | C14—N4  | 1.474(9) |
| C6—C5        | 1.337(8) | N4—O1   | 1.217(8) |
| angles (°)   |          |         |          |
| C1—S1        | 1.749(8) | C6—C7   | 1.487(9) |
| C1—C2        | 1.310(9) | C7—N1   | 1.361(8) |
| C2—S2        | 1.745(7) | N1—C11  | 1.324(8) |

L'arrangement des molécules dans le cristal est remarquable. De fait, on observe la formation d'empilement tête à queue ce qui donne des colonnes parallèles le long de l'axe *a* qui sont séparées par une distance de 3.39 Å. Comme vu sur la figure 193, ces colonnes sont interconnectées le long de l'axe *c* par des liaisons hydrogène de type C—H···O, C1—H1···O3

2.493 (6) Å qui s'établissent entre l'atome d'hydrogène du fragment TTF-C-H et le groupement NO<sub>2</sub>.

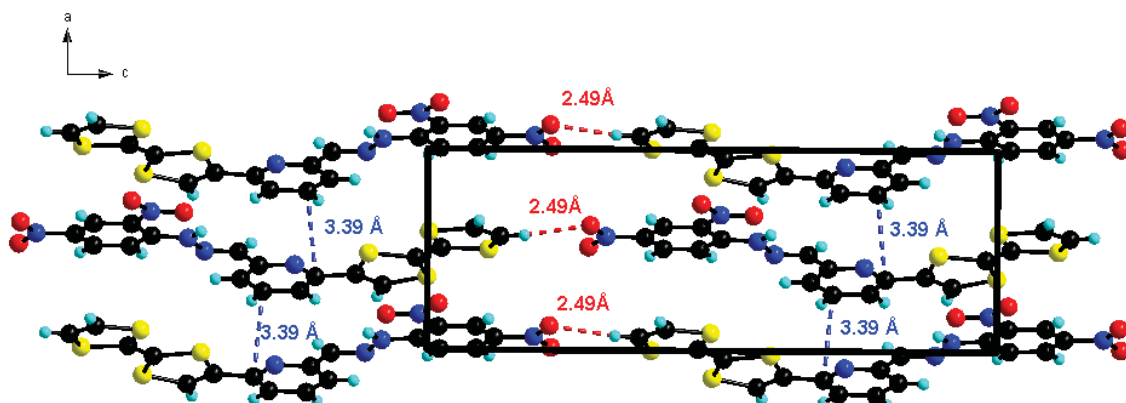


Figure 193. Empilement des molécules dans L9

Selon l'axe b, les molécules qui sont empilées tête à queue sont jointes entre elles par des interactions de type S...O avec une distance de 3.16 Å (figure 194-a) qui résulte de la formation des chaînes sous forme de « zig-zag » avec un angle de rotation de 135.6 ° entre les plans formés par ces chaînes (figure 194-b).

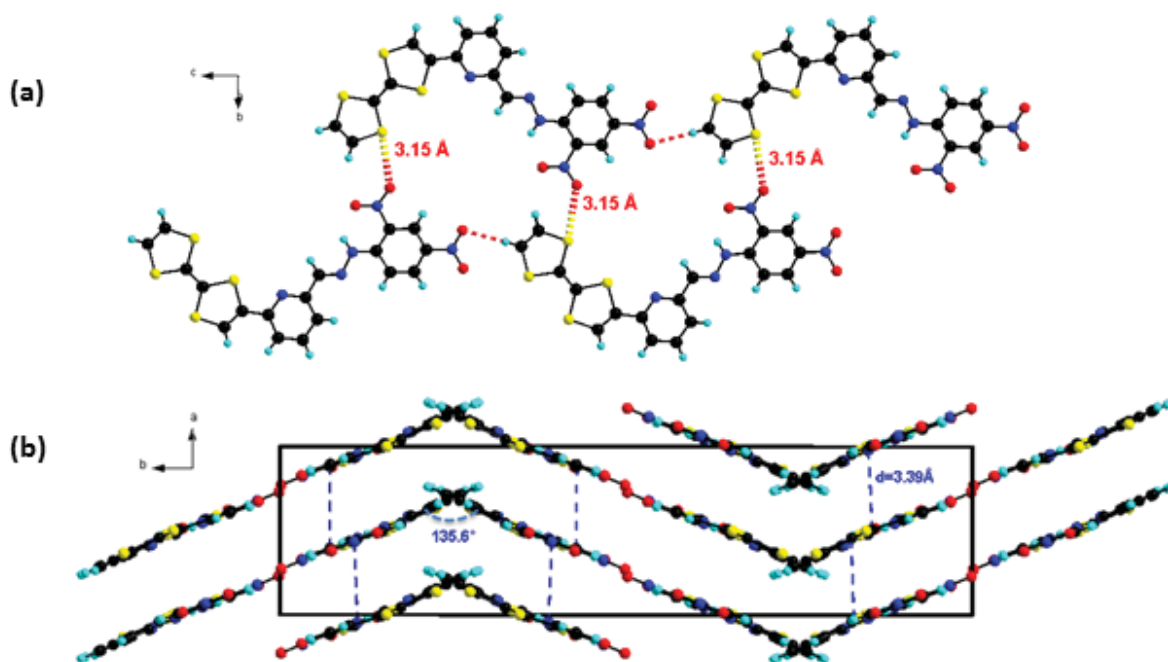


Figure 194. Empilement des molécules dans L9

## 2. Caractéristiques spectroscopiques des ligands **L9** et **L10**

Nous avons examiné les propriétés spectroscopiques de ces deux ligands en solution dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (concentration =  $2.5 \times 10^{-5}$  M). Les spectres d'absorption UV-Visible des ligands **L9** et **L10** présentent une bande d'absorption intense entre 300 et 450 nm attribuée à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  dans les différentes unités (l'unité TTF, le cycle pyridine et le groupement dinitrophenylhydrazone) (figure 195). Cependant, le spectre d'absorption de **L10** montre une deuxième bande à 516 nm qui est probablement due à un transfert de charge intramoléculaire (ITC) du groupement donneur (TTF) vers le groupement accepteur dinitrophenylhydrazone. Ceci peut être expliqué par la forte délocalisation électronique présente dans le ligand **L10** et assurée par le groupement hydrazone ( $C=N$ ) (schéma 29).

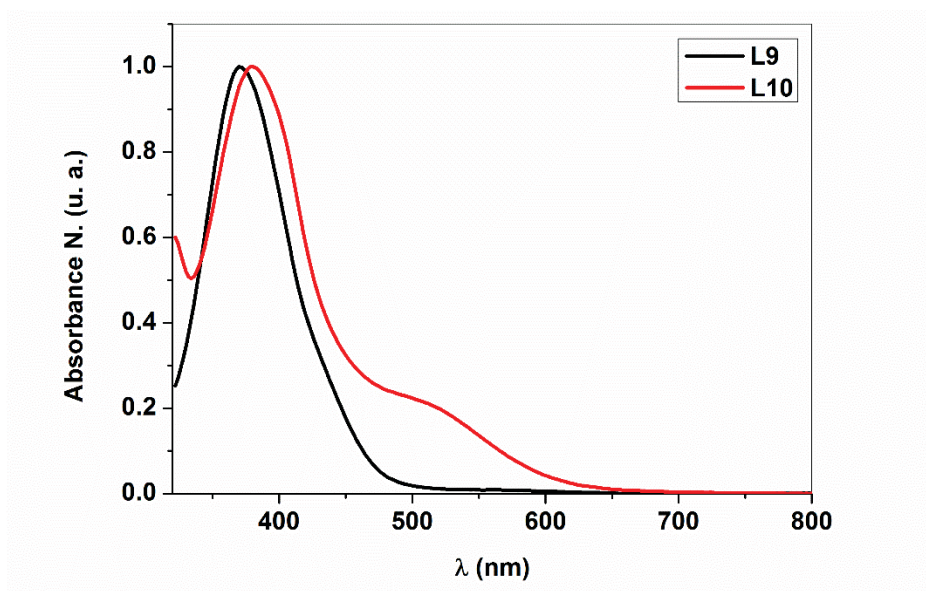


Figure 195. Spectres UV-Visible des ligands **L9** et **L10**

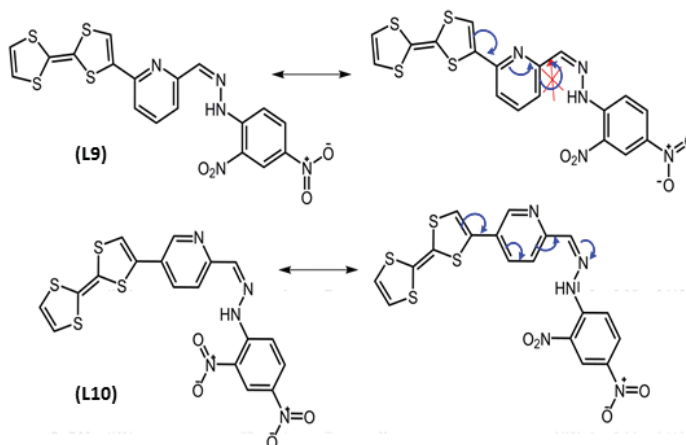


Schéma 29. Formes limites des ligands **L9** et **L10**

### 3. Caractéristiques électrochimiques des ligands **L9** et **L10**

Les ligands **L9** et **L10** ont ensuite été analysés par voltamétrie cyclique dans un mélange dichlorométhane/ acétonitrile avec du  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en tant que sel de fond et à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . La figure 196 montre la présence de deux vagues d'oxydation réversibles du TTF pour **L9** et **L10** avec  $E_{1\text{ox}} = +0.20 \text{ V}$ ,  $E_{2\text{ox}} = +0.70 \text{ V}$  et  $E_{1\text{ox}} = +0.25 \text{ V}$ ,  $E_{2\text{ox}} = +0.70 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  respectivement. En comparant avec les potentiels d'oxydation obtenus pour les précurseurs **1** et **2**, on voit bien un décalage cathodique pour **L9** et **L10**, ce qui signifie que le groupe pyridine-hydrazone est moins déficitaire en électrons que la pyridine carboxaldéhyde. La voltamétrie cyclique montre un léger déplacement d'environ  $0.05 \text{ V}$  vers du potentiel d'oxydation pour **L10** en comparaison avec celui du ligand **L9** (tableau 42). Ceci est expliqué par la forte conjugaison au sein du ligand **L10** et est en accord avec l'effet bathochrome observé sur le spectre UV-Visible de **L10**.

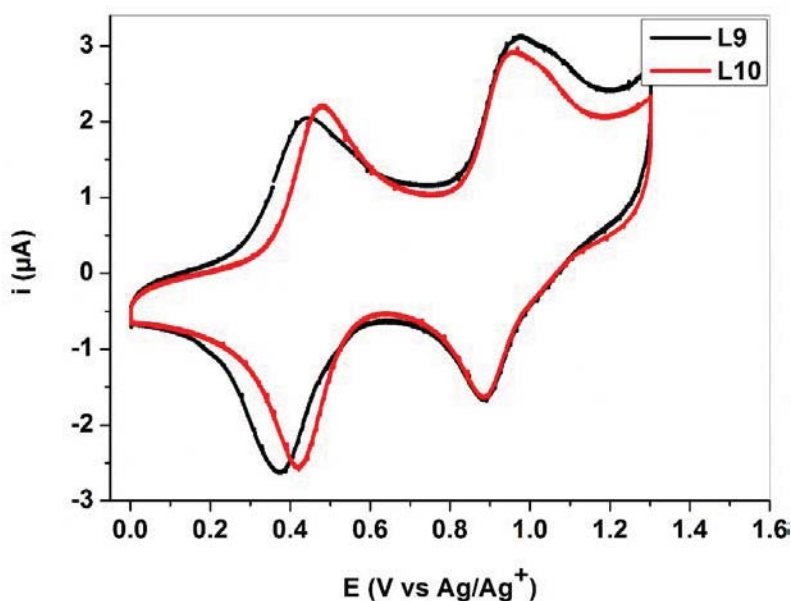


Figure 196. Voltammogrammes de **L9** et **L10** dans DCM/ACN : 9/1,  $V = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ),  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

Tableau 42. Potentiels d'oxydation de **L9** et **L10**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (9/1),  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

| Ligands    | $E_{\text{ox1}}$ | $E_{\text{ox2}}$ |
|------------|------------------|------------------|
| <b>L9</b>  | 0.20             | 0.70             |
| <b>L10</b> | 0.25             | 0.70             |

#### 4. Calculs théoriques

La modélisation moléculaire (DFT) est souvent une méthode convenable pour expliciter les transitions responsables des absorptions en spectroscopie UV-Visible. Nous avons donc effectué les calculs au niveau DFT (méthode B3LYP, base 6-31G(d)) pour ces deux ligands. La géométrie optimisée montre une configuration coplanaire pour le ligand **L9** ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Tandis que le ligand **L10** présente une configuration non plane qui peut être expliquée par des interactions entre l'atome d'oxygène du groupement NO<sub>2</sub> et l'atome d'azote du fragment hydrazone (figure 197). L'angle dièdre C14-C13-N3-N2 est de 41.92 °.

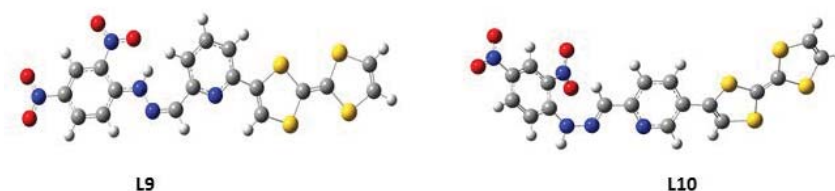


Figure 197. Géométrie optimisée pour les ligands **L9** et **L10**

Les orbitales moléculaires frontières résultantes sont présentées dans la figure 198. Comme dans le cas du précurseur **1** et **2**, la densité d'électrons de l'orbitale HOMO est essentiellement localisée sur le fragment TTF pour **L9** et **L10**. Quant à l'orbitale LUMO de **L9** elle est répartie sur le groupement dinitrophenylhydrazone avec une légère localisation sur le cycle pyridine, et celle du ligand **L10** elle se développe sur le système  $\pi$ -conjugué avec une faible participation de l'atome éthylénique externe du cycle dithiole ce qui confirme la bonne conjugaison électronique dans ce ligand.

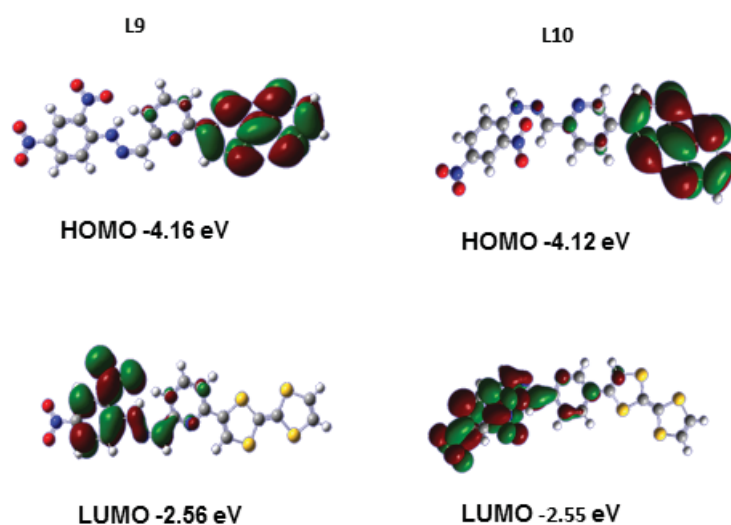


Figure 198. Orbitales frontières HOMO et LUMO de **L9** et **L10**

## 5. Etude des propriétés de complexation

### a. Étude par spectroscopie UV-Visible

#### ✓ Titrage avec les ions fluorures (F<sup>-</sup>)

Le groupement phenylhydrazone est fréquemment utilisé dans le domaine de la détection et plus précisément pour la reconnaissance vis-à-vis de l'ion fluorure (F<sup>-</sup>) [12, 13, 14, 15, 16]. Dans le but de mettre en évidence l'effet de reconnaissance de nos ligands préparés vis-à-vis des anions ou des cations métalliques, nous avons examiné le comportement de détection colorimétrique de ces ligands vis-à-vis des anions tels que l'acétate, l'iodure, l'hydrogénosulfate et le fluoruresous de sels de tétra-*n*-butylammonium. Ainsi, nous avons réalisé des titrages par spectroscopie UV-Visible d'une solution de ligand **L9** et de ligand **L10** de concentration  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  dans un mélange dichlorométhane/ acétonitrile (9/1) avec une solution de fluorure de tétra-*n*-butylammonium dans le même mélange (figure 199). Dans le cas du ligand **L9**, les micro-ajouts de F<sup>-</sup> provoquent un changement important du point de vue de la couleur de la solution du ligand (du jaune au violet) (figure 202) qui est accompagné par l'apparition d'une large bande d'absorption à 510 nm. De façon similaire, le titrage de **L10** par les ions de F<sup>-</sup> provoque un changement de couleur qui va de l'orange au violet (figure 199). Le spectre d'absorption montre une diminution de l'absorbance de la bande d'absorption intense située à 380 nm et une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption correspondant à l'ITC à 540 nm.

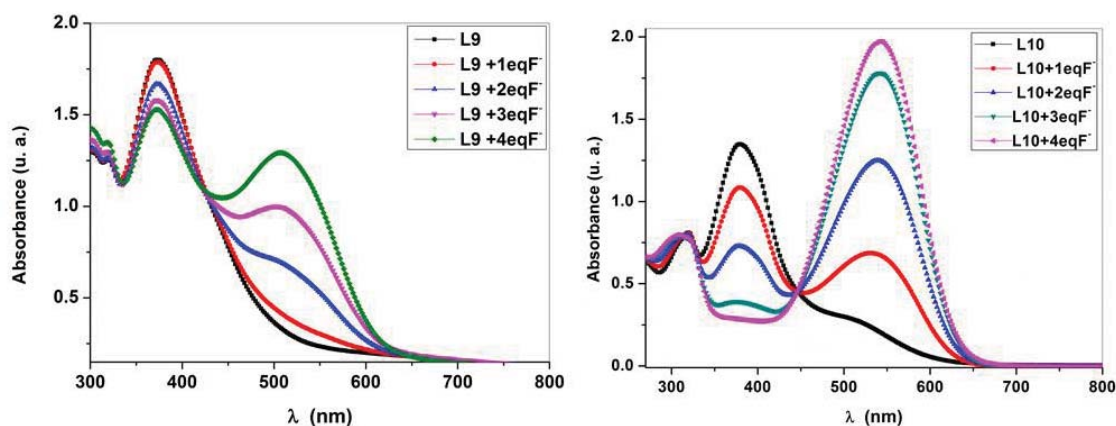


Figure 199. Titration UV-Visible de **L9** (gauche) et **L10** (droite) avec TBAF

[12] L. Zhou, X. Zhang, S. Wu, *Chem. Lett.* 33, **2004**, 850-851.

[13] H. Chawla, S. M.; Sahu, N.; R.; Shrivastava, S. Kumar. *Tetrahedron Lett.* 53, **2012**, 2244-2247.

[14] Y. Sun, Y. Liu, W. Guo, *Sensors, Actuators B: Chemical* 143, **2009**, 171-176.

[15] Li, J.; Lin, H.; Cai, Z.; Lin, H. *Spectrochim. Acta A*, 72, **2009**, 1062-1065.

[16] K. K. Upadhyay, R. K. Mishra, V. Kumar, P. K. R. Chowdhury, *Talanta*, 82, **2010**, 312-319.

Ces résultats indiquent que les ions fluorures agissent comme une base faible déprotonant l'atome d'azote du fragment hydrazone ce qui favorise le transfert de charge intramoléculaire de l'unité TTF et de l'azote (NH) vers le groupement 2,4-dinitrophenyl.

Il faut aussi noter la présence d'un point isobestique à 420 nm pour **L9** et à 447 nm pour **L10** qui indique la présence simultanée d'un seul type de complexe avec le ligand dans chaque cas. Sur la base du transfert de charge généré, il est intéressant de noter que, ces ligands favorisent une détection colorimétrique spécifique de  $F^-$  (figure 203).

#### ✓ Titrage avec l'anion acetate ( $AcO^-$ )

Le titrage avec l'acétate ( $AcO^-$ ) sous forme de sel de tétra-*n*-butylammonium a été effectuée pour les ligands **L9** et **L10** dans les mêmes conditions que pour le titrage avec  $F^-$ . Un comportement similaire à celui avec l'ion  $F^-$  a également été observé. Pour les deux ligands on constate une diminution de l'intensité de la première bande d'absorption. De plus, nous observons l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers 507 nm pour **L9** et l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption dans le visible pour **L10** (figure 200). Par la présence de points isobestiques à 423 nm pour **L9** et à 445 nm pour **L10** nous pouvons confirmer la formation d'un seul type de complexe anionique en solution avec le ligand. Ces résultats montrent que ces ligands détectent modérément les anions acétate.

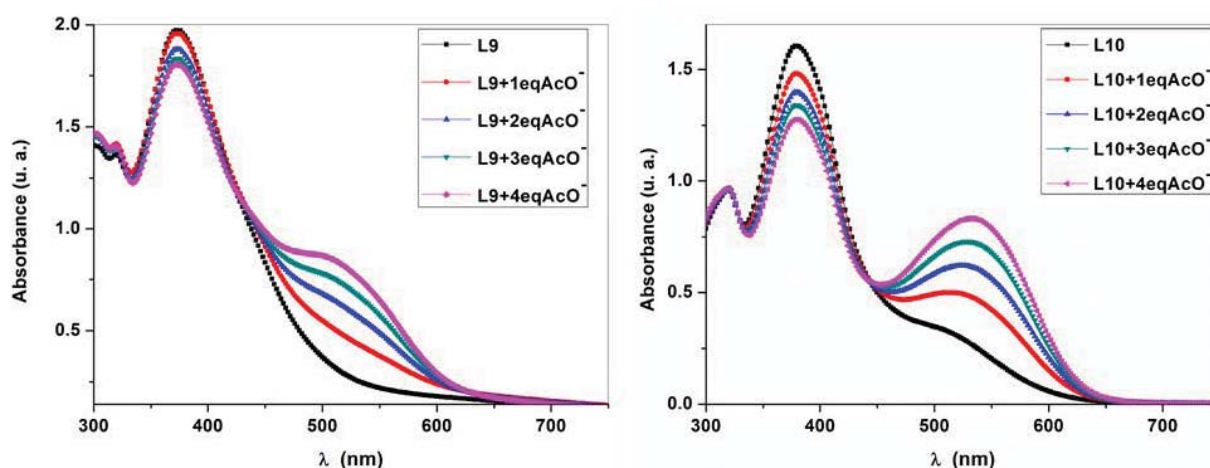


Figure 200. Titrage UV-Visible de **L9** et **L10** avec  $TBAAcO^-$

Les mêmes études ont été effectuées par dosage avec les ions  $HSO_4^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$  et  $Br^-$  (figure 201), cependant aucun changement de couleur n'a été observé et les spectres n'ont pas enregistré de modifications après les différents ajouts de sels de ces anions [17]. En conclusion, les études de

[17] V Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, *Acc. Chem. Res.* 39, 2006, 343-353.



titrage de ces ligands par des anions inorganiques montrent une préférence pour la détection des ions fluorures.

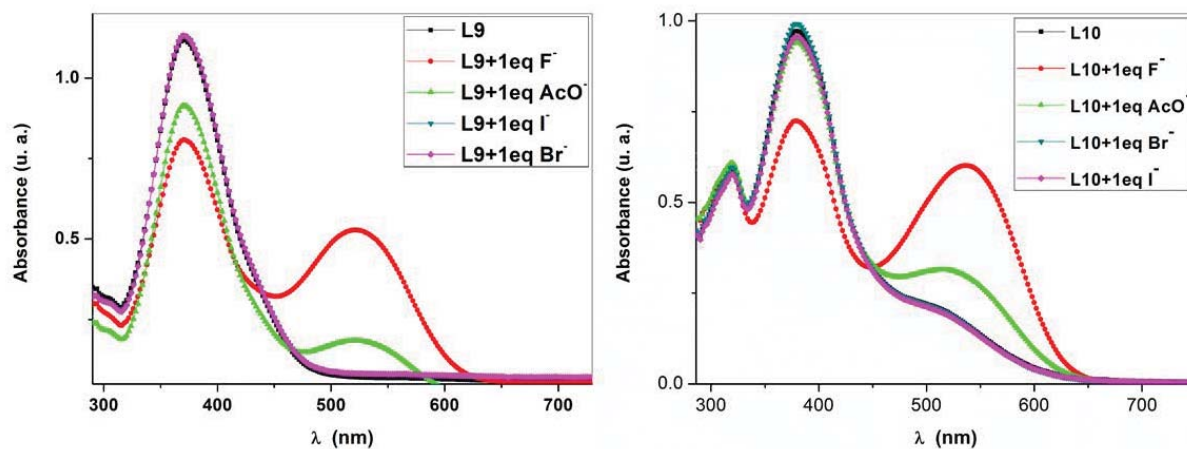


Figure 201. Spectres UV-Visible de **L9** (gauche) et **L10** (droite) après ajout des ions  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $I^-$  et  $Br^-$

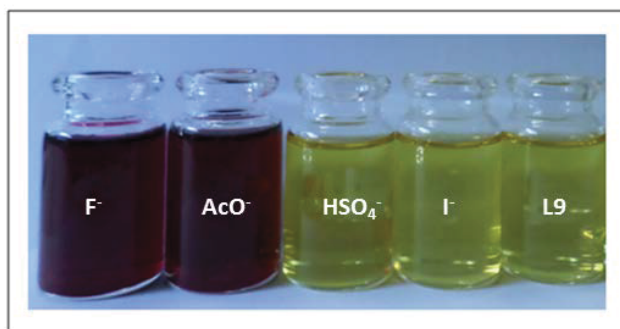


Figure 202. Couleur de la solution de **L9** après ajout des ions  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $I^-$  et  $Br^-$

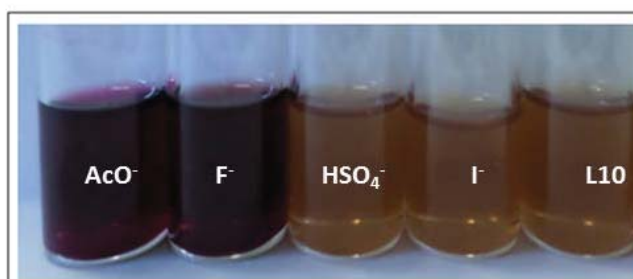


Figure 203. Couleur de la solution de **L10** après ajout des ions  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $I^-$  et  $Br^-$

### b. Étude par voltamétrie cyclique

Les études électrochimiques par addition de quantités croissantes d'ions  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $I^-$  et  $Br^-$  ont également été effectuées pour **L9** et **L10**. Le traitement d'une solution électrolytique des ligands **L9** et **L10** par du  $F^-$  dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile, en présence de  $Bu_4NPF_6$

(0.1 M), entraîne la détection de l'ion fluorure comme vu précédemment [18]. Cette détection est principalement observée sur le premier cycle. Le voltampérogramme par balayage cyclique des potentiels obtenus est représenté sur la figure 204.

Par ailleurs, on voit clairement sur le deuxième cycle un changement négligeable du potentiel d'oxydation du ligand qui est très probablement dû à la longue distance qui sépare l'unité TTF et l'unité de coordination du fluorure.

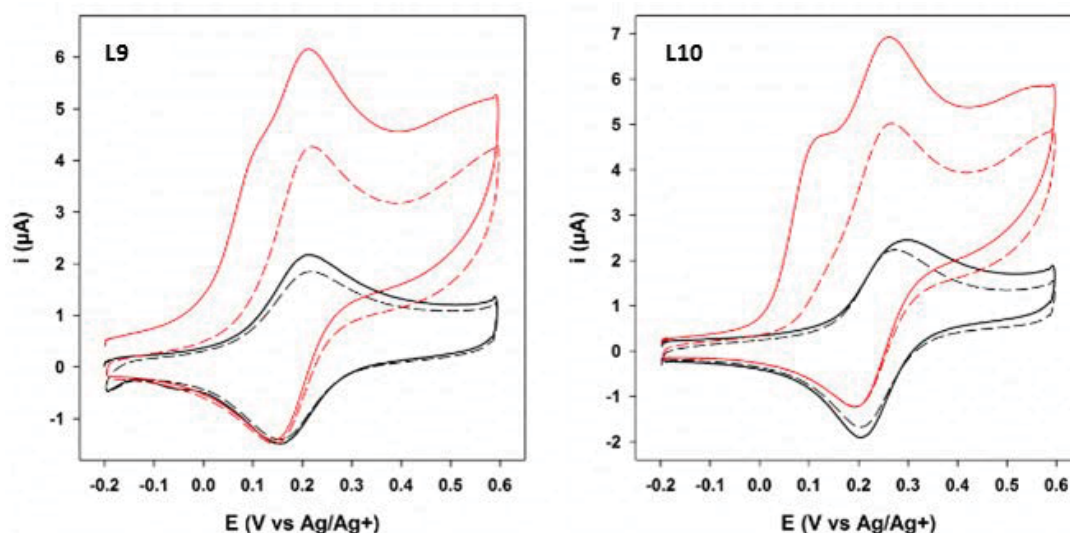


Figure 204: Voltampérogramme : Première vague d'oxydation de **L9** et **L10** ( $2 \cdot 10^{-5}$  M) (en noir) et en présence de 2 eq de  $F^-$  (en rouge) dans le DCM/ACN 9/1,  $V=100$  mV.  $s^{-1}$

### c. Etude par spectroscopie RMN $^1H$

Ces résultats de reconnaissance sont confortés par des études en spectroscopie RMN  $^1H$ . En effet, afin d'avoir une idée précise des interactions entre le ligand et l'anion ( $F^-$  en particulier), lors de la détection mise en évidence optiquement, nous avons étudié l'influence de l'ajout de micro-volumes de  $F^-$  sur le spectre RMN  $^1H$  du ligand. Les mesures ont été effectuées dans le DMSO- $d_6$  à température ambiante. Ainsi, dans le cas des ligands **L9** et **L10**, l'ajout d'un équivalent d'anion  $F^-$  provoque la disparition du pic qui correspond au proton (N-H) ce qui confirme la déprotonation suggérée lors du titrage UV-Visible et électrochimique. Pour ce qui est des autres pics des protons aromatiques de **L9** ou **L10**, ils présentent un léger déplacement vers des valeurs les moins faibles (figure 205-a et b).

[18] H-P. Jia, J.C. Forgie, S.-X. Liu, L. Sanguinet, E. Levillain, F Le Derf, M. Sallé, A. Neels, P.J. Skabara, S. Decurtins, *Tetrahedron*, 68, **2012**, 1590-1594.

Ces résultats sont en accord avec la déprotonation du groupe N-H et la délocalisation de la charge négative sur le système  $\pi$ -conjugué comme mentionné précédemment dans la littérature pour les TTF dinitrophénylhydrazones [6].

Nous avons réalisé les mêmes expériences avec les anions utilisés lors du titrage par UV-Visible, mais aucun changement n'a été enregistré (figure 206).

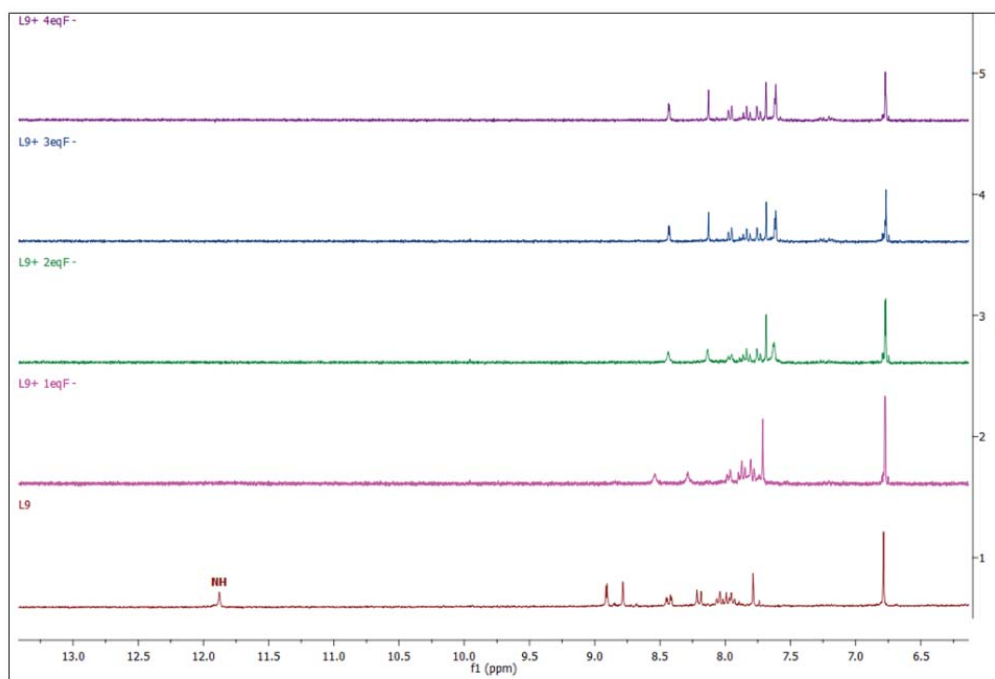


Figure 205-a. Titrage RMN  $^1\text{H}$  de **L9** avec TBAF dans le  $\text{DMSO-}d_6$

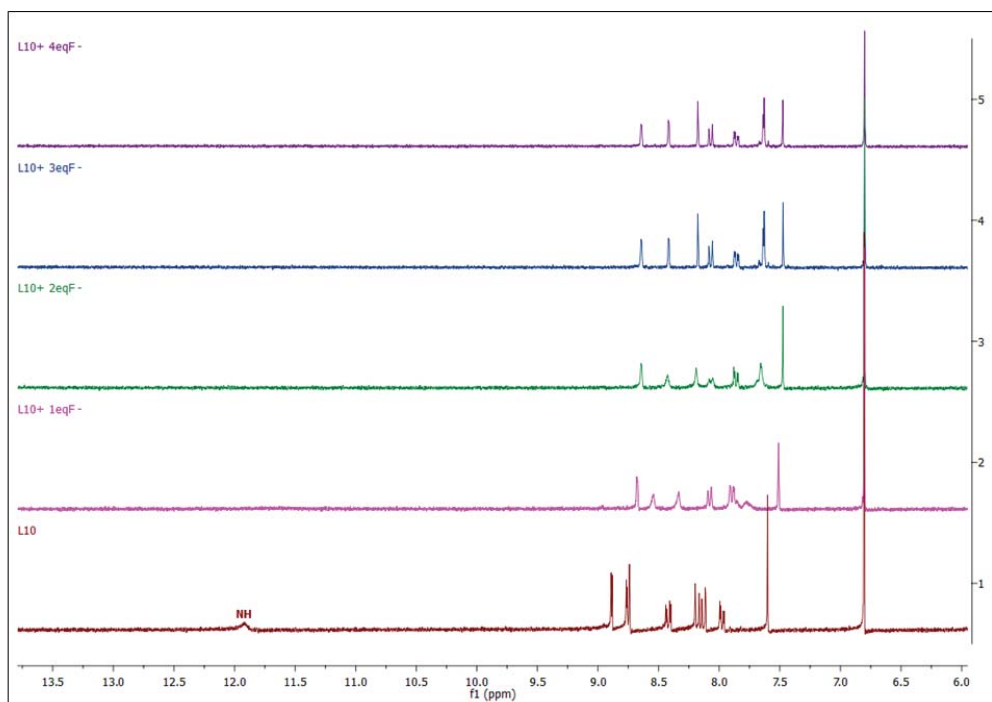


Figure 205-b. Titrage RMN  $^1\text{H}$  de **L10** avec TBAF dans le  $\text{DMSO-}d_6$

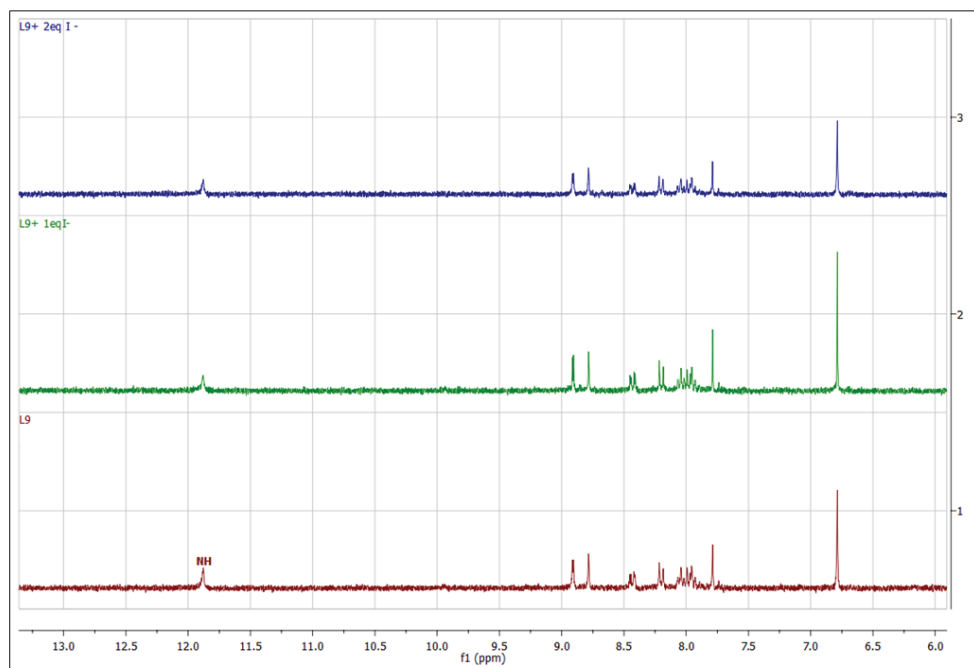


Figure 206. Titration RMN  $^1\text{H}$  de **L9** avec TBAI dans le  $\text{DMSO-d}_6$

Notons également que les titrages avec les cations métalliques tels que le zinc(II), l'argent(I) et le cuivre(I) n'ont montré aucun changement (figure 207).

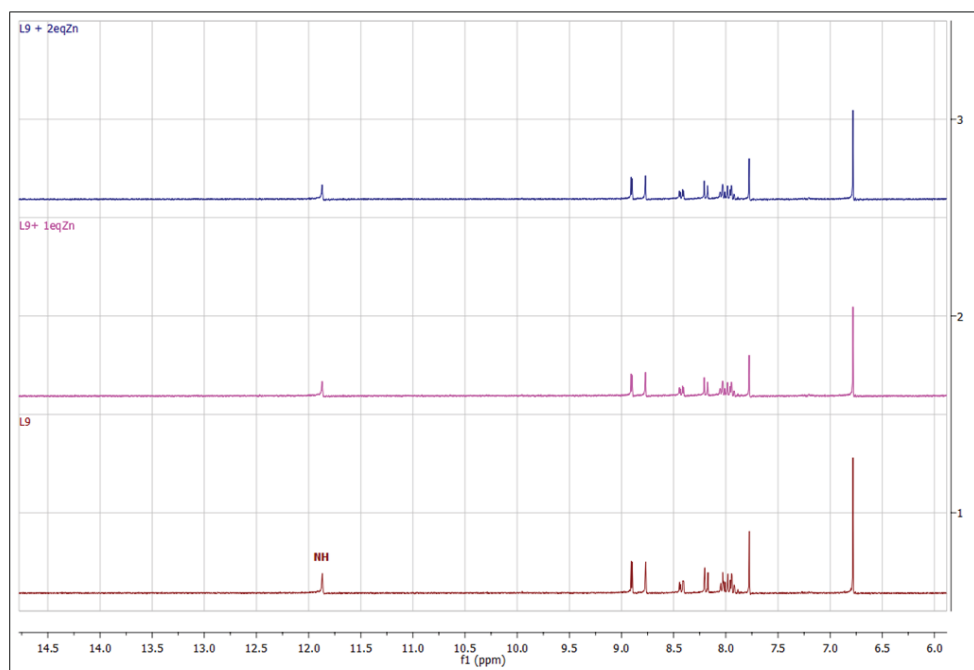


Figure 207. Titration RMN  $^1\text{H}$  de **L9** avec  $\text{ZnCl}_2$  dans le  $\text{DMSO-d}_6$

### III. Complexation

Afin d'étudier l'affinité de ces ligands vis-à-vis des cations métalliques nous avons entrepris la préparation de divers complexes métalliques. Dans les années 2004-2005 des complexes métalliques à base de cations ruthénium ont été préparés avec des ligands de type azine dinitrophényle [19,20]. Ces résultats indiquent que les ligands de type hydrazinopyridine sont de bons candidats pour la formation de complexes métalliques.

Les ligands **L9** et **L10** ont alors été engagés dans de nombreux essais de complexation avec des métaux variés et nous avons réussi à cristalliser le complexe métallique neutre de rhénium(I) avec le ligand **L10**.

#### 1. Synthèse :

Le ligand **L10** a été mis à réagir avec un équivalent du précurseur  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  dans un mélange dichlorométhane/toluène (schéma 30). Un chauffage à reflux pendant 4h suivi d'un retour à température ambiante puis d'une recristallisation dans un mélange hexane/acétone nous a permis d'obtenir le complexe **ReL10** sous forme de cristaux foncés avec un rendement quantitatif.

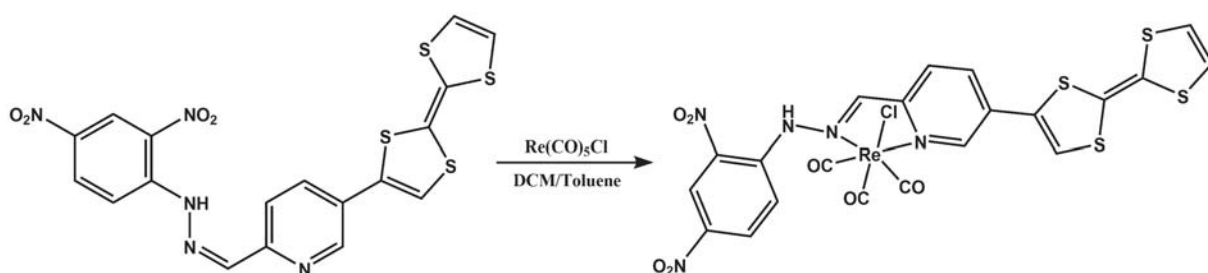


Schéma 30. Synthèse du complexe **ReL10**

#### 2. Description structurale

Les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal qui montre la formation du complexe de formule  $[\text{ReL10}(\text{CO})_3\text{Cl}]\cdot 0,5 (\text{H}_2\text{O})$  nommé **ReL10**. Le complexe **ReL10** cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec une molécule indépendante du complexe dans l'unité asymétrique et une demi-molécule d'eau. Comme on a vu précédemment pour le complexe de rhénium avec les ligands **L1**, **L2** et **L7**, le complexe obtenu avec **L10** est formé par un ligand coordonné au fragment  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  par les deux atomes d'azotes (du cycle pyridine et de hydrazone  $\text{C} = \text{N}$ ) (figure 208).

[19] A. Singh, M. Chandra, A. N. Sahay, D. S. Pandey, K. K. Pandey, S. M. Mobin, M. Carmen P. J. Puerta, Valerga. *Organomet. Chem.* 689, **2004**, 1821–1834.

[20] K. Sarjit Singh, Y. A. Mozharivskyj, C. Thöne, Rao, M. J. Kollipara. *Organomet. Chem.* 690, **2005**, 3720–3729.

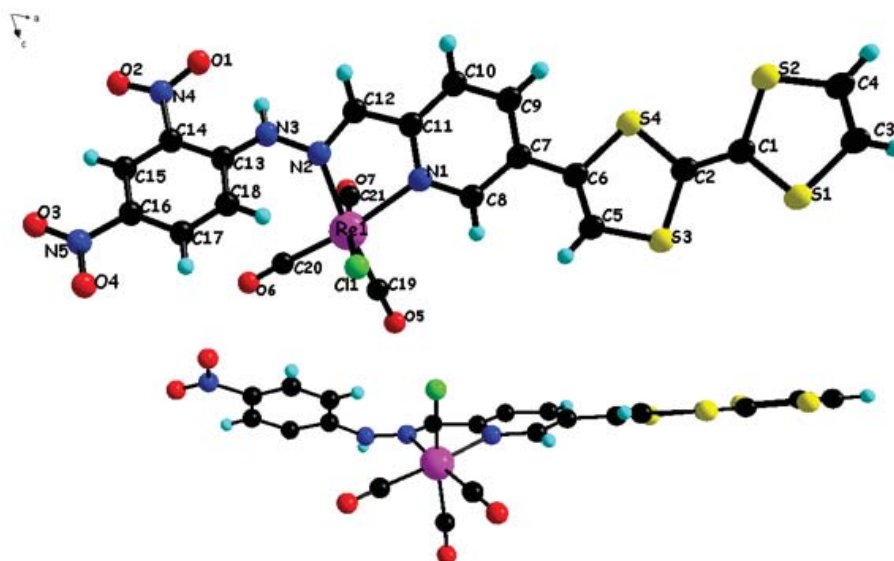


Figure 208. Structure cristalline de **ReL10**

$$a = 8.591(1) \text{ \AA}, b = 11.501(1) \text{ \AA}, c = 15.567(2) \text{ \AA}, \alpha = 99.494(8)^\circ, \beta = 100.97(1)^\circ, \\ \gamma = 94.926(8)^\circ, V = 1478.3(3) \text{ \AA}^3, Z = 1$$

Comme nous le voyons sur la figure 34, le rhénium (I) se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée et formée par trois groupements carbonyle, un atome de chlore et deux atomes d'azote du ligand bidentate. Par comparaison avec la structure cristalline de son homologue le ligand **L9** on peut noter qu'après la complexation avec le rhénium(I) le ligand subit un changement de configuration de cis vers trans. A l'état solide, dans le complexe **ReL10** l'angle N–Re–N est de  $73.6(5)^\circ$  ce qui est inférieur à celui d'un octaèdre parfait. Cependant, les angles formés par C–Re–C, C19–Re1–C20, C19–Re–C21, C20–Re–C21 sont respectivement de  $87.7^\circ$ ,  $91.7^\circ$  et  $90.9^\circ$  ce qui est proche de  $90^\circ$ . De même, les angles formés par Re–C–O sont de  $162(2)^\circ$  et  $177(2)^\circ$  (tableau 43) ce qui indique que les fragments CO sont quasiment linéaires. Concernant les liaisons dans le complexe, les longueurs de la liaison N–Re sont de N1–Re 2.20(1) et N2–Re 2.18(1) Å. On remarque aussi que la double liaison C=N est maintenue C12–N2 1.32(2) Å.

Tableau 43. Liaisons et angles dans **ReL10**

| Liaisons (Å) |         |             |          |
|--------------|---------|-------------|----------|
| N1—Re1       | 2.20(1) | C20—Re1     | 1.96(2)  |
| N2—Re1       | 2.18(1) | C19—Re1     | 1.89(2)  |
| Cl1—Re1      | 2.39(8) | C11—N1      | 1.35(2)  |
| C21—Re1      | 2.19(1) | C11—C12     | 1.43(2)  |
| Angles (°)   |         |             |          |
| C19—Re1—C20  | 87.7(9) | N2—Re1—N1   | 73.6(5)  |
| C19—Re1—C21  | 91.7(7) | C21—Re1—Cl1 | 172.7(4) |
| C20—Re1—C21  | 90.9(7) | C19—Re1—Cl1 | 89.7(6)  |

|            |          |             |         |
|------------|----------|-------------|---------|
| C19—Re1—N2 | 174.2(6) | C20—Re1—Cl1 | 96.3(7) |
| C20—Re1—N2 | 97.4(8)  | N1—Re1—Cl1  | 86.1(4) |
| C19—Re1—N1 | 101.1(7) | N2—Re1—Cl1  | 92.4(4) |
| C20—Re1—N1 | 170.8(8) | O5—C19—Re1  | 177(2)  |
| C21—Re1—N2 | 85.6(5)  | O6—C20—Re1  | 177(2)  |
| O7—C21—Re1 | 165(2)   |             |         |

À l'échelle supramoléculaire, l'atome de chlore coordonné au rhénium intervient dans des liaisons hydrogène de type C—H···Cl avec l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène du cycle pyridine avec une distance de 2.581(6) Å. En outre, cet atome de chlore est impliqué dans une liaison hydrogène intramoléculaire de type C—H···Cl avec l'atome d'hydrogène de l'unité TTF de la molécule adjacente avec une distance de 2.659(6) Å. Ceci donne lieu à la formation de dimères caractérisés par le motif cyclique  $R_2^2(16)$  (représenté en gris dans la figure 209) comme il a été observé récemment par notre équipe pour un dérivé TTF-catéchol [21].

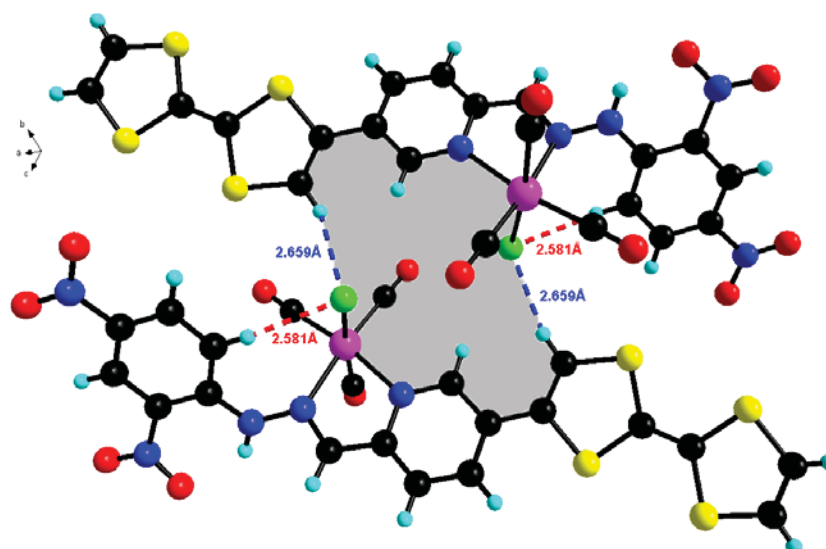


Figure 209. Dimer formé dans le complexe **ReL10**. Cycle  $R_2^2(16)$  représenté en gris

Ainsi, ces dimères interagissent entre eux par des liaisons hydrogène, d'une part un contact de type C—H···O, 2.70(2) Å qui s'établit entre le groupe nitro (NO<sub>2</sub>) et un hydrogène —CH du cycle aromatique et d'autre part de type N—H···O, 2.32(2) Å qui s'établit par le deuxième groupe NO<sub>2</sub> et l'hydrogène du fragment hydrazone —NH. En effet, la combinaison de ces liaisons favorise la formation des motifs cycliques de premier ordre respectivement  $R_2^2(10)$  (représenté en bleu) et  $R_2^2(12)$  (représenté en gris) dans la figure 210. Ces deux liaisons hydrogène favorisent l'empilement des molécules en couches parallèles au plan bc.

[21] A. El-Ghayoury, A. Leliège, M. Allain, P. Batail, *Tetrahedron Lett.* 54, 2013, 4015-4018.

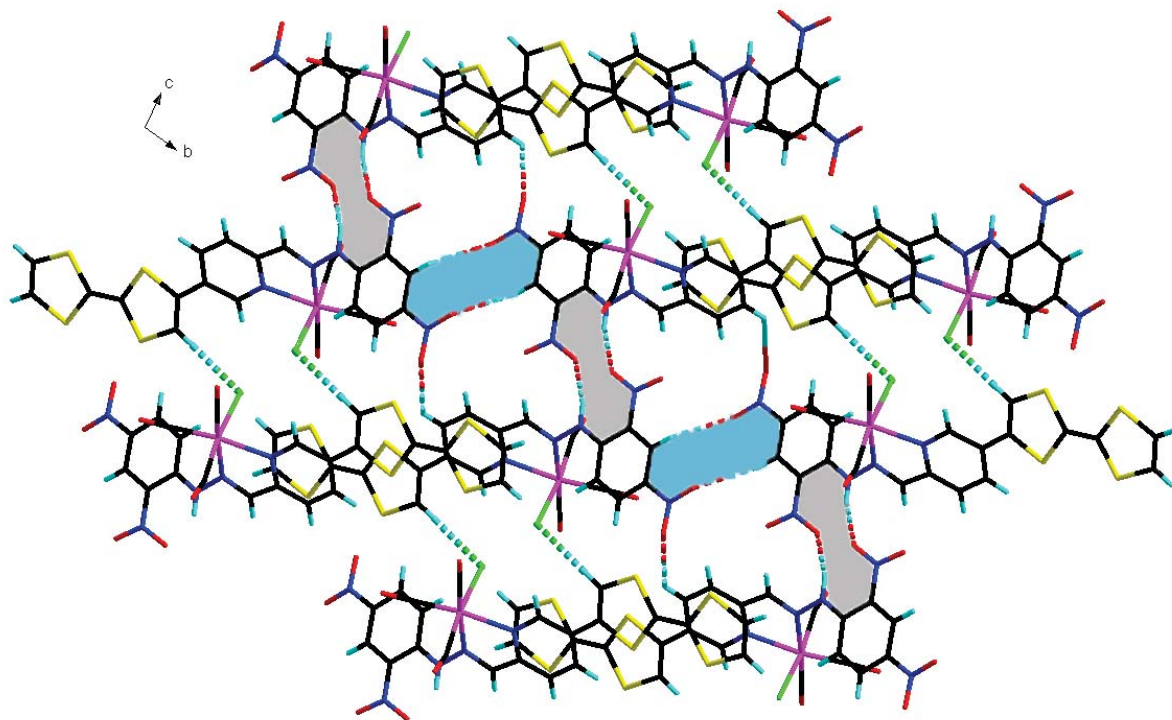


Figure 210. Empilements des molécules de **ReL10** dans le plan *bc*

Cette organisation des molécules en chaînes parallèles est principalement contrôlée par des interactions de type Van der Waals puisqu'on observe des contacts intermoléculaires de type  $S \cdots S$  avec une distance  $S \cdots S$  comprise entre 3.70 et 3.90 Å, ce qui induit la formation d'un réseau supramoléculaire en 3D (figure 211).

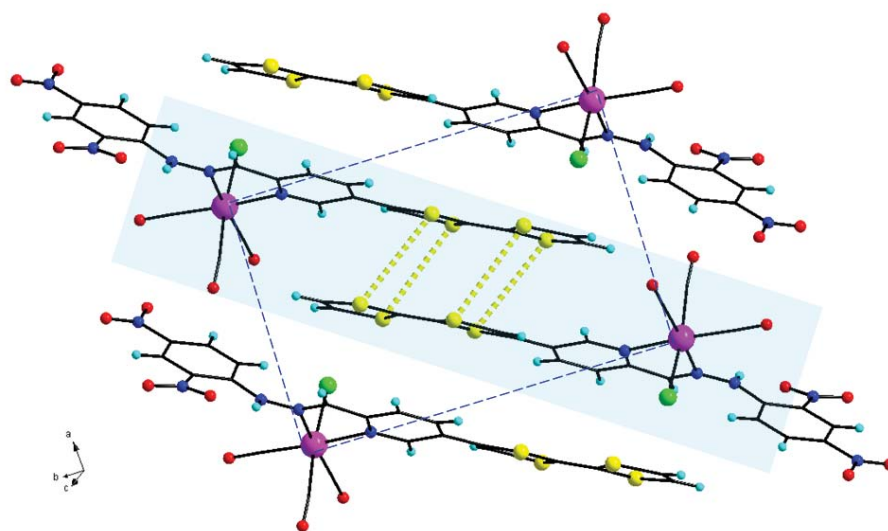


Figure 211. Contact  $S \cdots S$  dans le complexe **ReL10**



### 3. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques du complexe ReL10

#### a. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible du complexe a été enregistré dans le mélange DCM/ACN avec une concentration de  $1.1 \cdot 10^{-4}$  M à température ambiante (figure 212). Le spectre obtenu montre un comportement similaire à celui du ligand libre avec un déplacement bathochrome de différentes bandes. Notons en particulier que la bande d'absorption relative à l'ICT présente un effet bathochrome de 100 nm par rapport au ligand libre, ce qui indique une augmentation de l'effet accepteur d'électron du ligand après la complexation avec le rhénium(I) qui agit comme un acide de Lewis.

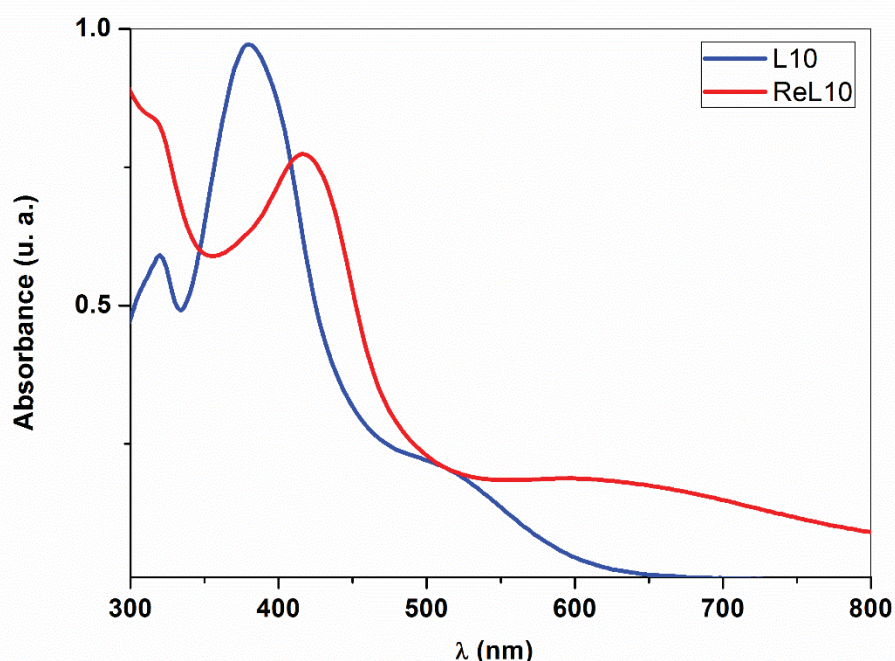


Figure 212. Spectre UV-Visible de complexe **ReL10** dans un mélange DCM/ACN

#### b. Voltamétrie cyclique

Le voltampérogramme cyclique du complexe **ReL10** se caractérise par deux vagues d'oxydation réversibles à un électron (figure 213). Après la complexation avec le rhénium(I), nous observons un déplacement des potentiels d'oxydation  $E_{ox1}$  et  $E_{ox2}$  vers de plus hauts potentiels respectivement de 90 mV et 100 mV. Cette augmentation du potentiel d'oxydation est probablement due au fait que le fragment de rhénium agit comme un accepteur d'électrons en diminuant la densité électronique sur l'unité TTF. Ce comportement est en accord avec les résultats de l'absorption UV-Visible et confirme la forte délocalisation électronique dans le ligand **L10**.

Le comportement électrochimique observé pour **L10** et son complexe de rhénium **ReL10** indiquent que ces composés sont des bons candidats pour la formation de radicaux cations [22].

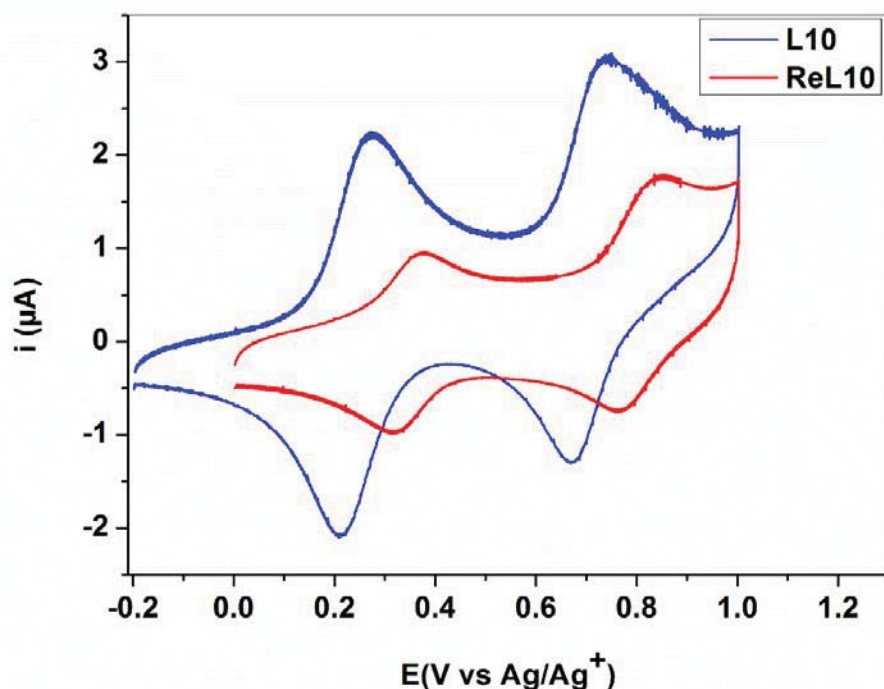


Figure 213. Voltampérogramme de **ReL10**: DCM/ACN : 9/1,  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M), Ag/Ag<sup>+</sup>

En conclusion, deux ligands associant l'unité TTF, le groupement accepteur dinitrophényl et la pyridine azine comme unité de coordination ont été synthétisés. La synthèse s'appuie sur un couplage de Stille suivi par une réaction de condensation entre l'aldéhyde et l'amine. Le ligand **L10** montre une forte délocalisation électronique par rapport au ligand **L9** comme l'atteste la présence de la bande de transfert de charge ICT dans le spectre d'absorption UV-Visible et par le déplacement vers les potentiels d'oxydation plus élevés en électrochimie. La structure du ligand **L9** a été résolue par diffraction des rayons X ce qui a montré une structure plane stabilisée par des interactions intra et intermoléculaires. Les propriétés de reconnaissance anioniques de ces deux ligands ont été évaluées par spectroscopie UV-Visible, voltamétrie cyclique et RMN <sup>1</sup>H. Ces expériences ont montré la forte reconnaissance de ces deux ligands vis-à-vis l'ion F<sup>-</sup>. Dans le but d'étudier l'affinité de ces nouveaux matériaux vis-à-vis des cations métalliques, le complexe neutre de rhénium(I) avec le ligand **L10** a été préparé. L'effet bathochrome sur le spectre d'absorption ainsi que le décalage positif des potentiels d'oxydations sont dus à l'augmentation de l'effet accepteur autour du ligand après la complexation.

[22] F Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.*, 42, 2003, 1791–1793

## B. Ligands avec un groupement accepteur

Dans le but de comparer l'effet de la substitution du groupe accepteur par un groupe donneur nous nous sommes intéressés à la préparation de composés similaires aux ligands **L9** et **L10** qui comporte le groupement donneur  $-N(CH_3)_2$  à la place de  $NO_2$ . Le modèle structural des ligands cibles est représenté par le schéma 31.

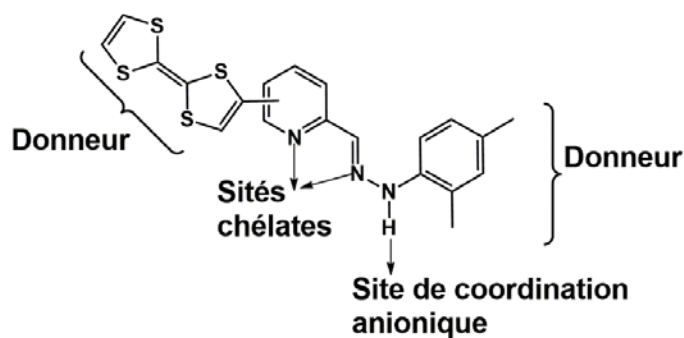


Schéma 31. Modèle structural des ligands cibles

## I. Ligands

### 1. Synthèse et structure cristalline

Les ligands cibles nommés **L11** et **L12** ont été synthétisés selon la procédure utilisée pour les ligands **L9** et **L10**. Par réaction de 2,4-Diméthylphénylhydrazine hydrochloride avec le 6-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde ou le 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde dans l'éthanol à reflux (schéma 32), les ligands **L11** et **L12** ont été obtenus avec des rendements de 53 % et 64 %, respectivement [23].

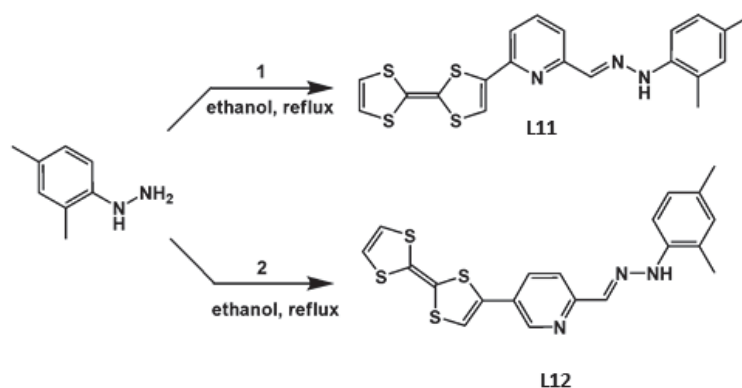


Schéma 32. Synthèse des ligands **L11** et **L12**

[23] A. Ayadi, L. Mydlova, N. Zouari, M. Makowska-Janusik, B. Sahraoui, A. El-Ghayoury. *Optical Materials*, *Optical Materials* 56, 2016, 27-35.

Des cristaux du ligand **L12** ont été obtenus par évaporation lente du dichlorométhane. La structure a été résolue par diffraction des rayons-X sur monocristal qui montre que le ligand cristallise dans le groupe d'espace *Cc* du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (figure 214).

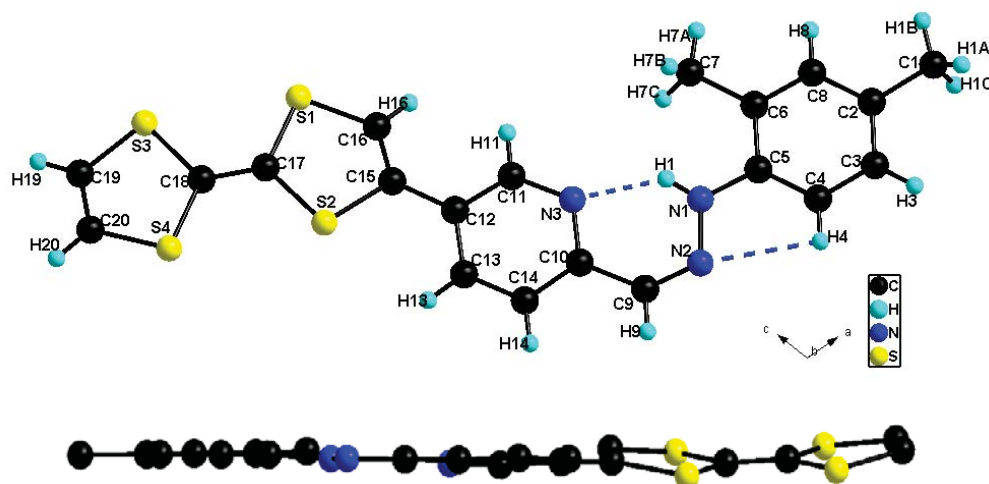


Figure 214. Structure cristalline de **L12**

$$a = 7.882(3) \text{ \AA}, b = 22.093(3) \text{ \AA}, c = 12.242(5) \text{ \AA}, \beta = 107.756(8)^\circ, V = 2030.5(8) \text{ \AA}^3, Z = 4$$

A l'état solide la configuration du ligand est stabilisée par de fortes interactions intramoléculaires de type  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{N1-H1}\cdots\text{N3}$  2.004(5) Å avec l'hydrogène du fragment hydrazone et de type  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{C4-H4}\cdots\text{N2}$  2.551(6) Å avec l'hydrogène du cycle phényle. Le fragment pyridinephényle hydrazone est quasiment plan tandis que l'unité TTF présente une torsion par rapport à celui-ci avec un angle dièdre de  $14.24^\circ$  entre l'hydrazonepyridine et le premier cycle dithiole (tableau 44).

Dans le cristal chaque molécule de ligand est connectée aux deux molécules adjacentes par des liaisons hydrogène  $\text{C-H}\cdots\text{S}$  par l'intermédiaire de l'atome de soufre et l'hydrogène du cycle pyridine  $\text{C14-H14}\cdots\text{S2}$  3.064(3) Å et aussi par l'hydrogène du motif phényle  $\text{C-H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{C14-H14}\cdots\text{S2}$  3.064(3) Å. Cette interaction aide à la formation de couches bidimensionnelles parallèles au plan *bc* (figure 215).

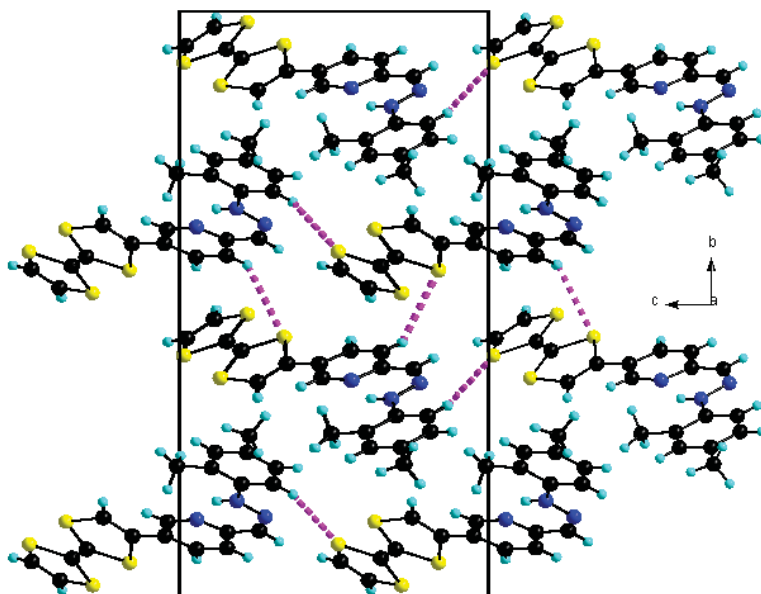


Figure 215. Empilement des molécules de **L12** dans le plan *bc*

Finalement, nous notons la présence de courtes distances S···S qui vaut 3.82 Å dans le plan *ab*, qui sont générées par l'empilement des unités TTF des molécules adjacentes. Cet arrangement favorise également l'établissement d'interaction  $\pi\cdots\pi$  avec une distance centroïde···centroïde égale à 3.59 (9) Å (figure 216).

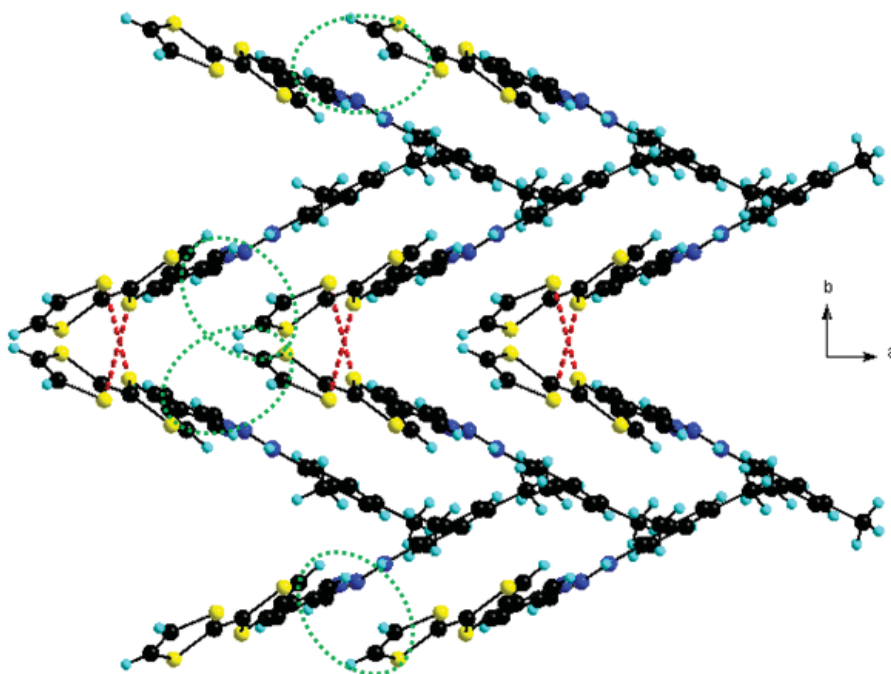


Figure 216. Empilement de **L12** dans le plan *ab*

Tableau 44. Longueurs de liaisons et angles de L12. Valeurs expérimentales et théoriques

| Liaison   | Longueur de liaison (Å) |        | Liaison   | Longueur de liaison (Å) |        |
|-----------|-------------------------|--------|-----------|-------------------------|--------|
|           | Exper.                  | Théor. |           | Exper.                  | Théor. |
| C1—C2     | 1.521(5)                | 1.513  | C12—C13   | 1.386(2)                | 1.414  |
| C2—C3     | 1.371(2)                | 1.405  | C13—C14   | 1.368(1)                | 1.385  |
| C3—C4     | 1.395(4)                | 1.393  | C14—C10   | 1.409(5)                | 1.413  |
| C4—C5     | 1.376(8)                | 1.405  | C12—C15   | 1.434(9)                | 1.467  |
| C5—C6     | 1.406(2)                | 1.414  | C15—C16   | 1.322(1)                | 1.344  |
| C6—C7     | 1.505(9)                | 1.513  | C16—S1    | 1.721(1)                | 1.814  |
| C6—C8     | 1.398(4)                | 1.403  | S1—C17    | 1.765(5)                | 1.845  |
| C5—N1     | 1.394(4)                | 1.410  | C17—S2    | 1.760(9)                | 1.836  |
| N1—N2     | 1.386(2)                | 1.343  | S2—C15    | 1.775(5)                | 1.852  |
| N2—C9     | 1.286(4)                | 1.311  | C17—C18   | 1.347(3)                | 1.340  |
| C9—C10    | 1.458(1)                | 1.448  | C18—S3    | 1.752(9)                | 1.845  |
| C10—N3    | 1.353(2)                | 1.372  | C18—S4    | 1.738(5)                | 1.847  |
| N3—C11    | 1.345(1)                | 1.347  | S3—C19    | 1.716(6)                | 1.823  |
| C11—C12   | 1.386(4)                | 1.406  | C19—C20   | 1.319(1)                | 1.334  |
|           |                         |        | C20—S4    | 1.724(2)                | 1.821  |
| Angle     | Angle (°)               |        | Angle     | Angle (°)               |        |
|           | Exper.                  | Théor. |           | Exper.                  | Théor. |
| N1—N2—C9  | 117.62(11)              | 122.19 | C6—C5—N1  | 116.98(9)               | 119.63 |
| N2—N1—C5  | 120.39(11)              | 119.12 | C7—C6—C5  | 121.13(3)               | 121.26 |
| N2—C9—C10 | 130.49(7)               | 129.91 | C9—C10—N3 | 118.57(3)               | 120.12 |

## 2. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques de L11 et L12

### a. Propriétés spectroscopiques

Toujours dans le but d'étudier le comportement optique de nos matériaux il nous a paru opportun de mener une étude spectroscopique d'absorption UV-Visible. Les mesures ont été faites dans le dichlorométhane à une concentration de  $2.6 \cdot 10^{-5}$  M à température ambiante.

Le spectre d'absorption UV-Visible des deux ligands montre la présence d'une bande d'absorption intense située entre 300 et 450 nm (figure 217) qui est due à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  dans les différentes unités présentes dans le ligand (TTF, pyridine et

diméthylphenylhydrazone). En outre, l'effet bathochrome observé dans le cas du ligand **L10** par rapport **L9** a également été retrouvé avec le ligand **L12** par rapport **L11**. Ceci est aussi dû à un transfert de charge intramoléculaire de l'unité TTF vers l'hydrazone grâce à la forte délocalisation électronique comme cela a été expliqué pour **L10** (schéma 29).

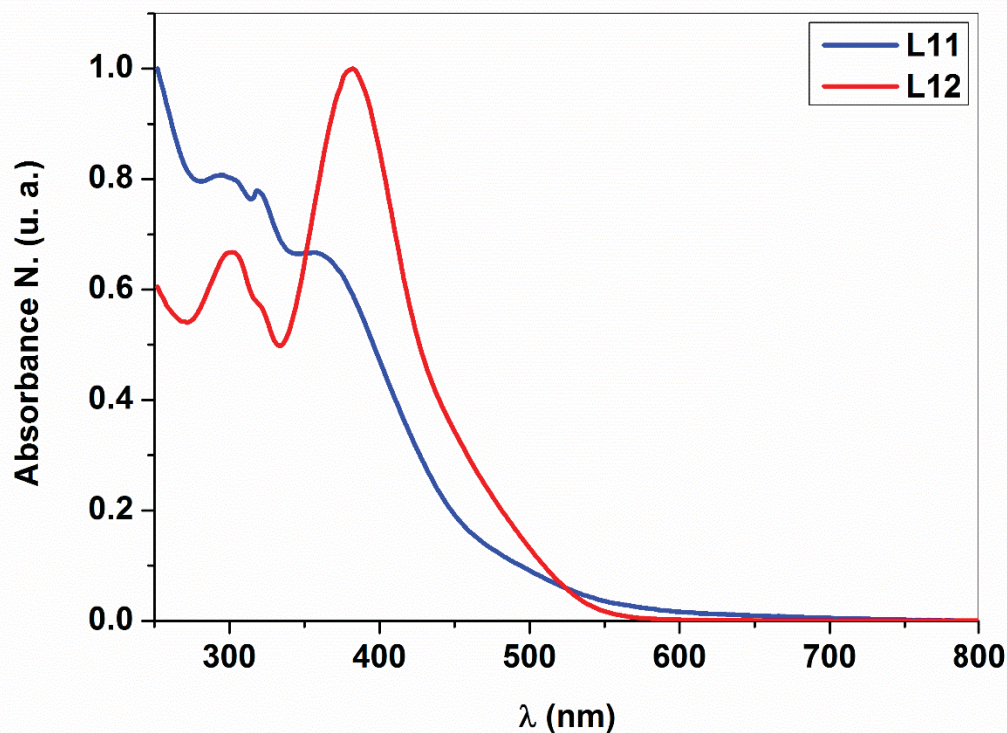


Figure 217. Spectre d'absorption UV-Visible de **L11** et **L12** dans le dichlorométhane

#### b. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des ligands **L11** et **L12** ont été évaluées par voltamétrie cyclique. Le comportement des ligands est classique pour des dérivés de TTF et présente deux vagues d'oxydation réversibles avec  $E_{1ox} = -0.03V$  et  $E_{2ox} = +0.44V$  vs.  $Fc/Fc^+$  pour **L11** et pour **L12** avec  $E_{1ox} = +0.058V$  et  $E_{2ox} = +0.48V$  vs.  $V$  vs.  $Fc/Fc^+$  qui correspondent respectivement à l'oxydation en radical cation et en dication (figure 218). Des décalages vers des valeurs plus élevées sont observés par rapport aux potentiels d'oxydation observés dans le cas du TTF non fonctionnalisé. Ils sont dus à la présence du groupement électro-attracteur pyridylhydrazone. Ces potentiels demeurent néanmoins faibles, traduisant le bon pouvoir  $\pi$ -donneur au sein de ces systèmes. Le potentiel d'oxydation de la première vague  $E_{1ox}$  du ligand **L12** est déplacée anodiquement par rapport à celui du ligand **L11** ce qui explique la présence d'un système conjugué plus important dans ce dernier. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues avec les ligands portant le groupement accepteur ( $NO_2$ ).

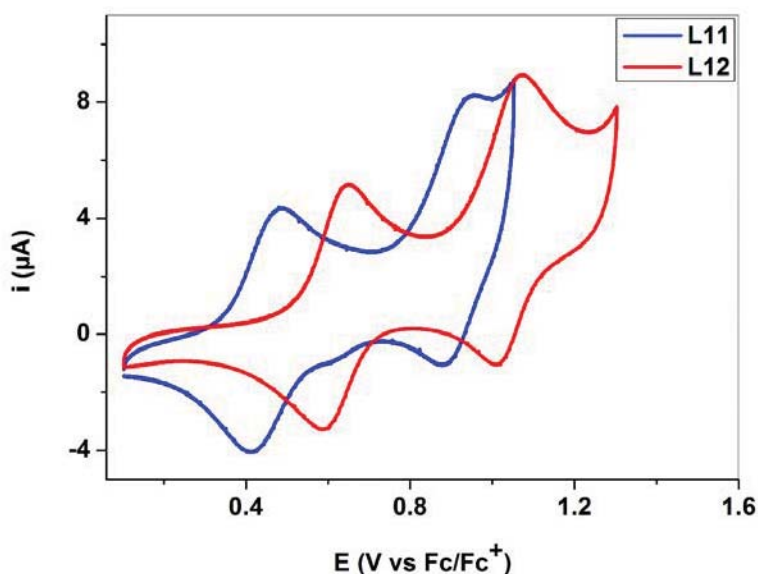


Figure 218. Voltamérogammes de **L11** et **L12** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  ( $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ),  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ),  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , carbone vitreux.

### 3. Calculs théoriques

Des calculs théoriques ont été réalisés pour **L11** et **L12** en utilisant les bases DFT/B3LYP afin d'évaluer les niveaux HOMO et LUMO et afin de mieux caractériser les différentes transitions possibles responsables des bandes d'absorption observées par UV-Visible. Par optimisation structurale deux configurations ont été obtenues pour chaque système. La figure 219 présente les différentes configurations possibles pour **L11** et **L12**.

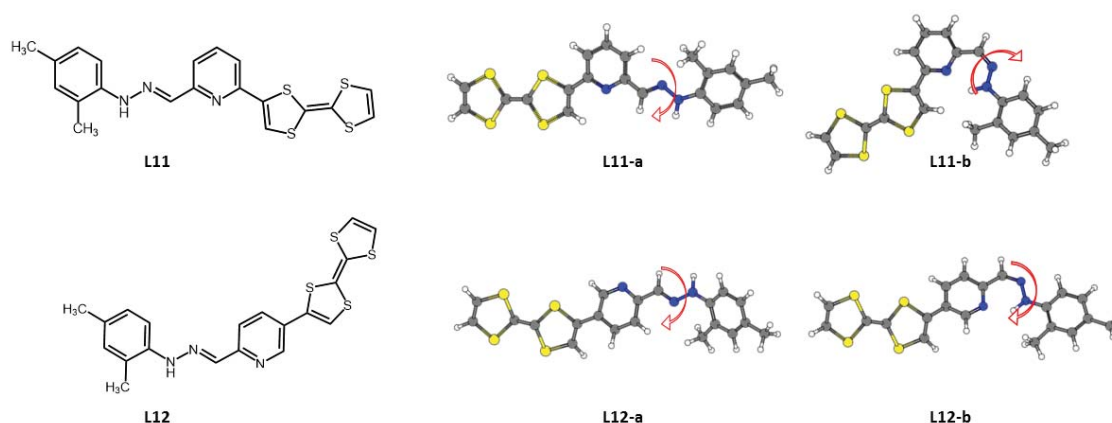


Figure 219. Configurations Cis et Trans de **L11** et **L12**

Quelle que soit la configuration l'énergie totale des deux ligands qui est la même, elle est égale à  $-4.03 \text{ kcal/mol}$  (tableau 45).



Tableau 45. Propriétés électroniques de **L11** et **L12** obtenues par B3LYP et LC-BLYP

| Configurations | $E_{\text{tot}}$<br>[kcal/mol] | $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$<br>[eV] |         | $\mu$ [D] |         |
|----------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------|---------|
|                |                                | B3LYP                                 | LC-BLYP | B3LYP     | LC-BLYP |
| <b>L11-a</b>   | 4.03                           | 3.23                                  | 6.90    | 1.23      | 1.00    |
| <b>L11-b</b>   | 4.03                           | 3.13                                  | 7.31    | 2.53      | 2.93    |
| <b>L12-a</b>   | 4.03                           | 2.94                                  | 6.55    | 1.56      | 1.16    |
| <b>L12-b</b>   | 4.03                           | 2.85                                  | 6.89    | 2.71      | 3.29    |

Les optimisations géométriques montrent que la moitié TTF est presque plane dans les deux cas. Le fragment formé par le TTF et la pyridine dans le ligand **L11** a un angle dièdre de 3.09 ° pour la configuration **L11-a** et de 1.10 ° pour celle de **L11-b** alors qu'il présente une torsion plus importante dans le cas du ligand **L12** qui a un angle dièdre de 27.88 pour **L12-a** et de 27.95 ° pour la configuration **L12-b**. Tandis qu'à l'état solide l'angle dièdre de **L12** est de 14.24 °. Cette différence est probablement liée à l'effet des interactions intermoléculaires qui se produisent dans l'organisation cristallographique du ligand **L12** qui mènent la molécule sous une forme plus plane. On peut noter aussi que le fragment formé par la pyridine et le cycle phényle est plus linéaire dans la configuration **L12-b** avec un angle dièdre de 7.52 ° alors que pour la deuxième configuration il est de 26.70 °. Pour **L11** les deux configurations présentent une torsion proche, 13.87 ° pour **L11-a** et 15.06 ° pour **L11-b**.

Pour conclure, il faut souligner que pour les deux systèmes la configuration **b** est plus plane. Les valeurs théoriques comparées aux valeurs expérimentales obtenues à l'état solide sont regroupées dans le tableau 44. Ainsi les distances intraatomiques expérimentales différentes de celles simulées par DFT/B3LYP par moins de 5 %. Ces résultats montrent que pour le ligand **L12** la configuration **L12-b** est dominante à l'état solide.

Les propriétés électroniques de **L11** et **L12** ont été calculées par la méthode *ab initio* et DFT en utilisant deux méthodes différentes B3LYP et LC-BLYP. Les résultats obtenus par *ab initio* ne sont pas satisfaisants pour les deux ligands par conséquent seules les données calculées par DFT ont été prises en considération. En comparant les spectres théoriques représentés dans les figures 220-221 et les spectres expérimentaux (figure 217) nous pouvons dire que la méthode DFT/LC-BLYP donne un bon accord. En effet, la combinaison linéaire des spectres d'absorption UV-Visible de **L11-a**, **L11-b** et de **L12-a**, **L12-b** révèle que les spectres obtenus par la méthode LC-BLYP sont comparables aux spectres expérimentaux.

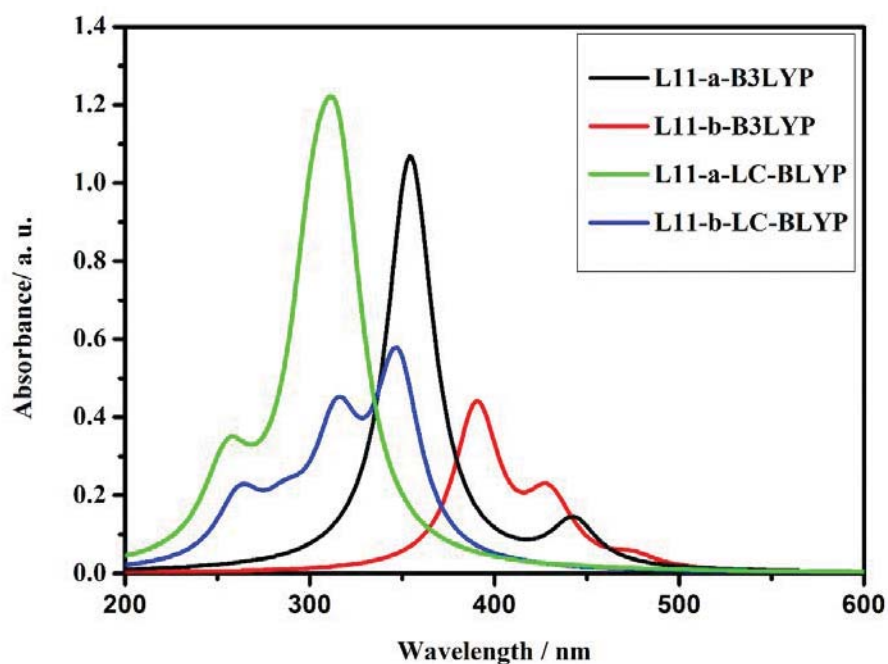


Figure 220. Spectres UV-Visible de **L11-a** et **L11-b** calculés par DFT/B3LYP et DFT/LC-BLYP

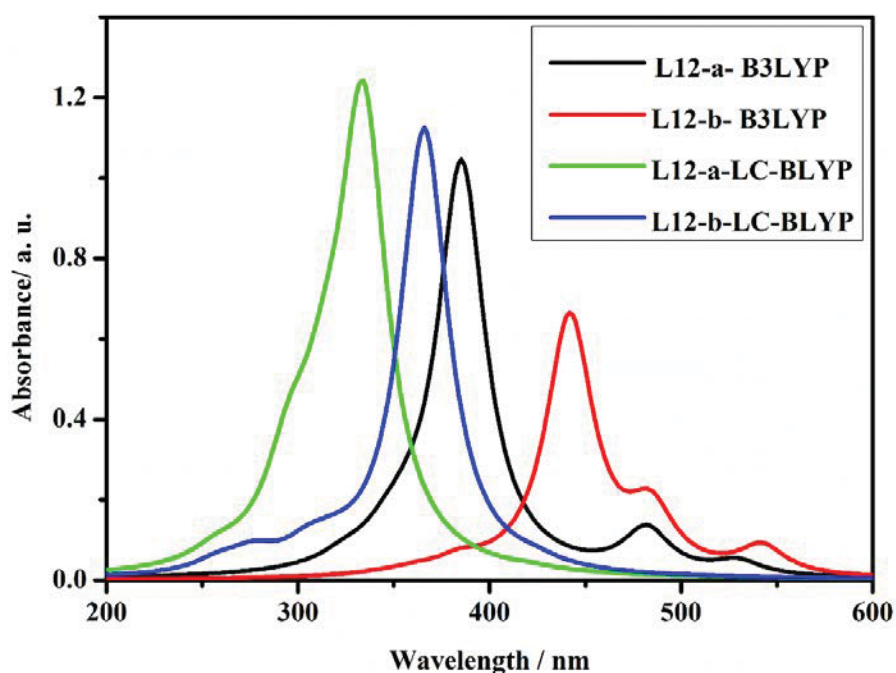
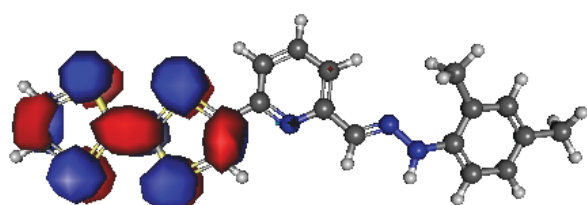


Figure 221. Spectres UV-Visible de **L12-a** et **L12-b** calculés par DFT/B3LYP et DFT/LC-BLYP

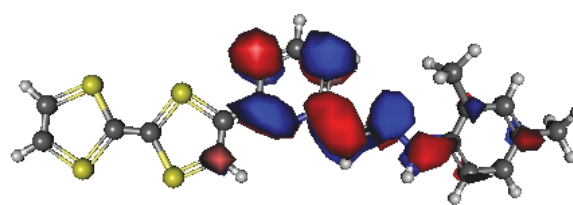
Nous pouvons donc conclure, qu'en solution, les deux ligands **L11** et **L12** existent sous les deux conformations. D'après le tableau 45, le gap énergétique du ligand **L11** est plus important que celui du ligand **L12** contrairement au moment dipolaire pour qui c'est l'inverse. Ainsi, les conformations **b** pour les deux ligands sont plus polaires. En effet, la polarité dans les systèmes

étudiés provient de la positivité dans l'unité TTF et de la positivité dans les fragments pyridine et dinitrophenylhydrazone. La charge positive est localisée dans le cycle pyridine ce qui provoque le faible moment dipolaire dans les deux ligands. Les configurations nommées **a** possèdent dans les deux cas un moment dipolaire plus élevés que les configurations **b** car le cycle pyridine est fortement positif. La fonction d'onde de l'état fondamental dans les petites molécules substituées par une fonction donneur-accepteur est principalement localisée sur le groupe donneur, tandis que la fonction d'onde du premier état excité est principalement centrée sur le groupe accepteur. Comme dans le cas des ligands **L11** et **L12**.

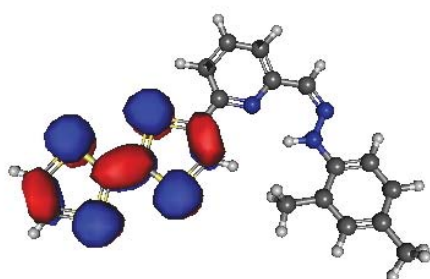
Les structures électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO sont présentées dans la figure 222.



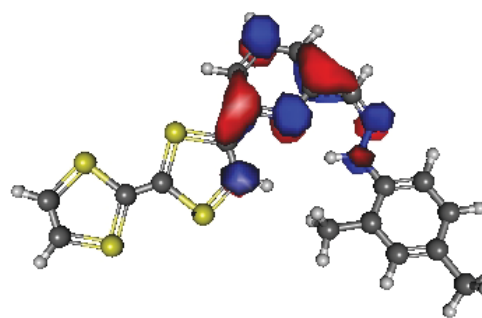
L1-a HOMO



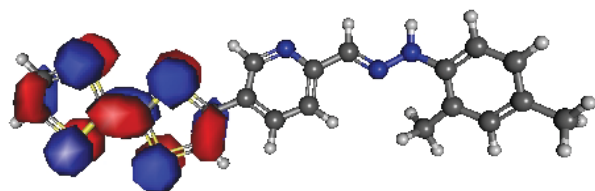
L11-a LUMO



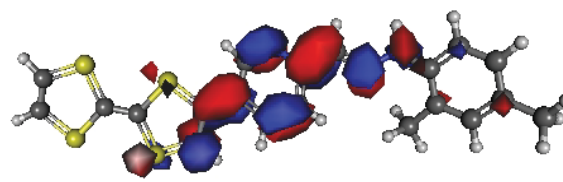
L11-b HOMO



L11-b LUMO



L12-a HOMO



L12-a LUMO

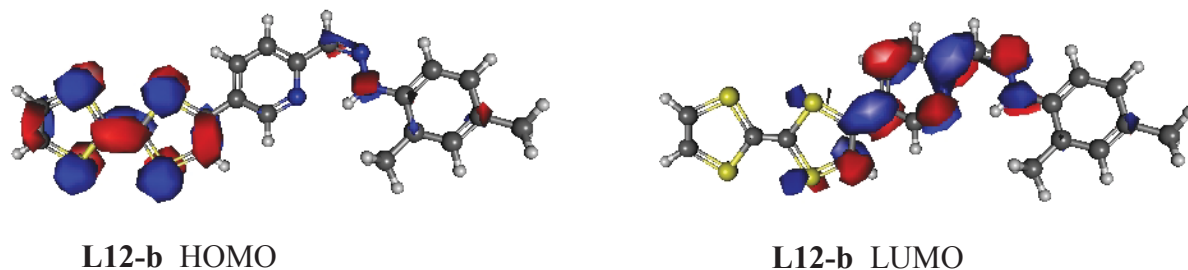


Figure 222. Orbitales frontières HOMO et LUMO de **L11** et **L12**

Comme on voit sur la figure 222, pour les quatre configurations la HOMO est localisée essentiellement sur l'unité TTF et la LUMO sur le cycle pyridine.

De plus, les propriétés électroniques ont été calculées pour la structure cristalline de **L12-b**. La densité totale d'électron de ce ligand est représentée dans la figure 223. On voit clairement que la densité la plus importante est située au niveau des atomes d'azote. En effet, la densité d'électron est déplacée du TTF vers les groupements pyridine et dinitrophenylhydrazone. En fait la partie supérieure de la bande de valence est créée par les orbitales S 3p dans le groupe du TTF hybridées avec l'orbitales C 2p. La bande de conduction est formée par les orbitales C 2p avec les orbitales N 2p situés dans le cycle pyridyle (figure 224).

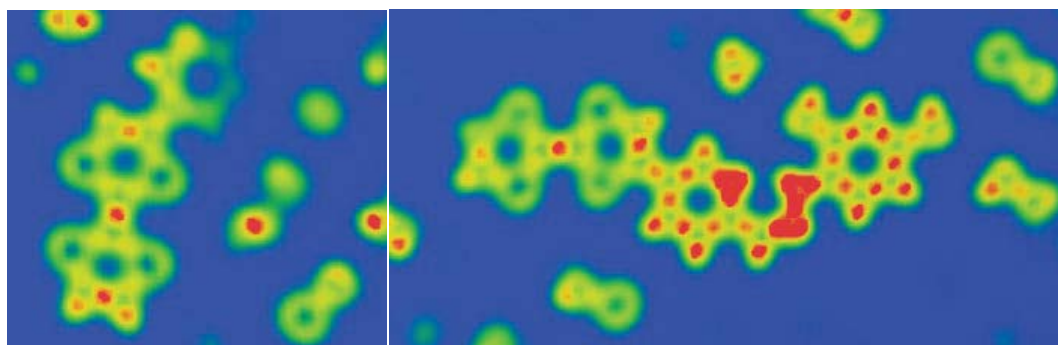


Figure 223. Densité totale d'électron de **L12-b**

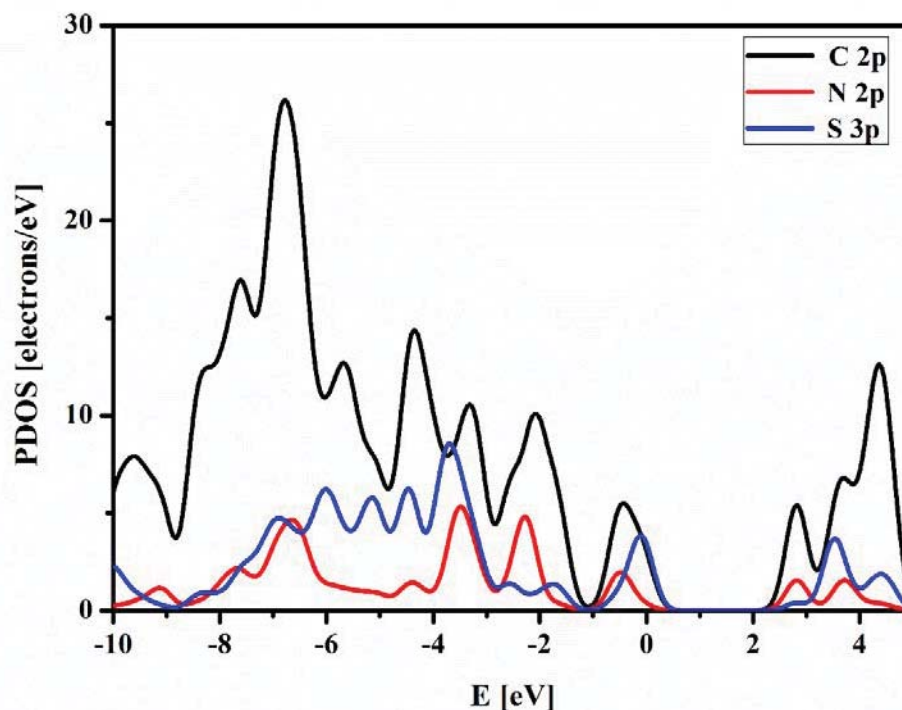


Figure 224. Densité partielle de l'état calculé pour **L12-b**. Seule l'énergie des orbitales C 2p, N 2p et S 3p a été présentée

## II. Complexation

### 1. Synthèse

Nous avons pu montrer que ces ligands ont également le pouvoir de complexer les cations métalliques. Et le ligand **L12** a été mis à réagir avec un équivalent de  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  dans un mélange dichlorométhane/toluène au reflux (schéma 33). Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de dichlorométhane de ce complexe.

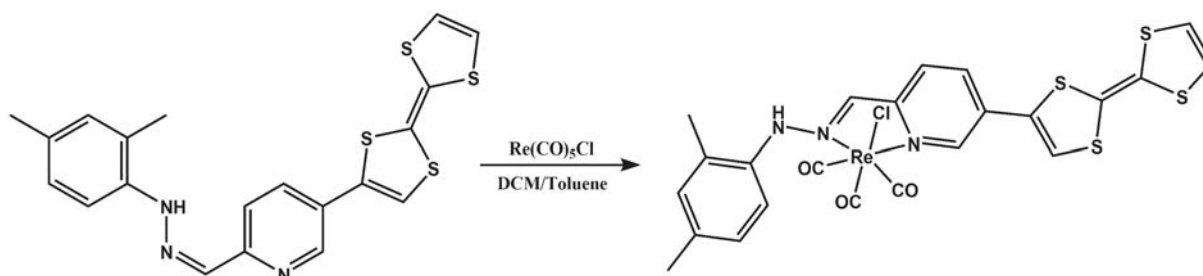


Schéma 33. Synthèse du complexe **ReL12**

## 2. Description structurale

Le complexe **ReL12** cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique avec le rhénium (I) qui se trouve dans une géométrie de coordination octaédrique légèrement déformée (figure 225).

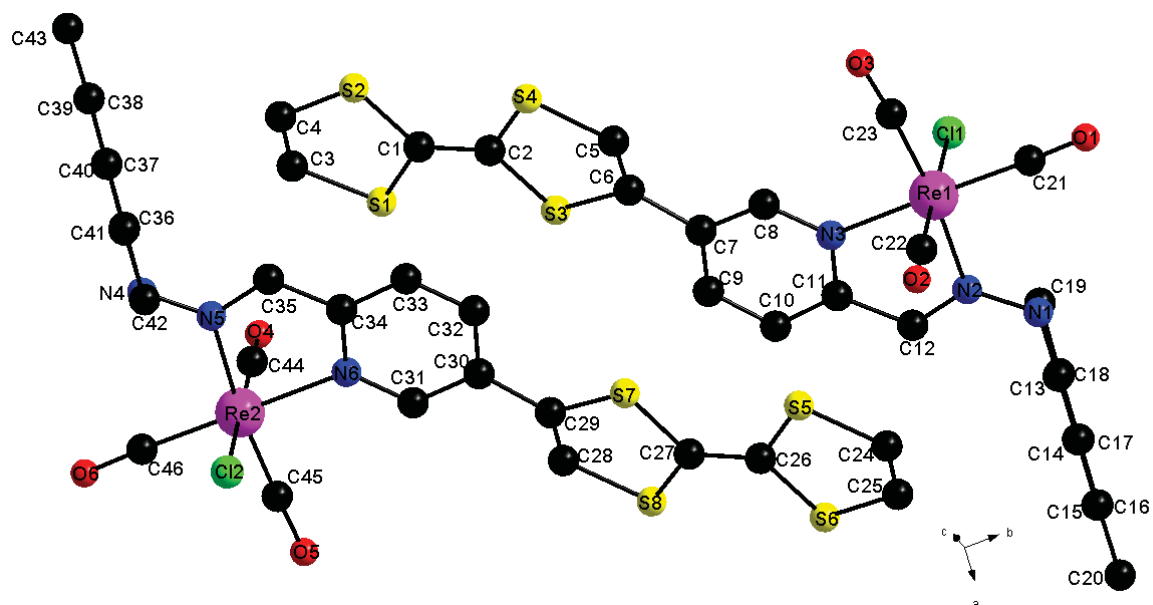


Figure 225. Structure cristalline de **ReL12**

$$A = 8.771(3) \text{ \AA}, b = 34.228(10) \text{ \AA}, c = 21.595(6) \text{ \AA}, \beta = 93.986(3), V = 6467.9(3) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

Comme le montre la figure 226, après la complexation avec le rhénium (I) le ligand montre une forte torsion du groupe diméthylphényl par rapport au fragment hydrazone qui présente un angle dièdre de  $73.37^\circ$ . L'angle dièdre de l'hydrazonopyridine-TTF ne varie presque pas de celui du ligand libre. Le rhénium est ici un centre d'asymétrie, en effet on observe deux formes de stéréoisomère pour le complexe **ReL12**, image l'une de l'autre par l'opération de symétrie -1. A l'état solide et à l'échelle supramoléculaire, nous constatons une ségrégation entre les moitiés diméthylphényl d'une part et les fragments métalliques et les unités TTF de l'autre part. Cet arrangement est contrôlé par des interactions de type  $C-H \cdots Cl$  qui s'établissent entre l'atome de chlore et les atomes d'hydrogène des molécules adjacentes et qui varient entre 2.740 et 2.904 Å (tableau 46).

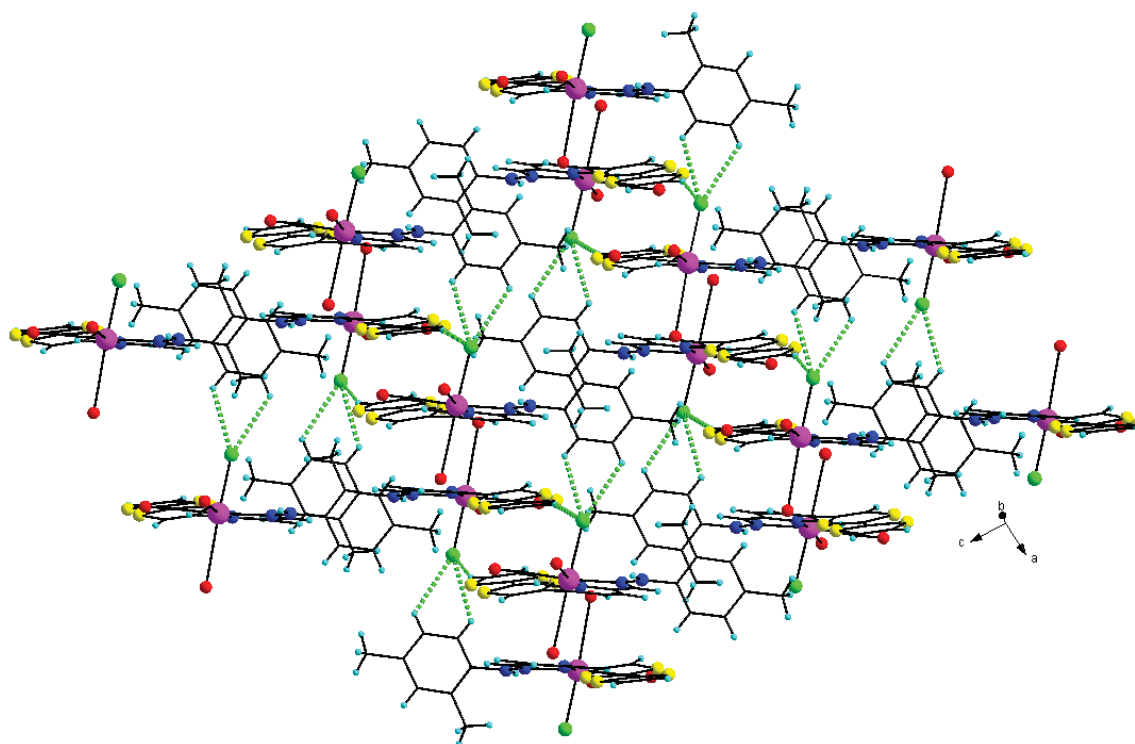


Figure 226. Empilement des molécules de **ReL12** (liaison C–H...Cl est représentée en vert).

Tableau 46. Liaisons et angles de **ReL12**

| Liaisons (Å) |           |             |           |
|--------------|-----------|-------------|-----------|
| C8-N3        | 1.329(14) | C22-Re1     | 1.95(2)   |
| C11-N3       | 1.354(16) | C23-O3      | 1.196(15) |
| C12-N2       | 1.330(14) | C23-Re1     | 1.852(10) |
| C13-N1       | 1.418(15) | Cl1-Re1     | 2.464(4)  |
| C21-O1       | 1.130(15) | N1-N2       | 1.347(12) |
| C21-Re1      | 1.922(12) | N2-Re1      | 2.160(7)  |
| C22-O2       | 1.110(2)  | N3-Re1      | 2.162(10) |
| Angles (°)   |           |             |           |
| C23-Re1-C21  | 88.5(5)   | C22-Re1-N3  | 95.7(5)   |
| C23-Re1-C22  | 87.4(5)   | N2-Re1-N3   | 75.2(3)   |
| C21-Re1-C22  | 89.5(6)   | C23-Re1-Cl1 | 94.9(4)   |
| C23-Re1-N2   | 169.9(4)  | C21-Re1-Cl1 | 91.4(4)   |
| C21-Re1-N2   | 100.5(4)  | C22-Re1-Cl1 | 177.5(4)  |
| C22-Re1-N2   | 97.3(5)   | N2-Re1-Cl1  | 80.3(3)   |
| C21-Re1-N3   | 173.6(5)  | C23-Re1-N3  | 95.4(4)   |
| N3-Re1-Cl1   | 83.2(3)   |             |           |

Notons l'existence d'un allongement des groupements carbonyle équatoriaux par rapport à l'axial, avec des différences de 0.066 et 0.086 Å. La même chose pour les liaisons métal-carbonyles sont légèrement plus longues pour les groupements équatoriaux que pour l'axial, avec des différences de 0.07 et 0.98 Å. Etant donné que l'arrangement structural diffère par rapport au complexe **ReL10**, les groupements carbonyle dans ce cas n'interviennent à aucun contact intermoléculaire.

A l'état solide, les molécules du complexe adjacentes sont interconnectées par des nombreux contacts de type C...C et C...S respectivement 3.33 et 3.48 Å comme représenté dans la figure 227.

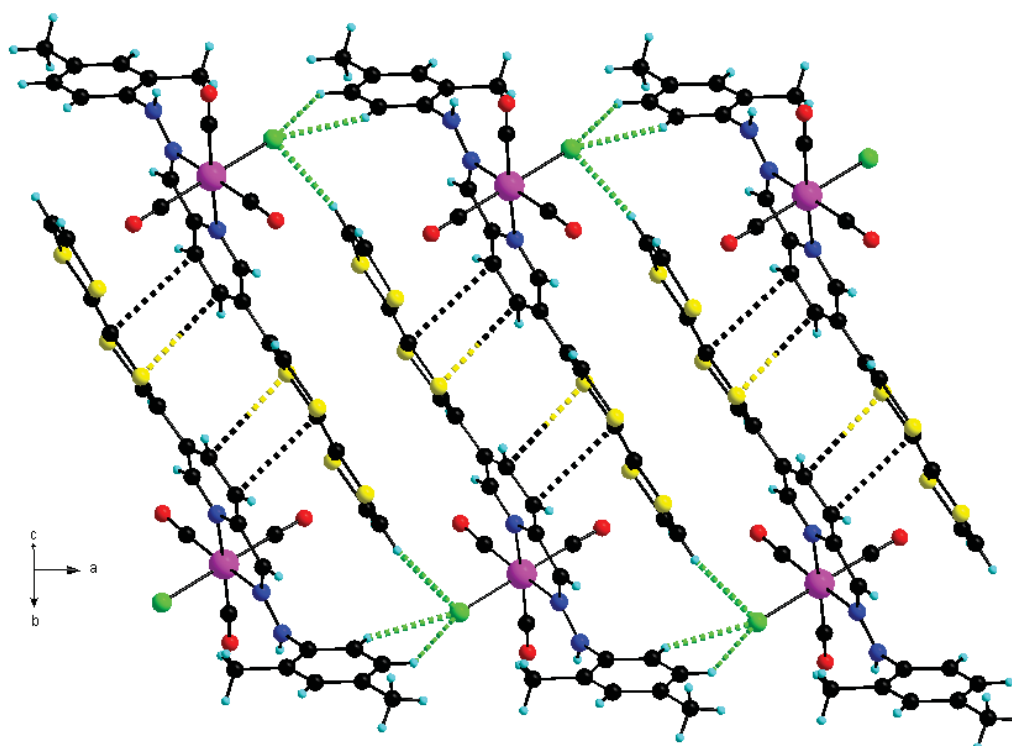


Figure 227. Empilement des molécules de **ReL12**, C...C en pointillées noir et C...S en pointillées noir-jaune

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses vers la préparation de nouveaux complexes électroactifs avec d'autres cations métalliques tels que Cu(II), Fe(II), Co(II), et également par électrocristallisation de ces donneurs la préparation de sels de radicaux cations.



# Chapitre VI:

*Matériaux*

*Moléculaires à base de  
TTF-Pyrimidine*

---



Il est reconnu que le phénomène de la transition de spin (TS) coïncide historiquement avec le développement de la chimie de coordination et en particulier de la théorie du champ cristallin. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois en 1931 par Cambi lors de l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température d'une série de complexes à base de Fe(III) ( $3d^5$ ) [1]. Le premier composé à transition de spin à base de Fe(II) ( $3d^6$ ) a été décrit en 1964 par Baker [2]. Depuis ce jour, le domaine de la transition de spin a subi une considérable évolution et il représente un axe de recherche très attirant confirmé par de nombreuses études autant en chimie qu'en physique. Le phénomène de la transition de spin a été rencontré plus souvent pour des composés à base de métaux de transitions avec une configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^7$  et une géométrie octaédrique ou légèrement distordue. On peut citer le fer Fe(II) et Fe(III) [1,3], le cobalt Co(II) et Co(III) [4], le manganèse Mn(II) et Mn(III) [5,6] et le chrome Cr(II) [7,8].

L'un des intérêts de ces composés à transition de spin est leur capacité à accéder à différents états électroniques suite à différentes perturbations, telles que la pression, la température, ou par un champ magnétique etc.

Plus récemment l'unité pyrimidine a été une unité de choix pour la conception de ligands pour de nombreux complexes métalliques à base de fer et de cobalt possédant des propriétés intéressantes telles que la transition de spin.

Comme indiqué au chapitre précédent, un des axes de recherches le plus abordé ces dernières années concerne les matériaux moléculaires multifonctionnels au sein des quels il existe une ou plusieurs propriétés physicochimiques. Parmi ceux-ci, la combinaison des propriétés de conduction et des propriétés magnétiques (transition de spin, ferromagnétisme...) est un axe d'un intérêt certain. Dans ce cadre nous nous sommes intéressés à l'association de l'unité TTF

[1] L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* 1931, 13, 809; b) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, A, 15, 1932, 266; c) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, B, 15, 1932, 329; d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70, 1937, 2067

[2] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, 1184.

[3] a) H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. (Dalton Trans)* 1987, 1341; b) S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorg. Chem.* 35, 1996, 4676.

[4] a) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 23, 1984, 2722; b) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.* 26, 1987, 3977.

[5] a) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1974, 7669; b) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics*, 6, 1987, 1912.

[6] a) P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1981, 241; b) L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* 36, 1997, 3503.

[7] M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 4, 1993, 421.

[8] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* 234, 2004, 23.

(connue pour ces propriétés de conduction) avec des ligands susceptibles de former des complexes métalliques à base de métaux de transition tels que le fer(II), le cobalt(II), le manganèse(II), etc... Ainsi, des complexes électroactifs au sein des quels subsistent la conduction électrique et les propriétés magnétiques ont été décrit [9].

Dans le cadre de la recherche de nouveaux ligands à base de TTF et de leurs complexes électroactifs, nous avons consacré cette partie de notre travail à la préparation de nouveaux dérivés pyrimidiniques en utilisant le motif 2,4-dichloropyrimidine. Récemment plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de ce type de dérivés afin de construire de nouveaux systèmes possédant des propriétés spécifiques (structurales et physiques). En premier lieu, nous allons définir le motif pyrimidine puis on fera référence à certains travaux obtenus avec ce motif.

## I. Les pyrimidines

Il est connu que les dérivés de la pyrimidine sont des éléments essentiels du vivant grâce à leur existence dans de nombreuses molécules naturelles [10]. En particulier nous citerons les bases pyrimidiniques (uracile, thymine et cytosine) (figure 228) qui interviennent principalement dans la construction des acides nucléiques d'ADN et d'ARN. La pyrimidine (ou 1,3-diazine) est une molécule azotée hétérocyclique aromatique ( $C_4H_4N_2$ ) comportant deux atomes d'azote. Elle est aussi un isomère de position de la pyridazine (1,2-diazine) et de la pyrazine (1,4-diazine).

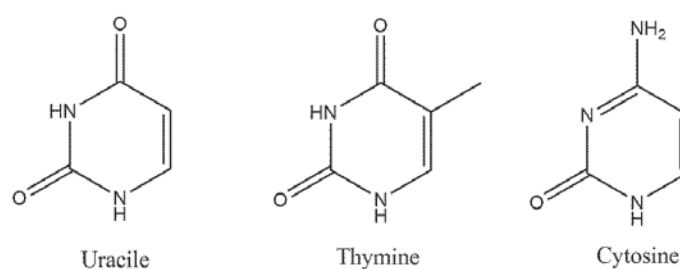


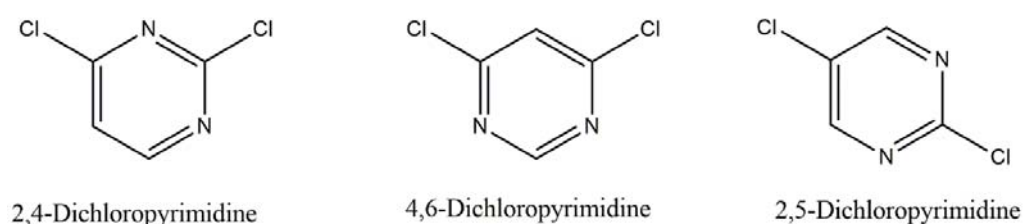
Figure 228. Les différentes bases pyrimidiniques

[9] (a) L. Ouahab, *Chem. Mater.* **9**, **1997**, 1909-1926; b) E. Coronado, J. R. Galan-Marcos, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, **408**, **2000**, 447-449; c) L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 933-941; d) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.*, **104**, **2004**, 5419-5448; e) F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito *Inorg. Chem.*, **42**, **2003**, 1791-1793; e) M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, *Dalton Trans.*, **40**, **2011**, 2154-2156.

[10] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **171**, **1953**, 737-138.

De nombreux composés de la pyrimidine ont révélé une large gamme d'activités biologiques (analgésique, acaricide, antibiotique, anti-inflammatoire, herbicide, fongicide et pesticide) [11,12,13,14,15,16]. L'intérêt pour la synthèse et la réactivité des hétérocycles pyrimidiniques a connu un grand essor de par leurs propriétés. Par conséquent, beaucoup de systèmes à base de pyrimidine ont été synthétisés à partir du dichloropyrimidine, pour étudier leurs propriétés physiques ou leurs activités biologiques ainsi que structurales.

La dichloropyrimidine existe sous la forme de trois isomères de position : la 2,4-dichloropyrimidine, la 4,6-dichloropyrimidine et la 2,5-dichloropyrimidine (figure 229).



Figures 229. Différents isomères de la dichloropyrimidine

## II. *Etat de la littérature concernant l'utilisation de la 2,4-dichloropyrimidine pour la synthèse des ligands et leurs complexes métalliques*

Des efforts importants ont été effectués en 2003 par l'équipe du Dr. J.-M. Lehn concernant la préparation et l'étude de complexes à valence mixte  $[2, 2] \text{Co}_2^{\text{II}} \text{Co}_2^{\text{III}}$  d'un ligand à base de pyrimidine ainsi que de complexes hétérométalliques (figure 230). Ils ont mis en évidence l'assemblage de grilles régiosélectives hétérométalliques pouvant être contrôlées par la variation du potentiel d'oxydation des complexes de cobalt protonés par rapport à ceux non-protonés [17].

[11] A. H. Bedair, H. A. Emam, N. A. El-Hady, K. A. R Ahmed, A. M. El-Agrody. *Il Farmaco*, 56, **2001**, 965-973.

[12] S. L. Hargreaves, B. L. Pilkington, S. E Russell, P. A. Worthington, *Tetra.lett.* 41, **2000**, 1653–1656.

[13] P. Lumen *Biophysica, Acta* 1364, **1998**, 287–296

[14] M. M. Ghorab, F. A. Ragab, S. I. Alqasoumi, A. M. Alafeefy, S. A. Aboulmagd, *Eur.j.med chem*, 45, **2010**, 171–178.

[15] A. Agarwal, K. Srivastava, S. K. Puri, P. M. S. Chauhan, *Bioorg.med.chem.* 13, **2005**, 4645–4650.

[16] C. C. Musonda, G. A. Whitlock, M. J. Witty, R. Brun, M. Kaiser, *Bioorg.med. chem.lett.* 19, **2009**, 401–405.

[17] L. H. Uppadine, J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, **2004**, 240

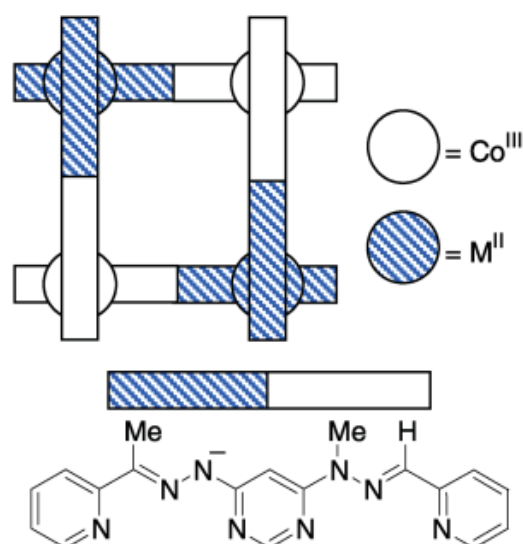


Figure 230. Auto-assemblage de grille [2×2], complexes hétérométalliques [17]

On peut citer également les travaux réalisés par J-M Lehn *et al* concernant la préparation de grilles [2×2] avec le Zn(II) [18]. De fait, l'empilement  $\pi$ - $\pi$  rencontré dans les complexes entre le cycle phényle et les unités hydrazones des ligands perpendiculaires favorise un arrangement orthogonal parfait approprié pour des applications dans les systèmes métallo-supramoléculaire auto-organisés. Aussi, les complexes de zinc offrent la possibilité d'étudier l'acido-basicité sans les effets ajoutés en raison de paramagnétisme ou de la chimie redox (figure 231).

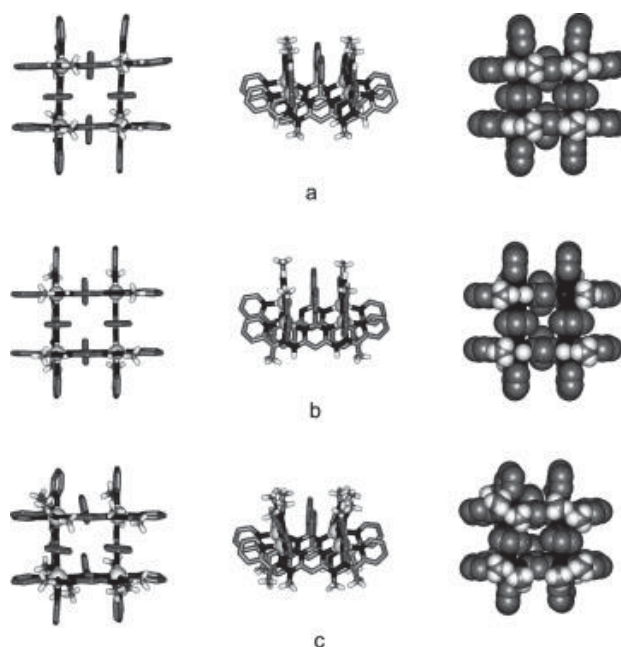


Figure 231. Structure cristalline de grille [2×2] de  $Zn_4^{2+}$  [18]

[18] M. Barboiu, M. Ruben, G. Blasen, N. Kyritsakas, E. Chacko, M. Dutta, O. Radekovich, Kimberly Lenton, David J. R. Brook, and Jean-Marie Lehn

Plus récemment l'équipe d'H-Z Kou s'est concentrée sur la préparation de nouveaux ligands à base de pyrimidine et leurs complexes de Fe(II) ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques [19]. Trois complexes à base de Fe(II) ont été préparés ;  $\text{Fe}_4(\text{HL}^1)_4\text{Cl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  **1**,  $\text{Fe}_4(\text{HL}^1)_4(\text{BF}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  **2** et  $\text{Fe}_4(\text{HL}^2)_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **3** (figure 232). Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que les états de spin des complexes sont liés aux substituants portés par le groupement phényle et que la transition de spin se produit uniquement dans les complexes **1** et **2**, qui sont dérivés d'un ligand volumineux, alors que le complexe **3** est diamagnétique (figure 233). De plus, les températures de transition des complexes **1** et **2** sont proches de la température ambiante et dépendent des contre anions. Ils ont montré que la transition de spin peut être réglée de manière réversible par le phénomène de déshydratation et d'hydratation.

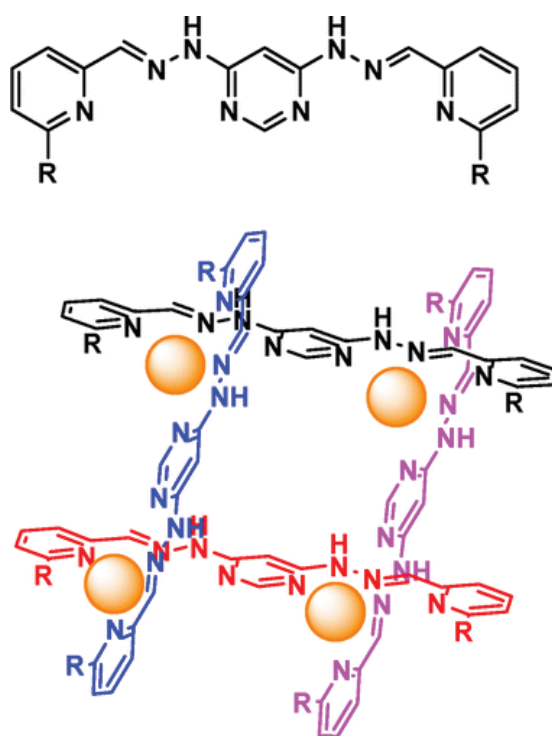


Figure 232. Structure de ligands  $\text{H}_2\text{L}^1$  ( $R = \text{Br}$ ) et  $\text{H}_2\text{L}^2$  ( $R = \text{Me}$ ) et grille  $[\text{Fe}_4(\text{HL}^x)]^{4+}$  [19]

[19] Y-T. Wang, S-T. Li, S-Q. Wu, A-L. Cui, D-Z. Shen, H-Z. Kou, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2013, 5942–5945

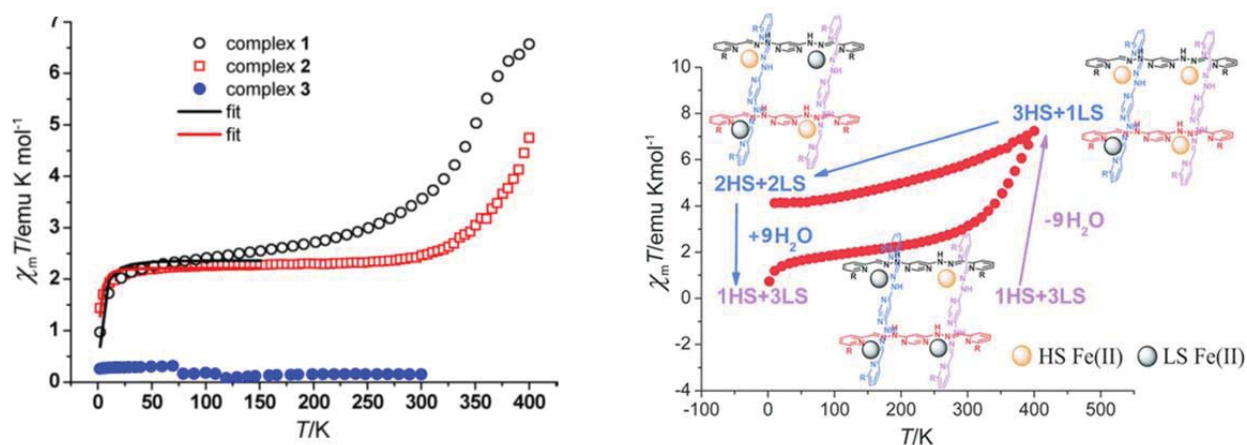


Figure 233. Variation de  $\chi_m T$  en fonction de la température [19]

Les travaux de la même équipe se poursuivent par l'étude des complexes de Co(II) [20]. L'étude par diffraction des rayons X a montré la formation du complexe  $\text{CoL}_2$  pour le ligand portant un seul groupement hydrazone-pyridine et la formation d'une grille  $[2 \times 2]$  pour le ligand portant deux groupements hydrazone-pyridine (figure 234).

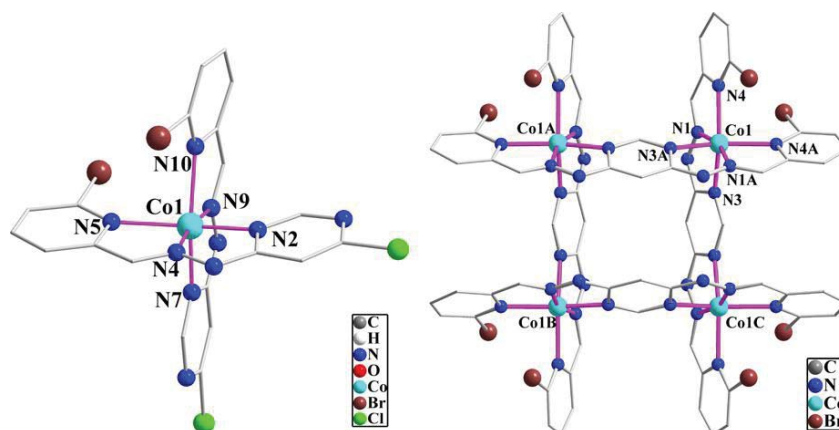


Figure 234. Structure cristalline des complexes de Co(II) [20]

Pour les deux complexes le cobalt présente une géométrie octaédrique entourée par six atomes d'azote du ligand tridentates. Ces deux complexes présentent des arrangements remarquables des molécules qui sont stabilisées par plusieurs types de contact (figure 235).



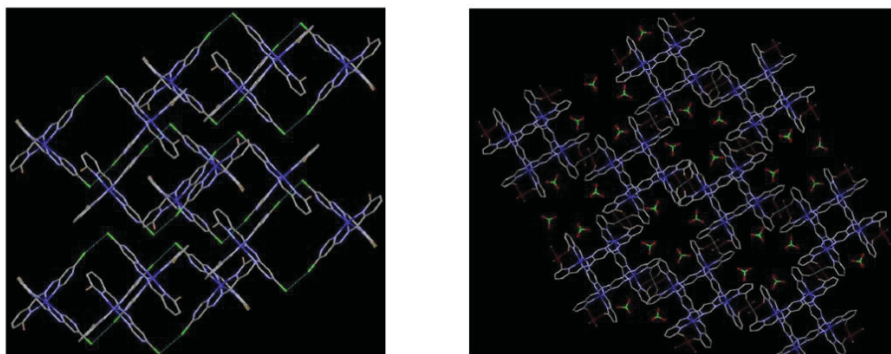


Figure 235. Empilement des molécules dans les complexes 1 (à gauche) et 3 (à droite) [20]

La susceptibilité magnétique qui caractérise le complexe de Co(II) montre que les deux processus de transition de spin se produisent différemment. Le comportement de transition de spin est dirigé par le ligand polydenté partiellement déprotoné, ce qui favorise la déformation structurelle requise par la transition de spin (figure 236).

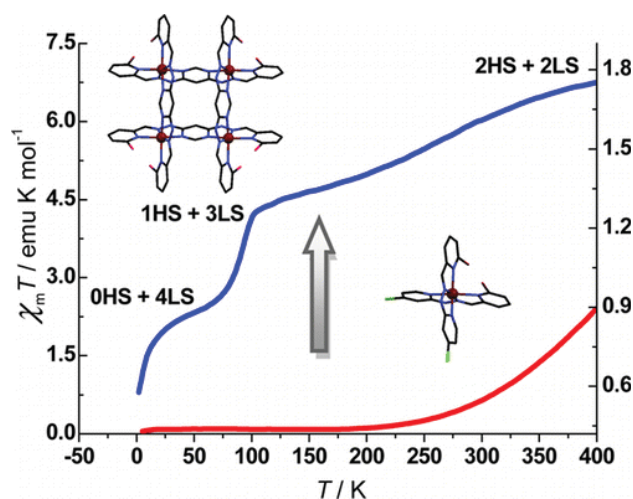


Figure 236. Variation de  $\chi_m T$  en fonction de la température [20]

Sur la base de ces résultats et des résultats décrits au chapitre précédent pour les ligands électroactifs, nous nous sommes intéressés à la préparation d'une nouvelle série de ligands multifonctionnels incorporant le motif hydrazone-pyrimidine ainsi que l'unité TTF, comme présenté dans le schéma 34.

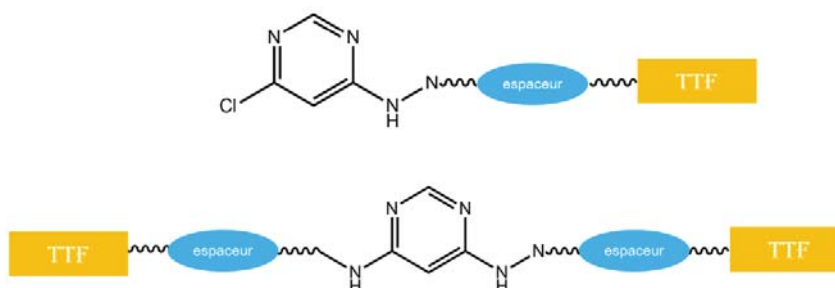


Schéma 34. Modèle structural des ligands cibles

La synthèse de ces systèmes nécessite le passage par les trois étapes suivantes :

- ✓ Fonctionnalisation de la 2,4-dichloropyrimidine
- ✓ Fonctionnalisation du TTF
- ✓ Préparation du ligand par condensation entre les deux unités

Nous avons envisagé dans un premier temps la synthèse de récepteurs pyrimidine incorporant une ou deux jonctions amine. De façon analogue à la série dinitrophényl-TTF et diméthylphényl-TTF, nous nous sommes alors tournés vers l'utilisation des intermédiaires TTF **1** et **2**.

### III. Ligands à base de TTF-Pyridine

#### Mono TTF-Pyridine

##### 1. Préparation du précurseur

Nous avons suivi la méthode décrite dans la littérature pour la synthèse du précurseur 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine **3**. En effet, à 10 °C la 2,4-dichloropyrimidine a été mise à réagir avec l'hydrazine monohydrate pendant 5 h (schéma 35). Par filtration et lavage avec l'eau puis le méthanol, la 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine **3** a été obtenue sous forme d'une poudre beige.

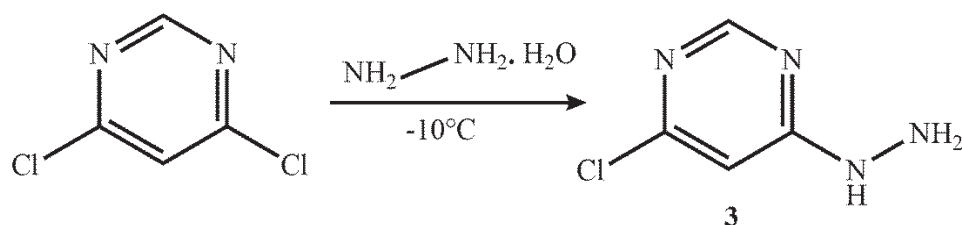
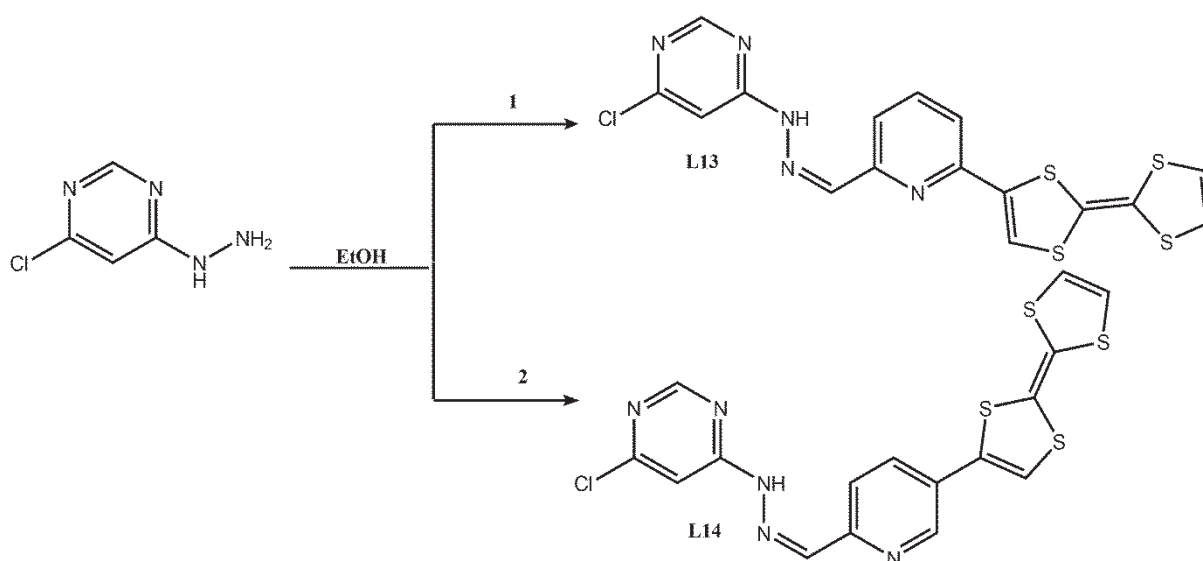


Schéma 35. Synthèse du précurseur **3**

##### 2. Ligands

###### a. Synthèse

Pour accéder aux ligands cibles nous avons utilisé les mêmes aldéhyde-TTF **1** et **2** préparés précédemment dans le chapitre 3. La 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine a été mise à réagir avec le 6-([2,2'-Bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldéhyde et le 5-([2,2'-Bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldéhyde dans l'éthanol au reflux (schéma 36). Les ligands nommés respectivement **L13** et **L14** ont été obtenus avec des rendements quantitatifs sous forme de poudres violette et orange.

Schéma 36. Synthèse de **L13** et **L14**

## b. Propriétés optiques et électrochimiques

### ➤ Propriétés optiques

Comme on l'a vu précédemment, pour tous les systèmes donneur-accepteurs qui ont déjà été préparés, la spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse de choix. De plus, les composés à base de pyrimidine présentent souvent une forte coloration qui est due à des transferts de charge expliqués par l'existence d'une large bande d'absorption.

Des études par spectroscopie UV-Visible ont été réalisées pour les ligands **L13** et **L14** dans le dichlorométhane à température ambiante avec une concentration de l'ordre de  $10^{-5}$  M (figure 237). Le pyrimidinehydrazone-TTF **L13** présente en solution une coloration orange et le pyrimidinehydrazone-TTF **L14** donne à concentration identique une coloration violette. Pour les deux ligands on observe une bande d'absorption intense centrée entre 310 et 338 nm, classique pour les dérivés du TTF. Une large bande à 399 nm pour **L13** et à 458 nm pour **L14** correspond à un transfert de charge intramoléculaire de l'unité donneur TTF vers l'unité acceptrice pyridine hydrazone pyrimidine. En effet, la différence de coloration est expliquée par un déplacement de la bande qui correspond au transfert de charge vers les plus grandes longueurs d'onde.

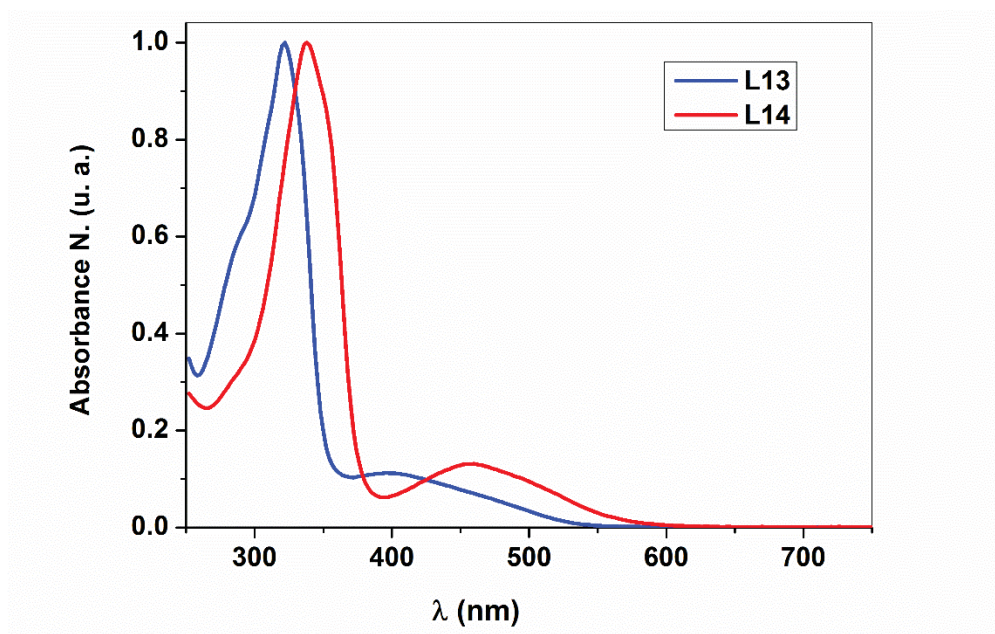


Figure 237. Spectres UV-Visible de **L13** et **L14** dans le dichlorométhane

➤ Propriétés électrochimiques

Les études par voltampérométrie cyclique ont été effectuées pour les deux ligands en utilisant comme sel du fond le  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M). Ces études montrent une réversibilité des deux vagues d'oxydation du TTF pour **L13** et **L14** (figure 238). Les valeurs obtenues pour les potentiels sont regroupées dans le tableau suivant (tableau 47). De fait, les potentiels d'oxydation du ligand **L14** sont plus élevés que ceux du ligand **L13**. Ce décalage est dû au fort transfert de charge présent dans **L14**. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie UV-Visible.

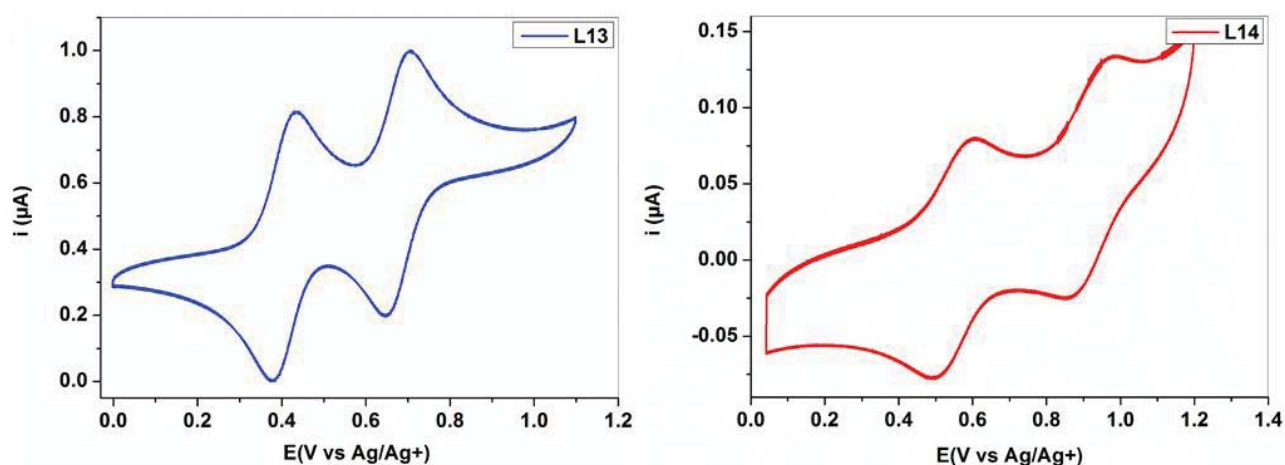


Figure 238. Voltammogrammes de **L13** et **L14** dans  $\text{DMF}/\text{CH}_3\text{CN}$  ( $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ),  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M),  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , carbone vitreux.

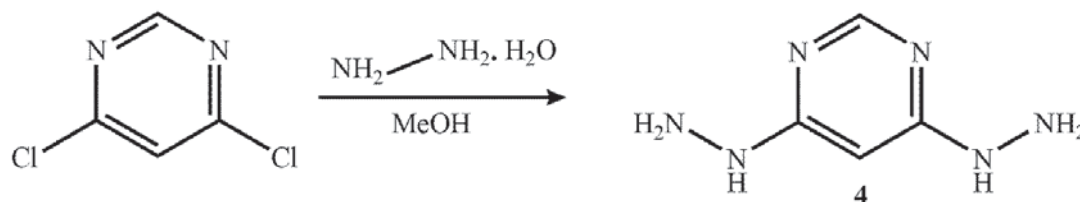
Tableau 47. Potentiels d'oxydations des ligands **L13** et **L14**

| Ligands    | $E_1^{1/2}$ | $E_2^{1/2}$ |
|------------|-------------|-------------|
| <b>L13</b> | 0.405       | 0.674       |
| <b>L14</b> | 0.545       | 0.917       |

#### IV.1 Bis TTF-Pyridine

##### 1. Préparation du précurseur

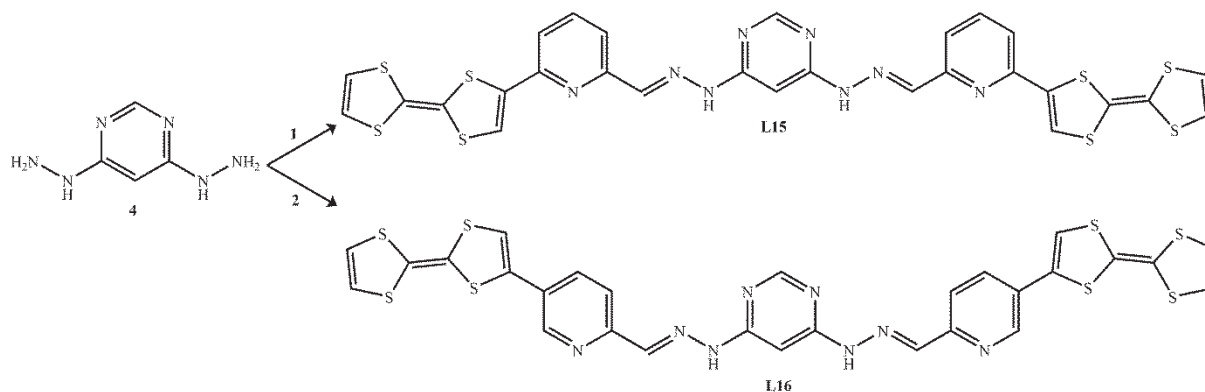
La 4,6-hydrazinylpyrimidine **4** a été préparée par la méthode décrite dans la littérature. Dans le méthanol la 2,4-dichloropyrimidine a été mise à réagir avec un excès d'hydrazine monohydrate à 50 °C (schéma 37). Une poudre blanche a été obtenue après filtration et lavage avec l'eau puis le méthanol.

Schéma 37. Synthèse de 4,6-hydrazinylpyrimidine **4**

##### 2. Ligands

###### a. Synthèse

Deux ligands **L15** et **L16** ont été préparés par réaction de la 4,6-hydrazinylpyrimidine avec les deux aldéhyde-TTF respectivement **1** et **2** dans l'éthanol (schéma 38). Ces deux ligands ont été obtenus avec des rendements acceptables sous forme d'une poudre respectivement orange et noire.

Schéma 38. Synthèse des ligands **L15** et **L16**

## b. Propriétés optiques et électrochimiques

## ✓ Propriétés optiques

Les propriétés spectroscopiques des ligands **L15** et **L16** ont été étudiées dans le diméthylformamide (DMF). On retrouve presque la même allure que celle obtenue avec les ligands mono substitués (**L13** et **L14**). Pour les ligands on observe une bande d'absorption intense à 320 nm pour **L15** et à 338 nm pour **L16** (figure 239). Un déplacement vers les longueurs d'onde plus élevées a été observé pour **L16** qui présente une délocalisation électronique plus importante que dans le cas du ligand **L15**.

En comparant les quatre ligands, on peut souligner la présence d'un léger déplacement bathochrome des bandes d'absorption pour les ligands disubstitués par rapport aux monosubstitués. Ceci est dû à l'augmentation du transfert de charge généré par la présence de deux groupements donneur TTF.

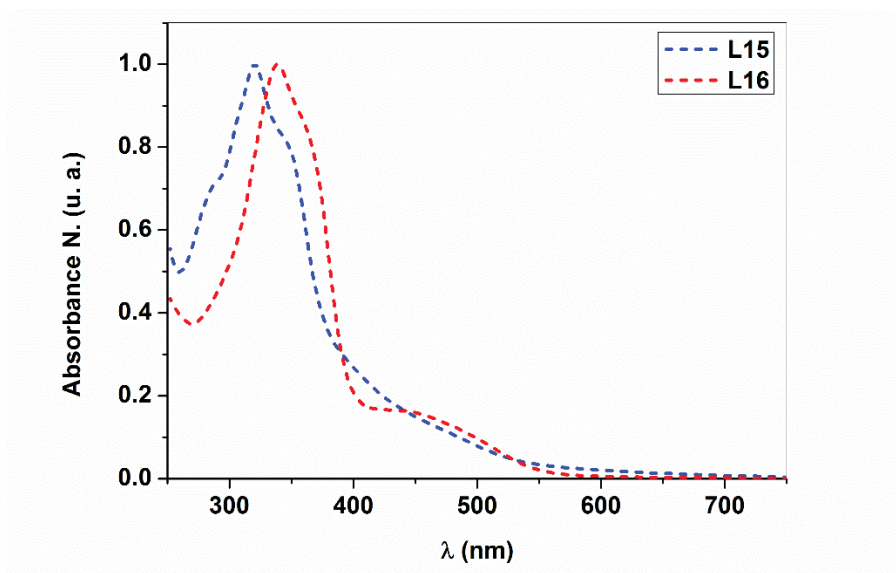


Figure 239. Spectres UV-Visible de **L15** et **L16**

## ✓ Propriétés électrochimiques

Ces composés ont également été étudiés par voltamétrie cyclique (figure 240, tableau 48). Les deux ligands présentent deux vagues d'oxydation quasi-réversibles qui correspondent respectivement à l'oxydation en radical cation et en dication. Cependant, on observe un déplacement du potentiel de la première vague d'oxydation du ligand **L16** (0.420 eV) par rapport à **L15** (0.416 eV) ce qui est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible.

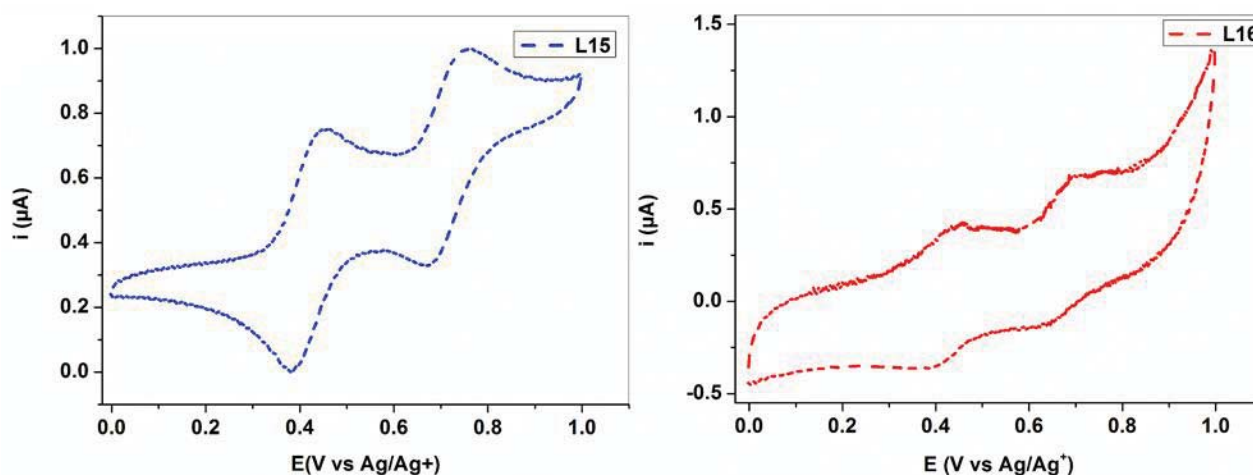


Figure 240. Voltammogrammes de **L15** et **L16** dans DMF/CH<sub>3</sub>CN ( $C = 10^{-4}$  M),  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M)),  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , carbone vitreux.

Tableau 48. Potentiels d'oxydations des ligands **L15** et **L16**

| Ligands    | $E_1^{1/2}$ | $E_2^{1/2}$ |
|------------|-------------|-------------|
| <b>L15</b> | 0.416       | 0.713       |
| <b>L16</b> | 0.420       | 0.680       |

### III.3. Complexation

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les pyrimidine-hydrazones sont de puissants complexant des ions Co(II) et Fe(II) [19,20]. Ainsi, plusieurs tentatives de complexation ont été effectuées avec différents cations métalliques.

#### 1. Complexe de zinc(II)

##### a. Synthèse et Description structurale

Le ligand **L13** a été mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile (schéma 39). Par diffusion d'éther diéthylique dans une solution du complexe, des cristaux sous forme de plaquettes noires ont été obtenus.

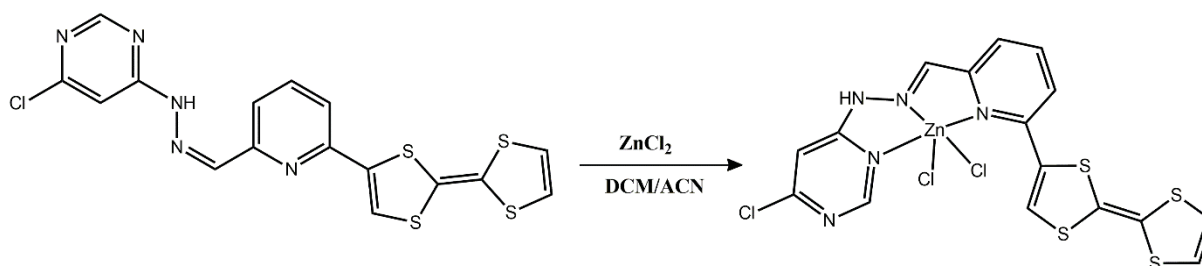


Schéma 39. Synthèse du complexe **ZnL13**

La structure du complexe **ZnL13** a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. En effet, ce complexe cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique (figure 241).

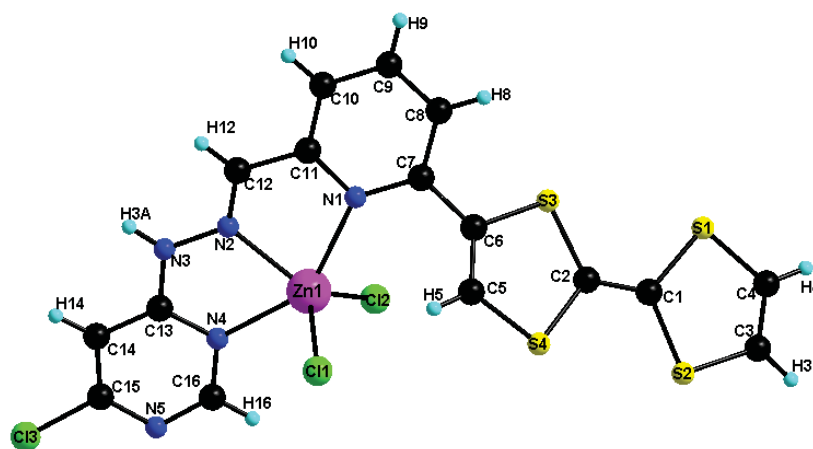


Figure 241. Structure cristalline de complexe **ZnL13**

Le complexe cristallise avec deux molécules d'eau et trois molécules d'éther diéthylique dans la maille. Le complexe métallique **ZnL13** est composé d'un seul ligand **L13** coordonné à Zn(II) par l'intermédiaire des trois atomes d'azote de la pyridine, et de l'hydrazone-pyrimidine. Le zinc se trouve dans une géométrie pentaédrique légèrement déformée. L'ensemble des liaisons et angles de ce complexe est regroupés dans le tableau 49.

Tableau 49. Liaisons et angles dans **ZnL13**

| bond length (Å)  |           |            |           |
|------------------|-----------|------------|-----------|
| <b>Complex 1</b> |           |            |           |
| Zn1—N1           | 2.267(2)  | Zn1—Cl1    | 2.260(1)  |
| Zn1—N2           | 2.089(3)  | Zn1—Cl2    | 2.239(1)  |
| Zn1—N4           | 2.231(3)  | N4—C13     | 1.334(6)  |
| C13—N3           | 1.357(4)  | N3—N2      | 1.366(4)  |
| N2—C12           | 1.272(3)  | C12—C11    | 1.468(5)  |
| angle values (°) |           |            |           |
| N1—Zn1—N2        | 74.55(10) | Cl2—Zn1—N1 | 98.04(7)  |
| N2—Zn1—N4        | 73.22(12) | Cl2—Zn1—N2 | 130.13(8) |
| N4—Zn1—Cl1       | 93.46(10) | Cl2—Zn1—N4 | 96.65(9)  |
| Cl1—Zn1—Cl2      | 118.81(4) | Cl1—Zn1—N1 | 105.04(7) |



A l'état solide, la molécule du complexe **ZnL13** n'est pas plane (figure 242-b). En effet, les angles dièdres entre la pyridine et les différents fragments du complexe sont donnés dans le tableau 50, figure 242-a.

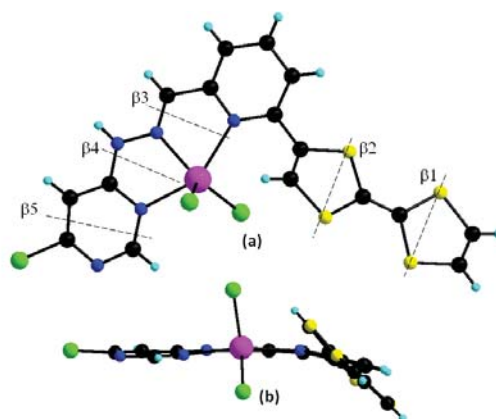


Figure 242. Structure cristalline du complexe **ZnL13**

Tableau 50. Angles dièdres dans **ZnL13**

|              | $\beta 1$ | $\beta 2$ | $\beta 3$ | $\beta 4$ | $\beta 5$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>ZnL13</b> | 30.38(11) | 36.67(9)  | 11.28(11) | 14.62(13) | 14.06(11) |

A l'échelle supramoléculaire, chaque atome de chlore intervient dans des liaisons intermoléculaires de type hydrogène avec les hydrogènes des molécules adjacentes : C–H $\cdots$ Cl varie entre 2.747 et 2.923 Å. Ceci aboutit à la formation de chaînes supramoléculaires en 3D (figure 243). En outre, ces molécules sont stabilisées par de courtes contacts de type S $\cdots$ S et Cl $\cdots$ S, avec des distances S7 $\cdots$ S7 de 3.499 (10) Å et Cl4 $\cdots$ S5 de 3.566 (14) Å.

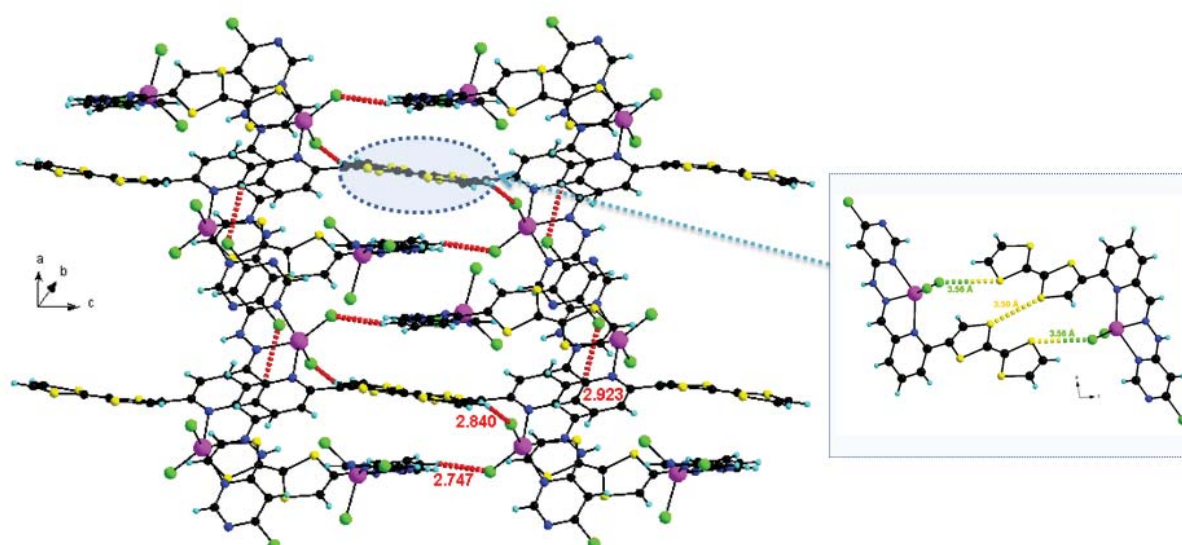


Figure 243. Empilement des molécules dans **ZnL13**. (contact C–H $\cdots$ Cl, en rouge, S $\cdots$ S, en jaune et Cl $\cdots$ S jaune-vert)

A l'état solide et dans le plan ac, les molécules de **ZnL13** adoptent un arrangement de type tête à tête. De fait, le long de l'axe b, ces molécules forment des dimères interconnectés par un contact Cl...Cl qui s'établit par deux atomes de chlore l'un coordonné au zinc(II) et l'autre provenant de la pyrimidine avec une distance Cl...Cl égale à 3.431(1) Å. La zone formée par ce contact dans ces dimères est matérialisée par un remplissage gris (figure 244).

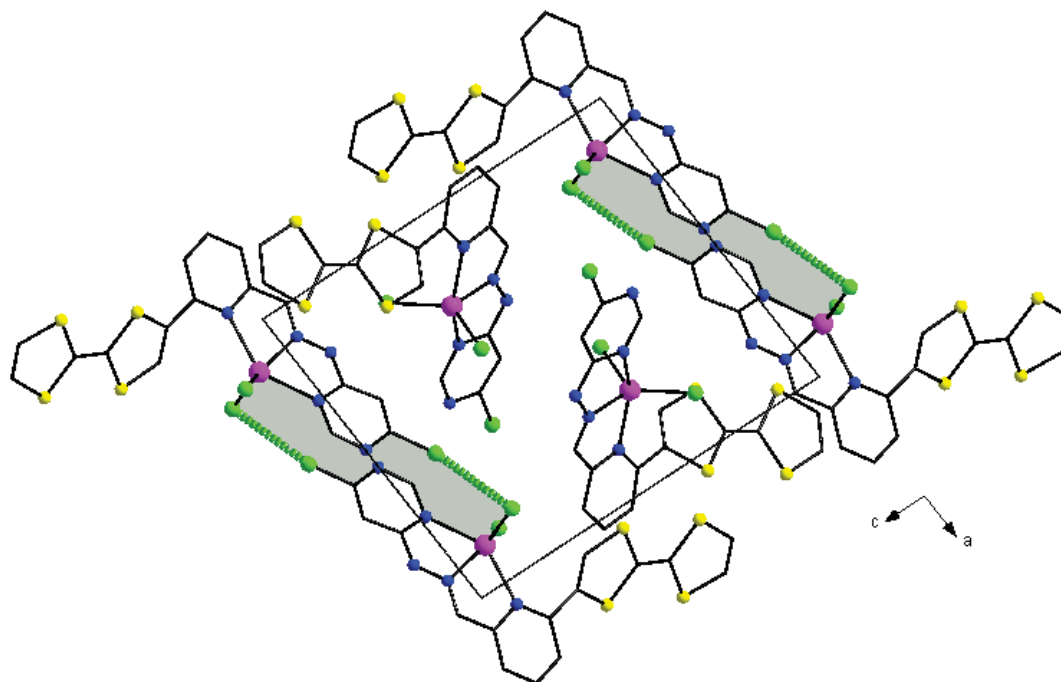


Figure 244. Dimères dans **ZnL13**, Cl...Cl représenté en vert

#### b. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques du complexe **ZnL13**

Le spectre UV-Visible du complexe **ZnL13** a été enregistré dans le dichlorométhane avec une concentration de l'ordre de  $C = 10^{-5}$  M à température ambiante (figure 245). En effet, le spectre montre un comportement similaire à celui du ligand libre avec un déplacement bathochrome de la bande relative à l'ICT de 33 nm par rapport au ligand libre. Ceci s'explique l'augmentation de l'effet accepteur d'électron du ligand après la complexation avec le zinc(II) qui agit comme un acide de Lewis.

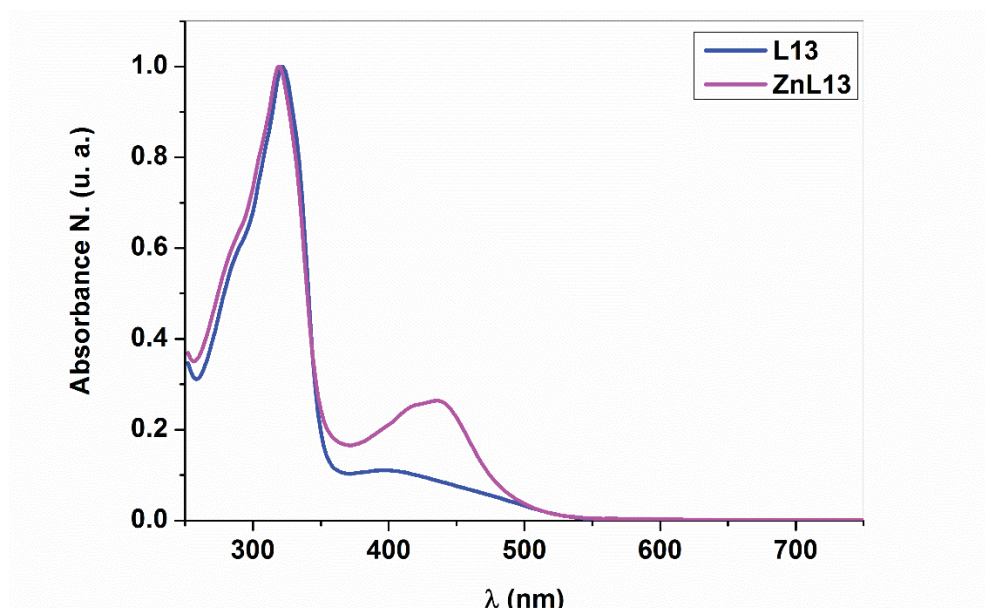


Figure 245. Spectre UV-Visible du complexe **ZnL13**

Le voltammogramme du complexe **ZnL13** se caractérise par deux vagues d'oxydation réversibles à un électron (figure 246). Après la complexation avec le zinc(II), le spectre montre un déplacement des potentiels d'oxydation  $E_{ox1}$  et  $E_{ox2}$  vers de plus hauts potentiels respectivement de 31 mV et 40 mV. Cette augmentation du potentiel d'oxydation est probablement due au fait que le fragment  $ZnCl_2$  agit comme un accepteur d'électrons en diminuant la densité électronique sur l'unité TTF. Ce comportement est en accord avec les résultats du spectre d'absorption UV-Visible.

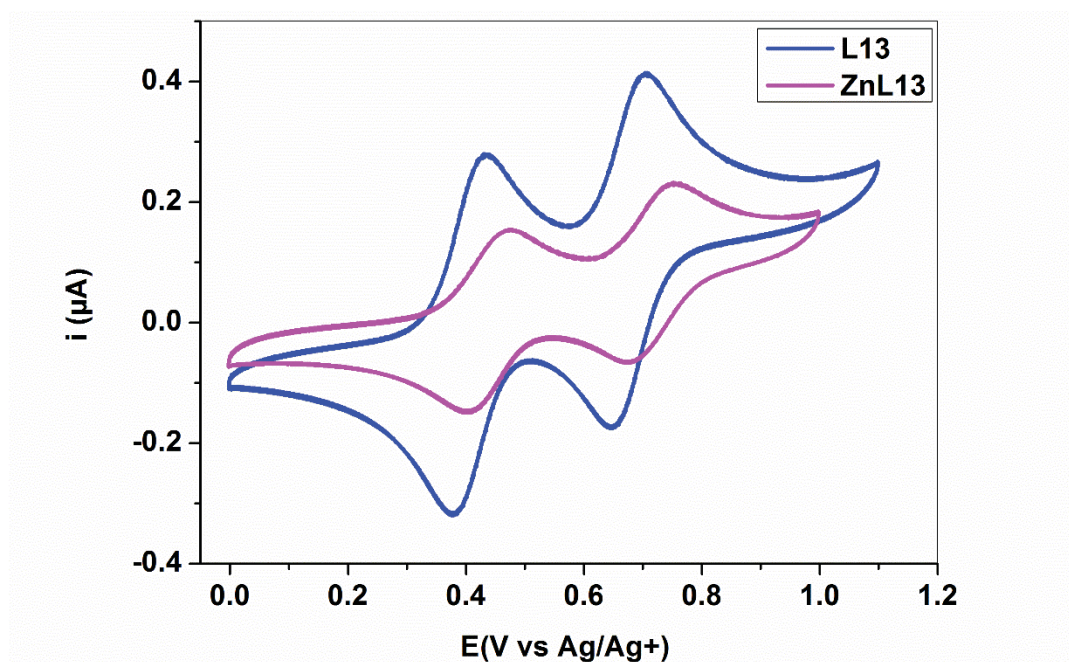


Figure 246. Voltammogramme de **ZnL13**: DCM/ACN : 9/1,  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M),  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

## 2. Complexe de cobalt

### a. Synthèse et Description structurale

Pour la synthèse de ce complexe nous avons suivi la méthode décrite dans la littérature. Le ligand **L14** a été mis à réagir avec le Co(II) utilisé sous forme de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans le méthanol (schéma 40). Après agitation le précipité obtenu par filtration a été dissous dans un mélange de méthanol/diméthylformamide. Par évaporation lente de cette solution des cristaux sous forme de plaquettes ont été obtenus.

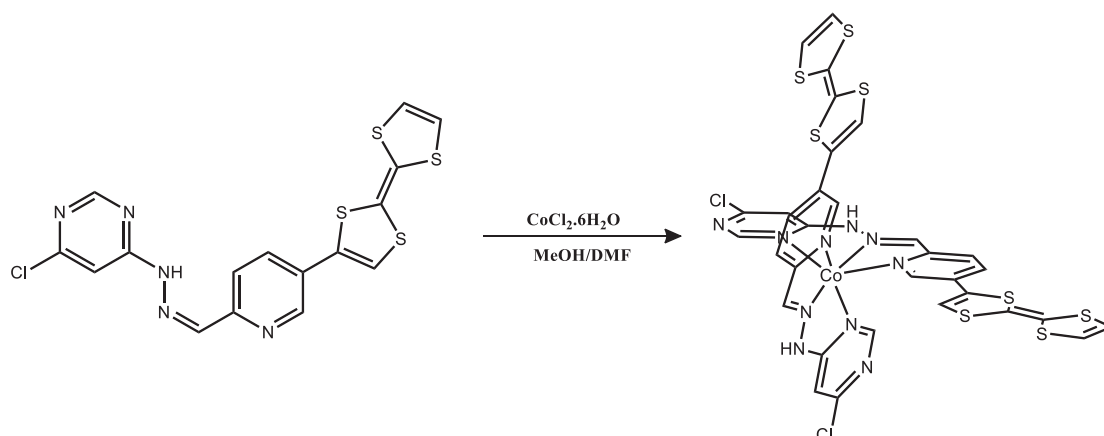


Schéma 40. Synthèse du complexe **CoL14**

Le complexe de cobalt(II) nommé **CoL14** cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$  du système trigonal avec une molécule indépendante du complexe dans l'unité asymétrique qui cristallise avec trois atomes de chlore dont deux sont en demi-occupation (figure 247).

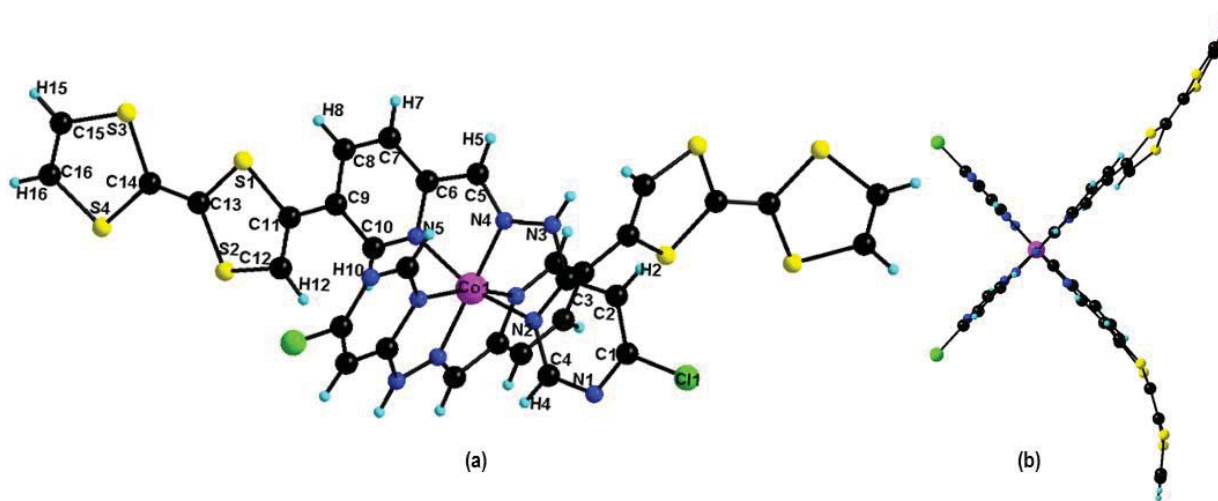


Figure 247. Structure cristalline du complexe **CoL14**

Le cation cobalt(II) est coordonné à deux ligands **L14** cristallographiquement indépendants donnant un complexe de stœchiométrie 2/1. Les deux ligands sont quasiment perpendiculaires avec un angle dièdre de  $88.17(2)^\circ$  adoptant ainsi une forme papillon (figure 247-b). Les atomes d'azote forment autour du cation  $\text{Co}^{2+}$  un octaèdre distordu. Les longueurs de la liaison Co-N axial (1.88 et 1.86 Å) formée par l'azote du fragment hydrazone sont plus courtes que les liaisons latérales (1.91 à 1.96 Å) (figure 248). Cette différence est due probablement à un effet Jahn-Teller [21,22].

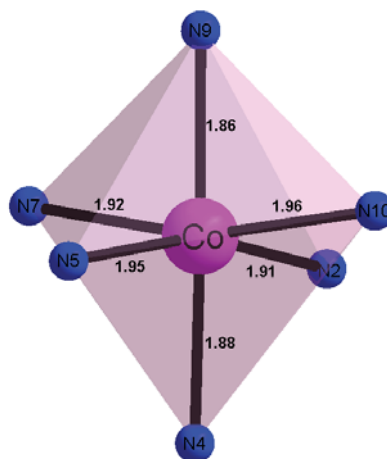


Figure 248. Géométrie octaédrique dans le complexe **CoL14**

L'ensemble des angles caractéristiques de cette géométrie est donné dans le tableau 51.

Tableau 51. Angles dans le complexe **CoL14**

| Angle ( $^\circ$ ) |          |            |           |
|--------------------|----------|------------|-----------|
| N2—Co1—N4          | 80.81(3) | N4—Co1—N5  | 83.65(3)  |
| N2—Co1—N5          | 164.5(3) | N4—Co1—N7  | 96.12(3)  |
| N2—Co1—N7          | 93.16(3) | N4—Co1—N9  | 177.14(3) |
| N2—Co1—N9          | 97.96(3) | N4—Co1—N10 | 98.77(3)  |
| N2—Co1—N10         | 89.63(2) | N7—Co1—N5  | 88.69(3)  |
| N5—Co1—N9          | 97.55(3) | N7—Co1—N9  | 81.33(3)  |
| N5—Co1—N10         | 92.52(3) | N7—Co1—N10 | 165.09(3) |

A l'état solide, un grand nombre de contacts  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  est observé entre les atomes de chlore coordonnés au cycle pyrimidine des molécules adjacentes avec une distance de 3.43 Å formant ainsi des chaînes supramoléculaires en 2D parallèles au plan ab. Le long de ces chaînes la

[21] S-Q. Wu, Y-T. Wang, A-L. Cui, H-Z. Kou, *Inorg. Chem.* 53, **2014**, 2613–2618

[22] S. Hayami, Y. Komatsu, T Shimizu, H. Kamihata, Y.-H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* 255, **2011**, 1981–1990.

distance qui sépare deux centres métalliques  $\text{Co(II)} \cdots \text{Co(II)}$  est de 7.04 Å ce qui est plus court que celle obtenue dans la littérature [21] (figure 249).

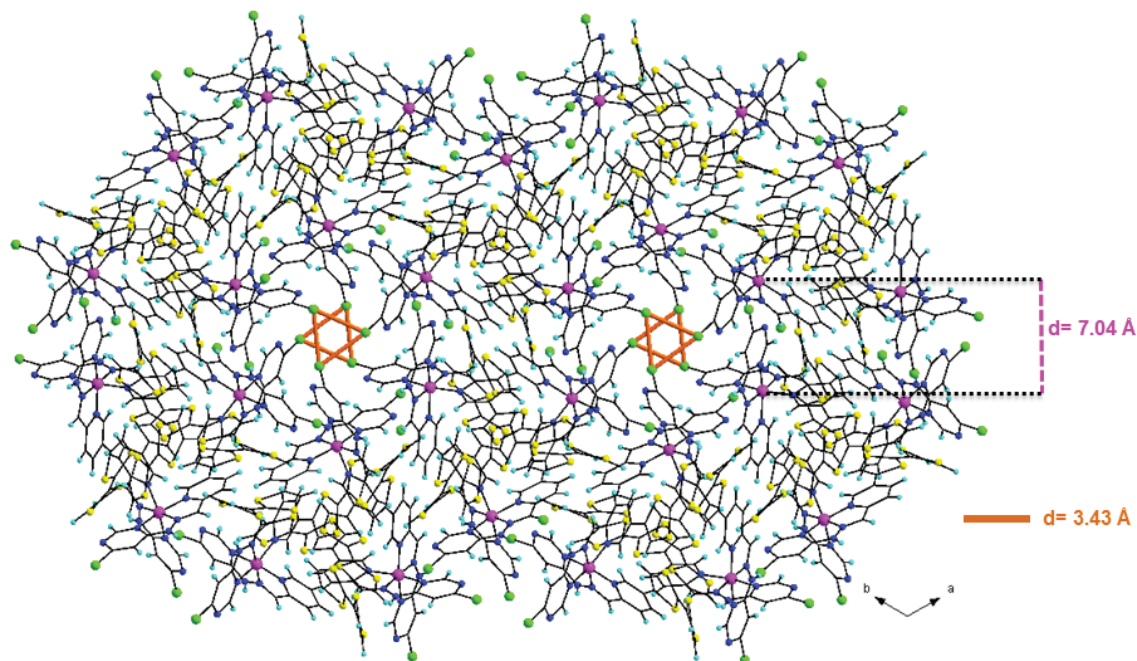


Figure 249. Empilement des molécules de **CoL14**

Comme on le voit clairement sur la figure 247-b, le fragment TTF n'est pas plan. Celui-ci présente une torsion par rapport à la pyridine dans chaque ligand de  $31.38(1)^\circ$  et  $38.05(3)^\circ$  respectivement. Plusieurs liaisons hydrogènes de type  $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$  sont établit par les atomes de chlore du contre ion et les hydrogènes des molécules adjacentes. La longueur de cette liaison varie entre 2.60 et 2.93 Å. En outre, ces molécules sont également stabilisées par de faibles contacts  $\text{C} \cdots \text{C}$  et  $\text{C} \cdots \text{Cl}$  qui sont respectivement égaux à 3.45 et 3.40 Å (figure 250).

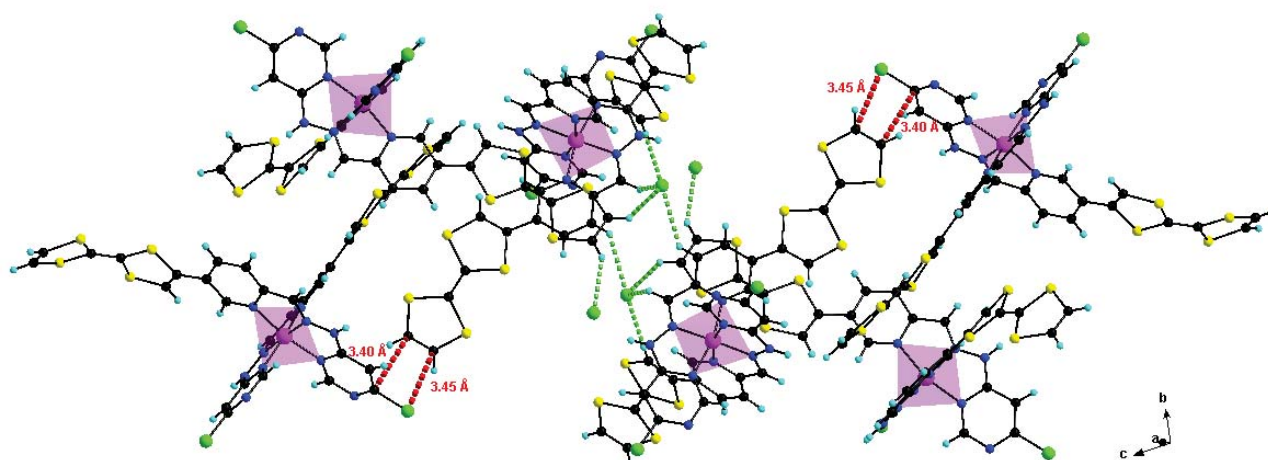


Figure 250. Contact  $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ ,  $\text{C} \cdots \text{Cl}$  et  $\text{C} \cdots \text{C}$  dans **CoL14**

### b. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques du complexe **CoL14**

Le spectre UV-Visible du complexe **CoL14** montre un comportement similaire à celui du ligand libre avec un léger déplacement de la bande intense dans l'UV qui passe de 337 nm pour le ligand L14 à 341 nm à l'état complexé. De plus, on observe également un déplacement bathochrome de la bande correspondante à l'ICT de 16 nm par rapport au ligand seul accompagné d'une augmentation de son intensité (figure 251).

Le complexe **CoL14** s'avère peu soluble et n'a pas pu être caractérisé par voltamétrie cyclique.

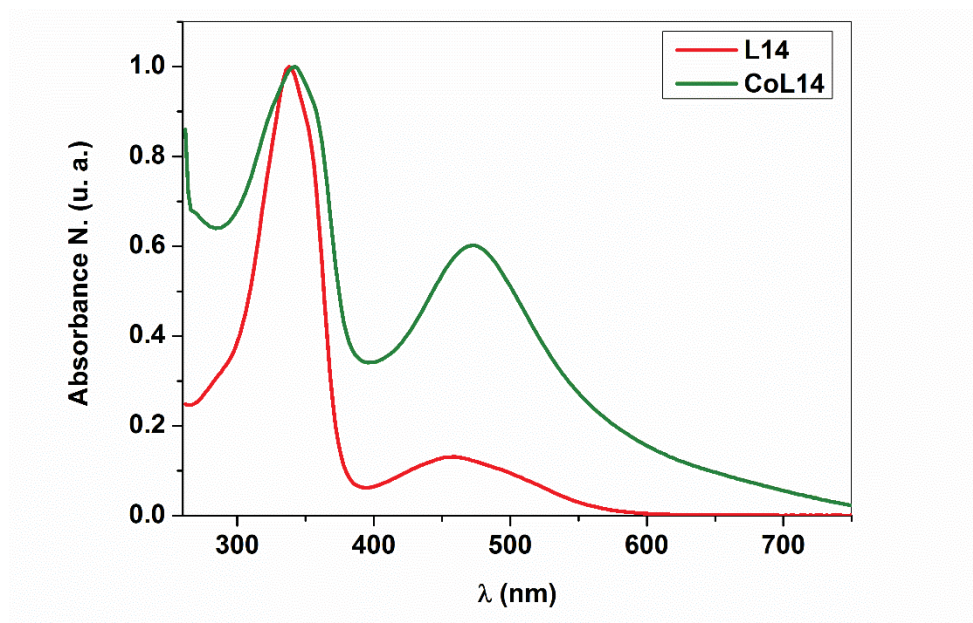


Figure 251. Spectre UV-Visible du complexe **CoL14**

## IV. Ligands à base de TTF-SMe-pyridine

Par souci de solubilité limitée de ces ligands dans plusieurs solvants organique (en particulier le disubstitué), nous avons envisagé d'ajouter une substitution sur l'unité TTF afin d'améliorer sa solubilité. Nous avons choisi d'insérer le fragment (-SMe) sur le TTF (schéma 41), ce qui nécessite plusieurs étapes de synthèse.

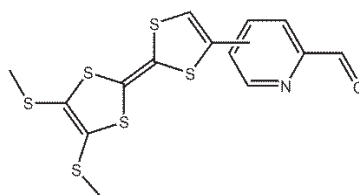


Schéma 41. Structure des précurseurs cibles

## IV.1. Préparation du précurseur

La séquence réactionnelle menant à ces aldéhydes débute avec la synthèse du bis(2-thioxo-1,3-dithiole-1,3-dithio)zincate de tétraéthylammonium (nommé zincate) [23,24].

### 1. Synthèse du zincate **5**

Par réaction de réduction de CS<sub>2</sub> par du sodium dans un mélange diméthylformamide/Xylène, le bis(2-thioxo-1,3-dithio)zincate **5** a été obtenu (schéma 42).

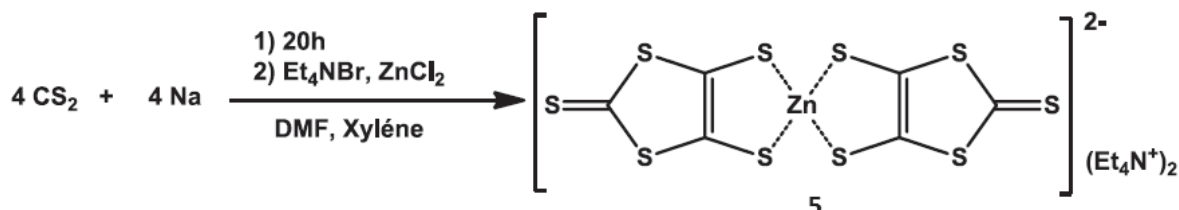


Schéma 42. Synthèse du zincate **5**

### 2. Synthèse de 1,3-dithioles-2-thione, 4-5-dithioleméthyl **6**

L'alkylation du composé **5** est ensuite menée en présence d'un excès d'iodométhane dans l'acétone et donne la 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **6** avec un rendement de 75 % (schéma 43) [25].

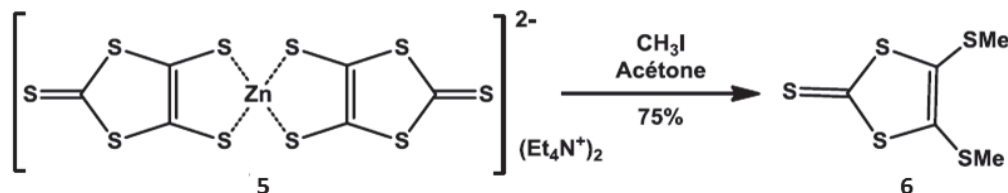


Schéma 43. Synthèse du composé **6**

### 3. 4,5-diméthoxycarbonyl-2-thioxo-1,3-dithiole **7**

La formation du cœur TTF nécessite également la préparation de la deuxième moitié 4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole **8**. En premier lieu le 4,5-diméthoxycarbonyl-2-thioxo-1,3-dithiole a été préparé dans des conditions stœchiométriques entre l'éthylène trithiocarbonate et l'acétylène dicarboxylate de méthyle dans le toluène. Il a été obtenu avec un rendement de 70 % (schéma 44).

[23] G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse and E. Hoyer, *P, S, Si and the Related Elements*, 1979, 7, 49.

[24] C. S. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce and J. A. K. Howard, *Synthesis*, 1998, 1615.

[25] K. B. Simonsen, N. Svenstrup, L. Lau, O. Simonsen, P. Mork, G. J. Kristensen, J. Becher., *Synthesis.*, 407-418, 1996.



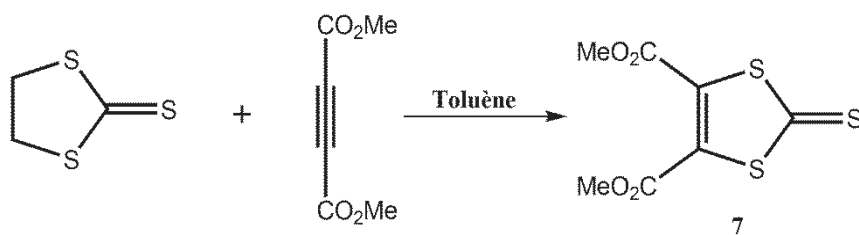


Schéma 44. Synthèse du composé 7

#### 4. 4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole 8

La conversion du composé 7 en 4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole 8 (réaction de trans-chalcogénéation) est ensuite réalisée en présence d'acétate mercurique dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme. Le composé 8 a été obtenu avec un rendement de 90 % (schéma 45).

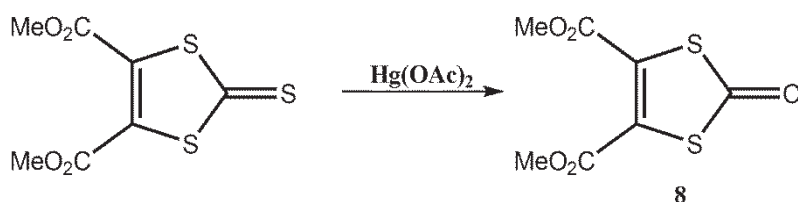


Schéma 45. Synthèse du composé 8

#### 5. Formation du squelette TTF

La dernière étape consiste à effectuer une réaction croisée entre les composés 6 et 8 dans le triméthylphosphite. Après 3 h de chauffage à reflux sous atmosphère inerte, le composé 9 a été isolé des produits d'homocouplage 9a et 9b par chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 50 % (schéma 46).

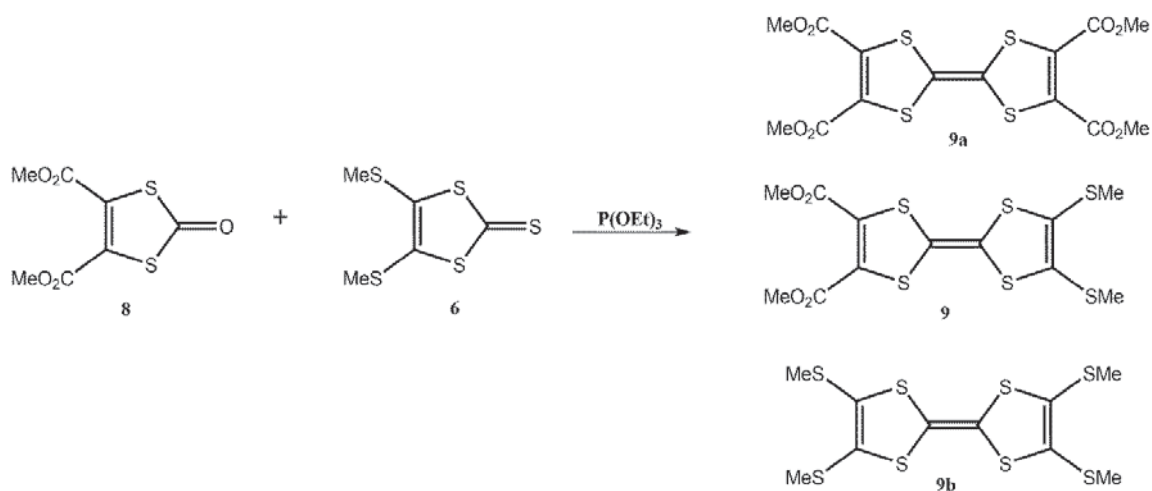


Schéma 46. Synthèse du composé 9

## 6. Fonctionnalisation du TTF

La décarboxyméthylation du cœur TTF **9** par un excès de bromure de lithium dans le DMF abouti au dérivé TTF **10** avec un rendement de 81 % (schéma 47).

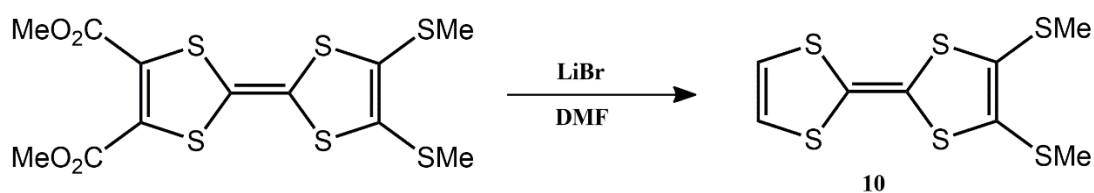


Schéma 47. Synthèse du composé **10**

Finalement, par lithiation du composé **10** à basse température suivit d'une addition de chlorure de triméthylétain sur le sel de lithium du TTF **10**, le précurseur **11** a été obtenu d'une manière quantitative (schéma d). Celui-ci a été ensuite engagé dans une réaction de couplage avec le 6-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde ou le 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (même procédure utilisée pour la synthèse de **1** et **2**) dans le toluène sec en présence d'un catalyseur de palladium(0) et au reflux (schéma 48).

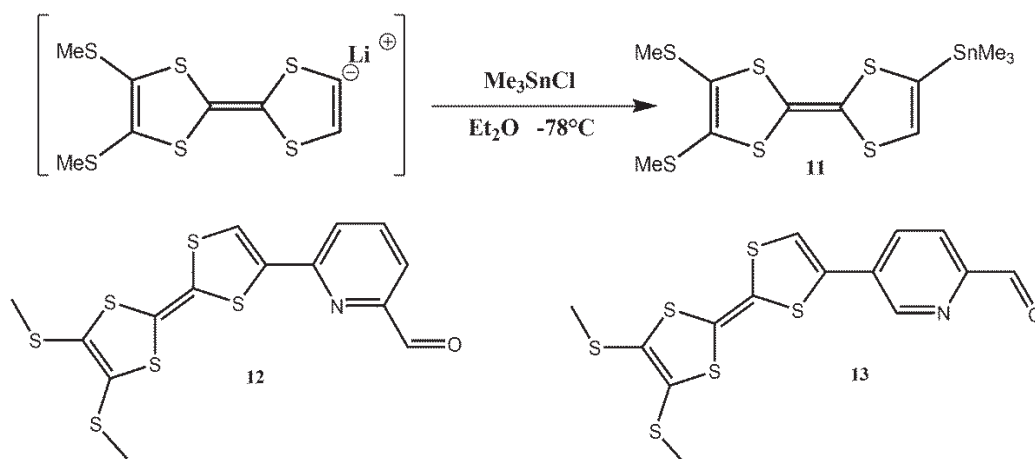


Schéma 48. Synthèse du composé **11** et structures des précurseurs **12** et **13**

## IV.2. Propriétés des précurseurs **12** et **13**

### 1. Structure RX

Des monocristaux du précurseur **12** ont été obtenus par évaporation lente dans le dichlorométhane. Le composé **12** cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. L'unité asymétrique contient deux molécules indépendantes placées en position générale (figure 252).

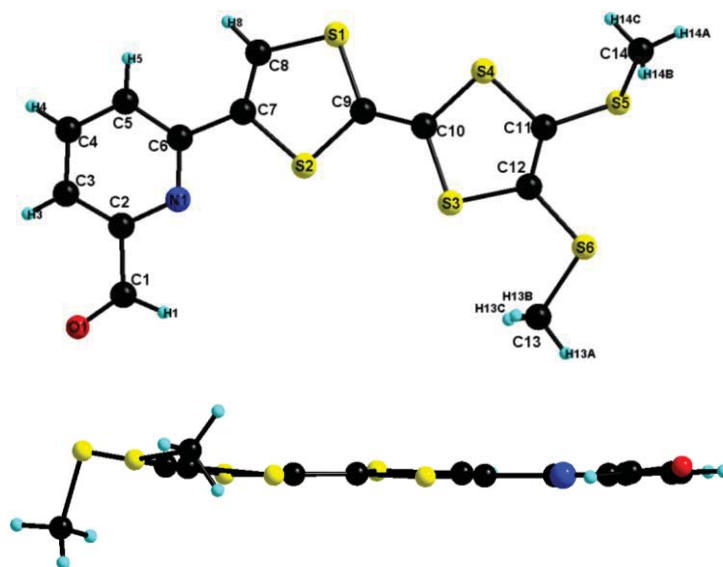


Figure 252. Structure cristalline de **12**

$$a = 8.771(5) \text{ \AA}, b = 13.312(8) \text{ \AA}, c = 15.445(10) \text{ \AA}, \alpha = 101.666(5)^\circ, \beta = 100.429(5)^\circ, \gamma = 94.176(5)^\circ, V = 1725.79(18) \text{ \AA}^3, Z = 2$$

Contrairement à son homologue **1**, dans le cas de **12** on observe une conformation presque plane de l'ensemble des fragments de la molécule sauf les deux groupements méthyle qui perturbent la planarité. En effet, l'angle dièdre entre le plan formé par le cycle pyridine et par le cycle dithiole adjacent est égal à  $3.32(12)^\circ$  et celui entre les deux cycles de dithioles est égal à  $4.65(10)^\circ$ . On peut souligner que la longueur de la liaison C=C de  $1.34(6) \text{ \AA}$  est en accord avec celle du TTF neutre.

A l'état solide, les molécules de **12** sont jointes entre elles par des interactions C–H $\cdots$ S qui s'établissent par les atomes d'hydrogènes du groupement méthyl ; ces liaisons sont égales à  $2.85(4)$  et  $2.86(3) \text{ \AA}$ . Contrairement à **1**, l'atome d'oxygène intervient dans plusieurs liaisons hydrogène de type C–H $\cdots$ O. Cette liaison varie entre  $2.36(4)$  et  $2.65(4) \text{ \AA}$  (figure 253). Ces deux types de contacts aboutissent à la formation des couches parallèles dans le plan bc.

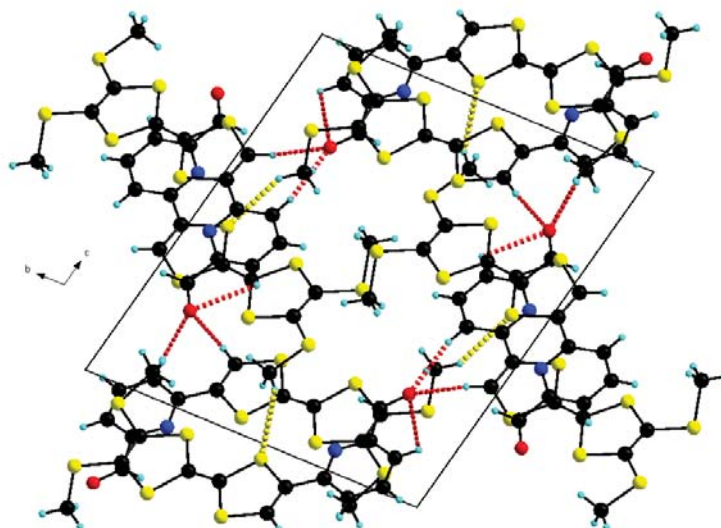


Figure 253. Arrangement des molécules de **12** (contact C–H...S en pointillé jaune, contact C–H...O en pointillé rouge)

## 2. Propriétés spectroscopiques

L'étude par spectroscopie UV-Visible de **12** et **13** montre un comportement identique à celui des composés **1** et **2**. On peut souligner la présence d'un effet bathochrome des deux bandes d'absorption avec un décalage de 26 nm pour la bande dans l'UV et de 59 nm pour la bande dans la région du visible (figure 254).

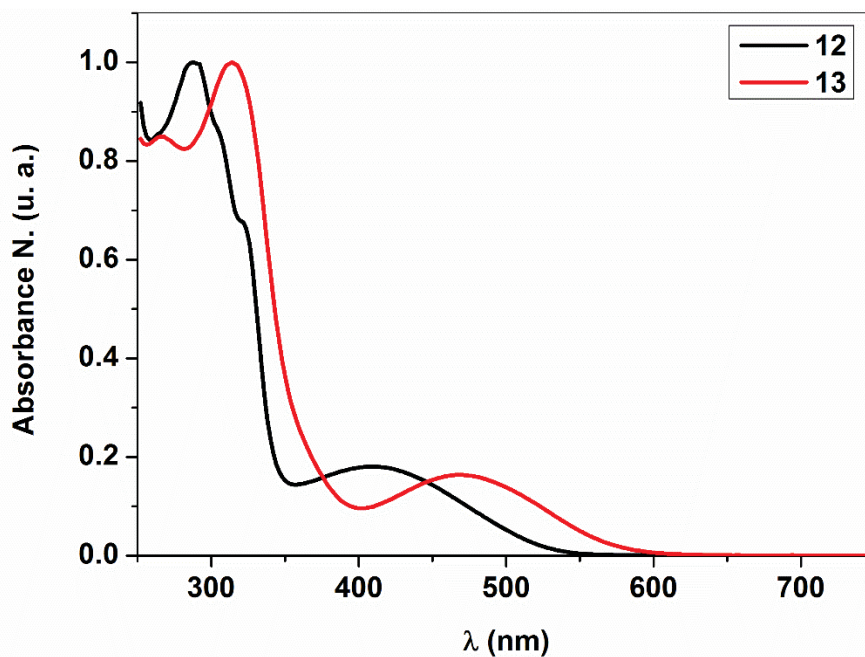


Figure 254. Spectres UV-Visible de **12** et **13** dans le dichlorométhane

### IV.3. Mono-TTFSMe-pyridine

#### 1. Synthèse

Ces ligands sont obtenus par le protocole utilisé pour les autres ligands. La 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine **3** a été mise à réagir avec un équivalent des précurseurs de TTF **12** et **13** dans l'éthanol pour donner respectivement **L17** et **L18** avec des rendements acceptables (schéma 49).

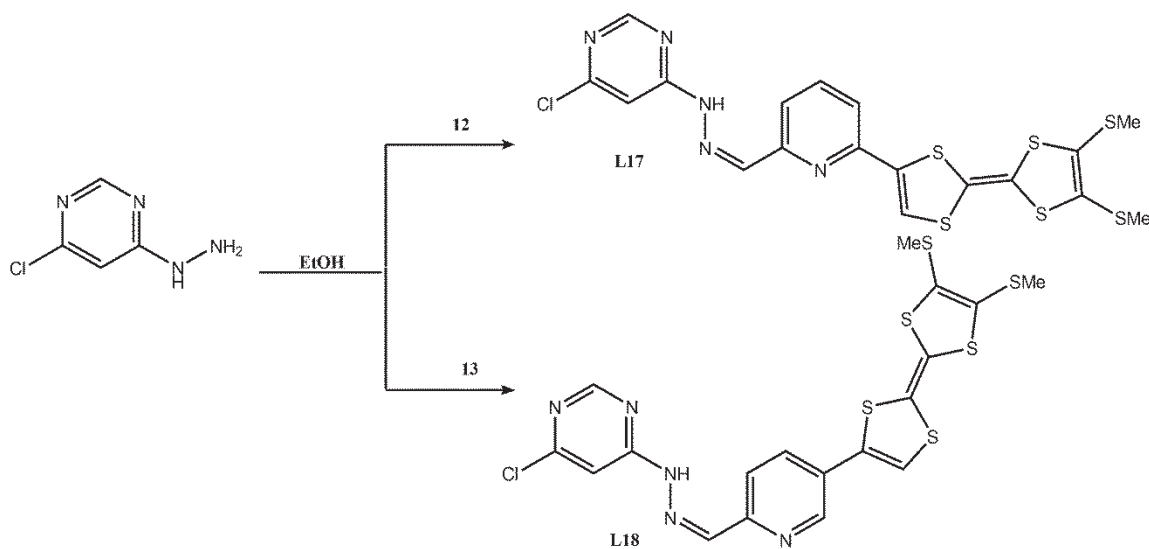


Schéma 49. Synthèse de **L17** et **L18**

#### 2. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des ligands **L17** et **L18**

Dans les mêmes conditions que pour les précurseurs **12** et **13**, nous avons réalisé l'étude par spectroscopie UV-Visible de **L17** et **L18**. Les spectres montrent évidemment une bande d'absorption intense dans le domaine de l'UV et une deuxième bande large de faible intensité dans la région du visible (figure 255). On voit clairement l'effet bathochrome des deux bandes pour le ligand **L18** en comparaison avec **L17**, ce qui est justifié par l'importance du transfert de charge dans ce dernier.

L'étude des propriétés redox a été effectuée par voltamétrie cyclique. Les voltampérogrammes ont été réalisés à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et ont montré une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation (figure 255, tableau 52) avec un déplacement des potentiels d'oxydation vers des valeurs plus élevées.

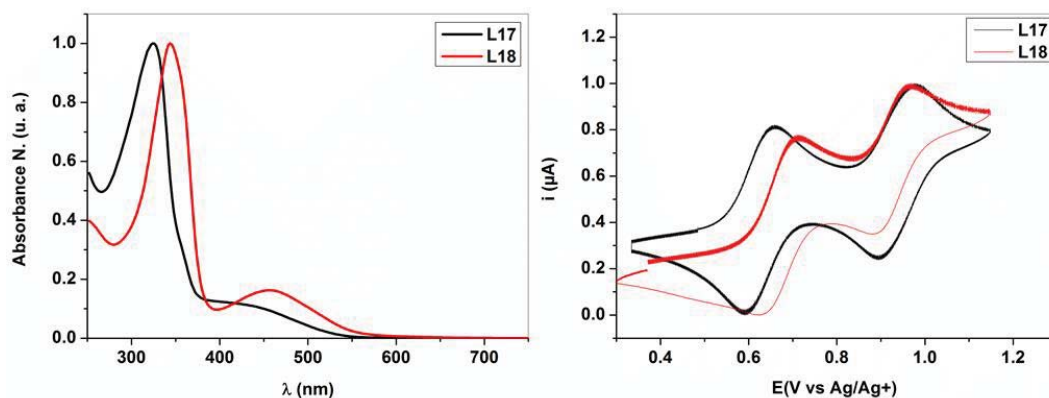


Figure 255. Spectre UV-Visible de **L17** et **L18** (gauche) et voltamogramme (droite)

Tableau 52. Potentiels d'oxydation des ligands **L17** et **L18**

| Ligands    | $E_{ox1}$ | $E_{ox2}$ |
|------------|-----------|-----------|
| <b>L17</b> | 0.623     | 0.934     |
| <b>L18</b> | 0.669     | 0.937     |

#### IV.4. Bis-TTF-SMe-pyridine

##### 1. Synthèse

Pour accéder aux ligands cibles **L19** et **L20**, une condensation similaire a été envisagée entre la 2,4-dichloropyrimidine et les aldéhydes **13** et **14** dans l'éthanol. Les ligands **L19** et **L20** ont été obtenus avec des rendements satisfaisants (schéma 50).

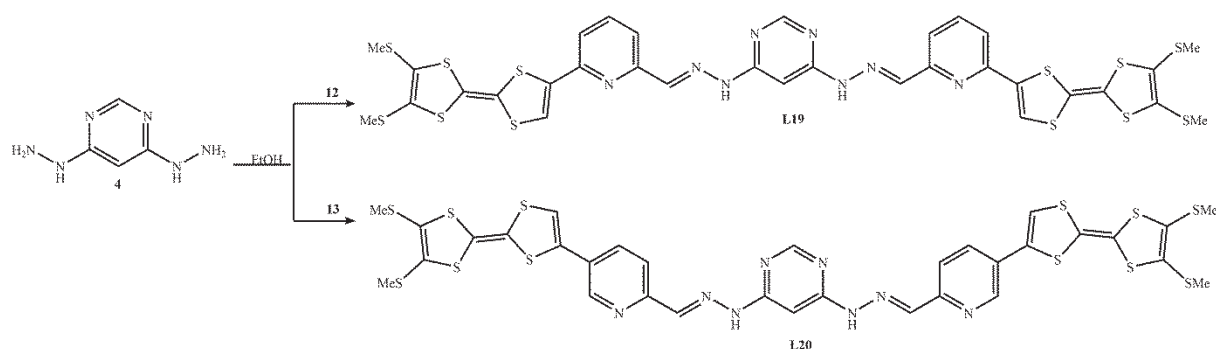


Schéma 50. Synthèse de **L19** et **L20**

##### 2. Etude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de **L19** et **L20**

Les ligands **L19** et **L20** absorbent dans la région  $\lambda \sim 250-600$  nm, comme leurs analogues cités précédemment. Une bande d'absorption intense vers les hautes énergies ( $\lambda \sim 300-360$  nm),

ainsi qu'une bande à plus faible énergie, dans la région  $\lambda \sim 400\text{-}600\text{ nm}$  sont identifiées (figure 256).

Les voltammogrammes des ligands **L19** et **L20** présentent deux vagues d'oxydation à un électron, parfaitement réversibles, caractéristiques du TTF (tableau 53, figure 256).

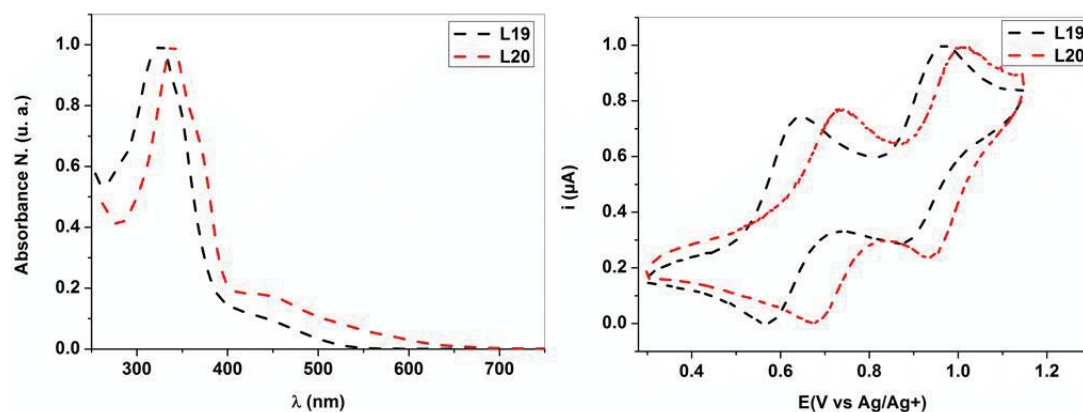


Figure 256. Spectre UV-Visible de **L19** et **L20** (gauche) et voltammogramme (droite)

Tableau 53. Potentiels d'oxydation des ligands **L19** et **L20**

| Ligands    | $E_{\text{ox1}}$ | $E_{\text{ox2}}$ |
|------------|------------------|------------------|
| <b>L19</b> | 0.604            | 0.923            |
| <b>L20</b> | 0.703            | 0.977            |

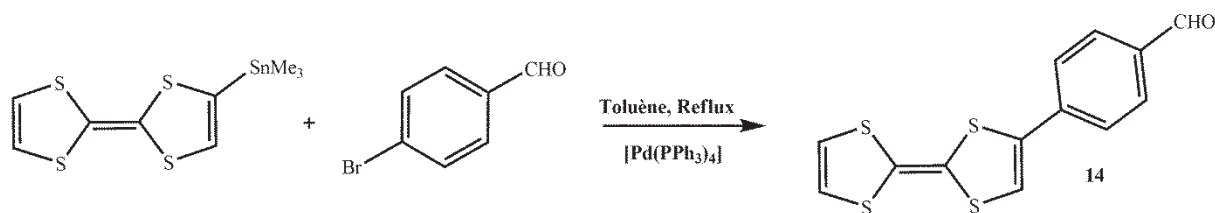
## v. Ligands à base de TTF-phényle

### V.1. Préparation des Précurseurs

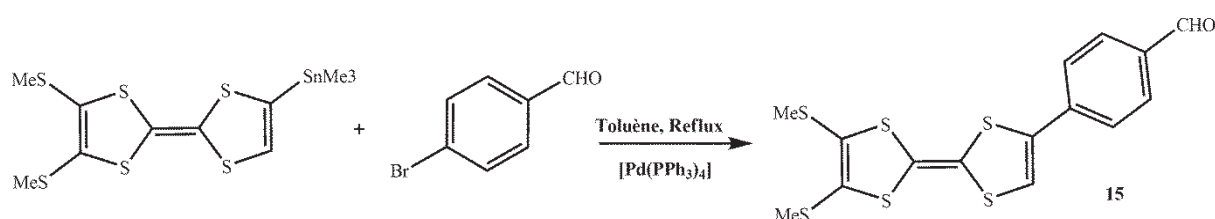
#### 1. Synthèse

Par la même procédure de synthèse que celle mentionnée dans la littérature [26] nous avons préparé l'aldéhyde TTF **13** à base du groupement phényle à la place de la pyridine afin d'étudier et de comparer l'influence du phényle par rapport à la pyridine sur les propriétés redox des ligands et aussi de préparer des ligands bidentates pour des complexes possédant une géométrie tétraédrique. Des conditions classiques pour le couplage ont été utilisées, c'est-à-dire qu'une solution dérivé TTF stannique et du 4-bromobenzaldéhyde a été préparée dans le toluène sec et dégazé. On l'a ensuite portée à reflux en présence du catalyseur de palladium(0) (schéma 51). Le produit **13** a été obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 53 %.

[26] J. Nakazaki, M-M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara *Tetrahedron Letters* 40, **1999**, 5027-5030

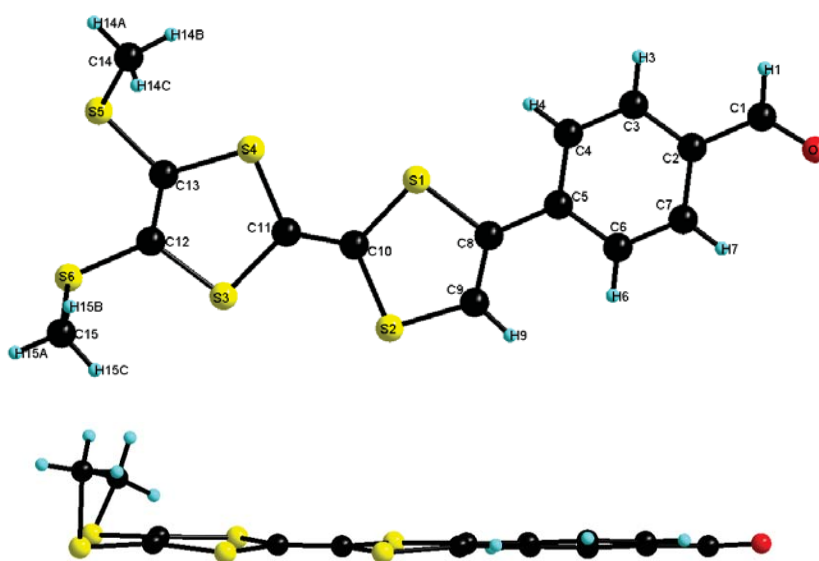
Schéma 51. Synthèse du **14**

Nous avons également préparé son homologue substitué avec le groupement  $\text{SMe}$ . Le dérivé TTF-SMe stanillé **11** a été mis à réagir avec un équivalent de 4-bromobenzaldéhyde dans les conditions utilisées pour la synthèse de **14**. L'aldéhyde TTF-SMe **15** a été obtenu sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 50 % (schéma 52).

Schéma 52. Synthèse du **15**

## 2. Structure RX du précurseur **15**

Par évaporation d'une solution de **15** dans le dichlorométhane des monocristaux de qualité acceptable pour l'étude par diffraction des rayons X ont été obtenus. Le précurseur **15** cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (figure 257).

Figure 257. Structure cristalline du précurseur **15**



A l'état solide et comme le montre la figure 258, chaque molécule de **15** est connectée aux molécules adjacentes par deux types de contact. D'une part, par une forte liaison hydrogène de type C–H...O qui vaut 2.42(6) Å qui s'établit entre l'atome d'oxygène O1 et l'atome d'hydrogène H15A du fragment méthyl de la molécule adjacente. D'autre part, par une liaison hydrogène de type C–H...S qui s'établit entre l'atome de soufre S4 et un atome d'hydrogène H9 du cycle dithiole adjacent au cycle phényle de la molécule adjacente et qui est égale à 2.96(6) Å.

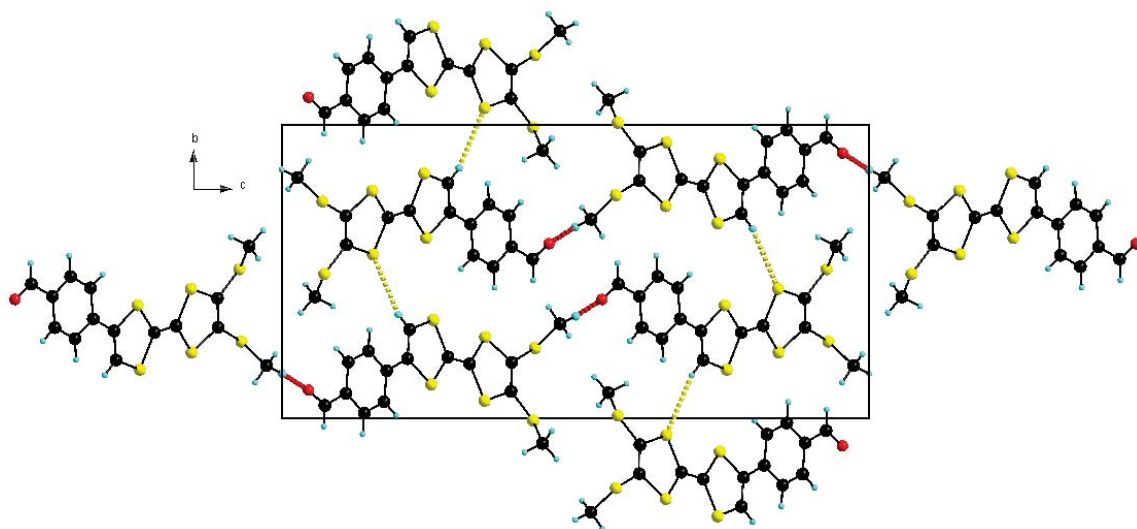


Figure 258. Empilement des molécules dans **15**, (en pointillé rouge le C–H...O, en pointillé jaune le C–H...S)

Dans le plan ac, les molécules forment des chaînes parallèles et ces chaînes sont stabilisées par des contacts  $\pi$ – $\pi$  qui s'établissent entre le cycle phényle et le cycle dithiole avec une distance centroïde...centroïde de 3.68 Å et entre deux cycles dithiole avec une distance centroïde...centroïde de 3.90 Å (figure 259).

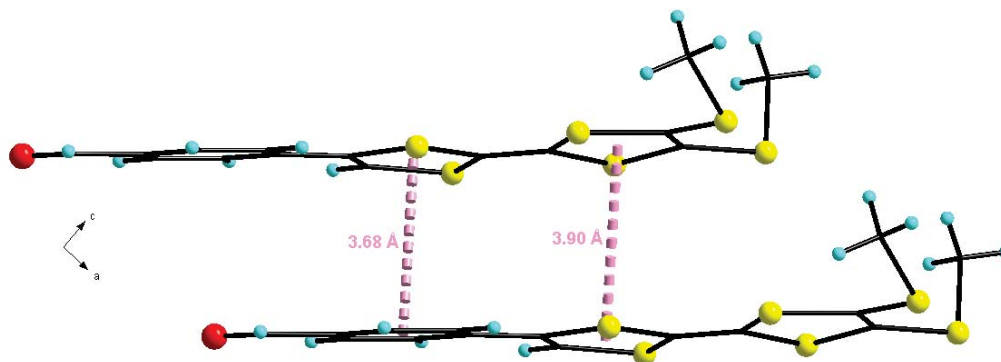


Figure 259. Contact  $\pi$ – $\pi$  dans **15**

### 3. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques de **15**

L'étude par spectroscopie UV-Visible du précurseur **15** a été effectuée dans le dichlorométhane avec une concentration de l'ordre de  $10^{-5}$  M à température ambiante. Le spectre UV-Visible montre un comportement similaire à celui observé précédemment avec les dérivés TTF. De fait, le spectre montre une bande d'absorption intense à 309 nm et une bande d'absorption large dans la région du visible à 450 nm (figure 260). L'étude voltampérométrique a été également effectuée sur ce composé. Elle montre une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation du TTF, avec des valeurs de potentiels d'oxydation  $E_{ox1} = 0.54$  V et  $E_{ox2} = 0.81$  V plus élevés que pour le TTF non substitué (figure 260).

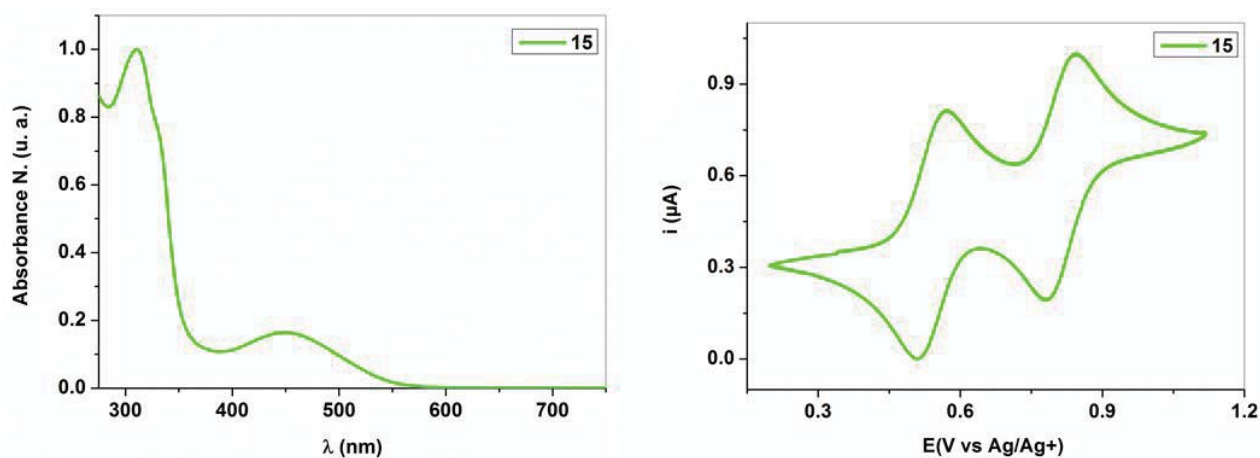


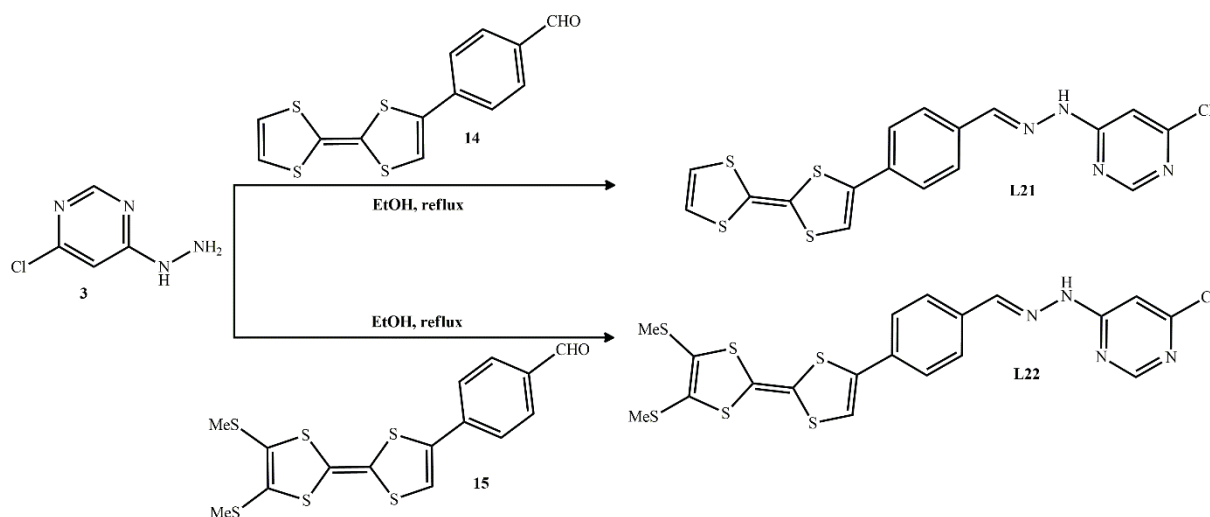
Figure 260. Spectre UV-Visible de **15** (gauche) et voltamogramme de **15** (droite)

## V.2. Ligands

### V.2.1 mono TTF-phényle

#### a. Synthèse

La 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine **3** a été mise à réagir avec un équivalent de **14** dans l'éthanol à reflux. Le produit **L21** a été obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 54 %. La 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine **3** a également été mise à réagir avec l'aldéhyde **15** dans les mêmes conditions que pour **L21**. Le ligand **L22** a été obtenu avec un rendement de 58 % (schéma 53).

Schéma 53. Synthèse des ligands **L21** et **L22**

### b. Etude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de **L21** et **L22**

Les ligands **L21** et **L22** présentent le même profil d'absorption électronique (figure 261), avec en particulier une large bande respectivement à 442 nm et à 427 nm. Le déplacement vers les faibles longueurs d'onde est expliqué par le fait que le ligand **L22** présente un pouvoir donneur- $\pi$  plus important de par la présence du groupement électro-donneur thiométhyle.

Les deux ligands ont été analysés par voltamétrie cyclique dans un mélange ACN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) en présence de [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] (10<sup>-1</sup> M) comme électrolyte support. On observe une réversibilité des deux vagues d'oxydation du TTF pour chaque ligand. Les mesures des potentiels correspondants sont reportées dans le tableau suivant 54. On remarque en premier lieu que le potentiel d'oxydation de la première vague du ligand **L22** est plus élevé que pour le ligand avec un fragment TTF non-substitué **L21**.

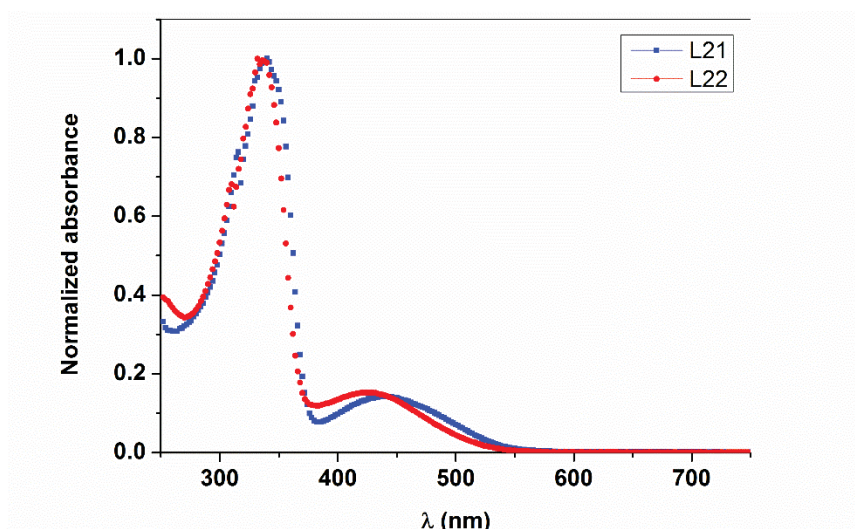
Figure 261. Spectre UV-Visible des ligands **L21** et **L22**

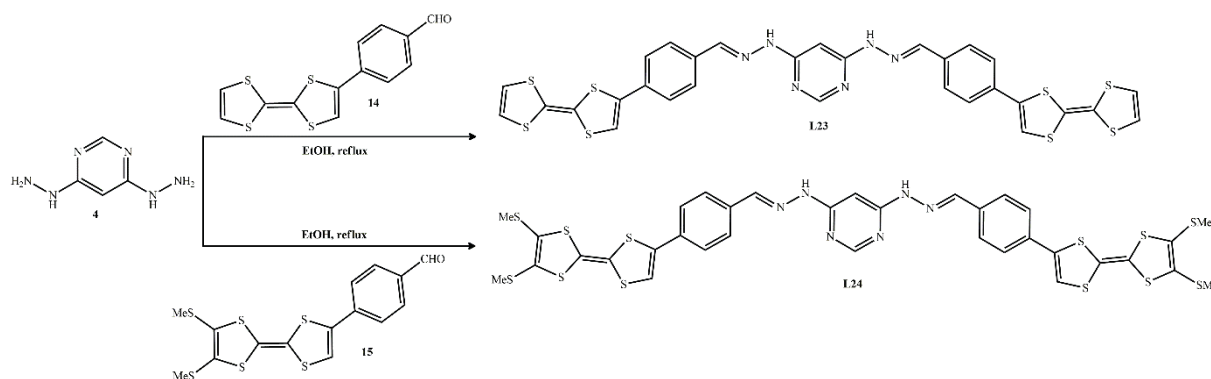
Tableau 54. Potentiels d'oxydation des ligands **L21** et **L22**

| Ligands    | E <sub>ox1</sub> | E <sub>ox2</sub> |
|------------|------------------|------------------|
| <b>L21</b> | 0.504            | 0.869            |
| <b>L22</b> | 0.530            | 0.806            |

### V.2.2. bis-TTF-phényle

#### a. Synthèse

Les deux aldéhydes TTF **14** et **15** ont aussi été mis à réagir avec la 4,6-hydrazinylpyrimidine **4** dans l'éthanol à reflux afin de préparer les deux ligands à base de di-TTFphényle **L23** et **L24**. Les ligands **L23** et **L24** ont été obtenus avec des rendements quantitatifs (schéma 54).

Schéma 54. Synthèse de **L23** et **L24**

#### b. Etude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de **L23** et **L24**

L'étude par spectroscopie d'absorption UV-Visible pour **L23** et **L24** a été effectuée dans les mêmes conditions que celles utilisés pour **L21** et **L22**. De fait, le même comportement a été observé avec léger déplacement de la bande de transfert de charge vers les faibles longueurs d'onde (figure 262).

Ces deux ligands ont également été analysés par voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que pour **L21** et **L22**. L'étude par voltamétrie cyclique pour ces deux ligands montre que le ligand **L24** possède des potentiels d'oxydation de première et de deuxième vague plus élevés que ceux obtenus pour **L23**. Les valeurs des potentiels d'oxydation obtenus pour **L23** et **L24** sont plus élevées que les valeurs des potentiels d'oxydation des ligands monosubstitués **L21** et **L22** (tableau 55).

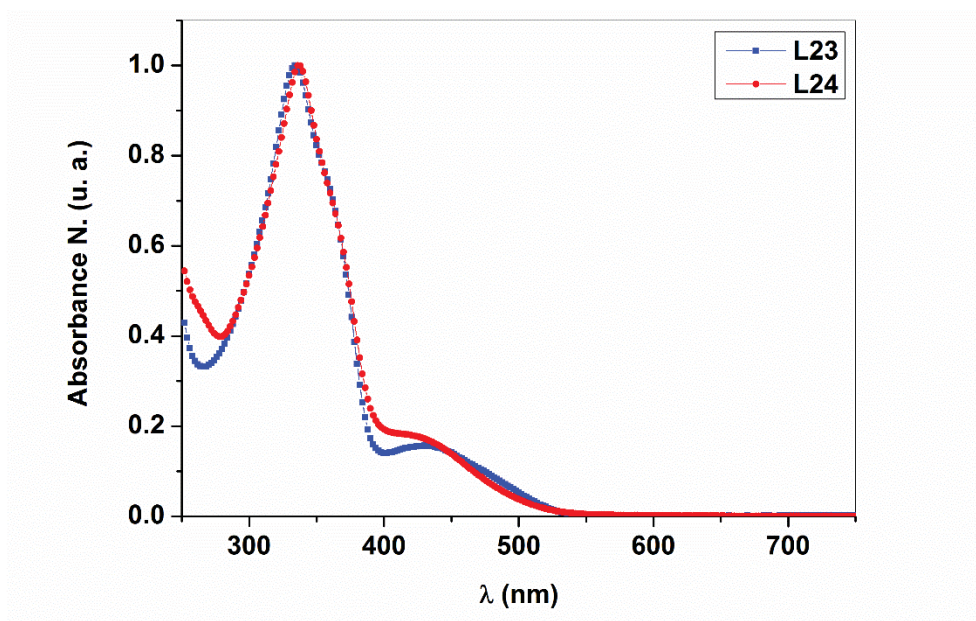


Figure 262. Spectre UV-Visible de **L23** et **L24**

Tableau 55. Potentiels d'oxydation des ligands **L23** et **L24**

| Ligands | $E_{ox1}$ | $E_{ox2}$ |
|---------|-----------|-----------|
| L23     | 0.533     | 0.906     |
| L24     | 0.554     | 0.920     |

## VI. Conclusions

Dans cette partie de thèse, nous nous sommes intéressés à la conception et à l'étude des propriétés de complexation des ligands à base de pyrimidine. En effet, nous avons commencé par la préparation d'un certain nombre de précurseurs à base de l'unité électroactive TTF. Les réactions de condensation des différents aldéhydes préparés avec les deux amines 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine **3** et 4,6-hydrazinylpyrimidine **4** nous ont amené aux ligands cibles (**L13-L24**). L'ensemble de ces ligands a été étudié spectroscopiquement et électrochimiquement.

La complexation du ligand **L13** avec le chlorure de zinc nous a permis d'obtenir des monocristaux et l'étude par diffraction des rayons-X montre une géométrie pentaédrique autour du Zn(II) ainsi que la présence de plusieurs contacts intermoléculaires stabilisant la molécule du complexe. La complexation du ligand **L14** avec le cobalt  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donne avec succès la formation du complexe **CoL14** où le cobalt Co(II) présente dans une géométrie octaédrique. L'étude par spectroscopie UV-Visible de ces deux complexes montre un effet bathochrome des

bandes d'absorption qui révèle l'augmentation de l'effet accepteur autour du ligand grâce aux centres métalliques Zn(II) et Co(II) qui agissent comme des acides de Lewis.

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses vers la préparation de nouveaux complexes avec d'autres cations métalliques ainsi qu'avec d'autres ligands et également par électrocrystallisation de ces donneurs pour la préparation de sels de radicaux cations.

# *Conclusion*

---





## Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis, dans une première partie, de décrire une toute nouvelle famille de ligands photoactifs à base d'azobenzène/stilbène avec la synthèse et la caractérisation de ligands bis- et tridentates ainsi que leurs études spectroscopiques et théoriques. Aussi, une large étude sur la capacité de ces ligands en chimie de coordination a été faite et permis de réaliser et d'isoler une série de complexes, de Zn(II), Ag(I), Cu(I) et Re(I) pour les ligands bidentates et un complexe Zn (II) pour les ligands tridentates

L'étude comparative en optique de ces systèmes (ligands et complexes) a été effectuée. La réponse en optique non linéaire de ces systèmes (ligands, complexes de zinc(II), d'argent(I) et de rhénium(I)) a été étudiée au moyen de techniques expérimentales suivant la génération de la seconde harmonique SHG et la génération de la troisième harmonique (THG) et par la technique Z-scan. Ces études ont montré que tous les systèmes étudiés présentaient une réponse ONL importante. Suite à ces résultats, nous avons mis en évidence que la modulation de la réponse ONL peut être assurée par certains facteurs : citons la nature du groupe donneur-accepteur porté par le ligand, le nombre d'unités photoactives portées par ces ligands, la coordination du cation métallique ainsi que la nature du cation métallique utilisé.

Aussi, dans la continuité de ce travail de recherche, nous avons développé une série de ligands fluorescents basée sur l'unité pyrène. Ces nouveaux dérivés ont été intégralement caractérisés en solution par des méthodes spectroscopiques et dans le cas du ligand bidentate à l'état solide par diffraction de rayons-X. Ces résultats sont renforcés par des études de complexation de cations métalliques, menées par spectroscopie UV-visible, fluorimétrie et par ITC. Les dosages effectués convergent remarquablement vers des stœchiométries  $M_1L_1$  (dans le cas de Zn(II)) et  $M_1L_2$  (dans le cas de Cu(I)) pour les complexes métalliques formés. Ces résultats ont été confirmés par diffractions des rayons X sur monocristal montrant ainsi des arrangements structurales intéressantes dans chaque cas.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons mis au point la synthèse de nouveaux ligands contenant l'unité tétrathiafulvalène (TTF) connue être un bon donneur d'électrons et une entité chélatante de type azine et de leurs complexes. La complexation de ces ligands nous a permis l'obtention de nouveaux complexes métalliques électroactifs qui ont été caractérisés en solution et à l'état solide par la résolution cristalline de leurs structures. De plus certains des ligands préparés présentent des propriétés reconnaissance optimales vis-à-vis des ions fluorures ( $F^-$ ) qui se traduisent par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du

visible et la variation des potentiels redox à laquelle vient s'ajouter une signature colorimétrique visible à l'œil nu (changement de couleur de la solution).

Dans ce cadre nous nous sommes également intéressés à l'association de l'unité TTF avec des ligands susceptibles de former des complexes métalliques à base de métaux de transition tels que le fer(II), le cobalt(II), le manganèse(II), etc... Nous avons donc mis au point les stratégies de synthèse qui ont permis l'accès à l'ensemble des ligands cibles associant l'unité TTF au motif azine-pyrimidine. Ces ligands disposent de jonctions de natures variées. Ces nouveaux dérivés ont été caractérisés en solution par des méthodes spectroscopiques et électrochimiques. Des structures cristallines des complexes de Zn(II) et Co(II) ont été résolues. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses vers la préparation de matériaux à propriétés physicochimiques diverses, en particulier suite à l'électrocristallisation des complexes métalliques électroactifs et l'obtention des systèmes où l'unité TTF est oxydé.

# *Annexes*

---



# Annexe A

## *Partie expérimentale*

### **Appareillage**

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AV III 300 ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{13}\text{C}$  75 MHz) et BRUCKER AVANCE DRX 500 ( $^1\text{H}$  500 MHz,  $^{13}\text{C}$  125 MHz). Les déplacements chimiques,  $\delta$ , sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS), les constantes de couplages, J, sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes :

- s : singulet
- d : doublet
- d-d : doublet dédoublé
- t : triplet
- q : quadruplet
- m : multiplet

Les spectres RMN- $^1\text{H}$  sont décrits selon :  $\delta$  (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage)

Spectroscopie de masse : Les analyses de spectroscopie de masse MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N<sub>2</sub> ( $\lambda = 337$  nm), à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. La matrice utilisée est le dithranol (Angers, Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires PIAM).

Spectroscopie d'absorption et d'émission : Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm, et les coefficients d'extinction molaires,  $\epsilon$ , en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les spectres d'émission ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre PhotonTechnology International QuantMaster 4/2003.

Chromatographie : Les chromatographies en couche minces (CCM) ont été réalisées sur gel de silice. Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 Å de granulométrie 40-63  $\mu\text{m}$  (MN).

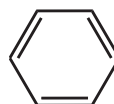
Voltampérométrie cyclique : Les études de voltammétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostatgalvanostat SP-150. Le composé à analyser est dissous dans un solvant de qualité

HPLC contenant l'électrolyte support qui est l'héxafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La cellule d'électrochimie est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine, un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et une électrode de référence en argent. . La vitesse de balayage est de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Les points de fusion (mp) ont été mesurés sur un appareil « Melting Point Apparatus SMP3 ». Les températures sont données en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ).

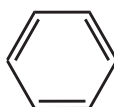
Les modes opératoires sont présentés dans l'ordre d'apparition des produits dans le manuscrit.

*N, N*-dimethyl-4-((*E*)-(pyridin-2-ylmethylene) amino)phenyl diazenyl) aniline (*L1*).



A solution of *N,N*-Dimethyl-4,4'-azodianiline 0.500 g (2.08 mmol) and 2-formylpyridine 0.222 g (2.08 mmol) in ethanol (20 ml) and few drops of acetic acid were heated under reflux overnight. After cooling to room temperature, the precipitate formed was filtered off and washed with ethanol. The desired product **1** was obtained as red powder in 80 % yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 3.13 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.77 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 6.81 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7.43 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7.77 (d, 1H, *J* = 9 Hz), 7.85 (t, 1H), 7.94 (t, 1H), 8.27 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 8.71 (s, 1H, C=N), 8.76 (d, 1H, *J* = 3 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 40.36 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 111.55, 114.86, 121.91, 122.07, 123.34, 125.02, 125.26, 136.75, 143.77, 149.82, 151.66, 151.99 (C=N), 152.44, 154.54. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 2895 (C-H), 1631 (C=N), 1595 (C=C), 1514 (N=N). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 329.16 Da. found: m/z = 330.20 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>: 329.1640. Found 329.1649.

*(E)*-4-((*E*)-(4-nitrophenyl) diazenyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline (*L2*)



The synthesis of ligand **L2** was similar to that of ligand **L1**. Thus, 4-(4-nitrophenylazo)aniline (0.200 g, 0.603 mmol) was reacted with 2-formylpyridine (0.097 g, 0.905 mmol) using ethanol as solvent (20 mL) and three drops of acetic acid. The resulting mixture was refluxed overnight and after cooling to room temperature, the precipitate formed was filtered and washed off with ethanol to yield 75 % (0.149 g, 0.449 mmol). m.p.: 216 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm: 8.78 (d, 1H, *J* = 4.32 Hz), 8.70 (s, 1H), 8.30 (d, 2H, *J* = 8.92 Hz), 8.26 (d, 1H, *J* = 7.76 Hz), 8.11 (t, 4H), 8.02 (m, 1H), 7.60 (m, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, D<sub>6</sub>-DMSO) δ/ppm: 149.8, 148.7, 148.4, 137.2, 125.1, 124.5, 123.4, 122.4, 121.7. Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 65.25%; H, 3.95%; N, 21.14%; O, 9.65%. Found: C, 64.91%; H, 3.83%; N, 20.96%. MALDI-

TOF MS calcd:  $m/z = 331.10$  Da. found:  $m/z = 332.10$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{18}H_{13}N_5O_2$ : 332.1103. Found 332.1150. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1586, 1517, 1335, 840$ .

*4,4'-((1E,1'E)-(((1E,1'E)-(pyridine-2,6-diylbis(methanylylidene)) bis(azanylylidene)) bis(4,1-phenylene))bis(diazene-2,1-diyl))bis(N,N-dimethylaniline) (L3)*

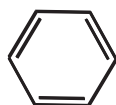
The synthesis of ligand **L3** was similar to that of ligand **L1**. A solution of N,N-Dimethyl-4,4'-azodianiline (0.500 g, 2.080 mmol), 2,6-pyridinedicarboxaldehyde (0.140 g, 1.040 mmol) in ethanol (20 mL) and few drops of acetic acid was refluxed overnight. After cooling to room temperature, the precipitate formed was filtered and washed with ethanol. The desired product **L3** was obtained in 80 % yield (0.480 g, 0.828 mmol). m.p.: 274 °C.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta/ppm$ : 8.79 (s, 2H), 8.51(m, 1H), 8.37 (d, 1H,  $J = 7.72$  Hz), 8.06 (m, 5H), 7.29 (d, 2H,  $J = 8.67$  Hz), 7.03 (d, 2H,  $J = 8.73$  Hz), 7.02 (d, 4H,  $J = 8.56$  Hz), 6.92 (m, 4H), 3.18 (s, 12H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ : 160.0, 154.7, 152.5, 152.1, 151.5, 143.8, 137.4, 125.1, 123.4, 122.0, 114.9, 111.6, 40.4. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 579.28$  Da. found:  $m/z = 579.30$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{35}H_{33}N_9$ : 579.2858. Found 579.2853. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1741, 1585, 1525, 1345, 843$ .

*(N,N'E,N,N'E)-N,N'-(pyridine-2,6-diylbis(methanylylidene))bis(4-nitrophenyl)diazenyl aniline) (L4)*

The synthesis of **L4** was similar to that of ligand **L1**. Thus, the reaction between 4-(4-nitrophenylazo) aniline (0.500 g, 2.06 mmol) and 2,6-pyridinedicarboxaldehyde (0.139 g, 1.03 mmol) in refluxing ethanol (20 mL) afforded ligand **L4** with 63 % yield (0.378 g, 0.648 mmol). m.p.: 276° C.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta/ppm$ : 8.82 (s, 2H), 8.48 (d, 4H,  $J = 6.83$  Hz), 8.37 (d, 4H,  $J = 8.80$ Hz), 8.12 (m, 6H), 7.92 (d, 2H,  $J = 9.09$  Hz), 7.65 (d, 3H,  $J = 7.50$  Hz).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta/ppm$ : 161.3, 161.1, 124.9, 124.8, 123.7, 122.0. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 583.17$  Da. found:  $m/z = 584.20$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{31}H_{21}N_9O_4$ : 584.1750. Found 584.1790. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1739, 1587, 1525, 1344, 847$ .

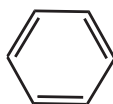


*N,N*-dimethyl-4-((*E*)-(pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl)diazenyl)aniline Zinc chloride complex (ZnL1)



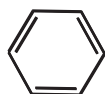
In a test tube, a solution of ligand **L1** 10.01 mg (0.03 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was mixed with a solution of ZnCl<sub>2</sub> 4.09 mg (0.03 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) and ultrasonicated for 2 minutes. On top of the resulting solution a layer of diethylether was added, which lead to the formation of single crystals of complex **2** after one week. Yield: (75%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 3.16 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.81 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7.90 (s, 1H), 7.91 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7.92 (d, 2H, *J* = 9 Hz), 7.94 (t, 1H), 7.98 (t, 1H), 8.03 (d, 1H, *J* = 9 Hz), 8.83 (s, 1H, C=N), 8.93 (d, 2H, *J* = 3Hz). Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 2907 (C-H), 1630 (C=N), 1594 (C=C), 1517 (N=N). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 428.06 Da. Found: m/z = 428.10. HR-MS (M): for C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>ClZn: 428.0620. found 428.0614.

*(E)*-4-((*E*)-(4-nitrophenyl)diazenyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline Zinc chloride complex (ZnL2).



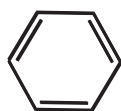
In a test tube, a solution of ligand **L2** (10 mg 0.02 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was mixed with a solution of ZnCl<sub>2</sub> (3 mg 0.02 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) and ultrasonicated for 5 minutes. On top of the resulting solution a layer of diethylether was added, which lead to the formation of single crystals of complex **2** after one week. Yield: (75%). MALDI-TOF MS for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ZnCl calcd: m/z = 432.16 Da. found: m/z = 430.2. HR-MS (M): for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ZnCl: 430.0049. Found 430.0060, Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 1581, 1533, 1336, 1318, 841, 546. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 193.7, 156.2, 154.4, 150.2, 146.7, 143, 137.7, 128.4, 126.5, 124.9, 122.4, 121.8, 113.6.

*N,N*-dimethyl-4-((*E*)-(pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl diazenyl aniline silver nitrate complex (AgL1)



In a test tube, a solution of ligand **L1** (0.020 g, 0.060 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was mixed with a solution of AgNO<sub>3</sub> (0.010 g, 0.060 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) and sonicated for 2 min. On top of the resulting solution a layer of diethyl ether was added, which led to the formation of single crystals of complex [AgL1NO<sub>3</sub>] after one week. The crystals were isolated by filtration and washed by diethyl ether and dried in the air, dark crystals of **AgL1** obtained in 65 % yield based on Ag (0.019 g, 0.038 mmol), mp: 173 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 9.03 (s, 1H), 8.85 (d, 1H, J = 4.46 Hz), 8.18 (m, 2H), 7.84 (m, 5H), 7.66 (d, 2H, J = 8.53 Hz), 6.85 (d, 2H, J = 9.02 Hz), 3.09 (s, 6H). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 436.06 Da found: m/z = 436.10 [M]<sup>+</sup>. HRMS (M): for C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>Ag: 436.0691. Found 436.0690. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 1601, 1595, 1515, 1395, 1362, 814.

*(E)*-4-((*E*)-(4-nitrophenyl)diazenyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline silver nitrate (AgL2)



In a test tube, a solution of ligand **L2** (0.01 mg, 0.02 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was mixed with a solution of AgNO<sub>3</sub> (0.0037 mg, 0.02 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) and ultrasonicated for 5 min. On top of the resulting solution a layer of diethylether was added, which lead to the formation of single crystals of [AgL2NO<sub>3</sub>] complex after one week. Yield 69 % (0.069 g, 0.013 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 8.88 (s, 1H), 8.82 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 8.41 (d, 2H, J = 9.01 Hz), 8.17 (m, 1H), 8.06 (m, 5H), 7.75 (m, 1H), 7.63 (m, 2H). MALDI-TOF MS for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Ag calcd: m/z = 439.19 Da found: m/z = 438.2. HRMS (M): for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Ag: 438.0120. Found 438.0110. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 1590, 1519, 1418, 1340, 814.

*N,N*-dimethyl-4-((*E*)-(pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl diazenyl) aniline Rhenium-tricarbonyl chloride complex (**ReL1**).

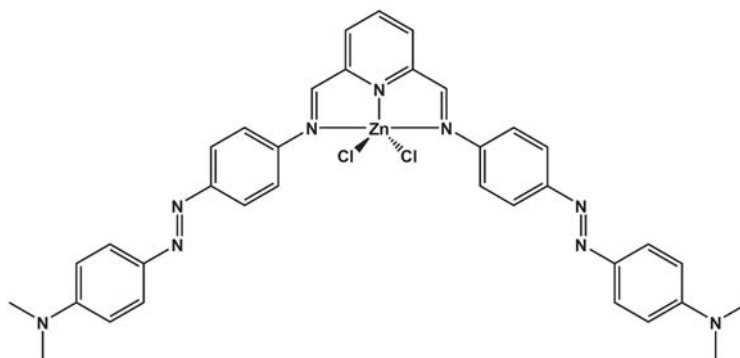
To a solution of ligand **L1** (0.01 g, 0.03 mmol) in a mixture of toluene and dichloromethane (3:1, v/v) solution was added [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (0.016 g, 0.045 mmol). The mixture was refluxed for 6 hours under nitrogen atmosphere. After cooling the resulting mixture to room temperature, the solvent was removed by a rotary evaporator. The dark residue was extracted with dichloromethane and recrystallized from acetone/hexane solvent mixture to yield complex **ReL1** as black crystals with 92 % yield (0.017 g, 0.091 mmol); mp 245 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 9.14 (d, 1H, J = 4.89 Hz), 8.89 (s, 1H), 8.16 (td, 1H, J = 7.83 Hz, J = 1.39 Hz), 8.06 (m, 1H), 8.02 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.96 (d, 2H, J = 8.83 Hz), 7.66 (m, 3H), 6.82 (d, 2H, J = 9.04 Hz), 3.17 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 165.6, 155.7, 155.3, 154.9, 153.5, 153.3, 152.9, 151.9, 151.8, 139.3, 132.2, 129.1, 129, 126.3, 126.2, 124.1, 123.2, 123.1, 122.8, 111.9, 111.7, 40.5, 40.4. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 2017 (CO), 1897 (CO), 1860 (CO), 1595, 1519, 1357, 1125, 819, 788, 554, 495. Anal. calcd for C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>ClRe: C, 43.50; H, 3.02; N, 11.03, found: C, 43.09; H, 2.95; N, 10.84.

*(E)*-4-((*E*)-(4-nitrophenyl)diazenyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline Rhenium-tricarbonyl chloride complex (**ReL2**).

This complex was prepared by following the same procedure as for complex **ReL1**. To a solution of ligand **L2** (0.01 g, 0.03 mmol) in a mixture of toluene and dichloromethane (3:1, v/v) solution was added [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (0.016 g, 0.045 mmol). The mixture was refluxed for 6 hours under nitrogen atmosphere. After cooling the resulting mixture to room temperature, the solvent was removed by a rotary evaporator. The dark residue was extracted with dichloromethane and recrystallized from acetone/hexane solvent mixture to yield complex **ReL1** as black crystals with Yield: 88 %; mp 205 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 9.06 (d, 1H, J = 4.98 Hz), 8.83 (s, 1H), 8.34 (d, 2H, J = 8.83 Hz), 8.03 (m, 6H), 7.64 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 166.6, 155.4, 155.1, 153.5, 153.0, 152.3, 149.1, 139.4, 129.5,

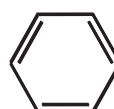
129.4, 124.9, 124.84, 123.7, 123.3. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2014 (CO), 1888 (CO), 1578, 1519, 1342, 1102, 859, 781, 553, 450. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 637.0$  Da. found:  $m/z = 637.1$ ; HRMS (M): calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5\text{ClRe}$ : 637.0163; found: 637.0161.

*(N,N'E,N,N'E)-N,N'-(pyridine-2,6-diylbis(methanylylidene))bis(4-nitrophenyl) diazenyl aniline) Zinc chloride complex (ZnL3)*



A mixture of  $\text{ZnCl}_2$  (10mg, 6.9mmol) were dissolved in acetonitrile (3ml), and it was consequently added into a dichloromethane (5ml) solution of **L4** (1mg, 6.9mmol), the solution was then sonicated for 5 min. Diethyl ether was allowed to diffuse into this solution and a dark orange precipitate was formed. MALDI-TOF MS for  $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_4\text{ZnCl}$  calcd:  $m/z = 684.38$  Da. found:  $m/z = 682.5$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_4\text{ZnCl}$ : 682.0696. Found 682.0689.

*N, N-dimethyl-4-((E)-(pyridin-2-ylmethylene) amino)styryl) aniline L5*



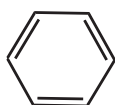
A solution of (E)-4-(4-aminostyryl)-N,N-dimethylaniline (0.200 g, 0.61 mmol) and 2-formylpyridine (0.065 g, 0.61 mmol) in ethanol (20 ml) and few drops of acetic acid were heated under reflux overnight. After cooling to room temperature, the precipitate formed was filtered off and washed with ethanol. The desired product **L1** was obtained as orange powder in 73 % yield.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 8.75 (d, 1H,  $J = 4.4$  Hz), 8.70 (s, 1H, C=N), 8.25 (d, 1H,  $J = 7.92$  Hz), 7.85 (m, 1H), 7.56 (d, 2H,  $J = 8.46$  Hz), 7.46 (d, 2H,  $J = 8.79$  Hz), 7.39 (m, 1H), 7.34 (d, 2H,  $J = 8.44$  Hz), 7.03 (m, 2H), 6.75 (d, 2H,  $J = 8.82$  Hz), 3.03 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 159.46, 154.80, 150.21, 149.74, 149.14, 137.23, 136.67, 128.99, 127.65, 126.85, 125.73, 125.01, 123.69, 121.88, 121.74, 115.31, 112.47, 40.48. Anal. Calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3$ : C, 80.70 %; H, 6.46 %; N, 12.83 %. Found: C, 80.72 %; H, 6.21 %; N, 12.56 %. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1603, 1519, 1348, 1076, 828, 550$ . MALDI-TOF MS

calcd:  $m/z = 327.17$  Da. Found:  $m/z = 327.4$ . HR-MS (M): for  $C_{22}H_{21}N_3$ : 327.1735. Found 327.1730.

*4,4'-((1E,1'E)-(((1E,1'E)-(pyridine-2,6-diylbis(methanylylidene))bis(azanylylidene)) bis(4,1-phenylene))bis(ethene-2,1-diyl))bis(N,N-dimethylaniline) L6*

The synthesis of ligand **L6** was similar to that of ligand **L5**. Thus, 4-(4-aminostyryl)-N,N-dimethylaniline (0.200 g, 0.61 mmol) was reacted with 2,6-pyridinedicarboxaldehyde (0.041 g, 0.30 mmol) using ethanol as solvent (20 mL) and three drops of acetic acid. The resulting mixture was refluxed overnight and after cooling to room temperature, the precipitate formed was filtered and washed off with ethanol to yield 65%.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 8.79 (s, 2H), 8.34 (d, 2H,  $J = 7.0$  Hz), 7.59 (d, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 7.47 (d, 4H,  $J = 8.5$  Hz), 7.38 (d, 5H,  $J = 8.0$  Hz), 7.16 (m, 2H), 6.77 (d, 4H,  $J = 8.01$  Hz), 3.02 (s, 12H).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 154.76, 151.20, 149.94, 147.01, 138.24, 137.67, 129.98, 127.66, 127.19, 127.11, 126.89, 125.73, 124.63, 123.69, 121.88, 121.55, 115.76, 112.53, 41.3. Anal. Calc. for  $C_{39}H_{37}N_5$ : C, 81.36 %; H, 6.48 %; N, 12.16 %. Found: C, 80.98 %; H, 6.03 %; N, 11.87 %. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1608, 1519, 1346, 967, 826, 545$ . MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 575.74$  Da. Found:  $m/z = 575.6$  HR-MS (M): for  $C_{39}H_{37}N_5$ : 575.3049. Found: 7575.3053.

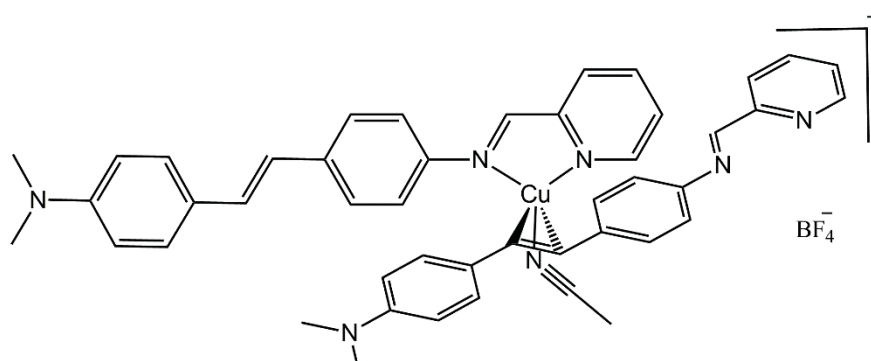
*N, N-dimethyl-4-((E)-(pyridin-2-ylmethylene) amino)styryl) aniline Zinc complex (ZnL5)*



In a test tube, a solution of ligand **L5** (0.020 g, 0.06 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) was mixed with a solution of  $ZnCl_2$  (0.008 g, 0.06 mmol) in  $CH_3CN$  (5 mL) and ultrasonicated for 2 min. On top of the resulting solution a layer of diethyl ether was added, which led to the formation of single crystals of complex **ZnL5** after two days. Yield: (81%).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 8.90 (d, 1H,  $J = 4.01$  Hz), 8.78 (s, 1H), 8.24 (m, 1H), 7.95 (d, 1H,  $J = 7.56$  Hz), 7.81 (m, mH), 7.62 (d, 2H,  $J = 8.43$  Hz), 7.48 (d, 2H,  $J = 8.69$  Hz), 7.18 (d, 1H,  $J = 16.26$  Hz), 6.95 (d, 1H,  $J = 16.22$  Hz), 6.75 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 3.05 (s, 6H).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 159.46, 154.76, 150.19, 149.74, 149.11, 137.23, 136.70, 128.98, 127.66, 127.19, 127.11,

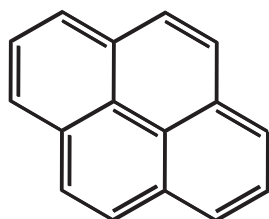
126.85, 125.70, 125.39, 125.04, 124.63, 123.66, 121.90, 121.75, 115.32, 112.46, 40.49. Anal. Calc. for  $C_{22}H_{21}N_3ZnCl_2$ : C, 56.98 %; H, 4.36 %; N, 7.21 %. Found: C, 56.50 %; H, 64.36 %; N, 8.65 %. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1591, 1520, 1363, 1098, 827, 539, 408$ . MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 425.59$  Da. Found:  $m/z = 426.0$  HR-MS (M): for  $C_{22}H_{21}N_3ZnCl$ : 426.0715. Found 426.0722.

*N, N*-dimethyl-4-((*E*)-(pyridin-2-ylmethylene) amino)styryl) aniline Copper complex (CuL5)



In a test tube, a solution of ligand **L5** (0.020 g, 0.06 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) was mixed with a solution of  $Cu(CH_3CN)_4BF_4$  (0.0094 g, 0.03 mmol) in  $CH_3CN$  (5 mL) and sonicated for 2 min. On top of the resulting solution a layer of diethyl ether was added, which led to the formation of single crystals of complex  $[Cu(L1)_2CH_3CN]BF_4$  **CuL5** after one week with 57 % Yield.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ : 8.98 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.04 (m, 4H), 7.62 (m, 3H), 7.36 (m, 7H), 6.81 (m, 7H), 6.64 (m, 6H), 2.99 (s, 12H), 2.89 (s, 3H). Anal. Calc. for  $C_{46}H_{45}N_7CuBF_4$ : C, 65.29 %; H, 5.36 %; N, 11.56 %. Found: C, 64.43 %; H, 4.92 %; N, 10.96 %. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1593, 1597, 1473, 1440, 1050, 848$ . MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 717.28$  Da. Found:  $m/z = 717.5$  HR-MS (M): for  $C_{44}H_{42}N_3Cu$ : 717.2767. Found: 717.2763.

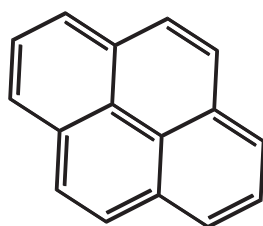
*(E)*-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)pyren-1-amine (L7)



1-Aminopyrene (0.150 g, 0.69 mmol) and 2-pyridinecarboxaldehyde (0.070 g, 0.65 mmol) were dissolved in ethanol (20 mL), three drops of acetic acid were added and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, a green precipitate was formed which was filtered and washed with additional ethanol and dried to afford orange

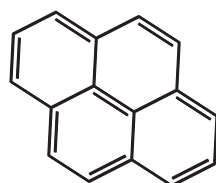
powder of ligand L (0.152 g, 80 %).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 8.94 (s, 1H), 8.82 (d, 1H,  $J = 4.30$  Hz), 8.72 (d, 1H,  $J = 9.21$  Hz), 8.51 (d, 1H,  $J = 7.84$  Hz), 8.21 (m, 9H), 7.62 (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 161.4, 154.3, 149.8, 143.6, 137.2, 130.9, 130.8, 129.7, 127.3, 127.3, 127.0, 126.5, 125.9, 125.8, 125.3, 125.2, 125.1, 124.3, 123.9, 122.8, 121.6, 115.7. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1615, 1579, 1563, 1468, 1432, 839$ ; MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 306.11$  Da. Found:  $m/z = 306.3$ . HRMS (M) for  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$ : 306.1156. Found: 306.1159. Anal. Calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$ : C, 86.17%; H, 4.56%; N, 9.13%. Found: C, 85.54%; H, 4.50%; N, 9.11%.

*(E)-N-(pyridin-2-ylmethylene)pyren-1-amine Zinc complex (ZnL7)*



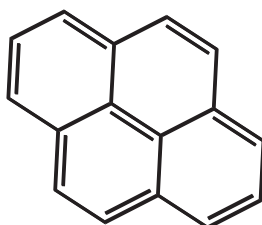
Ligand **L7** (0.020 g, 0.064 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) was reacted with one equivalent of  $\text{ZnCl}_2$  (0.009 g, 0.064 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 mL). The mixture was sonicated for 5 min and on top of this solution, diethyl ether was added which led to the formation of good quality single crystals of complex  $[\text{ZnLCl}_2]$  **ZnL7** after one week. Yield: 0.018 g (63 %).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 8.94 (s, 1H), 8.82 (d, 1H,  $J = 4.72$  Hz), 8.72 (d, 1H,  $J = 9.25$  Hz), 8.51 (d, 1H,  $J = 7.83$  Hz), 8.20 (m, 9H), 7.63 (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 161.9, 150.3, 149.3, 131.5, 131.3, 131.2, 130.2, 128.9, 127.9, 127.8, 127.5, 126.5, 126.3, 125.9, 125.7, 125.6, 125.2, 125.1, 123.3, 122.2, 122.2, 116.3. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1594, 1480, 1443, 1024, 837$ . MALDI-TOF MS calcd:  $m/z$  (M-Cl) = 405.01 Da. Found:  $m/z = 405.3$ . HRMS (M-Cl) for  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{Zn}$ : 405.0136. Found: 405.0133. Anal. Calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zn}$ : C, 59.69%; H, 3.16%; N, 6.32%. Found: C, 58.93%; H, 3.12%; N, 5.99%.

*(E)-N-(pyridin-2-ylmethylene)pyren-1-amine Copper complex (CuL7)*



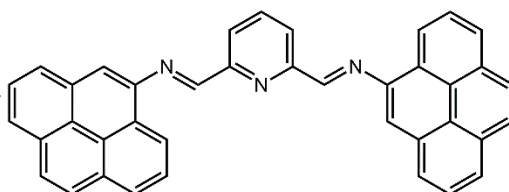
In a test tube, a solution of ligand **L7** (0.020 g, 0.065 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) was mixed with a solution of  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  (0.011 g, 0.032 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5 mL) and sonicated for 5 min. On top of the resulting solution a layer of diethyl ether was added, which led to the formation of single crystals of complex  $[\text{Cu}(\text{L}_2)]\text{BF}_4$  **CuL7** after one week with 92 % Yield.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 8.93 (m, 4H), 8.59 (m, 2H), 8.14 (m, 22H). Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1593, 1597, 1473, 1440, 1050, 848$ . MALDI-TOF MS calcd:  $m/z$  (M- $\text{BF}_4$ ) = 675.16 Da. Found:  $m/z = 675.6$ . HRMS (M- $\text{BF}_4$ ) for  $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CuN}_2$ : 675.1609. Found: 675.1612.

*(E)-N-(pyridin-2-ylmethylene)pyren-1-amine Rhenium complex (ReL7)*



Under nitrogen, a solution of ligand **L7** (0.020 g, 0.065 mmol) and  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  (0.024 g, 0.065 mmol) was heated to reflux for 4 hours in a mixture of toluene and dichloromethane (15 mL; 3/1: v/v). The solvent was removed from the solution and the solid residue was recrystallized from acetone/hexane to yield 85% of orange complex  $[\text{ReLCl}(\text{CO})_3]$  **ReL7**.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 9.22 (d, 1H,  $J = 4.77$  Hz), 9.06 (s, 1H), 8.19 (m, 11H), 7.73 (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 169.7, 169.6, 169.5, 155.2, 154.9, 153.5, 144.8, 139.24, 131.4, 131.4, 130.9, 130.8, 129.3, 129.3, 129.2, 128.3, 127.3, 126.7, 126.3, 125.8, 125.7, 125.3, 120.2, 120.1, 120.0. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2014, 1920, 1873, 1591, 1447, 1186, 1158, 840$ . MALDI-TOF MS calcd:  $m/z$  (M-Cl) = 577.05 Da. Found:  $m/z = 577.1$ . HRMS (M-Cl) for  $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$ : 577.0562. Found: 577.0541.

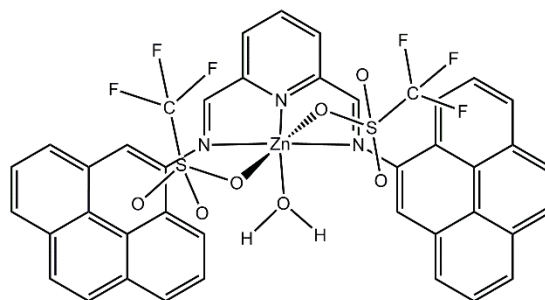
*(E)-N-((6-((E)-(pyren-2-ylimino)pyridin-2-yl)methylene)pyren-1-amine (L8)*





1-Aminopyrene (0.200 g, 0.92 mmol) and 2,6-pyridinecarboxaldehyde (0.062 g, 0.46 mmol) were dissolved in ethanol (20 mL), three drops of acetic acid were added and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, a yellow precipitate was formed which was filtered and washed with additional ethanol and dried to afford a yellow powder of ligand **L** in 94 % yield. m.p.: 290 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 9.06 (s, 2H), 8.82 (d, 2H, J = 9.1 Hz), 8.70 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 8.24 (m, 9H), 8.12 (s, 4H), 8.06 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 7.95 (d, 2H, J = 8.1 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 151.9, 146.1, 138.7, 138, 131.4, 127.4, 126.2, 125.6, 125.3, 125.3, 125.2, 120.1, 111.4, 111.2. Anal. Calcd for C<sub>39</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>: C, 87.77 %; H, 4.31 %; N, 7.87 % Found: C, 87.28 %; H, 4.17 %; N, 7.62 %. MALDI-TOF MS calcd: m/z = 533.18 Da. found: m/z = 534.4 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>39</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>: 533.1892. Found 533.1885. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 3036, 1594, 1565, 1448, 1306, 1182, 829, 705, 675, 613, 600.

*(E)-N-((6-((E)-(pyren-2-ylimino)pyridin-2-yl)methylene)pyren-1-amine) Zinc complex (ZnL8)*



Ligand **L8** (0.010 g, 0.018 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was reacted with a half equivalent of zinc triflate (0.0034 g, 0.009 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (3 mL). The mixture was sonicated for 3 min and on top of this solution, diethyl ether was added which led to the formation of good quality single crystals of zinc complex after three weeks. Yield: 55%. m.p.: 230-235 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.87 (s, 2H), 8.59 (m, 2H), 8.13 (m, 18H), 3.49 (q, 8H, J = 6.99 Hz, J = 7.01 Hz), 2.02 (s, 2H), 1.22 (t, 12H, J = 7.02 Hz). MALDI-TOF MS for ZnL8(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcd: m/z = 895.02, found: m/z = 895.6. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): ν = 2974, 2352, 1586, 1470, 1302, 1215, 1166, 1091, 1018, 839, 636, 512.

*[2,2'-bi(1,3-dithiolidene)]-4-yltrimethylstannane: (a)*

In a Schlenk tube, under argon, 1g of TTF was dissolved in dry ether (30 ml) and cooling to 78 °C. Then 5.35 ml of LDA (1M) was added. The mixture was stirred at 78°C for 1h30, and a yellow precipitate appeared, 7.5 ml of SnMe<sub>3</sub>Cl was then added to the solution. The reaction mixture was stirred overnight under argon. After that, 150 ml aqueous solution of NaF was added to the mixture and the mixture was extracted (2×50 ml) by ethyl acetate as solvent. The organic layer was separated, dried with MgSO<sub>4</sub> and evaporated to obtain the desired product in 90 % as brown oil which was directly engaged in the next step because of a fast degradation in time. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 6.28 (d, 2H), 6.14 (s, 1H), 0.24 (s, 9H). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 367.88 Da. found: m/z = 367.8 [M]<sup>+</sup>

*6-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinadehyde (1)*

(

Stannyltetrathiafulvalene (1 g, 2.718 mmol) and 6-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (0.670 g, 2.718 mmol) were dissolved in toluene (20 ml), after Ph(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.313g, 0.271 mmol) was added. The reaction mixture was heated 48 hours to 110°C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by chromatography (SiO<sub>2</sub>, Pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3/1) to afford **1** as a red-orange powder, Mp 152 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 9.95 (s, 1H) , 8.19 (d, J = 7.21Hz, 1H), 8.10 (t, J = 7.89 Hz, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.85 (d, J = 7.50 Hz, 1H), 6.78 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 193.3, 152, 150.9, 138.8, 136.7, 124.2, 122.3, 121.2, 120.7, 120.5, 112.3, 107.5. Anal. Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NOS<sub>4</sub>: C, 46.58; H, 2.28; N, 4.53, found: C, 46.16; H, 2.22; N, 4.43. MALDI-TOF MS calcd: m/z = 309.45 Da. found: m/z = 308.9 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for: C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NOS<sub>4</sub>: 308.9410; found: 308.9413.

*5-([2,2'-bis(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (2)*

Stannyltetrathiafulvalene (1 g, 2.718 mmol) and 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (0.670 g, 2.718 mmol) were dissolved in toluene (20 ml), after Ph(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.313g, 0.271 mmol) was added. The reaction mixture was heated 48 hours to 110°C. After evaporation of the solvent

under reduced pressure, the crude product was purified by chromatography (SiO<sub>2</sub>, Pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3/1) to afford (2) as a black powder, yield 65 %, (0.550g, 1.78 mmol). mp 191 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 9.98 (s, 1H), 8.97 (d, J = 1.65 Hz, 1H), 8.07 (d-d, J = 6.42 Hz, J = 2.08 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 8.30 Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 6.81 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 193.2, 151.5, 147.4, 134.7, 131.8, 130.8, 122.6, 122.5, 120.7, 120.6, 114.2, 105.7. Anal. Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NOS<sub>4</sub>: C, 46.58; H, 2.28; N, 4.53. Found: C, 46.54; H, 2.20; N, 4.51. MALDI-TOF MS calcd: m/z = 309.45 Da. found: m/z = 308.9 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for: C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NOS<sub>4</sub>: 308.9410; found: 308.9404.

*(Z)-2-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-6-((2,4-dinitrophenyl)hydrazono)methyl)pyridine (L9).*

2,4-dinitrophenylhydrazine (0.150 g, 0.757 mmol) and 6-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde **1** (0.234 g, 0.757 mmol) were dissolved in ethanol (20 mL), three drops of acetic was added. The resulting solution was refluxed overnight. After cooling to room temperature, a dark precipitate was formed which was filtered and washed with additional ethanol then dried under vacuum to afford a dark powder of ligand **L9**, 75 % (0.277 g, 0.567mmol), mp: 264 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 11.87 (s, 1H, -NH), 8.90 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.43 (d-d, J = 6.48 Hz, J = 2.70 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 7.98 (m, 3H), 7.78 (s, 1H), 6.78 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 160.8, 154.6, 147.3, 144.7, 141.6, 140.6, 138.4, 134.2, 134.1, 131, 130.2, 129.2, 123.3, 120.5, 117.5. Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 44.15; H, 2.26; N, 14.30, found: C, 43.54; H, 2.22; N, 13.66. MALDI-TOF MS calcd: m/z = 489.571 Da. found: m/z = 489.1 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: 488.9694. Found: 488.9687. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1614 ν<sub>(C=N)</sub>, 1499 ν<sub>sym(NO2)</sub>, 1333 ν<sub>asym(NO2)</sub>.

*(Z)-5-([2,2'-bis(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono)methyl)pyridine (L10)*

5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde **2** (1, 0.234 g, 0.757 mmol) was dissolved in ethanol (20 ml) and 2,4-dinitrophenylhydrazine (0.150 g, 0.757 mmol) was added. The resulting solution was refluxed overnight. After cooling to room temperature, a dark precipitate was formed which was filtered and washed with additional ethanol then dried under vacuum to afford a brown solid of ligand **L10** yield 63% (0.230 g, 0.470mmol). mp 257 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 11.88 (s, 1H, -NH), 8.88 (d, J = 2.64 Hz, 1H), 8.75 (d, J = 2.34 Hz, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.41 (d-d, J = 6.96 Hz, J = 2.63 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 9.63 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 8.13 Hz, 1H), 7.96 (d-d, J = 5.99 Hz, J = 2.40 Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 6.79 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 152.6, 148.6, 147, 144.7, 138.3, 134.2, 131.3, 130.8, 130.3, 128.6, 123.3, 121.1, 120.7, 117.7, 113.6, 106.3. Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 44.15; H, 2.26; N, 14.30; S, 26.19, found: C, 43.69; H, 2.16; N, 13.98; S, 26.01.

MALDI-TOF MS calcd: m/z = 489.571 Da. found: m/z = 489.0 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: 488.9694. Found: 488.9703. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1612 ν<sub>(C=N)</sub>, 1508 ν<sub>sym(NO<sub>2</sub>)</sub>, 1325 ν<sub>asym(NO<sub>2</sub>)</sub>.

*(Z)-5-([2,2'-bis(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono)methyl)pyridine Rhenium complex (ReL10)*

To a solution of ligand **L10** (0.025 g, 0.051 mmol) in a mixture containing toluene and dichloromethane (3/1: v/v) was added  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  (0.027 g, 0.076 mmol). The mixture was heated to reflux for 6 hours under nitrogen atmosphere. After the mixture was cooled, the solvent was removed by rotary evaporator. The brown residue was extracted with dichloromethane and recrystallized from acetone/hexane to yield 81%  $[\text{ReL10}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , **ReL10** as a black crystals, (0.033 g, 0.041 mmol), mp > 360 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 12.35 (s, 1H), 9.36 (m, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.32 (m, 3H), 8.0 (s, 1H), 7.84 (m, 1H), 6.83 (s, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 197.6, 196.8, 193.0, 152.5, 148.5, 147.6, 144.7, 138.2, 136.4, 134.1, 131.2, 130.8, 130.2, 129.2, 128.5, 123.3, 121.0, 120.7, 117.7, 113.6, 106.3. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 795.2613$  Da. found:  $m/z = 795.2$   $[\text{M}]^+$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_5\text{S}_4\text{ReCl}$ : 794.8787. Found: 794.8781. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2018-1868  $\nu$  (CO), 1614  $\nu$  (C=N), 1497  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ , 1333  $\nu_{\text{asym}}(\text{NO}_2)$ .

*2-([2,2'-Bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-6-((2,4-dimethylphenyl)-hydrazono)methyl pyridine (L11)*

2,4-dimethylphenylhydrazine hydrochloride (0.100 g, 0.734 mmol) and 6-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (0.227 g, 0.734 mmol) were dissolved in ethanol (20 ml) and few drops of acetic acid were added. The resulting solution was refluxed overnight. After cooling to room temperature, a dark precipitate was formed which was filtered and washed with ethanol to afford a dark powder of ligand **L11**. 53 % (0.166 g, 0.389 mmol); mp: 171 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 9.88 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.83 (m, 2H), 7.35 (d, 2H,  $J = 4.41$  Hz), 7.21 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.92 (s, 2H), 2.22 (s, 6H). Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1599, 1533, 1261, 1164. Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_4$ : C, 56.17; H, 4.01; N, 9.83, found:

C, 55.46; H, 3.63; N, 9.22. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 427.6$  Da. found:  $m/z = 427.0$  [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>: 427.0305. Found: 427.0312.

*5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2-((2,4-dimethylphenyl)-hydrazono) methylpyridine (L12)*

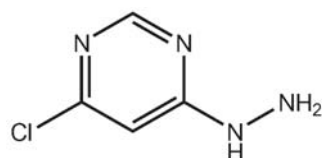
This ligand was prepared by following the same procedure used for **L11**. 2,4-dimethylphenylhydrazine hydrochloride (0.100 g, 0.734 mmol) and 5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (0.227 g, 0.734 mmol) were dissolved in ethanol (20 ml) and few drops of acetic acid were added. The resulting solution was refluxed overnight. After cooling to room temperature, a dark precipitate was formed which was filtered and washed with ethanol to afford a dark powder of ligand **L12** Yield: 64 % (0.200 g, 0.469 mmol); mp 163 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 10.00 (s, 1H), 8.62 (d, 1H, J = 1.62Hz), 8.15 (s, 1H), 7.95 (d, 1H, J = 8.39 Hz), 7.86 (d-d, 1H, J = 6.19 Hz, J = 8.39 Hz), 7.45 (s, 1H), 7.37 (d, 2H, J = 8.17 Hz), 6.97 (d, 1H, J = 8.12Hz), 6.92 (s, 1H), 6.80 (s, 2H), 2.23 (d, 6H, J = 2.64 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 154.4, 146.0, 140.1, 136.5, 133.3, 131.1, 128.4, 127.2, 125.9, 121.3, 120.1, 118.4, 117.4, 112.77, 112.70, 106.1, 20.1, 17.39.

Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1560, 1533, 1485, 1261. Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>: C, 56.17; H, 4.01; N, 9.83, found: C, 55.62; H, 3.92; N, 9.41. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 427.6$  Da. found:  $m/z = 427.1$  [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>: 427.0305. Found: 427.0298.

*5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2-((2,4-dimethylphenyl)-hydrazono) methylpyridine Rhenium complex (ReL12)*

To a solution of ligand **L12** (0.025 g, 0.051 mmol) in a mixture containing toluene and dichloromethane (3/1: v/v) was added  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  (0.027 g, 0.076 mmol). The mixture was heated to reflux for 6 hours under nitrogen atmosphere. After the mixture was cooled, the solvent was removed by rotary evaporator. The brown residue was extracted with dichloromethane and recrystallized from acetone/hexane to yield 88 %  $[\text{ReL12}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ , **ReL12**. Anal. Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{ReS}_4$ : C, 37.67; H, 2.34; N, 5.73, found: C, 37.62; H, 2.60; N, 5.40. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 708.93$  Da. found:  $m/z = 7089.1$   $[\text{M}]^+$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{ReS}_4$ : 708.9399. Found: 708.9395

*4-Chloro-6-hydrazinylpyrimidine (3)*



Hydrazine monohydrate (30 mL) was cooled to  $-10$  °C, and 4,6- dichloropyrimidine (7.50 g, 50 mmol) was slowly added in. The mixture was stirred rigorously until it turned pale yellow. The mixture was further stirred under room temperature for 4h, and then the solid was filtered off. The filtrate was washed with water and methanol and then dried under vacuum. The product yield was about 60%.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 8.42 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.19 (d, 1H,  $J = 0.9$  Hz),  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 171.2, 162.5, 153.2, 100.2. Elemental analysis (%) for  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}$ , calculated: C 33.23, N 38.76, H 3.49; found: C 33.05, N 38.57, H 3.67.

*(Z)-4-(2-((6-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine (L13)*

A solution of 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine (0.100 g, 0.69 mmol) and 6-([2,2'-Bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (0.214 g, 0.69 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux for 6h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L13** was obtained as orange powder in 78 % yield. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.42 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.03 (d, 2H, J = 10.03 Hz), 7.86 (m, 3H), 7.72 (s, 1H), 6.77 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162.72, 160.47, 158.35, 153.28, 150.43, 143.77, 137.53, 136.76, 119.27, 118.99, 118.63, 118.11, 110.95, 108.48, 102.29.

MALDI-TOF MS calcd: m/z = 434.95 Da. found: m/z = 435.0 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>S<sub>4</sub>: 434.9508. Found: 434.9504. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1592, 1560, 1441, 1379, 1224, 1120, 1083, 983, 921, 837, 751, 638, 479, 450, 438. Anal. Calc. for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>S<sub>4</sub>: C, 44.07%; H, 2.30%; N, 16.06%; S, 29.41 %. Found: C, 43.57%; H, 2.19 %; N, 15.43 %; S, 30.41 %.

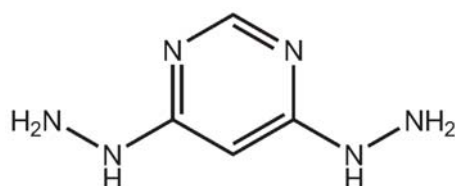
*(Z)-4-(2-((5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine (L14)*

A solution of 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine (0.100 g, 0.69 mmol) and 5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (0.214 g, 0.69 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux for 6h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L14** was obtained as a violet powder in 72 % yield. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 12.09 (s, 1H), 8.70 (d, 1H, J = 1.62 Hz), 8.51 (s, 1H), 8.20 (s,



1H), 8.16 (d, 1H, J = 8.51 Hz), 7.43 (d-d, 1H, J = 6.1 Hz, J = 2.61 Hz), 7.56 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 6.80 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO) δ/ppm: 164.9, 163.8, 157.6, 151.6, 149.2, 138.9, 138.8, 136.0, 132.9, 125.4, 125.3, 124.4, 118.3, 111.1, 107.5. MALDI-TOF MS calcd: m/z = 434.95 Da. found: m/z = 435.1 [M]<sup>+</sup>. HR-MS (M): for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>S<sub>4</sub>: 434.9508. Found: 434.9497. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1591, 1563, 1481, 1442, 1373, 1222, 1139, 1113, 1087, 983, 918, 845, 752, 642, 489, 448, 438. Anal. Calc. for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>S<sub>4</sub>: C, 44.07%; H, 2.30%; N, 16.06%; S, 29.41 %. Found: C, 43.56%; H, 2.25 %; N, 15.30 %; S, 29.33 %.

#### 2,4-dihydrazinopyrimidine (4)



4,6-dichloropyrimidine (7.50 g, 50 mmol) was dissolved in methanol and an excess of hydrazine monohydrate was added. The mixture was stirred at room temperature for 5h then at under reflux 50 °C for 5h. After cooling to room temperature, the solid was filtered and was washed with water and methanol and then dried under vacuum. The product yield was about 75 %. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 8.83 (s, 1H), 7.53 (s, 2H), 5.99 (s, 1H), 4.12 (s, 4H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 165.80, 156.69, 78.43.

#### 4,6-bis((E)-2-((6-([2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)pyridine-2-yl)methylene)hydrazinyl)pyrimidine (L15)

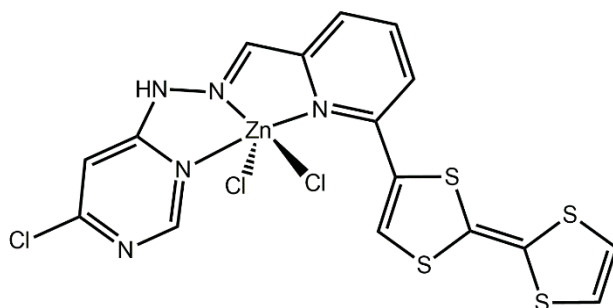
A solution of 2,4-dihydrazinopyrimidine (0.100 g, 0.713 mmol) and 6-([2,2'-Bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)picolinaldehyde (0.220 g, 0.713 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux overnight. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L15** was obtained as a red powder in 78 % yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 11.49 (s, 2H), 8.27 (d, 2H, J = 1.1 Hz), 8.13 (s, 2H), 7.92 (m, 3H), 7.85 (m, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.76 (s, 4H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 154.72, 152.89, 149.75, 141.74, 141.71, 141.67, 140.98, 140.03, 137.48, 137.01, 127.56, 120.19, 119.95, 118.99, 118.37, 11.33, 107.50, 82.14, 82.07, 82.02. MALDI-TOF MS calcd:

$m/z = 721.94$  Da. found:  $m/z = 722.0$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{28}H_{18}N_8S_8$ : 721.9420. Found: 721.9407. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1594, 1534, 1446, 1424, 1253, 1157, 1132, 996, 919, 823, 776, 634, 434. Anal. Calc. for  $C_{28}H_{18}N_8S_8$ : C, 46.51%; H, 2.50%; N, 15.59%; S, 35.47 %. Found: C, 45.60%; H, 2.41 %; N, 15.43 %; S, 34.94 %.

*4,6-bis((E)-2-((5-([2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)pyridine-2-yl)methylene)hydrazinyl)pyrimidine (L16)*

A solution of 2,4-dihydrazinopyrimidine (0.100 g, 0.713 mmol) and 5-([2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl) picolinaldehyde (0.220 g, 0.713 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux overnight. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L16** was obtained as a dark powder in 70 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$ : 11.54 (s, 2H), 8.72 (d, 2H,  $J = 2.25$  Hz), 8.26 (s, 1H), 8.19 (s, 2H), 8.05 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.98 (d-d, 2H,  $J = 2.21$  Hz,  $J = 6.15$  Hz), 7.55 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.80 (s, 4H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$ : 153.9, 146.8, 142.2, 134.3, 131.4, 127.7, 120.6, 119.9, 119.1, 113.5, 106.4, 79.8, 79.4, 78.9. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 721.94$  Da. found:  $m/z = 721.9$   $[M]$ . HR-MS (M): for  $C_{28}H_{18}N_8S_8$ : 721.9420. Found: 721.9413. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1592, 1544, 1471, 1384, 1250, 1116, 1024, 986, 918, 829, 764, 634, 470, 434. Anal. Calc. for  $C_{28}H_{18}N_8S_8$ : C, 46.51%; H, 2.50%; N, 15.59%; S, 35.47 %. Found: C, 45.57%; H, 2.35 %; N, 15.01 %; S, 34.80 %.

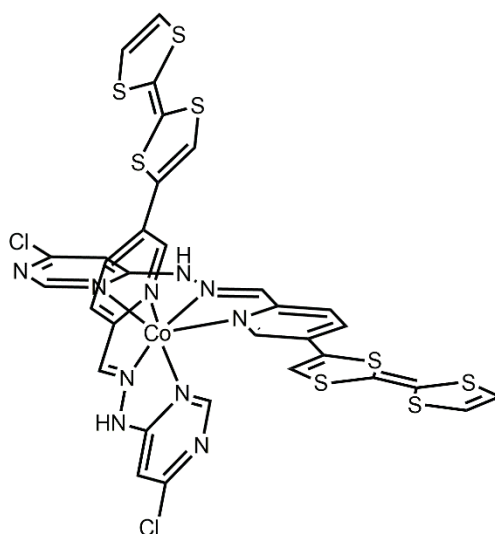
*(Z)-4-(2-((6-([2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine Zinc complex (ZnL13)*



In a test tube, a solution of ligand **L13** (0.020 g, 0.045 mmol) in THF (5 mL) was mixed with a solution of zinc chloride (0.062 g, 0.045 mmol) in  $CH_3CN$  (5 mL) and sonicated for 2 min. On top of the resulting solution a layer of diethyl ether was added, which led to the formation

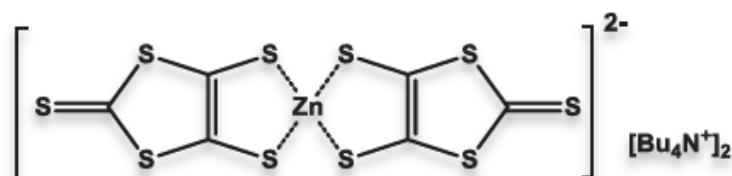
of single crystals of complex **[ZnL13Cl<sub>2</sub>]** after three days. The crystals were isolated by filtration and washed by diethyl ether and dried in the air, black crystals of **ZnL13** was obtained in 90% yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.43 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.1 (d, 2H, J = 10.06 Hz), 7.87 (m, 3H), 7.70 (s, 1H), 6.72 (s, 2H). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 568.81 Da. found: m/z = 569.78 [M]<sup>+</sup>. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1601, 1556, 1451, 1359, 1255, 1152, 1102, 995, 945, 791, 778, 643, 443.

*(Z)-4-(2-((5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine Cobalt complex (CoL14)*



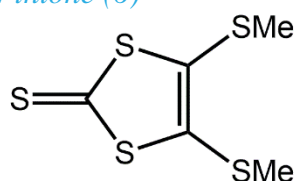
*(Z)-4-(2-((5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine* (0.020 g, 0.045 mmol) and CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.083 g, 0.022 mmol) were dissolved in MeOH (10 mL) and stirred under room temperature for 20 min. The collected precipitate was then dissolved in MeOH-DMF. Slow evaporation of the resulting solution for one week gave black single crystals of complex **CoL14** suitable for structural analysis. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 12.13 (s, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.15 (m, 4H), 7.69 (d, 4H, J = 5.67 Hz), 7.25 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.79 (s, 4H). MALDI-TOF MS calcd for C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>10</sub>S<sub>8</sub>Co: m/z = 928.83 Da. found: m/z = 929.1 [M]<sup>+</sup>. Selected IR bands (cm<sup>-1</sup>): 1602, 1563, 1525, 1440, 1216, 1110, 1085, 777, 614, 452.

*Bis(tetraethylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiol)zincate (5)*



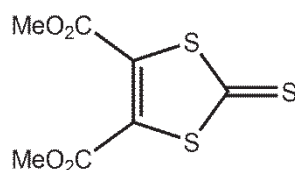
To degassed DMF (480 ml), CS<sub>2</sub> (240 mL) was added and the mixture was cooled to 0°C under argon. Sodium 14.5 g was added in one portion to the solution and the mixture was vigorously stirred for ca. 8 h with cooling, until all the sodium metal was consumed, giving a blood-red colored solution. To this solution, separate solutions of ZnCl<sub>2</sub> (21.3 g) dissolved in a mixture of 35% NH<sub>3</sub> (360 mL) and water (100 mL), and Et<sub>4</sub>NBr (66 g) in water (500 mL) were added. A red precipitate formed gradually during the addition. The mixture was stirred overnight, then the product was isolated by filtration in vacuo and washed sequentially with large volumes of isopropanol and Et<sub>2</sub>O, to afford pure red crystals of salt **5** with 80 % yield. m/z = 718.63, mp: 200 °C.

*5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiolo-2-thione (6)*



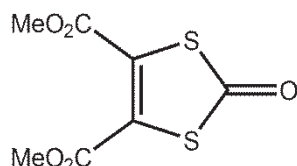
To a solution of bis(tetraethylammonium)bis(1,3-dithiolo-2-thione-4,5-dithiol)zincate **5** (15 g, 20.91 mmol) in acetone (500 ml) iodomethane was added (112 mmol, 15.96 g). The mixture was stirred at room temperature, then the salts formed were filtered. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by chromatography (SiO<sub>2</sub>, Petroleum ether/ dichloromethane, 3/1) to afford **6** in 92 % yield as yellow crystals. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 2.43 (s, 6H). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 226.43 Da. found: m/z = 226.1 [M]<sup>+</sup>, mp: 100 °C.

*4,5-diméthoxycarbonyl-2-thioxo-1,3-dithiolo (7)*



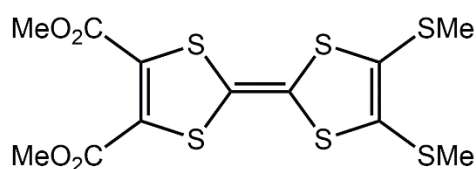
Ethylenetrithiocarbonate (28.6 g, 0.21 mol) and dimethyl acetylenedicarboxylate (30 g, 0.21 mol) were warmed under reflux for 24 h under N<sub>2</sub> atmosphere in dry toluene (100 mL). the solvent was then evaporated and the product was recrystallized in ethyl acetate to give compound **7** as yellow crystals in 72 % yield. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 3.8 (s, 6H), MALDI-TOF MS calcd: m/z = 250.31 Da. found: m/z = 250.2 [M]<sup>+</sup>, mp : 88 °C

*4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiolo (8)*



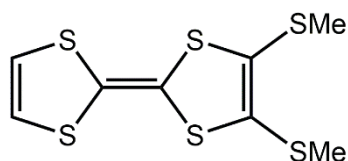
To a solution of 4,5-diméthoxycarbonyl-2-thioxo-1,3-dithiole **7** (37.54 g, 0.15 mol) in chloroform (700 ml), a suspension of mercury acetate (119.5 g, 0.375 mol) in acetic acid (900 ml) was added. The mixture was stirred overnight then was filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was extracted with solution of  $\text{NaHCl}_3$  ( $\times 3$ ) and then with water ( $\times 3$ ). After evaporation of the solvent under reduced pressure, the product was recrystallized in toluene to afford **8** in 83 % yield as beige crystals. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 234.25$  Da. found:  $m/z = 234.34$   $[\text{M}]^+$ , mp : 88 °C. Anal. Calc. for  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 35.89; H, 2.58; S, 27.38, Found: C, 35.86; H, 2.49; S, 27.41%.

#### 6,7-diméthyldithio-2,3-dimethyloxycarbonyl-tetrathiafulvalene (**9**)



Under a nitrogen atmosphere, 250 mL of freshly distilled triethylphosphite was added to the mixture of 4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole **8** (26.48 g, 0.11 mol) and 5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **6** (12.68 g, 0.05 mmol). The resulting mixture was heated over an oil bath up to 110 °C and stirred for a further 12 h. The solvent was then removed under reduced pressure. Compound **9** was obtained by column chromatography of the residue (silica gel, eluting with ethyl acetate and petroleum ether (1:4)) in 55% yield.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 3.84(s, 6H), 2.42 (s, 6H). MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 412.61$ Da. found:  $m/z = 412.5$   $[\text{M}]^+$ , mp : 100 °C.

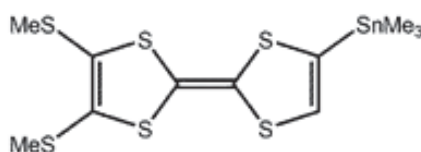
#### 6,7-diméthyldithio-tétrathiafulvalene (**10**)



To a solution of compound **9** (8 g, 0.01 mol) in dry DMF (200 ml) sodium borohydride (0,10 g, 2.64 mmol) was added. The mixture heated under reflux for 5 hours. The mixture was cooled

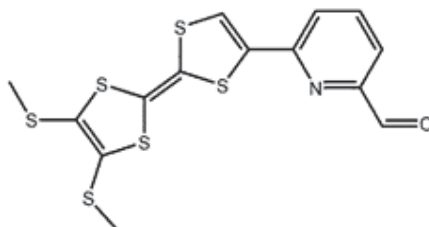
to room temperature then saturated aqueous solution of NaCl (200 ml) added. The mixture was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by chromatography (SiO<sub>2</sub>, toluene/ hexane 1/9) to afford **10** in 81 % yield as red powder. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 6.32 (s, 2H), 2.41 (s, 6H). MALDI-TOF MS calcd: m/z = 320.42 Da. found: m/z = 320.1 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calc. for C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 37.48; H, 2.52; S, 40.03, Found: C, 37.21; H, 2.44; S, 39.68 %.

#### 6,7-dimethyldithio-2-triméthyltin-tétrathiafulvalene (11)



In a Schlenk tube under argon, to a solution of 6,7-dimethyldithio-tétrathiafulvalene (1.2 g, 4.04 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (40 mL), 5.0 mmol of freshly prepared LDA (2.22 mL, 4.45 mmol) was added at -78 °C. After a solution of trimethyltin chloride (1 M in THF) (7.5 mL) was added dropwise. The mixture was allowed to warm up to room temperature overnight. Then, a saturated solution of NaF (150 mL) was added. After 2 h, the mixture was extracted with ethyl acetate (150 mL) and the combined organic extracts were washed thoroughly with distilled water. The organic phase was finally dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvents evaporated to obtain an orange oil in 65 % yield. This product was used in the coupling reaction without further purification. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 6.32 (s, 1H), 2.41 (s, 6H), 0.34 (s, 9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

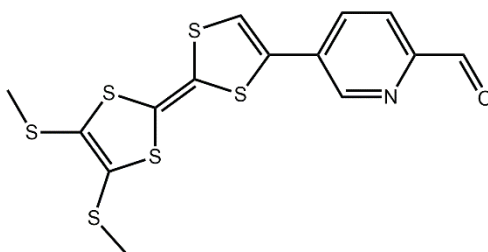
#### 6-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl]picolinaldehyde (12)



6,7-dimethyldithio-2-triméthyltin-tétrathiafulvalene (1 g, 2.73 mmol) and 6-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (0.509 g, 2.73 mmol) were dissolved in toluene (20 mL) and [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0.212 g, 0.136 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 hours

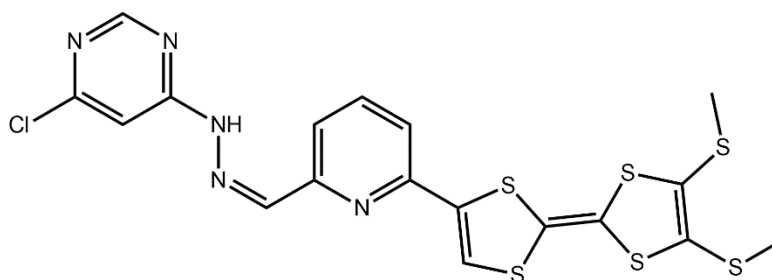
at 110 °C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent (pentane/dichloromethane, 3:1, v/v). After solvent evaporation, a solid was obtained in 60 % Yield.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 10.06 (s, 1H), 7.85 (m, 2H), 7.65 (d-d, 1H,  $J = 1.57$  Hz,  $J = 5.65$  Hz), 7.16 (s, 1H), 2.47 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 192.70, 153.49, 152.28, 150.70, 142.60, 139.39, 137.61, 132.71, 123.11, 120.38, 119.95, 119.25, 19.24. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 400.91$  Da. found:  $m/z = 401.1$   $[\text{M}]^+$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOS}_6$ : 400.9165. Found: 400.9161. Anal. Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOS}_6$ : C, 41.87; H, 2.76; N, 3.49, Found: C, 41.52; H, 2.48; N, 3.08 %.

*5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (13)*



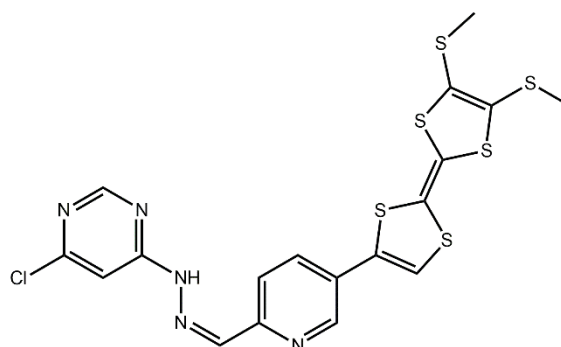
This compound was prepared by following the same procedure as for compound **12**. 6,7-dimethyldithio-2-triméthyltin-tétrathiafulvalene (1 g, 2.73 mmol) and 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (0.509 g, 2.73 mmol) were dissolved in toluene (20 mL) and  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (0.212 g, 0.136 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 hours at 110 °C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent (pentane/dichloromethane, 3:1, v/v). After solvent evaporation, a solid was obtained in 63 % yield.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 10.19 (s, 1H), 8.85 (d, 1H,  $J = 2.17$  Hz), 7.99 (d, 1H,  $J = 8.15$  Hz), 7.84 (d-d, 1H,  $J = 2.21$  Hz,  $J = 5.95$  Hz), 7.73 (m, 1H), 7.43 (m, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.48 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 192.39, 151.73, 147.21, 135.18, 133.93, 132.0, 131.61, 130.40, 127.90, 127.80, 121.81, 118.99, 111.79, 110.21, 19.27. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 400.91$  Da. found:  $m/z = 401.2$   $[\text{M}]^+$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOS}_6$ : 400.9165. Found: 400.9167. Anal. Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOS}_6$ : C, 41.87; H, 2.76; N, 3.49, Found: C, 41.61; H, 2.39; N, 3.11 %.

*(Z)-4-(2-((6-(4', 5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine (L17)*



A solution of 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine (0.1 g, 0.69 mmol) and 6-([2,2'-Bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (0.212 g, 0.69 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux for 6h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether to afford orange powder of ligand **L17** in 80% yield.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{THF}_d$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 12.13 (s, 1H), 8.52 (d, 1H,  $J = 6.57$  Hz), 8.12 (s, 1H), 8.07 (m, 2H), 7.93 (m, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.38 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF)  $\delta/\text{ppm}$ : 160.88, 158.59, 156.59, 156.49, 151.50, 150.03, 148.42, 141.70, 135.71, 134.99, 125.92, 122.30, 117.11, 116.43, 103.84, 100.44, 16.22. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 526.92$  Da. found:  $m/z = 526.9$   $[\text{M}]^+$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{S}_6$ : 526.9262. Found: 526.9260. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1575, 1558, 1441, 1375, 1129, 1096, 1081, 982, 880, 773, 764, 749, 655, 635, 448. Anal. Calc. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{S}_6$ : C, 40.93; H, 2.67; N, 13.26, Found: C, 40.38; H, 2.57; N, 13.13 %.

*(Z)-4-(2-((5-(4', 5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine (L18)*

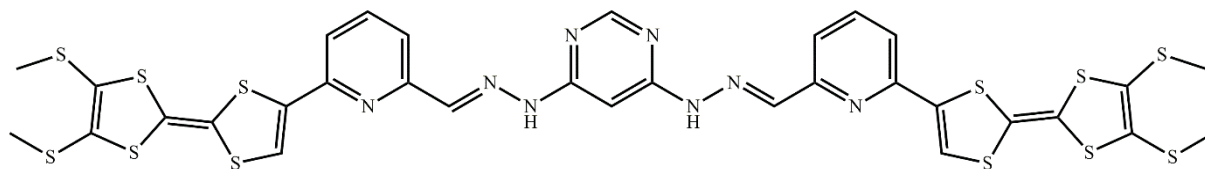


This ligand was prepared by following the same procedure used for **L17** using 5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde. **L18** was obtained as violet powder in 75 % yield.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 12.12 (s, 1H), 8.71 (d, 1H,  $J = 1.97$  Hz), 8.51 (s, 1H), 8.17 (d, 2H,  $J = 9.85$  Hz), 7.93 (d-d, 1H,  $J = 2.36$  Hz,  $J = 6.09$  Hz), 7.61 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 2.48 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 159.64, 152.53, 146.33, 143.88, 133.64, 130.66, 127.49, 126.56, 126.35, 120.06, 118.82, 113.10, 103.11, 102.20, 48.58, 18.50. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 526.92$  Da. found:  $m/z = 527.1$   $[\text{M}]^+$ . HR-MS (M): for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{S}_6$ : 526.9262. Found: 526.9261. Selected IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1561, 1448, 1372, 1137,



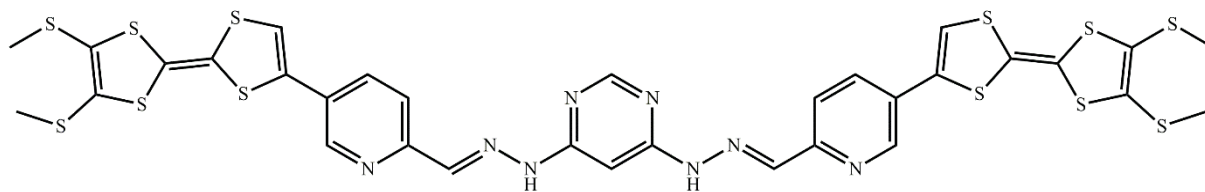
1110, 1081, 980, 837, 774, 745, 695, 639, 444. Anal. Calc. for  $C_{18}H_{14}ClN_5S_6$ : C, 40.93; H, 2.67; N, 13.26, Found: C, 40.24; H, 2.54; N, 12.82 %.

*4,6-bis((E)-2-((5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)pyridine-2-yl)methylene)hydrazinyl)pyrimidine (L19)*



A solution of 2,4-dihydrazinopyrimidine (0.1 g, 0.71 mmol) and 6-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)picolinaldehyde **12** (0.307 g, 0.71 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux overnight. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L19** was obtained as orange powder in 80 % yield.  $^1H$  NMR:  $^1H$  NMR (300 MHz,  $THF_d$ )  $\delta$ /ppm: 11.60 (s, 2H), 8.31 (d, 2H,  $J = 1.9$  Hz), 8.29 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.97 (m, 4H), 7.79 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.55 (s, 2H), 2.46 (s, 12H). MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 905.89$  Da. found:  $m/z = 905.8$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{32}H_{26}N_8S_{12}$ : 905.8929. Found: 905.8917. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1591, 1564, 1427, 1393, 1194, 1160, 1129, 980, 888, 840, 771, 759, 655, 635, 526. Anal. Calc. for  $C_{32}H_{26}N_8S_{12}$ : C, 42.36; H, 2.89; N, 12.35, Found: C, 41.91; H, 2.71; N, 12.12 %.

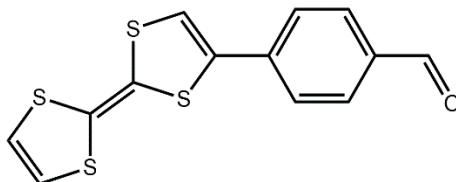
*4,6-bis((E)-2-((5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)pyridine-2-yl)methylene)hydrazinyl)pyrimidine (L20)*



This ligand was prepared by following the same procedure used for **L19** using 5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)picolinaldehyde **12**, **L20** was obtained as a dark powder in 68 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $THF_d$ )  $\delta$ /ppm: 11.60 (s, 2H), 8.74 (d, 2H,  $J = 1.9$  Hz), 8.28 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 8.05 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz), 7.98 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.58 (s, 2H), 2.47 (s, 12H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $THF_d$ )  $\delta$ /ppm: 160.11, 153.77, 152.14, 148.31, 139.31, 139.26, 136.90, 135.94, 134.82, 125.25, 116.47, 116.19, 116.10, 116.06, 103.76, 81.02, 27.81, 25.43, 16.21. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 905.89$  Da. found:  $m/z = 906.1$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{32}H_{26}N_8S_{12}$ : 905.8929. Found: 905.8937. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1593, 1556, 1420,

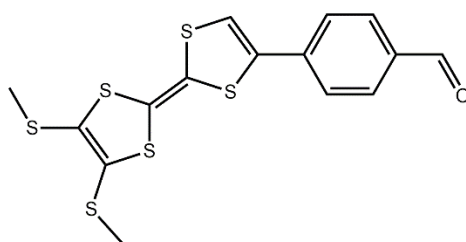
1156, 1114, 1025, 981, 834, 764, 734, 695, 657, 493. Anal. Calc. for  $C_{32}H_{26}N_8S_{12}$ : C, 42.36; H, 2.89; N, 12.35, Found: C, 41.99; H, 2.76; N, 12.19 %.

*4-(2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)-4-yl)benzaldehyde (14)*



Stannyltetrathiafulvalene (1 g, 2.718 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (0.502 g, 2.718 mmol) were dissolved in toluene (20 ml), after  $Ph(PPh_3)_4$  (0.313g, 0.271 mmol) was added. The reaction mixture was heated at reflux for 15 h. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product compound was extracted with dichloromethane then was purified by chromatography using a gradient of eluent (pentane/dichloromethane, 7:3, v/v) to afford **14** as a dark powder in 57 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 10.09 (s, 1H), 7.18 (d, 2H,  $J = 8.26$  Hz) 7.29 (d, 2H,  $J = 8.27$  Hz), 6.45(s, 1H), 6.34 (s, 2H). MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 308.46$  Da. found:  $m/z = 304.2 [M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{13}H_8OS_4$ : 308.4620. Found: 308.4616. Anal. Calc. for  $C_{13}H_8OS_4$ : C, 50.62; H, 2.61, Found: C, 50.51; H, 2.58 %.

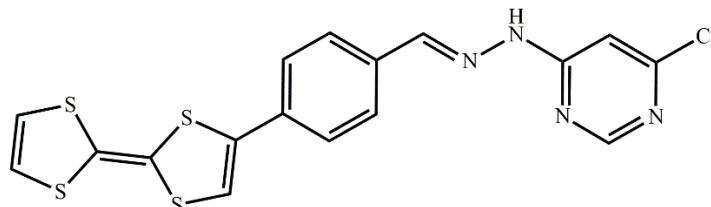
*4-(4,5'-bis(methylthio)-(2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene)-4-yl)benzaldehyde (15)*



6,7-dimethyldithio-2-triméthyltin-tétrathiafulvalene **11** (1 g, 2.7 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (0.506 g, 2.7 mmol) were dissolved in toluene (20 ml), after  $Ph(PPh_3)_4$  (0.209 g, 0.135 mmol) was added. The reaction mixture was heated at reflux for 15 h. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product compound was extracted with dichloromethane then was purified by chromatography using a gradient of eluent (pentane/dichloromethane, 8:2, v/v) to afford **15** as a brown powder in 59 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 10.01 (s, 1H), 7.91 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz), 7.56 (d, 2H,  $J = 8.25$  Hz), 6.79 (s, 1H), 2.47 (s, 6H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 191.2, 137.6, 135.7, 134.8, 130.3,

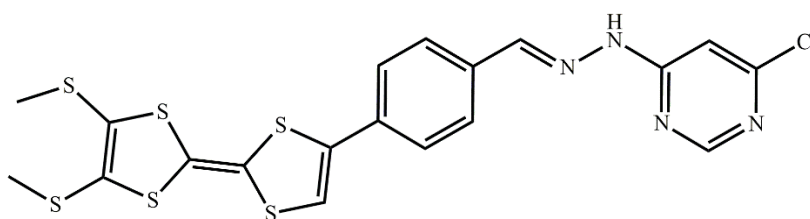
127.8, 127.6, 126.6, 117.1, 19.3. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 400.64$  Da. found:  $m/z = 400.1$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{15}H_{12}OS_6$ : 399.9212. Found: 399.9208. Anal. Calc. for  $C_{15}H_{12}OS_6$ : C, 44.97; H, 3.02, Found: C, 44.79; H, 2.88 %.

*(E)-4-(2-(4-(2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)-4-yl)benzylidene)hydrazinyl)6-chloropyrimidine (L21)*



A solution of 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine (0.1 g, 0.69 mmol) and 4-(2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)-4-yl)benzaldehyde **14** (0.212 g, 0.69 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux for 6h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether to afford pink powder of ligand **L21** in 80 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 11.90 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.80 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.54 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.40 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 6.78 (s, 2H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 162.2, 159.5, 158.4, 143.6, 134, 133.8, 132.6, 127.5, 126.2, 120.2, 117.2, 112.12, 106.4, 101.8. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 433.9$  Da. found:  $m/z = 434.1$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{17}H_{11}ClN_4S_4$ : 433.9555. Found: 433.9545. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1591, 1564, 1444, 1383, 1119, 1096, 990, 918, 826, 759, 695, 543, 485, 443. Anal. Calc. for  $C_{17}H_{11}ClN_4S_6$ : C, 46.94; H, 2.55; N, 12.88, Found: C, 46.56; H, 2.59; N, 12.42 %.

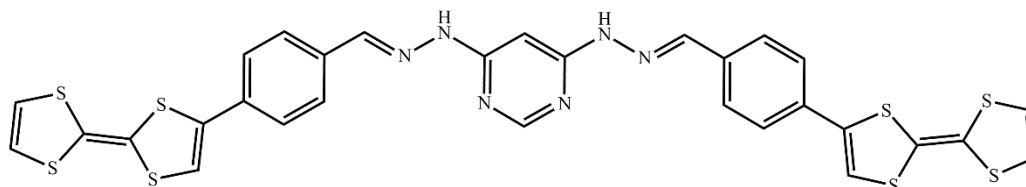
*(E)-4-(2-(4-(4',5'-bis(methylthio)-(2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene))-4-yl)benzylidene)hydrazinyl)-6-chloropyrimidine (L22)*



A solution of 4-chloro-6-hydrazinylpyrimidine (0.1 g, 0.69 mmol) and 4-(4,5'-bis(methylthio)-(2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene)-4-yl)benzaldehyde **15** (0.276 g, 0.69 mmol) in 20ml of ethanol was stirred under reflux for 6h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether to afford red powder of ligand **L22** in 80 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 11.91 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.80 (d, 2H,  $J = 8.36$  Hz), 7.54 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.44 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 2.47 (s, 6H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 161.3, 158.4, 156.1, 143.5, 134.2, 133.8, 127.5, 126.3, 116.9, 106, 101.9, 18.50. MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 525.93$  Da. found:  $m/z = 526.1$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for

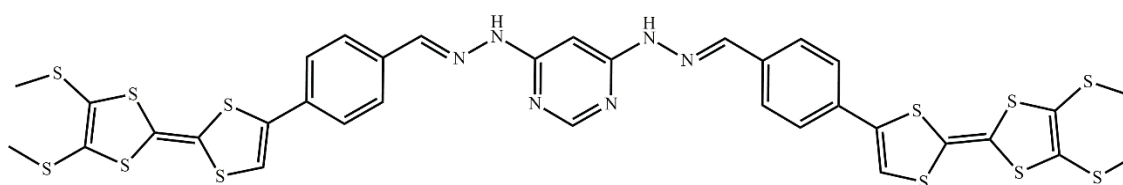
$C_{19}H_{15}ClN_4S_6$ : 525.9309. Found: 525.9299. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1584, 1561, 1444, 1379, 1086, 985, 918, 824, 756, 710, 639, 547, 486, 441. Anal. Calc. for  $C_{19}H_{15}ClN_4S_6$ : C, 43.29; H, 2.87; N, 10.63, Found: C, 42.86; H, 2.59; N, 10.42 %.

*4,6-bis(E)-2-(4-((2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene))-4-yl)benzylidene)hydrazinyl)pyrimidine (L23)*



A solution of 2,4-dihydrazinopyrimidine (0.1 g, 0.71 mmol) and 4-(2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene)-4-yl)benzaldehyde **14** (0.215 g, 0.71 mmol) in 20 ml of ethanol was stirred under reflux overnight. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L23** was obtained as brown powder in 67 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 11.39 (s, 2H), 8.24 (s, 2H), 8.15 (s, 2H), 7.78 (d, 4H,  $J = 8$  Hz), 7.59 (d, 4H,  $J = 8.3$  Hz), 7.40 (s, 2H), 6.79 (s, 4H). MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 719.95$  Da. found:  $m/z = 720.1$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{30}H_{20}N_6S_8$ : 719.9515. Found: 719.9497. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1582, 1561, 1445, 1425, 1255, 1204, 1119, 1100, 989, 921, 833, 796, 760, 641, 542, 466. Anal. Calc. for  $C_{30}H_{20}N_6S_8$ : C, 49.97; H, 2.80; N, 11.66, Found: C, 49.43; H, 2.57; N, 11.41 %.

*4,6-bis((E)-2-(4-(4',5'-bis(methylthio)-(2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene))-4-yl)benzylidene)hydrazinyl)pyrimidine (L24)*



A solution of 2,4-dihydrazinopyrimidine (0.1 g, 0.71 mmol) and 4-(4,5'-bis(methylthio)-(2,2'-bi(1,3-dithiolyldiene)-4-yl)benzaldehyde **15** (0.284 g, 0.71 mmol) in 20ml of ethanol was stirred under reflux overnight. After cooling to room temperature the precipitate was filtered and washed with ethanol and diethyl ether. **L24** was obtained as red powder in 60 % yield.  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 11.25 (s, 2H), 8.20 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.77 (d, 4H,  $J = 8.3$  Hz), 7.60 (d, 4H,  $J = 8.3$  Hz), 7.43 (s, 2H), 2.47 (s, 12H). MALDI-TOF MS calcd:  $m/z = 903.90$  Da. found:  $m/z = 904.3$   $[M]^+$ . HR-MS (M): for  $C_{34}H_{28}N_6S_{12}$ : 903.9024. Selected IR bands ( $cm^{-1}$ ): 1582, 1561, 1447, 1425, 1254, 1206, 1121, 1102, 991, 918, 835, 796, 777, 648,

547, 464. Found: 903.9035. Anal. Calc. for  $C_{30}H_{20}N_6S_8$ : C, 49.97; H, 2.80; N, 11.66, Found: C, 49.79; H, 2.64; N, 11.52 %.

## Annexe B

### *Données cristallographiques*

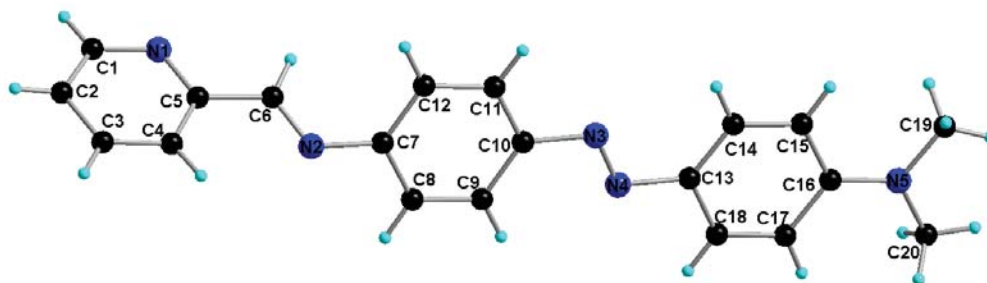
Cette partie comporte les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des différentes structures cristallines présentées dans ce manuscrit. Toutes ces structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données sont acquises sur un diffractomètre de type Kappa-CCD Bruker-Norius équipé d'un tube avec anticathode au molybdène et un monochromateur de graphite (radiation  $MoK\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) ou bien sur un Agilent SuperNova, Single source at offset, AtlasS2 équipé de miroir et utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $1.54184 \text{ \AA}$ ). Les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le programme SHELXL-97. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres-carrés en matrice complète avec le programme SHELXL-97. Les corrections d'absorption empiriques des données expérimentales ont été réalisées avec le programme Sadabs ou par correction

analytique à partir des programmes de WinGX. Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des paramètres d'agitations thermiques anisotropes. Les positions des atomes d'hydrogène, qui n'ont pas été trouvées sur la carte de Fourier-différence, ont été placées de manière contrainte par calcul.

### *Crystal data and structure refinement for LI*

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Empirical formula               | C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub>   |
| Formula weight                  | 329.40   |
| Temperature                     | 293(2) K   |
| Wavelength                      | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group     | monoclinic, P 1 21/c 1   |
| Unit cell dimensions            | a = 9.7310(2) Å, $\alpha$ = 90.0(18)°<br>b = 8.1053(9) Å, $\beta$ = 97.24(2)°<br>c = 22.570(8) Å, $\gamma$ = 90.0(19)° |
| Volume                          | 1765.9(8) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density           | 4, 1.239 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient          | 0.077 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                          | 696  |
| Crystal size                    | 0.6 × 0.5 × 0.3 mm   |
| Theta range for data collection | 2.67 to 26.98 °  |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Limiting indices<br>28<=l<=28     | -12<=h<=12,-10<=k<=10,-                           |
| Reflections collected / unique    | 20847 / 3759 [R(int) = 0.0680]                    |
| Completeness to theta = 26.98     | 97.4 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>       |
| Data / restraints / parameters    | 3759 / 0 / 226                                    |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.126   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0971, wR <sub>2</sub> = 0.2494 |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1652, wR <sub>2</sub> = 0.2790 |
| Largest diff. peak and hole       | 0.253 and -0.237 e.Å <sup>-3</sup>                |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for Ll.*  
*U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.*

|        | x         | y          | z           | U(eq)      |
|--------|-----------|------------|-------------|------------|
| N(2)   | 0.2284(4) | 0.0153(5)  | 0.97067(16) | 0.0563(10) |
| N(5)   | 0.2421(4) | -1.2924(5) | 1.20817(17) | 0.0571(10) |
| N(4)   | 0.1924(4) | -0.6704(5) | 1.09815(16) | 0.0565(10) |
| N(3)   | 0.3001(4) | -0.6016(5) | 1.08582(16) | 0.0548(10) |
| N(1)   | 0.2849(4) | 0.2017(6)  | 0.83378(17) | 0.0662(12) |
| C(18)  | 0.3408(5) | -0.9084(6) | 1.13786(19) | 0.0521(11) |
| C(14)  | 0.0984(5) | -0.9076(6) | 1.1404(2)   | 0.0561(12) |
| C(11)  | 0.3882(5) | -0.3665(6) | 1.0394(2)   | 0.0591(13) |
| C(12)  | 0.3759(5) | -0.2162(6) | 1.0095(2)   | 0.0575(12) |
| C(5)   | 0.2594(4) | 0.2011(6)  | 0.89113(18) | 0.0489(11) |
| C(13)  | 0.2146(5) | -0.8287(6) | 1.12533(18) | 0.0507(11) |
| C(7)   | 0.2469(5) | -0.1410(6) | 0.99887(19) | 0.0521(11) |
| C(8)   | 0.1323(5) | -0.2168(6) | 1.0183(2)   | 0.0615(13) |
| C(10)  | 0.2746(5) | -0.4438(6) | 1.05732(19) | 0.0531(12) |
| C(4)   | 0.2227(5) | 0.3405(6)  | 0.9200(2)   | 0.0561(12) |
| C(16)  | 0.2322(4) | -1.1423(6) | 1.18041(17) | 0.0466(11) |
| C(15)  | 0.1044(5) | -1.0618(6) | 1.1672(2)   | 0.0580(13) |
| C(9)   | 0.1453(5) | -0.3687(6) | 1.0466(2)   | 0.0555(12) |
| C(20)  | 0.3727(5) | -1.3734(7) | 1.2233(3)   | 0.0743(16) |
| C(6)   | 0.2730(5) | 0.0387(6)  | 0.9213(2)   | 0.0547(12) |
| C(3)   | 0.2129(6) | 0.4892(7)  | 0.8904(2)   | 0.0658(14) |
| C(17)  | 0.3506(5) | -1.0613(6) | 1.16430(18) | 0.0492(11) |
| C(2)   | 0.2412(6) | 0.4927(7)  | 0.8321(2)   | 0.0703(15) |
| C(1)   | 0.2742(5) | 0.3475(8)  | 0.8058(2)   | 0.0699(15) |
| C(19)  | 0.1186(6) | -1.3827(7) | 1.2195(3)   | 0.0770(16) |
| H(18)  | 0.4206    | -0.8573    | 1.1282      | 0.063      |
| H(14)  | 0.0129    | -0.8556    | 1.1322      | 0.067      |
| H(11)  | 0.4749    | -0.4157    | 1.0474      | 0.071      |
| H(12)  | 0.4532    | -0.1665    | 0.9968      | 0.069      |
| H(8)   | 0.0464    | -0.1650    | 1.0123      | 0.074      |
| H(4)   | 0.2045    | 0.3343     | 0.9594      | 0.067      |
| H(15)  | 0.0238    | -1.1117    | 1.1765      | 0.070      |
| H(9)   | 0.0678    | -0.4204    | 1.0583      | 0.067      |
| H(20A) | 0.3585    | -1.4771    | 1.2422      | 0.111      |
| H(20B) | 0.4322    | -1.3051    | 1.2503      | 0.111      |
| H(20C) | 0.4150    | -1.3921    | 1.1877      | 0.111      |
| H(6)   | 0.3152    | -0.0478    | 0.9034      | 0.066      |
| H(3)   | 0.1878    | 0.5847     | 0.9092      | 0.079      |
| H(17)  | 0.4366    | -1.1124    | 1.1717      | 0.059      |
| H(2)   | 0.2382    | 0.5914     | 0.8110      | 0.084      |
| H(1)   | 0.2900    | 0.3508     | 0.7661      | 0.084      |
| H(19A) | 0.1452    | -1.4852    | 1.2389      | 0.115      |
| H(19B) | 0.0620    | -1.4044    | 1.1823      | 0.115      |
| H(19C) | 0.0671    | -1.3180    | 1.2447      | 0.115      |



---

*Bond lengths [Å] for L1*

---

|             |          |
|-------------|----------|
| N(2)-C(6)   | 1.260(6) |
| N(2)-C(7)   | 1.419(6) |
| N(5)-C(16)  | 1.366(6) |
| N(5)-C(20)  | 1.433(6) |
| N(5)-C(19)  | 1.457(6) |
| N(4)-N(3)   | 1.249(5) |
| N(4)-C(13)  | 1.427(6) |
| N(3)-C(10)  | 1.439(6) |
| N(1)-C(1)   | 1.337(7) |
| N(1)-C(5)   | 1.348(6) |
| C(18)-C(17) | 1.374(6) |
| C(18)-C(13) | 1.385(6) |
| C(14)-C(13) | 1.378(6) |
| C(14)-C(15) | 1.387(7) |
| C(11)-C(10) | 1.375(7) |
| C(11)-C(12) | 1.391(7) |
| C(12)-C(7)  | 1.389(7) |
| C(5)-C(4)   | 1.374(6) |
| C(5)-C(6)   | 1.480(6) |
| C(7)-C(8)   | 1.392(7) |
| C(8)-C(9)   | 1.385(7) |
| C(10)-C(9)  | 1.391(6) |
| C(4)-C(3)   | 1.376(7) |
| C(16)-C(15) | 1.402(6) |
| C(16)-C(17) | 1.413(6) |
| C(3)-C(2)   | 1.378(7) |
| C(2)-C(1)   | 1.374(8) |

---

*Bond angles [°] for L1*

---

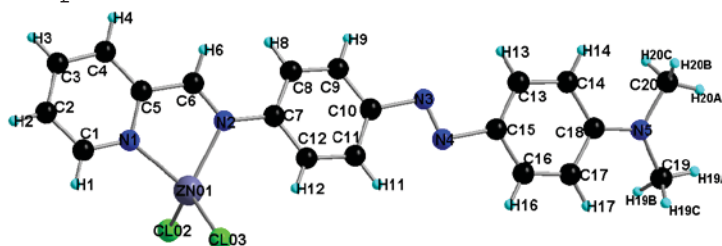
|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(6)-N(2)-C(7)    | 119.5(4) |
| C(16)-N(5)-C(20)  | 121.8(4) |
| C(16)-N(5)-C(19)  | 121.0(4) |
| C(20)-N(5)-C(19)  | 117.0(4) |
| N(3)-N(4)-C(13)   | 114.3(4) |
| N(4)-N(3)-C(10)   | 113.2(4) |
| C(1)-N(1)-C(5)    | 116.3(4) |
| C(17)-C(18)-C(13) | 121.4(4) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 122.3(4) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.2(5) |
| C(7)-C(12)-C(11)  | 119.3(5) |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 122.8(4) |
| N(1)-C(5)-C(6)    | 115.4(4) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 121.8(4) |
| C(14)-C(13)-C(18) | 117.8(4) |
| C(14)-C(13)-N(4)  | 116.0(4) |
| C(18)-C(13)-N(4)  | 126.1(4) |
| C(12)-C(7)-C(8)   | 119.6(5) |
| C(12)-C(7)-N(2)   | 122.0(5) |
| C(8)-C(7)-N(2)    | 118.3(4) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.5(5) |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 119.5(5) |

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(11)-C(10)-N(3)  | 115.9(4) |
| C(9)-C(10)-N(3)   | 124.6(5) |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 119.8(4) |
| N(5)-C(16)-C(15)  | 121.4(4) |
| N(5)-C(16)-C(17)  | 121.2(4) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 117.3(4) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 120.0(5) |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 119.9(5) |
| N(2)-C(6)-C(5)    | 121.3(4) |
| C(4)-C(3)-C(2)    | 118.1(5) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 121.1(4) |
| C(1)-C(2)-C(3)    | 118.7(5) |
| N(1)-C(1)-C(2)    | 124.2(5) |

---

*Crystal data and structure refinement for ZnLI*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Zn   |
| Formula weight                    | 465.67  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P 1 21/n 1  |
| Unit cell dimensions              | a = 11.4347(7) Å    α = 90.000(4)°<br>b = 13.5824(6) Å    β = 111.779(5)°<br>c = 14.9356(7) Å    γ = 90.000(5)° |
| Volume                            | 2154.08(19) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.436 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.403 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 952   |
| Crystal size                      | 0.25 x 0.2 x 0.1 mm   |
| Theta range for data collection   | 3.57 to 27.51°  |
| Limiting indices                  | -10 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -<br>19 ≤ l ≤ 16  |
| Reflections collected / unique    | 19170 / 4913 [R(int) = 0.0375]  |
| Completeness to theta = 27.51     | 99.1 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4913 / 0 / 253  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.037   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0477, wR <sub>2</sub> = 0.0995   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1026, wR <sub>2</sub> = 0.1250   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.329 and -0.362 e.Å <sup>3</sup>   |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL1*  
*U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.*

|        | x           | y          | z          | U(eq)       |
|--------|-------------|------------|------------|-------------|
| Zn(01) | 0.79335(4)  | 0.39791(3) | 0.30913(3) | 0.06789(17) |
| Cl(02) | 0.83162(10) | 0.44029(7) | 0.17956(8) | 0.0813(3)   |
| Cl(03) | 0.75188(11) | 0.51811(8) | 0.39050(9) | 0.0982(4)   |
| N(4)   | 0.1343(5)   | 0.3407(3)  | -0.0089(3) | 0.1027(13)  |
| N(2)   | 0.6800(3)   | 0.2736(2)  | 0.2726(2)  | 0.0556(7)   |
| N(1)   | 0.9236(3)   | 0.2950(2)  | 0.3872(2)  | 0.0616(7)   |
| C(7)   | 0.5519(3)   | 0.2711(3)  | 0.2084(2)  | 0.0607(9)   |
| C(8)   | 0.4894(4)   | 0.1855(3)  | 0.1656(3)  | 0.0764(11)  |
| C(6)   | 0.7433(4)   | 0.1966(3)  | 0.3083(3)  | 0.0652(9)   |
| C(10)  | 0.3051(4)   | 0.2740(5)  | 0.0803(3)  | 0.0846(13)  |
| N(3)   | 0.1648(5)   | 0.2610(3)  | 0.0081(3)  | 0.1058(14)  |
| C(9)   | 0.3690(5)   | 0.1882(4)  | 0.1031(3)  | 0.0903(13)  |
| C(5)   | 0.8757(3)   | 0.2036(3)  | 0.3695(2)  | 0.0603(9)   |
| C(4)   | 0.9501(5)   | 0.1224(3)  | 0.4073(3)  | 0.0859(12)  |
| C(2)   | 1.1221(4)   | 0.2284(4)  | 0.4836(3)  | 0.0816(11)  |
| C(3)   | 1.0748(5)   | 0.1360(4)  | 0.4638(3)  | 0.0926(13)  |
| C(12)  | 0.4884(4)   | 0.3594(3)  | 0.1855(3)  | 0.0784(11)  |
| C(1)   | 1.0432(4)   | 0.3061(3)  | 0.4440(3)  | 0.0776(11)  |
| C(11)  | 0.3641(4)   | 0.3622(4)  | 0.1217(3)  | 0.0918(14)  |
| C(17)  | -0.1759(4)  | 0.4215(5)  | -0.1857(3) | 0.1027(16)  |
| C(15)  | -0.0056(4)  | 0.3295(5)  | -0.0803(3) | 0.0959(16)  |
| C(16)  | -0.0578(5)  | 0.4155(5)  | -0.1189(4) | 0.1036(16)  |
| C(14)  | -0.2018(5)  | 0.2489(5)  | -0.1746(3) | 0.1013(16)  |
| C(13)  | -0.0776(5)  | 0.2440(5)  | -0.1072(3) | 0.1043(16)  |
| N(5)   | -0.3719(4)  | 0.3458(4)  | -0.2862(3) | 0.1149(15)  |
| C(18)  | -0.2523(4)  | 0.3378(5)  | -0.2170(3) | 0.0922(14)  |
| C(20)  | -0.4544(5)  | 0.2606(5)  | -0.3105(4) | 0.141(3)    |
| C(19)  | -0.4117(5)  | 0.4340(5)  | -0.3446(5) | 0.143(2)    |
| H(8)   | 0.5314      | 0.1255     | 0.1804     | 0.092       |
| H(6)   | 0.7045      | 0.1353     | 0.2952     | 0.078       |
| H(9)   | 0.3292      | 0.1300     | 0.0752     | 0.108       |
| H(4)   | 0.9163      | 0.0593     | 0.3946     | 0.103       |
| H(2)   | 1.2058      | 0.2388     | 0.5229     | 0.098       |
| H(3)   | 1.1267      | 0.0819     | 0.4885     | 0.111       |
| H(12)  | 0.5291      | 0.4174     | 0.2130     | 0.094       |
| H(1)   | 1.0753      | 0.3696     | 0.4577     | 0.093       |
| H(11)  | 0.3207      | 0.4216     | 0.1067     | 0.110       |
| H(17)  | -0.2073     | 0.4826     | -0.2117    | 0.123       |
| H(16)  | -0.0111     | 0.4730     | -0.0991    | 0.124       |
| H(14)  | -0.2505     | 0.1921     | -0.1908    | 0.122       |
| H(13)  | -0.0434     | 0.1837     | -0.0806    | 0.125       |
| H(20A) | -0.5335     | 0.2782     | -0.3596    | 0.212       |
| H(20B) | -0.4681     | 0.2385     | -0.2541    | 0.212       |
| H(20C) | -0.4161     | 0.2088     | -0.3338    | 0.212       |
| H(19A) | -0.4973     | 0.4264     | -0.3884    | 0.215       |
| H(19B) | -0.3584     | 0.4442     | -0.3806    | 0.215       |
| H(19C) | -0.4056     | 0.4896     | -0.3036    | 0.215       |

*Bond lengths [Å] for ZnLI*


---

|               |            |
|---------------|------------|
| Zn(01)-N(1)   | 2.059(3)   |
| Zn(01)-N(2)   | 2.074(3)   |
| Zn(01)-Cl(03) | 2.1897(11) |
| Zn(01)-Cl(02) | 2.2129(12) |
| N(4)-N(3)     | 1.137(5)   |
| N(4)-C(15)    | 1.567(6)   |
| N(2)-C(6)     | 1.272(4)   |
| N(2)-C(7)     | 1.422(4)   |
| N(1)-C(1)     | 1.324(5)   |
| N(1)-C(5)     | 1.343(4)   |
| C(7)-C(12)    | 1.378(5)   |
| C(7)-C(8)     | 1.389(5)   |
| C(8)-C(9)     | 1.348(6)   |
| C(6)-C(5)     | 1.452(5)   |
| C(10)-C(9)    | 1.351(7)   |
| C(10)-C(11)   | 1.400(7)   |
| C(10)-N(3)    | 1.576(6)   |
| C(5)-C(4)     | 1.379(5)   |
| C(4)-C(3)     | 1.374(6)   |
| C(2)-C(3)     | 1.355(6)   |
| C(2)-C(1)     | 1.372(6)   |
| C(12)-C(11)   | 1.387(6)   |
| C(17)-C(16)   | 1.351(6)   |
| C(17)-C(18)   | 1.403(7)   |
| C(15)-C(16)   | 1.342(7)   |
| C(15)-C(13)   | 1.394(7)   |
| C(14)-C(18)   | 1.386(7)   |
| C(14)-C(13)   | 1.405(7)   |
| N(5)-C(18)    | 1.380(6)   |
| N(5)-C(19)    | 1.452(8)   |
| N(5)-C(20)    | 1.451(7)   |

---

*Bond angles [°] for ZnLI*


---

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| N(1)-Zn(01)-N(2)     | 81.19(12) |
| N(1)-Zn(01)-Cl(03)   | 116.85(9) |
| N(2)-Zn(01)-Cl(03)   | 120.66(8) |
| N(1)-Zn(01)-Cl(02)   | 109.62(9) |
| N(2)-Zn(01)-Cl(02)   | 106.77(8) |
| Cl(03)-Zn(01)-Cl(02) | 116.44(5) |
| N(3)-N(4)-C(15)      | 102.2(5)  |
| C(6)-N(2)-C(7)       | 123.1(3)  |
| C(6)-N(2)-Zn(01)     | 110.8(2)  |
| C(7)-N(2)-Zn(01)     | 125.7(2)  |
| C(1)-N(1)-C(5)       | 118.7(3)  |
| C(1)-N(1)-Zn(01)     | 130.1(3)  |
| C(5)-N(1)-Zn(01)     | 111.1(2)  |
| C(12)-C(7)-C(8)      | 118.7(4)  |
| C(12)-C(7)-N(2)      | 117.5(3)  |
| C(8)-C(7)-N(2)       | 123.7(3)  |
| C(9)-C(8)-C(7)       | 121.0(4)  |
| N(2)-C(6)-C(5)       | 120.6(3)  |

---

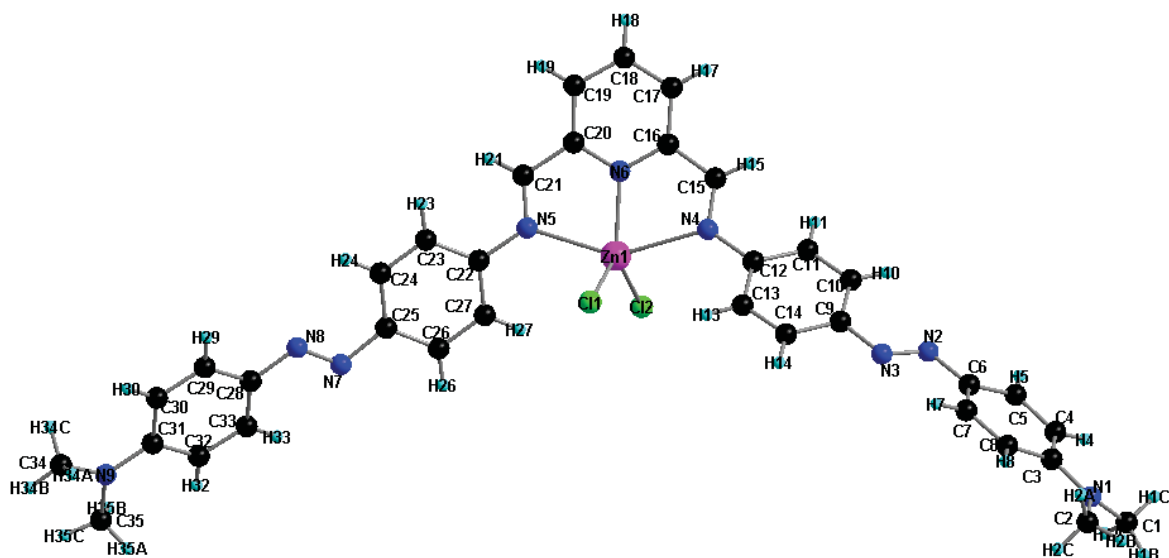
---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(9)-C(10)-C(11)  | 120.0(4) |
| C(9)-C(10)-N(3)   | 113.1(4) |
| C(11)-C(10)-N(3)  | 126.8(5) |
| N(4)-N(3)-C(10)   | 101.3(5) |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 121.0(4) |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 121.0(4) |
| N(1)-C(5)-C(6)    | 116.0(3) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 123.1(3) |
| C(3)-C(4)-C(5)    | 119.1(4) |
| C(3)-C(2)-C(1)    | 118.3(4) |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 119.8(4) |
| C(7)-C(12)-C(11)  | 120.3(4) |
| N(1)-C(1)-C(2)    | 123.1(4) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 118.9(4) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 121.7(6) |
| C(16)-C(15)-C(13) | 118.8(5) |
| C(16)-C(15)-N(4)  | 112.8(5) |
| C(13)-C(15)-N(4)  | 128.4(6) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 122.2(6) |
| C(18)-C(14)-C(13) | 120.5(5) |
| C(15)-C(13)-C(14) | 119.9(6) |
| C(18)-N(5)-C(19)  | 121.2(5) |
| C(18)-N(5)-C(20)  | 119.8(6) |
| C(19)-N(5)-C(20)  | 118.5(5) |
| N(5)-C(18)-C(14)  | 122.7(5) |
| N(5)-C(18)-C(17)  | 120.5(6) |
| C(14)-C(18)-C(17) | 116.8(5) |

---

*Crystal data and structure refinement for ZnL3*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>35</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>9</sub> Zn                          |
| Formula weight                    | 715.97   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P 1 21/n 1   |
| Unit cell dimensions              | a = 17.8563(3) Å α = 90 °<br>b = 10.0251(2) Å β = 92.94(10) °<br>c = 18.2597(3) Å γ = 90 ° |
| Volume                            | 3264.39(10) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.457 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 2.879 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 1480   |
| Crystal size                      | 0.27 x 0.082 x 0.038 mm  |
| Theta range for data collection   | 3.38 to 72.77 °  |
| Limiting indices                  | -20 ≤ h ≤ 22, -12 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 21  |
| Reflections collected / unique    | 19367 / 6200 [R(int) = 0.0242]   |
| Completeness to theta = 68.00     | 97.0 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 6200 / 0 / 428   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.014  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0274, wR <sub>2</sub> = 0.0697  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0328, wR <sub>2</sub> = 0.0732  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.275 and -0.317 e.Å <sup>-3</sup>   |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL3  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x            | y            | z            | $U(\text{eq})$ |
|-------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| Zn(1) | 0.660363(10) | 0.491240(18) | 0.121717(11) | 0.02480(7)     |
| Cl(2) | 0.783168(19) | 0.45739(4)   | 0.11393(2)   | 0.02961(9)     |
| Cl(1) | 0.589844(19) | 0.30961(3)   | 0.138469(19) | 0.02867(9)     |
| N(6)  | 0.62014(7)   | 0.68392(12)  | 0.11714(7)   | 0.0234(2)      |
| N(5)  | 0.61577(7)   | 0.52137(12)  | 0.00150(7)   | 0.0248(2)      |
| C(12) | 0.69707(8)   | 0.51795(15)  | 0.31081(8)   | 0.0255(3)      |
| C(11) | 0.73904(9)   | 0.58706(15)  | 0.36559(8)   | 0.0281(3)      |
| C(13) | 0.67709(9)   | 0.38513(15)  | 0.32208(8)   | 0.0287(3)      |
| N(4)  | 0.67133(7)   | 0.57828(12)  | 0.24386(7)   | 0.0249(2)      |
| C(23) | 0.55897(8)   | 0.43480(15)  | -0.11558(8)  | 0.0275(3)      |
| C(10) | 0.75724(9)   | 0.52618(16)  | 0.43193(9)   | 0.0298(3)      |
| C(29) | 0.48516(9)   | 0.01720(17)  | -0.35962(9)  | 0.0321(3)      |
| C(15) | 0.65755(8)   | 0.70363(14)  | 0.24349(8)   | 0.0254(3)      |
| N(1)  | 0.89700(8)   | 0.08528(16)  | 0.79982(8)   | 0.0400(3)      |
| N(8)  | 0.55418(7)   | 0.13356(14)  | -0.26529(7)  | 0.0298(3)      |
| N(2)  | 0.79922(8)   | 0.37733(14)  | 0.55280(7)   | 0.0312(3)      |
| C(6)  | 0.81692(9)   | 0.30668(16)  | 0.61792(8)   | 0.0307(3)      |
| C(34) | 0.46107(12)  | -0.2741(2)   | -0.52566(11) | 0.0512(5)      |
| C(30) | 0.47756(9)   | -0.07428(18) | -0.41575(9)  | 0.0340(3)      |
| C(18) | 0.56973(9)   | 0.94460(16)  | 0.10751(9)   | 0.0314(3)      |
| C(21) | 0.58415(8)   | 0.63498(15)  | -0.00698(8)  | 0.0259(3)      |
| C(33) | 0.61683(9)   | -0.02957(17) | -0.34508(9)  | 0.0321(3)      |
| C(14) | 0.69415(9)   | 0.32542(16)  | 0.38927(9)   | 0.0302(3)      |
| N(3)  | 0.74793(7)   | 0.32520(14)  | 0.51177(7)   | 0.0317(3)      |
| N(7)  | 0.61473(7)   | 0.14128(14)  | -0.22576(7)  | 0.0302(3)      |
| C(17) | 0.60321(9)   | 0.89709(15)  | 0.17235(8)   | 0.0279(3)      |
| C(24) | 0.55840(8)   | 0.34194(16)  | -0.17091(8)  | 0.0279(3)      |
| C(9)  | 0.73365(9)   | 0.39590(16)  | 0.44481(8)   | 0.0287(3)      |
| C(16) | 0.62700(8)   | 0.76515(14)  | 0.17560(8)   | 0.0242(3)      |
| C(5)  | 0.88505(9)   | 0.33900(17)  | 0.65449(8)   | 0.0323(3)      |
| C(19) | 0.56066(9)   | 0.85963(15)  | 0.04807(9)   | 0.0301(3)      |
| C(31) | 0.54023(9)   | -0.14497(18) | -0.43890(9)  | 0.0333(3)      |



---

|        |             |              |              |           |
|--------|-------------|--------------|--------------|-----------|
| C(28)  | 0.55428(9)  | 0.04054(16)  | -0.32256(8)  | 0.0296(3) |
| C(20)  | 0.58777(8)  | 0.72955(15)  | 0.05437(8)   | 0.0255(3) |
| C(22)  | 0.61265(8)  | 0.42798(15)  | -0.05703(8)  | 0.0256(3) |
| N(9)   | 0.53375(9)  | -0.23717(17) | -0.49382(8)  | 0.0428(4) |
| C(3)   | 0.87073(9)  | 0.15996(17)  | 0.74112(9)   | 0.0319(3) |
| C(2)   | 0.85110(11) | -0.01931(19) | 0.82934(10)  | 0.0401(4) |
| C(25)  | 0.61161(9)  | 0.23995(16)  | -0.17009(8)  | 0.0280(3) |
| C(27)  | 0.66541(10) | 0.32599(17)  | -0.05549(9)  | 0.0341(4) |
| C(4)   | 0.91251(9)  | 0.26596(17)  | 0.71389(9)   | 0.0327(3) |
| C(1)   | 0.97683(10) | 0.0843(2)    | 0.82074(11)  | 0.0441(4) |
| C(8)   | 0.79982(10) | 0.1346(2)    | 0.70731(10)  | 0.0414(4) |
| C(26)  | 0.66553(10) | 0.23317(18)  | -0.11209(9)  | 0.0365(4) |
| C(7)   | 0.77434(10) | 0.2040(2)    | 0.64599(10)  | 0.0401(4) |
| C(32)  | 0.61072(9)  | -0.11799(18) | -0.40237(9)  | 0.0347(3) |
| C(35)  | 0.59892(11) | -0.3060(2)   | -0.51898(10) | 0.0441(4) |
| H(11)  | 0.7546      | 0.6740       | 0.3572       | 0.034     |
| H(13)  | 0.6524      | 0.3370       | 0.2846       | 0.034     |
| H(23)  | 0.5234      | 0.5027       | -0.1170      | 0.033     |
| H(10)  | 0.7853      | 0.5720       | 0.4681       | 0.036     |
| H(29)  | 0.4433      | 0.0646       | -0.3461      | 0.039     |
| H(15)  | 0.6668      | 0.7546       | 0.2855       | 0.030     |
| H(34A) | 0.4332      | -0.3197      | -0.4897      | 0.077     |
| H(34B) | 0.4672      | -0.3319      | -0.5668      | 0.077     |
| H(34C) | 0.4344      | -0.1954      | -0.5416      | 0.077     |
| H(30)  | 0.4306      | -0.0895      | -0.4386      | 0.041     |
| H(18)  | 0.5535      | 1.0326       | 0.1039       | 0.038     |
| H(21)  | 0.5593      | 0.6573       | -0.0513      | 0.031     |
| H(33)  | 0.6633      | -0.0160      | -0.3208      | 0.038     |
| H(14)  | 0.6792      | 0.2380       | 0.3975       | 0.036     |
| H(17)  | 0.6097      | 0.9525       | 0.2130       | 0.034     |
| H(24)  | 0.5222      | 0.3471       | -0.2093      | 0.033     |
| H(5)   | 0.9125      | 0.4113       | 0.6384       | 0.039     |
| H(19)  | 0.5368      | 0.8889       | 0.0045       | 0.036     |
| H(2A)  | 0.8013      | 0.0138       | 0.8349       | 0.060     |
| H(2B)  | 0.8725      | -0.0469      | 0.8762       | 0.060     |
| H(2C)  | 0.8492      | -0.0940      | 0.7964       | 0.060     |
| H(27)  | 0.7008      | 0.3198       | -0.0165      | 0.041     |
| H(4)   | 0.9590      | 0.2870       | 0.7361       | 0.039     |
| H(1A)  | 1.0051      | 0.0763       | 0.7776       | 0.066     |
| H(1B)  | 0.9879      | 0.0101       | 0.8527       | 0.066     |
| H(1C)  | 0.9901      | 0.1659       | 0.8457       | 0.066     |
| H(8)   | 0.7694      | 0.0696       | 0.7267       | 0.050     |
| H(26)  | 0.7017      | 0.1663       | -0.1113      | 0.044     |
| H(7)   | 0.7283      | 0.1822       | 0.6231       | 0.048     |
| H(32)  | 0.6534      | -0.1609      | -0.4175      | 0.042     |
| H(35A) | 0.6202      | -0.3609      | -0.4802      | 0.066     |
| H(35B) | 0.6354      | -0.2418      | -0.5330      | 0.066     |
| H(35C) | 0.5844      | -0.3608      | -0.5604      | 0.066     |

---

*Bond lengths [Å] for ZnL3*

---

|             |            |
|-------------|------------|
| Zn(1)-N(6)  | 2.0611(12) |
| Zn(1)-Cl(2) | 2.2307(4)  |
| Zn(1)-Cl(1) | 2.2437(4)  |
| Zn(1)-N(5)  | 2.3162(12) |
| Zn(1)-N(4)  | 2.3935(12) |
| N(6)-C(20)  | 1.3375(19) |

---

|              |            |
|--------------|------------|
| N(6)-C(16)   | 1.3433(18) |
| N(5)-C(21)   | 1.2771(19) |
| N(5)-C(22)   | 1.4198(19) |
| C(12)-C(13)  | 1.396(2)   |
| C(12)-C(11)  | 1.402(2)   |
| C(12)-N(4)   | 1.4192(19) |
| C(11)-C(10)  | 1.380(2)   |
| C(11)-H(11)  | 0.9300     |
| C(13)-C(14)  | 1.385(2)   |
| C(13)-H(13)  | 0.9300     |
| N(4)-C(15)   | 1.280(2)   |
| C(23)-C(24)  | 1.374(2)   |
| C(23)-C(22)  | 1.400(2)   |
| C(23)-H(23)  | 0.9300     |
| C(10)-C(9)   | 1.396(2)   |
| C(10)-H(10)  | 0.9300     |
| C(29)-C(30)  | 1.377(2)   |
| C(29)-C(28)  | 1.396(2)   |
| C(29)-H(29)  | 0.9300     |
| C(15)-C(16)  | 1.465(2)   |
| C(15)-H(15)  | 0.9300     |
| N(1)-C(3)    | 1.370(2)   |
| N(1)-C(2)    | 1.452(2)   |
| N(1)-C(1)    | 1.457(2)   |
| N(8)-N(7)    | 1.2711(18) |
| N(8)-C(28)   | 1.401(2)   |
| N(2)-N(3)    | 1.266(2)   |
| N(2)-C(6)    | 1.406(2)   |
| C(6)-C(7)    | 1.393(2)   |
| C(6)-C(5)    | 1.396(2)   |
| C(34)-N(9)   | 1.443(2)   |
| C(34)-H(34A) | 0.9600     |
| C(34)-H(34B) | 0.9600     |
| C(34)-H(34C) | 0.9600     |
| C(30)-C(31)  | 1.408(2)   |
| C(30)-H(30)  | 0.9300     |
| C(18)-C(19)  | 1.383(2)   |
| C(18)-C(17)  | 1.383(2)   |
| C(18)-H(18)  | 0.9300     |
| C(21)-C(20)  | 1.466(2)   |
| C(21)-H(21)  | 0.9300     |
| C(33)-C(32)  | 1.371(2)   |
| C(33)-C(28)  | 1.399(2)   |
| C(33)-H(33)  | 0.9300     |
| C(14)-C(9)   | 1.397(2)   |
| C(14)-H(14)  | 0.9300     |
| N(3)-C(9)    | 1.4248(19) |
| N(7)-C(25)   | 1.422(2)   |
| C(17)-C(16)  | 1.390(2)   |
| C(17)-H(17)  | 0.9300     |
| C(24)-C(25)  | 1.395(2)   |
| C(24)-H(24)  | 0.9300     |
| C(5)-C(4)    | 1.378(2)   |
| C(5)-H(5)    | 0.9300     |
| C(19)-C(20)  | 1.394(2)   |
| C(19)-H(19)  | 0.9300     |
| C(31)-N(9)   | 1.364(2)   |
| C(31)-C(32)  | 1.420(2)   |

---

|              |          |
|--------------|----------|
| C(22)-C(27)  | 1.390(2) |
| N(9)-C(35)   | 1.448(3) |
| C(3)-C(8)    | 1.403(2) |
| C(3)-C(4)    | 1.404(2) |
| C(2)-H(2A)   | 0.9600   |
| C(2)-H(2B)   | 0.9600   |
| C(2)-H(2C)   | 0.9600   |
| C(25)-C(26)  | 1.396(2) |
| C(27)-C(26)  | 1.391(2) |
| C(27)-H(27)  | 0.9300   |
| C(4)-H(4)    | 0.9300   |
| C(1)-H(1A)   | 0.9600   |
| C(1)-H(1B)   | 0.9600   |
| C(1)-H(1C)   | 0.9600   |
| C(8)-C(7)    | 1.376(2) |
| C(8)-H(8)    | 0.9300   |
| C(26)-H(26)  | 0.9300   |
| C(7)-H(7)    | 0.9300   |
| C(32)-H(32)  | 0.9300   |
| C(35)-H(35A) | 0.9600   |
| C(35)-H(35B) | 0.9600   |
| C(35)-H(35C) | 0.9600   |

---

### Bond angles [°] for ZnL3

---

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| N(6)-Zn(1)-Cl(2)  | 118.79(4)   |
| N(6)-Zn(1)-Cl(1)  | 124.70(4)   |
| Cl(2)-Zn(1)-Cl(1) | 116.465(15) |
| N(6)-Zn(1)-N(5)   | 74.76(5)    |
| Cl(2)-Zn(1)-N(5)  | 104.52(3)   |
| Cl(1)-Zn(1)-N(5)  | 93.84(3)    |
| N(6)-Zn(1)-N(4)   | 73.01(4)    |
| Cl(2)-Zn(1)-N(4)  | 94.65(3)    |
| Cl(1)-Zn(1)-N(4)  | 100.86(3)   |
| N(5)-Zn(1)-N(4)   | 147.49(4)   |
| C(20)-N(6)-C(16)  | 119.44(13)  |
| C(20)-N(6)-Zn(1)  | 119.32(10)  |
| C(16)-N(6)-Zn(1)  | 121.23(9)   |
| C(21)-N(5)-C(22)  | 119.79(12)  |
| C(21)-N(5)-Zn(1)  | 111.07(10)  |
| C(22)-N(5)-Zn(1)  | 128.74(9)   |
| C(13)-C(12)-C(11) | 119.83(14)  |
| C(13)-C(12)-N(4)  | 117.34(13)  |
| C(11)-C(12)-N(4)  | 122.80(14)  |
| C(10)-C(11)-C(12) | 120.06(15)  |
| C(10)-C(11)-H(11) | 120.0       |
| C(12)-C(11)-H(11) | 120.0       |
| C(14)-C(13)-C(12) | 119.76(14)  |
| C(14)-C(13)-H(13) | 120.1       |
| C(12)-C(13)-H(13) | 120.1       |
| C(15)-N(4)-C(12)  | 118.45(12)  |
| C(15)-N(4)-Zn(1)  | 110.27(9)   |
| C(12)-N(4)-Zn(1)  | 130.90(10)  |
| C(24)-C(23)-C(22) | 120.48(14)  |
| C(24)-C(23)-H(23) | 119.8       |
| C(22)-C(23)-H(23) | 119.8       |

---

|                     |            |
|---------------------|------------|
| C(11)-C(10)-C(9)    | 120.14(14) |
| C(11)-C(10)-H(10)   | 119.9      |
| C(9)-C(10)-H(10)    | 119.9      |
| C(30)-C(29)-C(28)   | 121.55(15) |
| C(30)-C(29)-H(29)   | 119.2      |
| C(28)-C(29)-H(29)   | 119.2      |
| N(4)-C(15)-C(16)    | 118.74(13) |
| N(4)-C(15)-H(15)    | 120.6      |
| C(16)-C(15)-H(15)   | 120.6      |
| C(3)-N(1)-C(2)      | 120.53(14) |
| C(3)-N(1)-C(1)      | 119.99(15) |
| C(2)-N(1)-C(1)      | 117.48(14) |
| N(7)-N(8)-C(28)     | 115.51(13) |
| N(3)-N(2)-C(6)      | 114.63(14) |
| C(7)-C(6)-C(5)      | 118.32(14) |
| C(7)-C(6)-N(2)      | 125.47(15) |
| C(5)-C(6)-N(2)      | 116.12(15) |
| N(9)-C(34)-H(34A)   | 109.5      |
| N(9)-C(34)-H(34B)   | 109.5      |
| H(34A)-C(34)-H(34B) | 109.5      |
| N(9)-C(34)-H(34C)   | 109.5      |
| H(34A)-C(34)-H(34C) | 109.5      |
| H(34B)-C(34)-H(34C) | 109.5      |
| C(29)-C(30)-C(31)   | 120.62(15) |
| C(29)-C(30)-H(30)   | 119.7      |
| C(31)-C(30)-H(30)   | 119.7      |
| C(19)-C(18)-C(17)   | 119.20(14) |
| C(19)-C(18)-H(18)   | 120.4      |
| C(17)-C(18)-H(18)   | 120.4      |
| N(5)-C(21)-C(20)    | 118.82(13) |
| N(5)-C(21)-H(21)    | 120.6      |
| C(20)-C(21)-H(21)   | 120.6      |
| C(32)-C(33)-C(28)   | 121.03(15) |
| C(32)-C(33)-H(33)   | 119.5      |
| C(28)-C(33)-H(33)   | 119.5      |
| C(13)-C(14)-C(9)    | 120.29(15) |
| C(13)-C(14)-H(14)   | 119.9      |
| C(9)-C(14)-H(14)    | 119.9      |
| N(2)-N(3)-C(9)      | 113.24(14) |
| N(8)-N(7)-C(25)     | 112.64(13) |
| C(18)-C(17)-C(16)   | 118.82(14) |
| C(18)-C(17)-H(17)   | 120.6      |
| C(16)-C(17)-H(17)   | 120.6      |
| C(23)-C(24)-C(25)   | 120.63(13) |
| C(23)-C(24)-H(24)   | 119.7      |
| C(25)-C(24)-H(24)   | 119.7      |
| C(10)-C(9)-C(14)    | 119.76(14) |
| C(10)-C(9)-N(3)     | 124.59(14) |
| C(14)-C(9)-N(3)     | 115.64(14) |
| N(6)-C(16)-C(17)    | 121.86(13) |
| N(6)-C(16)-C(15)    | 115.61(13) |
| C(17)-C(16)-C(15)   | 122.46(13) |
| C(4)-C(5)-C(6)      | 121.30(16) |
| C(4)-C(5)-H(5)      | 119.3      |
| C(6)-C(5)-H(5)      | 119.3      |
| C(18)-C(19)-C(20)   | 119.04(14) |
| C(18)-C(19)-H(19)   | 120.5      |
| C(20)-C(19)-H(19)   | 120.5      |

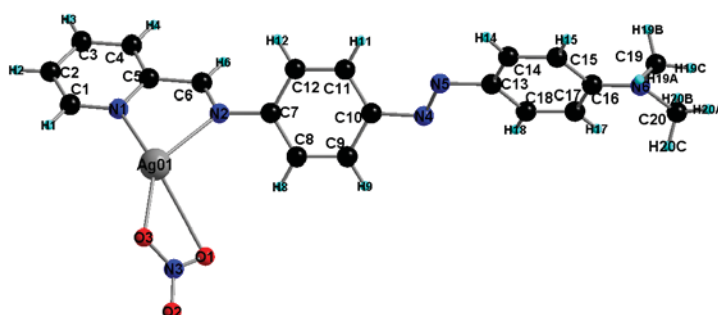
---

|                     |            |
|---------------------|------------|
| N(9)-C(31)-C(30)    | 121.53(15) |
| N(9)-C(31)-C(32)    | 120.93(16) |
| C(30)-C(31)-C(32)   | 117.53(15) |
| C(29)-C(28)-C(33)   | 118.19(14) |
| C(29)-C(28)-N(8)    | 115.99(14) |
| C(33)-C(28)-N(8)    | 125.82(14) |
| N(6)-C(20)-C(19)    | 121.58(14) |
| N(6)-C(20)-C(21)    | 115.70(13) |
| C(19)-C(20)-C(21)   | 122.71(13) |
| C(27)-C(22)-C(23)   | 119.22(14) |
| C(27)-C(22)-N(5)    | 118.00(13) |
| C(23)-C(22)-N(5)    | 122.77(13) |
| C(31)-N(9)-C(34)    | 120.71(16) |
| C(31)-N(9)-C(35)    | 121.12(15) |
| C(34)-N(9)-C(35)    | 118.08(15) |
| N(1)-C(3)-C(8)      | 120.68(16) |
| N(1)-C(3)-C(4)      | 121.58(15) |
| C(8)-C(3)-C(4)      | 117.72(14) |
| N(1)-C(2)-H(2A)     | 109.5      |
| N(1)-C(2)-H(2B)     | 109.5      |
| H(2A)-C(2)-H(2B)    | 109.5      |
| N(1)-C(2)-H(2C)     | 109.5      |
| H(2A)-C(2)-H(2C)    | 109.5      |
| H(2B)-C(2)-H(2C)    | 109.5      |
| C(24)-C(25)-C(26)   | 119.12(14) |
| C(24)-C(25)-N(7)    | 123.63(13) |
| C(26)-C(25)-N(7)    | 117.25(14) |
| C(22)-C(27)-C(26)   | 120.27(14) |
| C(22)-C(27)-H(27)   | 119.9      |
| C(26)-C(27)-H(27)   | 119.9      |
| C(5)-C(4)-C(3)      | 120.46(15) |
| C(5)-C(4)-H(4)      | 119.8      |
| C(3)-C(4)-H(4)      | 119.8      |
| N(1)-C(1)-H(1A)     | 109.5      |
| N(1)-C(1)-H(1B)     | 109.5      |
| H(1A)-C(1)-H(1B)    | 109.5      |
| N(1)-C(1)-H(1C)     | 109.5      |
| H(1A)-C(1)-H(1C)    | 109.5      |
| H(1B)-C(1)-H(1C)    | 109.5      |
| C(7)-C(8)-C(3)      | 121.32(16) |
| C(7)-C(8)-H(8)      | 119.3      |
| C(3)-C(8)-H(8)      | 119.3      |
| C(27)-C(26)-C(25)   | 120.26(15) |
| C(27)-C(26)-H(26)   | 119.9      |
| C(25)-C(26)-H(26)   | 119.9      |
| C(8)-C(7)-C(6)      | 120.62(16) |
| C(8)-C(7)-H(7)      | 119.7      |
| C(6)-C(7)-H(7)      | 119.7      |
| C(33)-C(32)-C(31)   | 121.03(15) |
| C(33)-C(32)-H(32)   | 119.5      |
| C(31)-C(32)-H(32)   | 119.5      |
| N(9)-C(35)-H(35A)   | 109.5      |
| N(9)-C(35)-H(35B)   | 109.5      |
| H(35A)-C(35)-H(35B) | 109.5      |
| N(9)-C(35)-H(35C)   | 109.5      |
| H(35A)-C(35)-H(35C) | 109.5      |
| H(35B)-C(35)-H(35C) | 109.5      |

---

*Crystal data and structure refinement for AgL1*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> Ag N <sub>11</sub> O <sub>3</sub>   |
| Formula weight                    | 828.68  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 8.4111(5)Å   α = 78.489(13)°<br>b = 9.8304(18)Å   β = 84.242(7)°<br>c = 13.1372(19)Å   γ = 70.193(8)° |
| Volume                            | 1000.8(2) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 2.750 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.110 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 852   |
| Crystal size                      | 0.26 x 0.19 x 0.1 mm  |
| Theta range for data collection   | 3.17 to 27.49 °   |
| Limiting indices                  | -10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17  |
| Reflections collected / unique    | 18464 / 4559 [R(int) = 0.0684]  |
| Completeness to theta = 27.49     | 99.5 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4559 / 0 / 271  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.034   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0406, wR <sub>2</sub> = 0.0884   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0642, wR <sub>2</sub> = 0.0965   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.921 and -0.772 e.Å <sup>-3</sup>  |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for AgL1.  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.*

|        | x          | y          | z           | U(eq)       |
|--------|------------|------------|-------------|-------------|
| Ag(01) | 0.95454(3) | 0.25296(3) | 0.65473(2)  | 0.04565(11) |
| O(2)   | 0.7834(3)  | 0.7028(2)  | 0.5405(2)   | 0.0515(6)   |
| O(3)   | 0.9381(3)  | 0.4943(3)  | 0.62216(19) | 0.0468(6)   |
| N(1)   | 1.1154(3)  | 0.0224(3)  | 0.62315(18) | 0.0293(5)   |
| N(2)   | 0.7776(3)  | 0.0949(3)  | 0.68955(19) | 0.0304(5)   |
| N(5)   | 0.0748(3)  | 0.1867(3)  | 0.9308(2)   | 0.0378(6)   |
| N(6)   | -0.5880(3) | 0.3363(3)  | 1.0989(2)   | 0.0407(6)   |
| N(4)   | 0.0985(3)  | 0.2275(3)  | 0.8351(2)   | 0.0367(6)   |
| C(7)   | 0.6080(3)  | 0.1265(3)  | 0.7294(2)   | 0.0291(6)   |
| C(5)   | 1.0356(3)  | -0.0789(3) | 0.6345(2)   | 0.0286(6)   |
| N(3)   | 0.8099(3)  | 0.5701(3)  | 0.5703(2)   | 0.0333(6)   |
| C(18)  | -0.2373(4) | 0.2696(4)  | 0.9049(3)   | 0.0398(8)   |
| C(9)   | 0.3178(4)  | 0.2822(4)  | 0.7189(2)   | 0.0354(7)   |
| C(1)   | 1.2787(4)  | -0.0190(4) | 0.5926(2)   | 0.0344(7)   |
| C(6)   | 0.8572(4)  | -0.0327(3) | 0.6708(2)   | 0.0312(6)   |
| C(17)  | -0.3978(4) | 0.3054(4)  | 0.9475(3)   | 0.0384(7)   |
| C(16)  | -0.4282(4) | 0.2968(3)  | 1.0562(2)   | 0.0337(7)   |
| C(10)  | 0.2748(4)  | 0.1911(4)  | 0.8045(2)   | 0.0336(7)   |
| C(4)   | 1.1153(4)  | -0.2187(4) | 0.6138(3)   | 0.0386(7)   |
| C(11)  | 0.3993(4)  | 0.0703(4)  | 0.8538(3)   | 0.0389(7)   |
| C(3)   | 1.2849(4)  | -0.2591(4) | 0.5816(3)   | 0.0397(8)   |
| C(12)  | 0.5642(4)  | 0.0368(4)  | 0.8163(3)   | 0.0380(7)   |
| C(2)   | 1.3668(4)  | -0.1575(4) | 0.5713(2)   | 0.0389(8)   |
| C(14)  | -0.1236(4) | 0.2039(4)  | 1.0738(3)   | 0.0445(8)   |
| C(13)  | -0.0959(4) | 0.2191(4)  | 0.9664(3)   | 0.0364(7)   |
| C(8)   | 0.4850(4)  | 0.2524(4)  | 0.6835(2)   | 0.0345(7)   |
| C(15)  | -0.2845(4) | 0.2436(4)  | 1.1180(3)   | 0.0454(8)   |
| C(19)  | -0.6151(5) | 0.3436(5)  | 1.2086(3)   | 0.0558(10)  |
| C(20)  | -0.7352(4) | 0.3829(4)  | 1.0358(3)   | 0.0498(9)   |
| O(1)   | 0.7109(4)  | 0.5098(3)  | 0.5517(2)   | 0.0642(8)   |
| H(18)  | -0.2219    | 0.2792     | 0.8330      | 0.048       |
| H(9)   | 0.2343     | 0.3633     | 0.6854      | 0.042       |
| H(1)   | 1.3357     | 0.0489     | 0.5853      | 0.041       |
| H(6)   | 0.8001     | -0.1006    | 0.6804      | 0.037       |
| H(17)  | -0.4891    | 0.3362     | 0.9043      | 0.046       |
| H(4)   | 1.0564     | -0.2851    | 0.6213      | 0.046       |
| H(11)  | 0.3714     | 0.0113     | 0.9126      | 0.047       |
| H(3)   | 1.3415     | -0.3528    | 0.5674      | 0.048       |
| H(12)  | 0.6468     | -0.0459    | 0.8489      | 0.046       |
| H(2)   | 1.4804     | -0.1817    | 0.5502      | 0.047       |
| H(14)  | -0.0314    | 0.1662     | 1.1166      | 0.053       |
| H(8)   | 0.5146     | 0.3168     | 0.6290      | 0.041       |
| H(15)  | -0.2988    | 0.2353     | 1.1899      | 0.054       |
| H(19C) | -0.7341    | 0.3735     | 1.2257      | 0.084       |
| H(19A) | -0.5685    | 0.4134     | 1.2242      | 0.084       |
| H(19B) | -0.5605    | 0.2485     | 1.2487      | 0.084       |
| H(20A) | -0.8359    | 0.4071     | 1.0794      | 0.075       |
| H(20B) | -0.7328    | 0.3048     | 1.0013      | 0.075       |
| H(20C) | -0.7346    | 0.4677     | 0.9849      | 0.075       |

*Bond lengths [Å] for AgLI*


---

|             |          |
|-------------|----------|
| Ag(01)-O(3) | 2.284(2) |
| Ag(01)-N(1) | 2.308(2) |
| Ag(01)-N(2) | 2.447(2) |
| O(2)-N(3)   | 1.233(3) |
| O(3)-N(3)   | 1.258(3) |
| N(1)-C(1)   | 1.337(4) |
| N(1)-C(5)   | 1.356(4) |
| N(2)-C(6)   | 1.266(4) |
| N(2)-C(7)   | 1.421(4) |
| N(5)-N(4)   | 1.259(4) |
| N(5)-C(13)  | 1.413(4) |
| N(6)-C(16)  | 1.362(4) |
| N(6)-C(19)  | 1.449(5) |
| N(6)-C(20)  | 1.450(4) |
| N(4)-C(10)  | 1.437(4) |
| C(7)-C(8)   | 1.388(4) |
| C(7)-C(12)  | 1.397(4) |
| C(5)-C(4)   | 1.379(4) |
| C(5)-C(6)   | 1.472(4) |
| N(3)-O(1)   | 1.240(3) |
| C(18)-C(17) | 1.366(4) |
| C(18)-C(13) | 1.395(5) |
| C(9)-C(8)   | 1.388(4) |
| C(9)-C(10)  | 1.390(4) |
| C(1)-C(2)   | 1.382(5) |
| C(17)-C(16) | 1.416(4) |
| C(16)-C(15) | 1.411(5) |
| C(10)-C(11) | 1.383(5) |
| C(4)-C(3)   | 1.391(4) |
| C(11)-C(12) | 1.376(4) |
| C(3)-C(2)   | 1.373(5) |
| C(14)-C(15) | 1.377(5) |
| C(14)-C(13) | 1.393(5) |

---

*Bond angles [°] for AgLI*


---

|                  |            |
|------------------|------------|
| O(3)-Ag(01)-N(1) | 143.72(9)  |
| O(3)-Ag(01)-N(2) | 141.85(8)  |
| N(1)-Ag(01)-N(2) | 71.46(8)   |
| N(3)-O(3)-Ag(01) | 109.85(19) |
| C(1)-N(1)-C(5)   | 117.3(3)   |
| C(1)-N(1)-Ag(01) | 125.9(2)   |
| C(5)-N(1)-Ag(01) | 116.76(18) |
| C(6)-N(2)-C(7)   | 119.0(3)   |
| C(6)-N(2)-Ag(01) | 111.77(19) |
| C(7)-N(2)-Ag(01) | 129.15(19) |
| N(4)-N(5)-C(13)  | 115.7(3)   |
| C(16)-N(6)-C(19) | 120.2(3)   |
| C(16)-N(6)-C(20) | 121.6(3)   |
| C(19)-N(6)-C(20) | 118.0(3)   |
| N(5)-N(4)-C(10)  | 112.6(3)   |
| C(8)-C(7)-C(12)  | 119.4(3)   |
| C(8)-C(7)-N(2)   | 119.2(3)   |



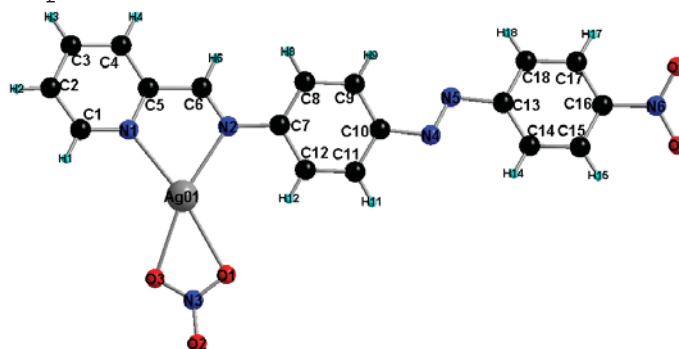
---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(12)-C(7)-N(2)   | 121.3(3) |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 122.6(3) |
| N(1)-C(5)-C(6)    | 116.6(3) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 120.8(3) |
| O(2)-N(3)-O(1)    | 121.3(3) |
| O(2)-N(3)-O(3)    | 119.7(3) |
| O(1)-N(3)-O(3)    | 119.0(3) |
| C(17)-C(18)-C(13) | 121.6(3) |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 120.1(3) |
| N(1)-C(1)-C(2)    | 123.2(3) |
| N(2)-C(6)-C(5)    | 123.3(3) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 121.4(3) |
| N(6)-C(16)-C(15)  | 121.8(3) |
| N(6)-C(16)-C(17)  | 121.6(3) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 116.6(3) |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 119.7(3) |
| C(11)-C(10)-N(4)  | 123.5(3) |
| C(9)-C(10)-N(4)   | 116.8(3) |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 119.1(3) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 120.4(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 118.5(3) |
| C(11)-C(12)-C(7)  | 120.2(3) |
| C(3)-C(2)-C(1)    | 119.3(3) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 121.5(3) |
| C(14)-C(13)-C(18) | 117.6(3) |
| C(14)-C(13)-N(5)  | 115.8(3) |
| C(18)-C(13)-N(5)  | 126.5(3) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 119.9(3) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 121.2(3) |

---

*Crystal data and structure refinement for AgL2*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> Ag N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>                           |
| Formula weight                    | 501.21   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P 1 21/c 1   |
| Unit cell dimensions              | a = 8.0820(2) Å α = 90 °<br>b = 16.6540(3) Å β = 101.776(2) °<br>c = 14.4518(4) Å γ = 90 ° |
| Volume                            | 1904.24(8) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.748 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 8.903 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 1000   |
| Crystal size                      | 0.45 x 0.06 x 0.04 mm  |
| Theta range for data collection   | 4.10 to 76.40 °  |
| Limiting indices                  | -9<=h<=6, -13<=k<=20, -17<=l<=18   |
| Reflections collected / unique    | 8122 / 3861 [R(int) = 0.0280]  |
| Completeness to theta = 70.00     | 99.7 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 3861 / 0 / 271   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.049  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0547, wR <sub>2</sub> = 0.1546  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0629, wR <sub>2</sub> = 0.1672  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.663 and -1.358 e.Å <sup>-3</sup>   |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for AgL2*  
*U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.*

|        | x          | y           | z           | U(eq)      |
|--------|------------|-------------|-------------|------------|
| C(16)  | 1.3732(4)  | 0.6366(3)   | 0.8851(3)   | 0.0530(8)  |
| C(17)  | 1.3263(6)  | 0.5583(3)   | 0.8978(3)   | 0.0665(11) |
| C(18)  | 1.2016(6)  | 0.5238(3)   | 0.8294(4)   | 0.0632(10) |
| C(13)  | 1.1290(4)  | 0.5678(2)   | 0.7504(3)   | 0.0496(8)  |
| C(14)  | 1.1773(4)  | 0.6464(2)   | 0.7391(3)   | 0.0503(8)  |
| C(15)  | 1.3003(4)  | 0.6813(2)   | 0.8080(3)   | 0.0540(8)  |
| C(10)  | 0.8204(4)  | 0.5239(2)   | 0.5444(3)   | 0.0450(7)  |
| C(9)   | 0.7905(5)  | 0.4412(2)   | 0.5477(3)   | 0.0553(9)  |
| C(8)   | 0.6748(5)  | 0.4050(2)   | 0.4764(3)   | 0.0544(9)  |
| C(7)   | 0.5849(4)  | 0.4506(2)   | 0.4020(2)   | 0.0414(6)  |
| C(12)  | 0.6171(5)  | 0.5324(2)   | 0.3987(3)   | 0.0500(7)  |
| C(11)  | 0.7338(5)  | 0.5684(2)   | 0.4699(3)   | 0.0507(8)  |
| C(6)   | 0.4145(4)  | 0.3457(2)   | 0.3297(2)   | 0.0481(7)  |
| C(5)   | 0.2847(4)  | 0.3109(2)   | 0.2535(2)   | 0.0452(7)  |
| C(4)   | 0.2383(6)  | 0.2319(3)   | 0.2604(3)   | 0.0637(10) |
| C(3)   | 0.1185(6)  | 0.1987(3)   | 0.1882(3)   | 0.0694(12) |
| C(2)   | 0.0510(5)  | 0.2455(3)   | 0.1119(3)   | 0.0616(10) |
| C(1)   | 0.1043(5)  | 0.3247(3)   | 0.1100(3)   | 0.0556(9)  |
| Ag(01) | 0.30165(6) | 0.48890(2)  | 0.20023(3)  | 0.0871(2)  |
| N(6)   | 1.5081(4)  | 0.6725(3)   | 0.9571(3)   | 0.0659(9)  |
| N(5)   | 1.0049(4)  | 0.5251(2)   | 0.6824(2)   | 0.0538(7)  |
| N(4)   | 0.9385(3)  | 0.56605(19) | 0.6130(2)   | 0.0485(6)  |
| N(2)   | 0.4582(3)  | 0.41849(17) | 0.32812(19) | 0.0425(6)  |
| N(1)   | 0.2201(4)  | 0.35713(19) | 0.1791(2)   | 0.0487(6)  |
| N(3)   | 0.2536(6)  | 0.6471(2)   | 0.1271(3)   | 0.0721(10) |
| O(5)   | 1.5902(5)  | 0.6291(3)   | 1.0169(3)   | 0.0973(13) |
| O(4)   | 1.5349(5)  | 0.7442(2)   | 0.9525(3)   | 0.0815(10) |
| O(2)   | 0.2420(6)  | 0.7119(2)   | 0.0872(3)   | 0.0970(13) |
| O(3)   | 0.1678(12) | 0.5913(4)   | 0.0984(6)   | 0.186(4)   |
| O(1)   | 0.3530(12) | 0.6322(5)   | 0.1950(6)   | 0.213(5)   |
| H(17)  | 1.3773     | 0.5295      | 0.9511      | 0.080      |
| H(18)  | 1.1668     | 0.4713      | 0.8365      | 0.076      |
| H(14)  | 1.1274     | 0.6754      | 0.6858      | 0.060      |
| H(15)  | 1.3329     | 0.7343      | 0.8020      | 0.065      |
| H(9)   | 0.8485     | 0.4107      | 0.5979      | 0.066      |
| H(8)   | 0.6568     | 0.3499      | 0.4781      | 0.065      |
| H(12)  | 0.5599     | 0.5631      | 0.3485      | 0.060      |
| H(11)  | 0.7539     | 0.6233      | 0.4674      | 0.061      |
| H(6)   | 0.4652     | 0.3134      | 0.3800      | 0.058      |
| H(4)   | 0.2866     | 0.2013      | 0.3128      | 0.076      |
| H(3)   | 0.0846     | 0.1456      | 0.1915      | 0.083      |
| H(2)   | -0.0290    | 0.2246      | 0.0623      | 0.074      |
| H(1)   | 0.0573     | 0.3565      | 0.0584      | 0.067      |

---

*Bond lengths [Å] for AgL2*

---

|             |          |
|-------------|----------|
| C(16)-C(15) | 1.369(6) |
| C(16)-C(17) | 1.380(7) |
| C(16)-N(6)  | 1.471(5) |
| C(17)-C(18) | 1.385(6) |
| C(18)-C(13) | 1.383(6) |
| C(13)-C(14) | 1.383(6) |
| C(13)-N(5)  | 1.441(5) |
| C(14)-C(15) | 1.384(5) |
| C(10)-C(11) | 1.376(5) |
| C(10)-C(9)  | 1.400(5) |
| C(10)-N(4)  | 1.414(4) |
| C(9)-C(8)   | 1.381(5) |
| C(8)-C(7)   | 1.393(5) |
| C(7)-C(12)  | 1.390(5) |
| C(7)-N(2)   | 1.424(4) |
| C(12)-C(11) | 1.382(5) |
| C(6)-N(2)   | 1.264(5) |
| C(6)-C(5)   | 1.476(4) |
| C(5)-N(1)   | 1.338(5) |
| C(5)-C(4)   | 1.378(5) |
| C(4)-C(3)   | 1.386(5) |
| C(3)-C(2)   | 1.369(6) |
| C(2)-C(1)   | 1.390(6) |
| C(1)-N(1)   | 1.335(5) |
| Ag(01)-N(1) | 2.294(3) |
| Ag(01)-N(2) | 2.332(3) |
| Ag(01)-O(3) | 2.365(7) |
| Ag(01)-O(1) | 2.425(8) |
| N(6)-O(5)   | 1.214(6) |
| N(6)-O(4)   | 1.218(6) |
| N(5)-N(4)   | 1.240(5) |
| N(3)-O(1)   | 1.161(7) |
| N(3)-O(3)   | 1.182(7) |
| N(3)-O(2)   | 1.219(5) |

---

*Bond angles [°] for AgL2*

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(15)-C(16)-C(17) | 122.5(3) |
| C(15)-C(16)-N(6)  | 119.2(4) |
| C(17)-C(16)-N(6)  | 118.2(4) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 118.5(4) |
| C(13)-C(18)-C(17) | 119.6(4) |
| C(18)-C(13)-C(14) | 121.1(3) |
| C(18)-C(13)-N(5)  | 114.9(4) |
| C(14)-C(13)-N(5)  | 124.1(3) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 119.5(4) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 118.9(4) |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 119.5(3) |
| C(11)-C(10)-N(4)  | 116.3(3) |
| C(9)-C(10)-N(4)   | 124.1(3) |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 119.9(3) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.4(3) |

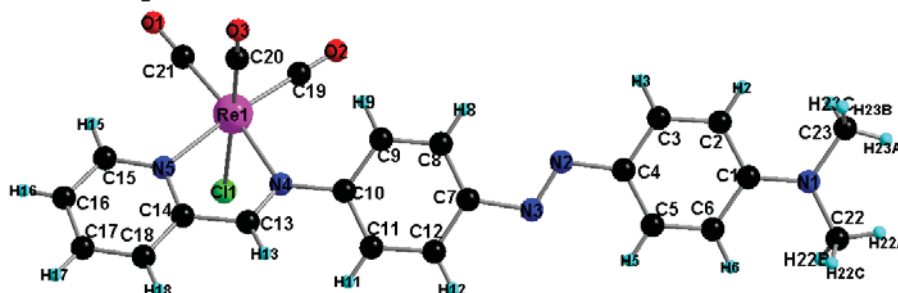
---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| C(12)-C(7)-C(8)   | 119.2(3)   |
| C(12)-C(7)-N(2)   | 116.9(3)   |
| C(8)-C(7)-N(2)    | 123.8(3)   |
| C(11)-C(12)-C(7)  | 120.2(3)   |
| C(10)-C(11)-C(12) | 120.6(3)   |
| N(2)-C(6)-C(5)    | 121.4(3)   |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 122.7(3)   |
| N(1)-C(5)-C(6)    | 118.4(3)   |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 118.9(3)   |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 119.0(4)   |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 118.8(4)   |
| C(3)-C(2)-C(1)    | 118.8(4)   |
| N(1)-C(1)-C(2)    | 122.8(4)   |
| N(1)-Ag(01)-N(2)  | 73.69(10)  |
| N(1)-Ag(01)-O(3)  | 121.62(17) |
| N(2)-Ag(01)-O(3)  | 163.95(19) |
| N(1)-Ag(01)-O(1)  | 169.51(18) |
| N(2)-Ag(01)-O(1)  | 116.79(17) |
| O(3)-Ag(01)-O(1)  | 48.0(2)    |
| O(5)-N(6)-O(4)    | 123.0(4)   |
| O(5)-N(6)-C(16)   | 118.7(4)   |
| O(4)-N(6)-C(16)   | 118.3(4)   |
| N(4)-N(5)-C(13)   | 114.0(3)   |
| N(5)-N(4)-C(10)   | 114.3(3)   |
| C(6)-N(2)-C(7)    | 120.4(3)   |
| C(6)-N(2)-Ag(01)  | 112.8(2)   |
| C(7)-N(2)-Ag(01)  | 126.6(2)   |
| C(1)-N(1)-C(5)    | 117.8(3)   |
| C(1)-N(1)-Ag(01)  | 128.7(3)   |
| C(5)-N(1)-Ag(01)  | 112.9(2)   |
| O(1)-N(3)-O(3)    | 112.6(6)   |
| O(1)-N(3)-O(2)    | 124.2(6)   |
| O(3)-N(3)-O(2)    | 123.2(5)   |
| N(3)-O(3)-Ag(01)  | 100.8(5)   |
| N(3)-O(1)-Ag(01)  | 98.2(5)    |

---

*Crystal data and structure refinement for ReL1*

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Empirical formula                  | C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> C <sub>13</sub> N <sub>17</sub> O <sub>5</sub> Re <sub>2</sub>    |
| Formula weight                     | 1215.60   |
| Temperature                        | 293(2) K  |
| Wavelength                         | 1.54184 Å   |
| Crystal system, space group        | triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions<br>84.241(4)° | a = 8.1045(3) Å    α =<br>b = 9.1001(4) Å    β = 89.033(3)°<br>c = 15.9553(8) Å    γ = 82.560(3)° |
| Volume                             | 1160.93(9) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density              | 1, 1.739 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient             | 12.094 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                             | 592   |
| Crystal size                       | 0.45 x 0.29 x 0.13 mm   |
| Theta range for data collection    | 4.93 to 76.68 °   |
| Limiting indices                   | -7<=h<=10, -11<=k<=10, -19<=l<=20   |
| Reflections collected / unique     | 8357 / 4721 [R(int) = 0.0416]   |
| Completeness to theta = 72.00      | 99.4 %  |
| Absorption correction              | None  |
| Refinement method                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters     | 4721 / 0 / 298  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>  | 1.163   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]      | R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.0906   |
| R indices (all data)               | R <sub>1</sub> = 0.0458, wR <sub>2</sub> = 0.1230   |
| Largest diff. peak and hole        | 1.510 and -1.751 e.Å <sup>-3</sup>  |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ReLI*  
 *$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.*

|        | x          | y           | z            | $U(eq)$     |
|--------|------------|-------------|--------------|-------------|
| C(14)  | 0.4962(8)  | 0.0856(8)   | 0.6177(5)    | 0.0437(14)  |
| C(7)   | 1.2231(8)  | -0.1163(8)  | 0.7735(5)    | 0.0447(15)  |
| C(13)  | 0.6507(8)  | 0.0073(8)   | 0.6558(4)    | 0.0433(14)  |
| C(10)  | 0.9139(8)  | 0.0097(7)   | 0.7122(4)    | 0.0403(13)  |
| C(9)   | 0.9944(10) | 0.0725(9)   | 0.7745(5)    | 0.0543(18)  |
| C(18)  | 0.3760(10) | 0.0126(9)   | 0.5869(5)    | 0.0538(18)  |
| C(20)  | 0.6025(10) | 0.3322(9)   | 0.7745(6)    | 0.0530(18)  |
| C(12)  | 1.1472(9)  | -0.1853(8)  | 0.7141(5)    | 0.0504(17)  |
| C(8)   | 1.1444(10) | 0.0111(9)   | 0.8041(5)    | 0.0513(17)  |
| C(15)  | 0.3421(9)  | 0.3133(9)   | 0.5827(5)    | 0.0525(17)  |
| C(16)  | 0.2193(10) | 0.2467(10)  | 0.5501(6)    | 0.0583(19)  |
| C(17)  | 0.2339(9)  | 0.0947(10)  | 0.5517(5)    | 0.0558(19)  |
| C(4)   | 1.6196(9)  | -0.1836(9)  | 0.8725(5)    | 0.0508(17)  |
| C(5)   | 1.7065(11) | -0.3079(9)  | 0.8403(5)    | 0.0553(19)  |
| C(3)   | 1.6996(11) | -0.1150(10) | 0.9317(6)    | 0.062(2)    |
| C(6)   | 1.8662(9)  | -0.3594(8)  | 0.8635(5)    | 0.0518(18)  |
| C(1)   | 1.9488(9)  | -0.2894(9)  | 0.9223(5)    | 0.0490(16)  |
| C(2)   | 1.8619(10) | -0.1672(10) | 0.9549(6)    | 0.059(2)    |
| C(22)  | 2.2000(11) | -0.4657(10) | 0.9080(6)    | 0.065(2)    |
| C(23)  | 2.1920(12) | -0.2722(13) | 1.0063(7)    | 0.075(3)    |
| C(19)  | 0.9043(12) | 0.3957(10)  | 0.6861(6)    | 0.062(2)    |
| C(21)  | 0.6168(10) | 0.5348(9)   | 0.6313(5)    | 0.0537(18)  |
| C(11)  | 0.9909(9)  | -0.1211(8)  | 0.6828(5)    | 0.0458(15)  |
| Cl(1)  | 0.7916(2)  | 0.2931(2)   | 0.51095(13)  | 0.0550(4)   |
| N(2)   | 1.4560(8)  | -0.1198(8)  | 0.8500(5)    | 0.0569(16)  |
| N(5)   | 0.4804(6)  | 0.2336(6)   | 0.6152(4)    | 0.0400(12)  |
| N(4)   | 0.7595(7)  | 0.0831(6)   | 0.6787(4)    | 0.0399(11)  |
| N(1)   | 2.1084(9)  | -0.3426(9)  | 0.9453(5)    | 0.0617(17)  |
| N(3)   | 1.3895(8)  | -0.1866(7)  | 0.7966(4)    | 0.0514(14)  |
| O(3)   | 0.5536(11) | 0.3393(11)  | 0.8324(6)    | 0.092(2)    |
| O(2)   | 1.0227(8)  | 0.4363(9)   | 0.7018(5)    | 0.084(2)    |
| O(1)   | 0.5677(10) | 0.6570(7)   | 0.6193(5)    | 0.0777(19)  |
| Re(1)  | 0.69614(4) | 0.32694(3)  | 0.656222(19) | 0.04179(12) |
| H(13)  | 0.6684     | -0.0962     | 0.6631       | 0.052       |
| H(9)   | 0.9427     | 0.1584      | 0.7957       | 0.065       |
| H(18)  | 0.3899     | -0.0909     | 0.5897       | 0.065       |
| H(12)  | 1.1991     | -0.2732     | 0.6952       | 0.061       |
| H(8)   | 1.1954     | 0.0547      | 0.8454       | 0.062       |
| H(15)  | 0.3291     | 0.4164      | 0.5823       | 0.063       |
| H(16)  | 0.1254     | 0.3048      | 0.5267       | 0.070       |
| H(17)  | 0.1509     | 0.0482      | 0.5298       | 0.067       |
| H(5)   | 1.6542     | -0.3570     | 0.8021       | 0.066       |
| H(3)   | 1.6435     | -0.0337     | 0.9556       | 0.075       |
| H(6)   | 1.9214     | -0.4419     | 0.8402       | 0.062       |
| H(2)   | 1.9138     | -0.1187     | 0.9936       | 0.071       |
| H(22A) | 2.3104     | -0.4848     | 0.9309       | 0.098       |
| H(22B) | 2.2063     | -0.4420     | 0.8481       | 0.098       |
| H(22C) | 2.1447     | -0.5526     | 0.9201       | 0.098       |
| H(23A) | 2.3032     | -0.3222     | 1.0144       | 0.113       |
| H(23B) | 2.1326     | -0.2779     | 1.0588       | 0.113       |
| H(23C) | 2.1961     | -0.1697     | 0.9863       | 0.113       |
| H(11)  | 0.9388     | -0.1659     | 0.6425       | 0.055       |

---

*Bond lengths [Å] for ReLI*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(14)-N(5)  | 1.333(9)  |
| C(14)-C(18) | 1.372(10) |
| C(14)-C(13) | 1.467(9)  |
| C(7)-C(8)   | 1.379(11) |
| C(7)-C(12)  | 1.381(11) |
| C(7)-N(3)   | 1.453(9)  |
| C(13)-N(4)  | 1.266(9)  |
| C(10)-C(11) | 1.392(10) |
| C(10)-C(9)  | 1.405(10) |
| C(10)-N(4)  | 1.426(8)  |
| C(9)-C(8)   | 1.343(10) |
| C(18)-C(17) | 1.384(12) |
| C(20)-O(3)  | 1.004(11) |
| C(20)-Re(1) | 2.026(9)  |
| C(12)-C(11) | 1.402(10) |
| C(15)-N(5)  | 1.336(9)  |
| C(15)-C(16) | 1.365(11) |
| C(16)-C(17) | 1.372(13) |
| C(4)-C(5)   | 1.392(11) |
| C(4)-C(3)   | 1.395(11) |
| C(4)-N(2)   | 1.414(10) |
| C(5)-C(6)   | 1.362(11) |
| C(3)-C(2)   | 1.383(11) |
| C(6)-C(1)   | 1.409(11) |
| C(1)-N(1)   | 1.364(10) |
| C(1)-C(2)   | 1.380(12) |
| C(22)-N(1)  | 1.437(11) |
| C(23)-N(1)  | 1.440(12) |
| C(19)-O(2)  | 1.113(11) |
| C(19)-Re(1) | 1.956(9)  |
| C(21)-O(1)  | 1.130(10) |
| C(21)-Re(1) | 1.921(8)  |
| Cl(1)-Re(1) | 2.467(2)  |
| N(2)-N(3)   | 1.261(10) |
| N(5)-Re(1)  | 2.177(5)  |
| N(4)-Re(1)  | 2.207(5)  |

---

*Bond angles [°] for ReLI*

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| N(5)-C(14)-C(18)  | 122.1(7) |
| N(5)-C(14)-C(13)  | 115.2(6) |
| C(18)-C(14)-C(13) | 122.8(7) |
| C(8)-C(7)-C(12)   | 120.8(6) |
| C(8)-C(7)-N(3)    | 124.9(7) |
| C(12)-C(7)-N(3)   | 114.2(7) |
| N(4)-C(13)-C(14)  | 118.9(6) |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 118.5(6) |
| C(11)-C(10)-N(4)  | 121.7(6) |
| C(9)-C(10)-N(4)   | 119.8(6) |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 121.4(7) |



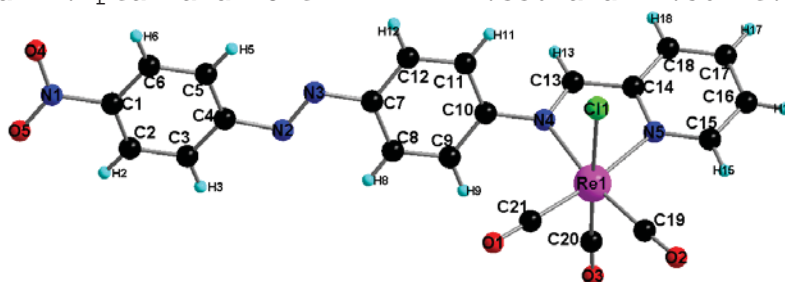
---

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(14)-C(18)-C(17) | 119.2(8)  |
| O(3)-C(20)-Re(1)  | 177.5(9)  |
| C(7)-C(12)-C(11)  | 119.2(7)  |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.2(7)  |
| N(5)-C(15)-C(16)  | 121.5(8)  |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.4(8)  |
| C(16)-C(17)-C(18) | 117.9(7)  |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 117.8(7)  |
| C(5)-C(4)-N(2)    | 125.5(7)  |
| C(3)-C(4)-N(2)    | 116.7(7)  |
| C(6)-C(5)-C(4)    | 121.7(7)  |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 120.4(8)  |
| C(5)-C(6)-C(1)    | 120.9(7)  |
| N(1)-C(1)-C(2)    | 122.2(7)  |
| N(1)-C(1)-C(6)    | 120.3(7)  |
| C(2)-C(1)-C(6)    | 117.4(7)  |
| C(1)-C(2)-C(3)    | 121.8(7)  |
| O(2)-C(19)-Re(1)  | 178.8(10) |
| O(1)-C(21)-Re(1)  | 177.7(8)  |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.9(7)  |
| N(3)-N(2)-C(4)    | 114.0(7)  |
| C(14)-N(5)-C(15)  | 119.0(6)  |
| C(14)-N(5)-Re(1)  | 115.9(4)  |
| C(15)-N(5)-Re(1)  | 125.0(5)  |
| C(13)-N(4)-C(10)  | 120.0(6)  |
| C(13)-N(4)-Re(1)  | 115.5(5)  |
| C(10)-N(4)-Re(1)  | 124.5(4)  |
| C(1)-N(1)-C(22)   | 121.7(7)  |
| C(1)-N(1)-C(23)   | 120.3(8)  |
| C(22)-N(1)-C(23)  | 118.0(8)  |
| N(2)-N(3)-C(7)    | 112.6(6)  |
| C(21)-Re(1)-C(19) | 85.1(4)   |
| C(21)-Re(1)-C(20) | 90.3(3)   |
| C(19)-Re(1)-C(20) | 93.4(4)   |
| C(21)-Re(1)-N(5)  | 99.0(3)   |
| C(19)-Re(1)-N(5)  | 173.9(3)  |
| C(20)-Re(1)-N(5)  | 91.1(3)   |
| C(21)-Re(1)-N(4)  | 173.3(3)  |
| C(19)-Re(1)-N(4)  | 101.6(3)  |
| C(20)-Re(1)-N(4)  | 90.1(3)   |
| N(5)-Re(1)-N(4)   | 74.3(2)   |
| C(21)-Re(1)-Cl(1) | 94.3(3)   |
| C(19)-Re(1)-Cl(1) | 92.6(3)   |
| C(20)-Re(1)-Cl(1) | 172.8(2)  |
| N(5)-Re(1)-Cl(1)  | 82.63(16) |
| N(4)-Re(1)-Cl(1)  | 84.76(16) |

---

*Crystal data and structure refinement for ReL2*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>41</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Re <sub>2</sub>               |
| Formula weight                    | 1233.04  |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1   |
| Unit cell dimensions              | a = 6.6831(3) Å    α = 89.464(3)°<br>b = 7.7294(3) Å    β = 82.579(3)°<br>c = 22.2172(7) Å    γ = 66.953(4)° |
| Volume                            | 1046.14(7) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 1, 1.957 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 12.914 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 596  |
| Crystal size                      | 0.25 x 0.2 x 0.19 mm   |
| Theta range for data collection   | 4.02 to 76.37 °  |
| Limiting indices                  | -8<=h<=8, -7<=k<=9, -27<=l<=27   |
| Reflections collected / unique    | 9037 / 4308 [R(int) = 0.0618]  |
| Completeness to theta = 76.37     | 98.1 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 4308 / 0 / 298   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.036  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0445, wR <sub>2</sub> = 0.1123  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0539, wR <sub>2</sub> = 0.1183  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.336 and -2.501 e.Å <sup>-3</sup>   |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ReL2*  
 *$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.*

|       | x          | y           | z            | U(eq)       |
|-------|------------|-------------|--------------|-------------|
| C(20) | 0.3850(10) | 0.1000(8)   | 0.2004(3)    | 0.0279(11)  |
| C(7)  | 0.9684(11) | 0.3397(9)   | 0.3543(3)    | 0.0355(13)  |
| C(8)  | 0.8177(13) | 0.2557(11)  | 0.3570(3)    | 0.0403(14)  |
| C(9)  | 0.6958(13) | 0.2720(11)  | 0.3100(3)    | 0.0407(14)  |
| C(10) | 0.7221(11) | 0.3761(9)   | 0.2604(3)    | 0.0325(12)  |
| C(11) | 0.8706(12) | 0.4617(10)  | 0.2576(3)    | 0.0376(13)  |
| C(12) | 0.9926(12) | 0.4444(10)  | 0.3053(3)    | 0.0390(14)  |
| C(3)  | 1.1395(15) | 0.1755(13)  | 0.5474(3)    | 0.0484(17)  |
| C(4)  | 1.1972(12) | 0.2403(10)  | 0.4923(3)    | 0.0372(13)  |
| C(5)  | 1.3691(13) | 0.2971(13)  | 0.4847(3)    | 0.0486(18)  |
| C(6)  | 1.4892(14) | 0.2878(13)  | 0.5319(4)    | 0.0495(18)  |
| C(1)  | 1.4278(12) | 0.2235(10)  | 0.5869(3)    | 0.0397(14)  |
| C(13) | 0.4983(11) | 0.5482(9)   | 0.1892(3)    | 0.0349(13)  |
| C(14) | 0.4003(11) | 0.5534(9)   | 0.1344(3)    | 0.0328(12)  |
| C(18) | 0.2858(11) | 0.7186(10)  | 0.1070(3)    | 0.0376(13)  |
| C(16) | 0.2351(10) | 0.5337(10)  | 0.0298(3)    | 0.0363(13)  |
| C(15) | 0.3488(10) | 0.3751(10)  | 0.0591(3)    | 0.0331(12)  |
| C(21) | 0.8339(11) | -0.0482(9)  | 0.2040(3)    | 0.0343(13)  |
| C(19) | 0.6717(11) | -0.0521(10) | 0.0971(3)    | 0.0359(13)  |
| C(17) | 0.2060(11) | 0.7078(10)  | 0.0531(3)    | 0.0390(14)  |
| C(2)  | 1.2542(14) | 0.1687(11)  | 0.5959(3)    | 0.0453(16)  |
| Cl(1) | 0.9443(3)  | 0.2080(2)   | 0.10009(7)   | 0.0385(3)   |
| N(5)  | 0.4336(8)  | 0.3815(7)   | 0.1101(2)    | 0.0285(10)  |
| N(4)  | 0.6029(9)  | 0.3878(8)   | 0.2108(2)    | 0.0307(10)  |
| N(1)  | 1.5497(11) | 0.2173(10)  | 0.6379(3)    | 0.0457(14)  |
| N(2)  | 1.0612(11) | 0.2476(9)   | 0.4463(2)    | 0.0406(12)  |
| N(3)  | 1.1010(10) | 0.3274(9)   | 0.4005(3)    | 0.0387(12)  |
| O(3)  | 0.2546(9)  | 0.0631(8)   | 0.2206(3)    | 0.0473(12)  |
| O(4)  | 1.6776(12) | 0.2953(13)  | 0.6334(3)    | 0.071(2)    |
| O(5)  | 1.5084(13) | 0.1442(11)  | 0.6840(3)    | 0.0674(18)  |
| O(1)  | 0.9451(8)  | -0.1573(7)  | 0.2330(2)    | 0.0412(11)  |
| O(2)  | 0.6846(9)  | -0.1609(8)  | 0.0614(2)    | 0.0483(12)  |
| Re(1) | 0.64201(4) | 0.14116(3)  | 0.156380(10) | 0.02896(12) |
| H(8)  | 0.7990     | 0.1882      | 0.3906       | 0.048       |
| H(9)  | 0.5970     | 0.2139      | 0.3115       | 0.049       |
| H(11) | 0.8886     | 0.5301      | 0.2242       | 0.045       |
| H(12) | 1.0905     | 0.5034      | 0.3041       | 0.047       |
| H(3)  | 1.0236     | 0.1363      | 0.5519       | 0.058       |
| H(5)  | 1.4051     | 0.3420      | 0.4476       | 0.058       |
| H(6)  | 1.6077     | 0.3237      | 0.5269       | 0.059       |
| H(13) | 0.4858     | 0.6591      | 0.2084       | 0.042       |
| H(18) | 0.2628     | 0.8348      | 0.1246       | 0.045       |
| H(16) | 0.1783     | 0.5236      | -0.0054      | 0.044       |
| H(15) | 0.3676     | 0.2584      | 0.0429       | 0.040       |
| H(17) | 0.1341     | 0.8162      | 0.0331       | 0.047       |
| H(2)  | 1.2145     | 0.1282      | 0.6334       | 0.054       |

*Bond lengths [Å] for ReL2*


---

|             |            |
|-------------|------------|
| C(20)-O(3)  | 1.065(8)   |
| C(20)-Re(1) | 1.999(6)   |
| C(7)-C(12)  | 1.381(9)   |
| C(7)-C(8)   | 1.391(10)  |
| C(7)-N(3)   | 1.419(8)   |
| C(8)-C(9)   | 1.381(10)  |
| C(9)-C(10)  | 1.392(9)   |
| C(10)-C(11) | 1.387(10)  |
| C(10)-N(4)  | 1.424(8)   |
| C(11)-C(12) | 1.393(9)   |
| C(3)-C(4)   | 1.383(10)  |
| C(3)-C(2)   | 1.391(11)  |
| C(4)-C(5)   | 1.373(11)  |
| C(4)-N(2)   | 1.441(9)   |
| C(5)-C(6)   | 1.386(11)  |
| C(6)-C(1)   | 1.388(10)  |
| C(1)-C(2)   | 1.374(11)  |
| C(1)-N(1)   | 1.469(9)   |
| C(13)-N(4)  | 1.286(9)   |
| C(13)-C(14) | 1.449(9)   |
| C(14)-N(5)  | 1.363(9)   |
| C(14)-C(18) | 1.388(9)   |
| C(18)-C(17) | 1.388(10)  |
| C(16)-C(15) | 1.373(10)  |
| C(16)-C(17) | 1.378(11)  |
| C(15)-N(5)  | 1.340(8)   |
| C(21)-O(1)  | 1.140(9)   |
| C(21)-Re(1) | 1.939(7)   |
| C(19)-O(2)  | 1.132(9)   |
| C(19)-Re(1) | 1.935(7)   |
| Cl(1)-Re(1) | 2.4628(15) |
| N(5)-Re(1)  | 2.181(5)   |
| N(4)-Re(1)  | 2.176(5)   |
| N(1)-O(4)   | 1.218(10)  |
| N(1)-O(5)   | 1.218(10)  |
| N(2)-N(3)   | 1.238(9)   |

---

*Bond angles [°] for ReL2*


---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| O(3)-C(20)-Re(1)  | 173.2(6) |
| C(12)-C(7)-C(8)   | 120.1(6) |
| C(12)-C(7)-N(3)   | 116.4(6) |
| C(8)-C(7)-N(3)    | 123.5(6) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.3(6) |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 119.4(6) |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 120.7(6) |
| C(11)-C(10)-N(4)  | 119.6(6) |
| C(9)-C(10)-N(4)   | 119.6(6) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.4(6) |
| C(7)-C(12)-C(11)  | 120.0(7) |
| C(4)-C(3)-C(2)    | 120.3(7) |

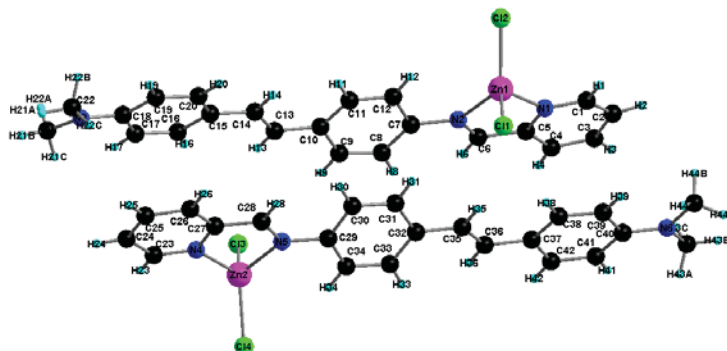
---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| C(5)-C(4)-C(3)    | 120.6(7)   |
| C(5)-C(4)-N(2)    | 124.2(6)   |
| C(3)-C(4)-N(2)    | 115.1(7)   |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 120.3(7)   |
| C(5)-C(6)-C(1)    | 118.2(7)   |
| C(2)-C(1)-C(6)    | 122.6(7)   |
| C(2)-C(1)-N(1)    | 118.5(6)   |
| C(6)-C(1)-N(1)    | 118.9(7)   |
| N(4)-C(13)-C(14)  | 118.9(6)   |
| N(5)-C(14)-C(18)  | 121.7(6)   |
| N(5)-C(14)-C(13)  | 114.8(6)   |
| C(18)-C(14)-C(13) | 123.5(6)   |
| C(17)-C(18)-C(14) | 119.0(7)   |
| C(15)-C(16)-C(17) | 119.5(6)   |
| N(5)-C(15)-C(16)  | 122.7(6)   |
| O(1)-C(21)-Re(1)  | 178.7(6)   |
| O(2)-C(19)-Re(1)  | 177.8(6)   |
| C(16)-C(17)-C(18) | 118.9(6)   |
| C(1)-C(2)-C(3)    | 118.1(7)   |
| C(15)-N(5)-C(14)  | 118.2(5)   |
| C(15)-N(5)-Re(1)  | 126.5(4)   |
| C(14)-N(5)-Re(1)  | 115.2(4)   |
| C(13)-N(4)-C(10)  | 120.2(6)   |
| C(13)-N(4)-Re(1)  | 116.1(4)   |
| C(10)-N(4)-Re(1)  | 122.5(4)   |
| O(4)-N(1)-O(5)    | 123.1(7)   |
| O(4)-N(1)-C(1)    | 118.4(7)   |
| O(5)-N(1)-C(1)    | 118.3(7)   |
| N(3)-N(2)-C(4)    | 113.0(6)   |
| N(2)-N(3)-C(7)    | 114.8(6)   |
| C(19)-Re(1)-C(21) | 90.1(3)    |
| C(19)-Re(1)-C(20) | 88.0(3)    |
| C(21)-Re(1)-C(20) | 89.5(3)    |
| C(19)-Re(1)-N(4)  | 170.8(2)   |
| C(21)-Re(1)-N(4)  | 97.8(2)    |
| C(20)-Re(1)-N(4)  | 96.7(2)    |
| C(19)-Re(1)-N(5)  | 97.3(2)    |
| C(21)-Re(1)-N(5)  | 172.4(2)   |
| C(20)-Re(1)-N(5)  | 92.8(2)    |
| N(4)-Re(1)-N(5)   | 74.7(2)    |
| C(19)-Re(1)-Cl(1) | 92.77(19)  |
| C(21)-Re(1)-Cl(1) | 93.54(19)  |
| C(20)-Re(1)-Cl(1) | 176.86(17) |
| N(4)-Re(1)-Cl(1)  | 82.07(14)  |
| N(5)-Re(1)-Cl(1)  | 84.13(13)  |

---

*Crystal data and structure refinement for ZnL5*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub>                            |
| Formula weight                    | 927.38  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P1 21/c 1   |
| Unit cell dimensions              | a = 16.675(15) Å    α = 90.00(5)°<br>b = 10.366(3) Å    β = 100.56(8)°<br>c = 26.03(2) Å    γ = 90.00(5)° |
| Volume                            | 4423(6) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.393 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.364 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1904  |
| Crystal size                      | 0.26 x 0.14 x 0.1 mm  |
| Theta range for data collection   | 2.19 to 25.91°  |
| Limiting indices                  | -16<=h<=16, -10<=k<=9, -26<=l<=23   |
| Reflections collected / unique    | 17923 / 4584 [R(int) = 0.1369]  |
| Completeness to theta = 25.91     | 97.5 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4584 / 0 / 509  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.039   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0938, wR <sub>2</sub> = 0.2328   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1764, wR <sub>2</sub> = 0.3050   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.560 and -0.658 e.Å <sup>-3</sup>  |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL5*  
 *$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.*

|       | x          | y          | z           | U(eq)      |
|-------|------------|------------|-------------|------------|
| C(1)  | 0.2375(11) | 0.7759(15) | 0.1573(7)   | 0.082(5)   |
| C(2)  | 0.2190(12) | 0.8418(16) | 0.1994(7)   | 0.096(5)   |
| C(3)  | 0.2750(13) | 0.926(2)   | 0.2229(8)   | 0.104(6)   |
| C(4)  | 0.3442(13) | 0.9480(15) | 0.2034(7)   | 0.095(6)   |
| C(5)  | 0.3568(10) | 0.8820(14) | 0.1580(6)   | 0.075(5)   |
| C(6)  | 0.4278(10) | 0.9035(14) | 0.1312(7)   | 0.077(5)   |
| C(7)  | 0.5009(9)  | 0.8583(13) | 0.0616(7)   | 0.068(4)   |
| C(8)  | 0.5756(12) | 0.9230(13) | 0.0779(7)   | 0.095(6)   |
| C(9)  | 0.6330(10) | 0.9305(15) | 0.0477(9)   | 0.095(6)   |
| C(10) | 0.6233(12) | 0.8747(14) | -0.0018(8)  | 0.089(6)   |
| C(11) | 0.5509(13) | 0.8083(16) | -0.0162(6)  | 0.087(5)   |
| C(12) | 0.4883(11) | 0.8000(14) | 0.0114(7)   | 0.086(5)   |
| C(13) | 0.6897(10) | 0.8793(16) | -0.0312(8)  | 0.083(5)   |
| C(14) | 0.6918(11) | 0.8120(16) | -0.0751(8)  | 0.089(5)   |
| C(15) | 0.7532(10) | 0.8111(15) | -0.1068(8)  | 0.076(5)   |
| C(16) | 0.8192(11) | 0.8922(16) | -0.1011(7)  | 0.086(5)   |
| C(17) | 0.8780(11) | 0.8849(16) | -0.1321(8)  | 0.096(6)   |
| C(18) | 0.8708(12) | 0.7880(18) | -0.1744(8)  | 0.088(5)   |
| C(19) | 0.8054(12) | 0.7114(16) | -0.1782(7)  | 0.089(5)   |
| C(20) | 0.7474(12) | 0.7174(16) | -0.1467(8)  | 0.092(5)   |
| C(21) | 0.9907(14) | 0.869(2)   | -0.2038(9)  | 0.158(10)  |
| C(22) | 0.9308(13) | 0.664(2)   | -0.2376(8)  | 0.130(7)   |
| C(23) | 1.0190(12) | 0.7414(14) | -0.0127(7)  | 0.088(6)   |
| C(24) | 1.0342(10) | 0.6776(15) | -0.0590(7)  | 0.079(4)   |
| C(25) | 0.9801(11) | 0.5848(15) | -0.0815(6)  | 0.078(4)   |
| C(26) | 0.9123(11) | 0.5592(15) | -0.0584(7)  | 0.081(5)   |
| C(27) | 0.9011(10) | 0.6282(12) | -0.0128(6)  | 0.066(4)   |
| C(28) | 0.8333(9)  | 0.6052(13) | 0.0142(7)   | 0.070(4)   |
| C(29) | 0.7668(9)  | 0.6452(12) | 0.0873(6)   | 0.062(4)   |
| C(30) | 0.6925(9)  | 0.5926(13) | 0.0646(6)   | 0.068(4)   |
| C(31) | 0.6320(9)  | 0.5915(12) | 0.0938(6)   | 0.066(4)   |
| C(32) | 0.6424(9)  | 0.6408(12) | 0.1461(6)   | 0.064(4)   |
| C(33) | 0.7188(10) | 0.6898(14) | 0.1664(6)   | 0.077(5)   |
| C(34) | 0.7797(9)  | 0.6957(14) | 0.1370(6)   | 0.075(4)   |
| C(35) | 0.5743(10) | 0.6367(13) | 0.1750(7)   | 0.080(5)   |
| C(36) | 0.5675(9)  | 0.6983(13) | 0.2190(7)   | 0.071(4)   |
| C(37) | 0.4981(10) | 0.6898(13) | 0.2477(6)   | 0.071(4)   |
| C(38) | 0.4325(10) | 0.6070(13) | 0.2322(6)   | 0.072(4)   |
| C(39) | 0.3686(10) | 0.5947(13) | 0.2596(6)   | 0.077(4)   |
| C(40) | 0.3685(10) | 0.6706(13) | 0.3061(6)   | 0.068(4)   |
| C(41) | 0.4345(11) | 0.7499(13) | 0.3213(6)   | 0.074(4)   |
| C(42) | 0.5002(11) | 0.7609(12) | 0.2945(7)   | 0.075(5)   |
| C(43) | 0.2971(13) | 0.7464(18) | 0.3762(7)   | 0.119(7)   |
| C(44) | 0.2357(10) | 0.5704(17) | 0.3151(7)   | 0.113(6)   |
| Cl(1) | 0.3866(3)  | 0.5110(3)  | 0.08374(17) | 0.0932(14) |
| Cl(2) | 0.2415(3)  | 0.7368(4)  | 0.00238(18) | 0.1054(16) |
| Cl(3) | 0.8878(3)  | 0.9900(4)  | 0.0739(2)   | 0.1030(16) |
| Cl(4) | 1.0220(3)  | 0.7224(4)  | 0.14665(17) | 0.0997(15) |
| N(1)  | 0.3026(8)  | 0.7948(11) | 0.1363(4)   | 0.065(3)   |
| N(2)  | 0.4317(8)  | 0.8420(11) | 0.0897(6)   | 0.079(4)   |
| N(3)  | 0.9311(12) | 0.7799(17) | -0.2037(7)  | 0.124(6)   |

---

|        |             |             |            |           |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------|
| N(4)   | 0.9561(8)   | 0.7143(12)  | 0.0098(5)  | 0.071(3)  |
| N(5)   | 0.8323(7)   | 0.6612(10)  | 0.0582(5)  | 0.061(3)  |
| N(6)   | 0.3035(9)   | 0.6609(13)  | 0.3328(6)  | 0.096(4)  |
| Zn(1)  | 0.33705(11) | 0.71012(15) | 0.07171(7) | 0.0756(7) |
| Zn(2)  | 0.93071(10) | 0.78867(16) | 0.07808(7) | 0.0725(7) |
| H(1)   | 0.2010      | 0.7125      | 0.1424     | 0.098     |
| H(2)   | 0.1701      | 0.8287      | 0.2110     | 0.115     |
| H(3)   | 0.2665      | 0.9695      | 0.2527     | 0.125     |
| H(4)   | 0.3830      | 1.0061      | 0.2199     | 0.114     |
| H(6)   | 0.4687      | 0.9615      | 0.1450     | 0.093     |
| H(8)   | 0.5857      | 0.9620      | 0.1106     | 0.114     |
| H(9)   | 0.6811      | 0.9747      | 0.0604     | 0.114     |
| H(11)  | 0.5437      | 0.7646      | -0.0479    | 0.105     |
| H(12)  | 0.4397      | 0.7581      | -0.0022    | 0.103     |
| H(13)  | 0.7338      | 0.9326      | -0.0187    | 0.100     |
| H(14)  | 0.6471      | 0.7587      | -0.0864    | 0.106     |
| H(16)  | 0.8247      | 0.9549      | -0.0751    | 0.103     |
| H(17)  | 0.9222      | 0.9411      | -0.1264    | 0.116     |
| H(19)  | 0.7985      | 0.6489      | -0.2042    | 0.107     |
| H(20)  | 0.7041      | 0.6594      | -0.1518    | 0.111     |
| H(21A) | 0.9674      | 0.9461      | -0.2210    | 0.237     |
| H(21B) | 1.0312      | 0.8355      | -0.2221    | 0.237     |
| H(21C) | 1.0156      | 0.8894      | -0.1685    | 0.237     |
| H(22A) | 0.9780      | 0.6662      | -0.2539    | 0.195     |
| H(22B) | 0.8824      | 0.6646      | -0.2640    | 0.195     |
| H(22C) | 0.9320      | 0.5878      | -0.2167    | 0.195     |
| H(23)  | 1.0553      | 0.8049      | 0.0022     | 0.105     |
| H(24)  | 1.0796      | 0.6987      | -0.0734    | 0.095     |
| H(25)  | 0.9883      | 0.5403      | -0.1111    | 0.094     |
| H(26)  | 0.8745      | 0.4972      | -0.0728    | 0.097     |
| H(28)  | 0.7910      | 0.5504      | -0.0003    | 0.084     |
| H(30)  | 0.6839      | 0.5593      | 0.0308     | 0.082     |
| H(31)  | 0.5816      | 0.5570      | 0.0790     | 0.079     |
| H(33)  | 0.7293      | 0.7195      | 0.2007     | 0.092     |
| H(34)  | 0.8295      | 0.7338      | 0.1508     | 0.090     |
| H(35)  | 0.5304      | 0.5845      | 0.1608     | 0.096     |
| H(36)  | 0.6105      | 0.7520      | 0.2332     | 0.085     |
| H(38)  | 0.4311      | 0.5579      | 0.2021     | 0.086     |
| H(39)  | 0.3262      | 0.5376      | 0.2480     | 0.092     |
| H(41)  | 0.4359      | 0.7994      | 0.3512     | 0.089     |
| H(42)  | 0.5443      | 0.8140      | 0.3072     | 0.090     |
| H(43A) | 0.3467      | 0.7426      | 0.4016     | 0.178     |
| H(43B) | 0.2522      | 0.7198      | 0.3921     | 0.178     |
| H(43C) | 0.2883      | 0.8332      | 0.3636     | 0.178     |
| H(44A) | 0.2556      | 0.4972      | 0.2986     | 0.169     |
| H(44B) | 0.1941      | 0.6130      | 0.2906     | 0.169     |
| H(44C) | 0.2132      | 0.5420      | 0.3447     | 0.169     |

---



*Bond lengths [Å] for ZnL5*

---

|              |           |
|--------------|-----------|
| C(1)-N(1)    | 1.316(18) |
| C(1)-C(2)    | 1.37(2)   |
| C(1)-H(1)    | 0.9300    |
| C(2)-C(3)    | 1.34(2)   |
| C(2)-H(2)    | 0.9300    |
| C(3)-C(4)    | 1.36(2)   |
| C(3)-H(3)    | 0.9300    |
| C(4)-C(5)    | 1.42(2)   |
| C(4)-H(4)    | 0.9300    |
| C(5)-N(1)    | 1.329(17) |
| C(5)-C(6)    | 1.50(2)   |
| C(6)-N(2)    | 1.268(18) |
| C(6)-H(6)    | 0.9300    |
| C(7)-C(8)    | 1.41(2)   |
| C(7)-C(12)   | 1.42(2)   |
| C(7)-N(2)    | 1.483(18) |
| C(8)-C(9)    | 1.35(2)   |
| C(8)-H(8)    | 0.9300    |
| C(9)-C(10)   | 1.39(2)   |
| C(9)-H(9)    | 0.9300    |
| C(10)-C(11)  | 1.38(2)   |
| C(10)-C(13)  | 1.46(2)   |
| C(11)-C(12)  | 1.38(2)   |
| C(11)-H(11)  | 0.9300    |
| C(12)-H(12)  | 0.9300    |
| C(13)-C(14)  | 1.34(2)   |
| C(13)-H(13)  | 0.9300    |
| C(14)-C(15)  | 1.43(2)   |
| C(14)-H(14)  | 0.9300    |
| C(15)-C(16)  | 1.37(2)   |
| C(15)-C(20)  | 1.41(2)   |
| C(16)-C(17)  | 1.38(2)   |
| C(16)-H(16)  | 0.9300    |
| C(17)-C(18)  | 1.48(2)   |
| C(17)-H(17)  | 0.9300    |
| C(18)-C(19)  | 1.34(2)   |
| C(18)-N(3)   | 1.37(2)   |
| C(19)-C(20)  | 1.38(2)   |
| C(19)-H(19)  | 0.9300    |
| C(20)-H(20)  | 0.9300    |
| C(21)-N(3)   | 1.36(2)   |
| C(21)-H(21A) | 0.9600    |
| C(21)-H(21B) | 0.9600    |
| C(21)-H(21C) | 0.9600    |
| C(22)-N(3)   | 1.49(2)   |
| C(22)-H(22A) | 0.9600    |
| C(22)-H(22B) | 0.9600    |
| C(22)-H(22C) | 0.9600    |
| C(23)-N(4)   | 1.32(2)   |
| C(23)-C(24)  | 1.44(2)   |
| C(23)-H(23)  | 0.9300    |
| C(24)-C(25)  | 1.37(2)   |
| C(24)-H(24)  | 0.9300    |
| C(25)-C(26)  | 1.40(2)   |
| C(25)-H(25)  | 0.9300    |

---

|              |           |
|--------------|-----------|
| C(26)-C(27)  | 1.43(2)   |
| C(26)-H(26)  | 0.9300    |
| C(27)-N(4)   | 1.335(17) |
| C(27)-C(28)  | 1.46(2)   |
| C(28)-N(5)   | 1.287(17) |
| C(28)-H(28)  | 0.9300    |
| C(29)-C(34)  | 1.374(19) |
| C(29)-C(30)  | 1.384(18) |
| C(29)-N(5)   | 1.449(17) |
| C(30)-C(31)  | 1.370(18) |
| C(30)-H(30)  | 0.9300    |
| C(31)-C(32)  | 1.434(19) |
| C(31)-H(31)  | 0.9300    |
| C(32)-C(33)  | 1.383(19) |
| C(32)-C(35)  | 1.47(2)   |
| C(33)-C(34)  | 1.38(2)   |
| C(33)-H(33)  | 0.9300    |
| C(34)-H(34)  | 0.9300    |
| C(35)-C(36)  | 1.33(2)   |
| C(35)-H(35)  | 0.9300    |
| C(36)-C(37)  | 1.49(2)   |
| C(36)-H(36)  | 0.9300    |
| C(37)-C(38)  | 1.39(2)   |
| C(37)-C(42)  | 1.42(2)   |
| C(38)-C(39)  | 1.393(19) |
| C(38)-H(38)  | 0.9300    |
| C(39)-C(40)  | 1.44(2)   |
| C(39)-H(39)  | 0.9300    |
| C(40)-C(41)  | 1.37(2)   |
| C(40)-N(6)   | 1.395(19) |
| C(41)-C(42)  | 1.41(2)   |
| C(41)-H(41)  | 0.9300    |
| C(42)-H(42)  | 0.9300    |
| C(43)-N(6)   | 1.46(2)   |
| C(43)-H(43A) | 0.9600    |
| C(43)-H(43B) | 0.9600    |
| C(43)-H(43C) | 0.9600    |
| C(44)-N(6)   | 1.477(19) |
| C(44)-H(44A) | 0.9600    |
| C(44)-H(44B) | 0.9600    |
| C(44)-H(44C) | 0.9600    |
| Cl(1)-Zn(1)  | 2.224(4)  |
| Cl(2)-Zn(1)  | 2.195(5)  |
| Cl(3)-Zn(2)  | 2.203(4)  |
| Cl(4)-Zn(2)  | 2.231(5)  |
| N(1)-Zn(1)   | 2.069(12) |
| N(2)-Zn(1)   | 2.076(12) |
| N(4)-Zn(2)   | 2.052(13) |
| N(5)-Zn(2)   | 2.097(10) |

---

*Bond angles [°] for ZnL5*

---

|                |           |
|----------------|-----------|
| N(1)-C(1)-C(2) | 125.4(15) |
| N(1)-C(1)-H(1) | 117.3     |

---

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(2)-C(1)-H(1)    | 117.3     |
| C(3)-C(2)-C(1)    | 116.6(19) |
| C(3)-C(2)-H(2)    | 121.7     |
| C(1)-C(2)-H(2)    | 121.7     |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 120.4(18) |
| C(2)-C(3)-H(3)    | 119.8     |
| C(4)-C(3)-H(3)    | 119.8     |
| C(3)-C(4)-C(5)    | 119.8(17) |
| C(3)-C(4)-H(4)    | 120.1     |
| C(5)-C(4)-H(4)    | 120.1     |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 119.3(17) |
| N(1)-C(5)-C(6)    | 116.0(14) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 124.7(16) |
| N(2)-C(6)-C(5)    | 119.4(14) |
| N(2)-C(6)-H(6)    | 120.3     |
| C(5)-C(6)-H(6)    | 120.3     |
| C(8)-C(7)-C(12)   | 116.9(16) |
| C(8)-C(7)-N(2)    | 129.1(17) |
| C(12)-C(7)-N(2)   | 114.0(14) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 122.3(17) |
| C(9)-C(8)-H(8)    | 118.8     |
| C(7)-C(8)-H(8)    | 118.8     |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 122.7(18) |
| C(8)-C(9)-H(9)    | 118.6     |
| C(10)-C(9)-H(9)   | 118.6     |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 114(2)    |
| C(11)-C(10)-C(13) | 125.8(18) |
| C(9)-C(10)-C(13)  | 120.1(17) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 126.8(17) |
| C(12)-C(11)-H(11) | 116.6     |
| C(10)-C(11)-H(11) | 116.6     |
| C(11)-C(12)-C(7)  | 117.1(15) |
| C(11)-C(12)-H(12) | 121.4     |
| C(7)-C(12)-H(12)  | 121.4     |
| C(14)-C(13)-C(10) | 124.7(17) |
| C(14)-C(13)-H(13) | 117.6     |
| C(10)-C(13)-H(13) | 117.6     |
| C(13)-C(14)-C(15) | 128.8(18) |
| C(13)-C(14)-H(14) | 115.6     |
| C(15)-C(14)-H(14) | 115.6     |
| C(16)-C(15)-C(20) | 116.5(17) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 125.5(19) |
| C(20)-C(15)-C(14) | 118.0(17) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 123.0(18) |
| C(15)-C(16)-H(16) | 118.5     |
| C(17)-C(16)-H(16) | 118.5     |
| C(16)-C(17)-C(18) | 120.2(16) |
| C(16)-C(17)-H(17) | 119.9     |
| C(18)-C(17)-H(17) | 119.9     |
| C(19)-C(18)-N(3)  | 126(2)    |
| C(19)-C(18)-C(17) | 114.3(19) |
| N(3)-C(18)-C(17)  | 119.2(17) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 125.5(19) |
| C(18)-C(19)-H(19) | 117.3     |
| C(20)-C(19)-H(19) | 117.3     |
| C(19)-C(20)-C(15) | 120.5(17) |
| C(19)-C(20)-H(20) | 119.8     |
| C(15)-C(20)-H(20) | 119.8     |

---

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| N(3)-C(21)-H(21A)   | 109.5     |
| N(3)-C(21)-H(21B)   | 109.5     |
| H(21A)-C(21)-H(21B) | 109.5     |
| N(3)-C(21)-H(21C)   | 109.5     |
| H(21A)-C(21)-H(21C) | 109.5     |
| H(21B)-C(21)-H(21C) | 109.5     |
| N(3)-C(22)-H(22A)   | 109.5     |
| N(3)-C(22)-H(22B)   | 109.5     |
| H(22A)-C(22)-H(22B) | 109.5     |
| N(3)-C(22)-H(22C)   | 109.5     |
| H(22A)-C(22)-H(22C) | 109.5     |
| H(22B)-C(22)-H(22C) | 109.5     |
| N(4)-C(23)-C(24)    | 123.3(15) |
| N(4)-C(23)-H(23)    | 118.3     |
| C(24)-C(23)-H(23)   | 118.3     |
| C(25)-C(24)-C(23)   | 118.5(16) |
| C(25)-C(24)-H(24)   | 120.8     |
| C(23)-C(24)-H(24)   | 120.8     |
| C(24)-C(25)-C(26)   | 118.0(15) |
| C(24)-C(25)-H(25)   | 121.0     |
| C(26)-C(25)-H(25)   | 121.0     |
| C(25)-C(26)-C(27)   | 120.1(15) |
| C(25)-C(26)-H(26)   | 120.0     |
| C(27)-C(26)-H(26)   | 120.0     |
| N(4)-C(27)-C(26)    | 121.1(16) |
| N(4)-C(27)-C(28)    | 115.4(14) |
| C(26)-C(27)-C(28)   | 123.4(15) |
| N(5)-C(28)-C(27)    | 119.5(13) |
| N(5)-C(28)-H(28)    | 120.3     |
| C(27)-C(28)-H(28)   | 120.3     |
| C(34)-C(29)-C(30)   | 121.8(14) |
| C(34)-C(29)-N(5)    | 116.5(13) |
| C(30)-C(29)-N(5)    | 121.5(14) |
| C(31)-C(30)-C(29)   | 117.2(14) |
| C(31)-C(30)-H(30)   | 121.4     |
| C(29)-C(30)-H(30)   | 121.4     |
| C(30)-C(31)-C(32)   | 123.5(13) |
| C(30)-C(31)-H(31)   | 118.3     |
| C(32)-C(31)-H(31)   | 118.3     |
| C(33)-C(32)-C(31)   | 115.8(14) |
| C(33)-C(32)-C(35)   | 123.9(16) |
| C(31)-C(32)-C(35)   | 120.3(14) |
| C(34)-C(33)-C(32)   | 121.6(15) |
| C(34)-C(33)-H(33)   | 119.2     |
| C(32)-C(33)-H(33)   | 119.2     |
| C(29)-C(34)-C(33)   | 120.0(13) |
| C(29)-C(34)-H(34)   | 120.0     |
| C(33)-C(34)-H(34)   | 120.0     |
| C(36)-C(35)-C(32)   | 128.2(14) |
| C(36)-C(35)-H(35)   | 115.9     |
| C(32)-C(35)-H(35)   | 115.9     |
| C(35)-C(36)-C(37)   | 126.7(15) |
| C(35)-C(36)-H(36)   | 116.7     |
| C(37)-C(36)-H(36)   | 116.7     |
| C(38)-C(37)-C(42)   | 117.6(15) |
| C(38)-C(37)-C(36)   | 122.2(15) |
| C(42)-C(37)-C(36)   | 120.0(15) |
| C(37)-C(38)-C(39)   | 122.9(14) |

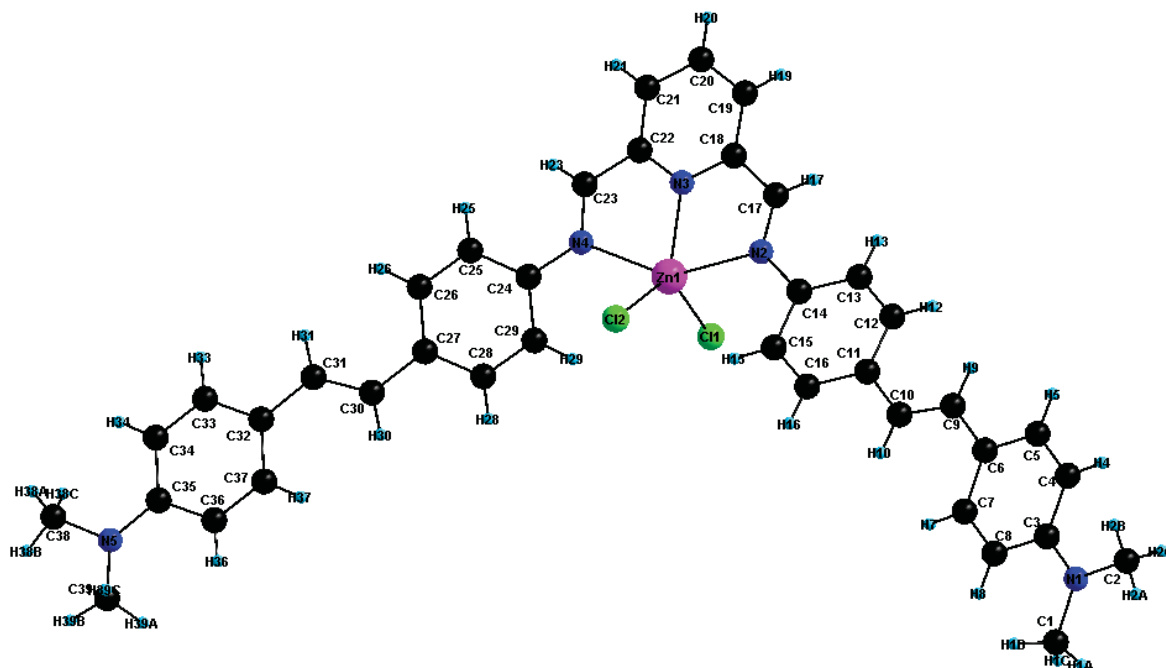
---

|                     |            |
|---------------------|------------|
| C(37)-C(38)-H(38)   | 118.6      |
| C(39)-C(38)-H(38)   | 118.6      |
| C(38)-C(39)-C(40)   | 119.9(14)  |
| C(38)-C(39)-H(39)   | 120.0      |
| C(40)-C(39)-H(39)   | 120.0      |
| C(41)-C(40)-N(6)    | 123.7(15)  |
| C(41)-C(40)-C(39)   | 116.3(15)  |
| N(6)-C(40)-C(39)    | 120.0(15)  |
| C(40)-C(41)-C(42)   | 124.2(15)  |
| C(40)-C(41)-H(41)   | 117.9      |
| C(42)-C(41)-H(41)   | 117.9      |
| C(41)-C(42)-C(37)   | 119.0(14)  |
| C(41)-C(42)-H(42)   | 120.5      |
| C(37)-C(42)-H(42)   | 120.5      |
| N(6)-C(43)-H(43A)   | 109.5      |
| N(6)-C(43)-H(43B)   | 109.5      |
| H(43A)-C(43)-H(43B) | 109.5      |
| N(6)-C(43)-H(43C)   | 109.5      |
| H(43A)-C(43)-H(43C) | 109.5      |
| H(43B)-C(43)-H(43C) | 109.5      |
| N(6)-C(44)-H(44A)   | 109.5      |
| N(6)-C(44)-H(44B)   | 109.5      |
| H(44A)-C(44)-H(44B) | 109.5      |
| N(6)-C(44)-H(44C)   | 109.5      |
| H(44A)-C(44)-H(44C) | 109.5      |
| H(44B)-C(44)-H(44C) | 109.5      |
| C(1)-N(1)-C(5)      | 118.3(14)  |
| C(1)-N(1)-Zn(1)     | 130.3(10)  |
| C(5)-N(1)-Zn(1)     | 111.4(12)  |
| C(6)-N(2)-C(7)      | 121.9(14)  |
| C(6)-N(2)-Zn(1)     | 111.6(12)  |
| C(7)-N(2)-Zn(1)     | 126.3(10)  |
| C(21)-N(3)-C(18)    | 124.8(19)  |
| C(21)-N(3)-C(22)    | 118(2)     |
| C(18)-N(3)-C(22)    | 117.2(16)  |
| C(23)-N(4)-C(27)    | 118.9(14)  |
| C(23)-N(4)-Zn(2)    | 127.6(11)  |
| C(27)-N(4)-Zn(2)    | 113.5(11)  |
| C(28)-N(5)-C(29)    | 123.2(12)  |
| C(28)-N(5)-Zn(2)    | 111.6(10)  |
| C(29)-N(5)-Zn(2)    | 125.0(9)   |
| C(40)-N(6)-C(43)    | 121.2(15)  |
| C(40)-N(6)-C(44)    | 120.7(14)  |
| C(43)-N(6)-C(44)    | 117.9(16)  |
| N(1)-Zn(1)-N(2)     | 81.4(6)    |
| N(1)-Zn(1)-Cl(2)    | 110.3(3)   |
| N(2)-Zn(1)-Cl(2)    | 120.6(4)   |
| N(1)-Zn(1)-Cl(1)    | 115.5(3)   |
| N(2)-Zn(1)-Cl(1)    | 109.4(4)   |
| Cl(2)-Zn(1)-Cl(1)   | 115.30(18) |
| N(4)-Zn(2)-N(5)     | 79.9(5)    |
| N(4)-Zn(2)-Cl(3)    | 115.5(4)   |
| N(5)-Zn(2)-Cl(3)    | 110.6(4)   |
| N(4)-Zn(2)-Cl(4)    | 111.0(4)   |
| N(5)-Zn(2)-Cl(4)    | 113.1(3)   |
| Cl(3)-Zn(2)-Cl(4)   | 119.9(2)   |

---

*Crystal data and structure refinement for ZnL6*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Zn                        |
| Formula weight                    | 712.01   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P 1 21/n 1   |
| Unit cell dimensions              | a = 14.2985(13) Å α = 90 °<br>b = 9.5166(7) Å β = 100.456(9)<br>c = 25.751(2) Å γ = 90 ° |
| Volume                            | 3445.9(5) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.372 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 2.689 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 1480   |
| Crystal size                      | 0.42 x 0.3 x 0.11 mm   |
| Theta range for data collection   | 3.14 to 79.20 °  |
| Limiting indices<br>31<=l<=31     | -17<=h<=16, -11<=k<=10, -  |
| Reflections collected / unique    | 13396 / 6972 [R(int) = 0.0590]   |
| Completeness to theta = 68.00     | 99.2 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 6972 / 0 / 428   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.919  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0439, wR <sub>2</sub> = 0.0936  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0846, wR <sub>2</sub> = 0.1053  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.430 and -0.447 e.Å <sup>-3</sup>   |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL6  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x            | y          | z            | $U(eq)$     |
|-------|--------------|------------|--------------|-------------|
| Zn(1) | 0.04524(3)   | 0.03048(4) | 0.382337(18) | 0.04572(12) |
| Cl(2) | -0.05176(5)  | 0.20282(7) | 0.39857(3)   | 0.04749(17) |
| Cl(1) | 0.16902(5)   | 0.07891(8) | 0.34313(4)   | 0.0537(2)   |
| N(4)  | 0.12185(17)  | 0.0159(2)  | 0.47001(10)  | 0.0445(6)   |
| N(3)  | 0.03567(17)  | -0.1784(2) | 0.40366(11)  | 0.0461(6)   |
| N(2)  | -0.05000(17) | -0.0777(2) | 0.31006(11)  | 0.0455(6)   |
| C(24) | 0.1625(2)    | 0.1258(3)  | 0.50312(13)  | 0.0447(7)   |
| C(8)  | -0.3813(2)   | 0.4525(4)  | -0.00800(14) | 0.0564(8)   |
| C(16) | -0.1522(2)   | 0.1988(3)  | 0.21754(13)  | 0.0491(7)   |
| C(12) | -0.1797(2)   | -0.0215(3) | 0.17312(14)  | 0.0549(8)   |
| C(23) | 0.1226(2)    | -0.1110(3) | 0.48704(14)  | 0.0465(7)   |
| C(10) | -0.2437(2)   | 0.2018(3)  | 0.12718(13)  | 0.0507(7)   |
| N(1)  | -0.4896(2)   | 0.4645(4)  | -0.09108(13) | 0.0696(8)   |
| C(18) | -0.0087(2)   | -0.2702(3) | 0.36821(14)  | 0.0478(7)   |
| C(13) | -0.1320(2)   | -0.0899(3) | 0.21706(14)  | 0.0540(8)   |
| C(14) | -0.0951(2)   | -0.0147(3) | 0.26232(13)  | 0.0465(7)   |
| C(22) | 0.0755(2)    | -0.2204(3) | 0.45175(14)  | 0.0465(7)   |
| C(6)  | -0.3459(2)   | 0.2305(4)  | 0.03823(14)  | 0.0525(8)   |
| C(7)  | -0.3348(2)   | 0.3763(4)  | 0.03413(14)  | 0.0535(8)   |
| C(21) | 0.0726(2)    | -0.3597(3) | 0.46698(15)  | 0.0551(8)   |
| C(9)  | -0.2971(2)   | 0.1498(4)  | 0.08328(13)  | 0.0517(8)   |
| C(28) | 0.2259(2)    | 0.3599(3)  | 0.51035(14)  | 0.0532(8)   |
| C(15) | -0.1039(2)   | 0.1314(3)  | 0.26165(13)  | 0.0479(7)   |
| C(11) | -0.1927(2)   | 0.1236(3)  | 0.17217(13)  | 0.0487(7)   |
| C(4)  | -0.4553(3)   | 0.2417(4)  | -0.04573(15) | 0.0632(10)  |
| C(3)  | -0.4433(2)   | 0.3869(4)  | -0.04931(14) | 0.0584(9)   |
| C(27) | 0.2372(2)    | 0.3584(3)  | 0.56492(13)  | 0.0474(7)   |
| C(5)  | -0.4075(2)   | 0.1660(4)  | -0.00317(15) | 0.0598(9)   |

---

|        |            |            |              |            |
|--------|------------|------------|--------------|------------|
| C(25)  | 0.1752(2)  | 0.1206(3)  | 0.55816(13)  | 0.0475(7)  |
| C(17)  | -0.0531(2) | -0.2114(3) | 0.31770(14)  | 0.0486(7)  |
| C(19)  | -0.0128(2) | -0.4123(3) | 0.38089(15)  | 0.0541(8)  |
| C(29)  | 0.1886(2)  | 0.2473(3)  | 0.47953(14)  | 0.0512(7)  |
| C(30)  | 0.2690(2)  | 0.4854(3)  | 0.59493(14)  | 0.0538(8)  |
| C(20)  | 0.0283(3)  | -0.4564(3) | 0.43039(16)  | 0.0615(9)  |
| C(36)  | 0.3342(3)  | 0.8850(4)  | 0.67942(15)  | 0.0606(9)  |
| C(26)  | 0.2116(2)  | 0.2347(3)  | 0.58839(14)  | 0.0472(7)  |
| N(5)   | 0.4063(3)  | 1.0023(4)  | 0.76029(13)  | 0.0745(9)  |
| C(33)  | 0.3469(3)  | 0.6310(4)  | 0.72942(15)  | 0.0663(10) |
| C(32)  | 0.3125(2)  | 0.6330(4)  | 0.67560(14)  | 0.0535(8)  |
| C(31)  | 0.2841(2)  | 0.5030(3)  | 0.64684(14)  | 0.0541(8)  |
| C(37)  | 0.3064(2)  | 0.7643(4)  | 0.65134(14)  | 0.0569(8)  |
| C(35)  | 0.3728(2)  | 0.8823(4)  | 0.73315(15)  | 0.0578(9)  |
| C(34)  | 0.3771(3)  | 0.7504(4)  | 0.75728(16)  | 0.0657(10) |
| C(1)   | -0.4718(3) | 0.6131(5)  | -0.09538(17) | 0.0773(12) |
| C(39)  | 0.3734(4)  | 1.1396(5)  | 0.73933(18)  | 0.0838(13) |
| C(38)  | 0.4470(3)  | 0.9929(5)  | 0.81613(16)  | 0.0829(13) |
| C(2)   | -0.5603(3) | 0.4017(6)  | -0.13131(19) | 0.0900(14) |
| H(8)   | -0.3715    | 0.5490     | -0.0092      | 0.068      |
| H(16)  | -0.1580    | 0.2961     | 0.2178       | 0.059      |
| H(12)  | -0.2040    | -0.0736    | 0.1431       | 0.066      |
| H(23)  | 0.1525     | -0.1330    | 0.5212       | 0.056      |
| H(10)  | -0.2385    | 0.2992     | 0.1292       | 0.061      |
| H(13)  | -0.1244    | -0.1870    | 0.2164       | 0.065      |
| H(7)   | -0.2945    | 0.4231     | 0.0610       | 0.064      |
| H(21)  | 0.0997     | -0.3876    | 0.5010       | 0.066      |
| H(9)   | -0.3039    | 0.0527     | 0.0813       | 0.062      |
| H(28)  | 0.2442     | 0.4397     | 0.4939       | 0.064      |
| H(15)  | -0.0769    | 0.1835     | 0.2911       | 0.057      |
| H(4)   | -0.4962    | 0.1951     | -0.0724      | 0.076      |
| H(5)   | -0.4168    | 0.0694     | -0.0021      | 0.072      |
| H(25)  | 0.1589     | 0.0395     | 0.5746       | 0.057      |
| H(17)  | -0.0837    | -0.2699    | 0.2910       | 0.058      |
| H(19)  | -0.0430    | -0.4763    | 0.3561       | 0.065      |
| H(29)  | 0.1809     | 0.2530     | 0.4429       | 0.061      |
| H(30)  | 0.2800     | 0.5635     | 0.5752       | 0.065      |
| H(20)  | 0.0265     | -0.5508    | 0.4394       | 0.074      |
| H(36)  | 0.3270     | 0.9710     | 0.6620       | 0.073      |
| H(26)  | 0.2193     | 0.2293     | 0.6250       | 0.057      |
| H(33)  | 0.3496     | 0.5458     | 0.7473       | 0.080      |
| H(31)  | 0.2758     | 0.4245     | 0.6670       | 0.065      |
| H(37)  | 0.2829     | 0.7706     | 0.6153       | 0.068      |
| H(34)  | 0.4012     | 0.7435     | 0.7932       | 0.079      |
| H(1B)  | -0.4886    | 0.6613     | -0.0657      | 0.116      |
| H(1A)  | -0.5093    | 0.6488     | -0.1274      | 0.116      |
| H(1C)  | -0.4056    | 0.6279     | -0.0960      | 0.116      |
| H(39A) | 0.3904     | 1.1524     | 0.7053       | 0.126      |
| H(39B) | 0.4025     | 1.2118     | 0.7629       | 0.126      |
| H(39C) | 0.3055     | 1.1449     | 0.7361       | 0.126      |
| H(38A) | 0.3977     | 0.9723     | 0.8358       | 0.124      |
| H(38B) | 0.4765     | 1.0807     | 0.8279       | 0.124      |
| H(38C) | 0.4938     | 0.9195     | 0.8216       | 0.124      |
| H(2C)  | -0.5300    | 0.3384     | -0.1521      | 0.135      |
| H(2A)  | -0.5927    | 0.4740     | -0.1536      | 0.135      |
| H(2B)  | -0.6053    | 0.3509     | -0.1150      | 0.135      |

---



*Bond lengths [Å] for ZnL6*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| Zn(1)-N(3)  | 2.073(2)  |
| Zn(1)-Cl(2) | 2.2357(7) |
| Zn(1)-Cl(1) | 2.2390(8) |
| Zn(1)-N(4)  | 2.328(3)  |
| Zn(1)-N(2)  | 2.336(3)  |
| N(4)-C(23)  | 1.285(4)  |
| N(4)-C(24)  | 1.407(4)  |
| N(3)-C(22)  | 1.327(4)  |
| N(3)-C(18)  | 1.338(4)  |
| N(2)-C(17)  | 1.289(4)  |
| N(2)-C(14)  | 1.414(4)  |
| C(24)-C(29) | 1.388(4)  |
| C(24)-C(25) | 1.397(5)  |
| C(8)-C(7)   | 1.372(5)  |
| C(8)-C(3)   | 1.402(5)  |
| C(8)-H(8)   | 0.9300    |
| C(16)-C(15) | 1.376(5)  |
| C(16)-C(11) | 1.403(4)  |
| C(16)-H(16) | 0.9300    |
| C(12)-C(13) | 1.375(5)  |
| C(12)-C(11) | 1.393(5)  |
| C(12)-H(12) | 0.9300    |
| C(23)-C(22) | 1.463(5)  |
| C(23)-H(23) | 0.9300    |
| C(10)-C(9)  | 1.340(5)  |
| C(10)-C(11) | 1.456(5)  |
| C(10)-H(10) | 0.9300    |
| N(1)-C(3)   | 1.372(5)  |
| N(1)-C(2)   | 1.439(5)  |
| N(1)-C(1)   | 1.445(6)  |
| C(18)-C(19) | 1.395(4)  |
| C(18)-C(17) | 1.452(5)  |
| C(13)-C(14) | 1.388(4)  |
| C(13)-H(13) | 0.9300    |
| C(14)-C(15) | 1.396(4)  |
| C(22)-C(21) | 1.385(4)  |
| C(6)-C(5)   | 1.396(5)  |
| C(6)-C(7)   | 1.403(5)  |
| C(6)-C(9)   | 1.458(5)  |
| C(7)-H(7)   | 0.9300    |
| C(21)-C(20) | 1.385(5)  |
| C(21)-H(21) | 0.9300    |
| C(9)-H(9)   | 0.9300    |
| C(28)-C(29) | 1.382(5)  |
| C(28)-C(27) | 1.385(5)  |
| C(28)-H(28) | 0.9300    |
| C(15)-H(15) | 0.9300    |
| C(4)-C(5)   | 1.384(5)  |
| C(4)-C(3)   | 1.397(5)  |
| C(4)-H(4)   | 0.9300    |
| C(27)-C(26) | 1.402(4)  |
| C(27)-C(30) | 1.462(4)  |
| C(5)-H(5)   | 0.9300    |
| C(25)-C(26) | 1.381(4)  |
| C(25)-H(25) | 0.9300    |

---

|              |          |
|--------------|----------|
| C(17)-H(17)  | 0.9300   |
| C(19)-C(20)  | 1.369(5) |
| C(19)-H(19)  | 0.9300   |
| C(29)-H(29)  | 0.9300   |
| C(30)-C(31)  | 1.325(5) |
| C(30)-H(30)  | 0.9300   |
| C(20)-H(20)  | 0.9300   |
| C(36)-C(37)  | 1.377(5) |
| C(36)-C(35)  | 1.394(5) |
| C(36)-H(36)  | 0.9300   |
| C(26)-H(26)  | 0.9300   |
| N(5)-C(35)   | 1.379(5) |
| N(5)-C(38)   | 1.453(5) |
| N(5)-C(39)   | 1.459(6) |
| C(33)-C(34)  | 1.372(5) |
| C(33)-C(32)  | 1.384(5) |
| C(33)-H(33)  | 0.9300   |
| C(32)-C(37)  | 1.392(5) |
| C(32)-C(31)  | 1.461(5) |
| C(31)-H(31)  | 0.9300   |
| C(37)-H(37)  | 0.9300   |
| C(35)-C(34)  | 1.396(5) |
| C(34)-H(34)  | 0.9300   |
| C(1)-H(1B)   | 0.9600   |
| C(1)-H(1A)   | 0.9600   |
| C(1)-H(1C)   | 0.9600   |
| C(39)-H(39A) | 0.9600   |
| C(39)-H(39B) | 0.9600   |
| C(39)-H(39C) | 0.9600   |
| C(38)-H(38A) | 0.9600   |
| C(38)-H(38B) | 0.9600   |
| C(38)-H(38C) | 0.9600   |
| C(2)-H(2C)   | 0.9600   |
| C(2)-H(2A)   | 0.9600   |
| C(2)-H(2B)   | 0.9600   |

---

### Bond angles [°] for ZnL6

---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| N(3)-Zn(1)-Cl(2)  | 125.51(7)  |
| N(3)-Zn(1)-Cl(1)  | 114.35(7)  |
| Cl(2)-Zn(1)-Cl(1) | 120.08(3)  |
| N(3)-Zn(1)-N(4)   | 74.23(10)  |
| Cl(2)-Zn(1)-N(4)  | 93.50(6)   |
| Cl(1)-Zn(1)-N(4)  | 100.27(6)  |
| N(3)-Zn(1)-N(2)   | 74.42(10)  |
| Cl(2)-Zn(1)-N(2)  | 100.40(6)  |
| Cl(1)-Zn(1)-N(2)  | 97.22(6)   |
| N(4)-Zn(1)-N(2)   | 148.22(8)  |
| C(23)-N(4)-C(24)  | 121.0(3)   |
| C(23)-N(4)-Zn(1)  | 111.1(2)   |
| C(24)-N(4)-Zn(1)  | 127.86(18) |
| C(22)-N(3)-C(18)  | 120.6(3)   |
| C(22)-N(3)-Zn(1)  | 119.9(2)   |
| C(18)-N(3)-Zn(1)  | 119.4(2)   |
| C(17)-N(2)-C(14)  | 121.9(3)   |

---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| C(17)-N(2)-Zn(1)  | 110.2(2)   |
| C(14)-N(2)-Zn(1)  | 127.86(18) |
| C(29)-C(24)-C(25) | 118.6(3)   |
| C(29)-C(24)-N(4)  | 117.9(3)   |
| C(25)-C(24)-N(4)  | 123.5(3)   |
| C(7)-C(8)-C(3)    | 120.9(3)   |
| C(7)-C(8)-H(8)    | 119.6      |
| C(3)-C(8)-H(8)    | 119.6      |
| C(15)-C(16)-C(11) | 121.3(3)   |
| C(15)-C(16)-H(16) | 119.3      |
| C(11)-C(16)-H(16) | 119.3      |
| C(13)-C(12)-C(11) | 122.0(3)   |
| C(13)-C(12)-H(12) | 119.0      |
| C(11)-C(12)-H(12) | 119.0      |
| N(4)-C(23)-C(22)  | 118.9(3)   |
| N(4)-C(23)-H(23)  | 120.6      |
| C(22)-C(23)-H(23) | 120.6      |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 127.5(3)   |
| C(9)-C(10)-H(10)  | 116.2      |
| C(11)-C(10)-H(10) | 116.2      |
| C(3)-N(1)-C(2)    | 121.1(4)   |
| C(3)-N(1)-C(1)    | 121.4(3)   |
| C(2)-N(1)-C(1)    | 117.5(4)   |
| N(3)-C(18)-C(19)  | 120.6(3)   |
| N(3)-C(18)-C(17)  | 115.8(3)   |
| C(19)-C(18)-C(17) | 123.6(3)   |
| C(12)-C(13)-C(14) | 120.2(3)   |
| C(12)-C(13)-H(13) | 119.9      |
| C(14)-C(13)-H(13) | 119.9      |
| C(13)-C(14)-C(15) | 118.9(3)   |
| C(13)-C(14)-N(2)  | 123.7(3)   |
| C(15)-C(14)-N(2)  | 117.3(3)   |
| N(3)-C(22)-C(21)  | 121.5(3)   |
| N(3)-C(22)-C(23)  | 115.9(2)   |
| C(21)-C(22)-C(23) | 122.6(3)   |
| C(5)-C(6)-C(7)    | 116.2(4)   |
| C(5)-C(6)-C(9)    | 121.4(3)   |
| C(7)-C(6)-C(9)    | 122.4(3)   |
| C(8)-C(7)-C(6)    | 122.5(3)   |
| C(8)-C(7)-H(7)    | 118.7      |
| C(6)-C(7)-H(7)    | 118.7      |
| C(22)-C(21)-C(20) | 118.5(3)   |
| C(22)-C(21)-H(21) | 120.8      |
| C(20)-C(21)-H(21) | 120.8      |
| C(10)-C(9)-C(6)   | 126.4(3)   |
| C(10)-C(9)-H(9)   | 116.8      |
| C(6)-C(9)-H(9)    | 116.8      |
| C(29)-C(28)-C(27) | 122.4(3)   |
| C(29)-C(28)-H(28) | 118.8      |
| C(27)-C(28)-H(28) | 118.8      |
| C(16)-C(15)-C(14) | 120.3(3)   |
| C(16)-C(15)-H(15) | 119.8      |
| C(14)-C(15)-H(15) | 119.8      |
| C(12)-C(11)-C(16) | 117.2(3)   |
| C(12)-C(11)-C(10) | 124.5(3)   |
| C(16)-C(11)-C(10) | 118.3(3)   |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 121.2(3)   |
| C(5)-C(4)-H(4)    | 119.4      |

---

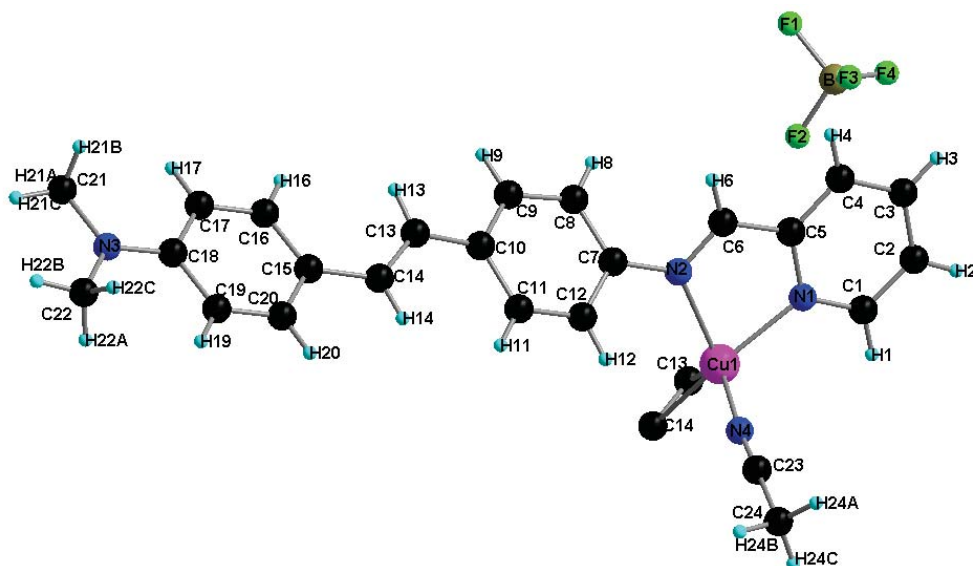
|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(3)-C(4)-H(4)    | 119.4    |
| N(1)-C(3)-C(4)    | 122.5(4) |
| N(1)-C(3)-C(8)    | 120.2(4) |
| C(4)-C(3)-C(8)    | 117.3(4) |
| C(28)-C(27)-C(26) | 117.0(3) |
| C(28)-C(27)-C(30) | 119.7(3) |
| C(26)-C(27)-C(30) | 123.2(3) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 121.9(3) |
| C(4)-C(5)-H(5)    | 119.0    |
| C(6)-C(5)-H(5)    | 119.0    |
| C(26)-C(25)-C(24) | 120.7(3) |
| C(26)-C(25)-H(25) | 119.7    |
| C(24)-C(25)-H(25) | 119.7    |
| N(2)-C(17)-C(18)  | 119.7(3) |
| N(2)-C(17)-H(17)  | 120.1    |
| C(18)-C(17)-H(17) | 120.1    |
| C(20)-C(19)-C(18) | 119.0(3) |
| C(20)-C(19)-H(19) | 120.5    |
| C(18)-C(19)-H(19) | 120.5    |
| C(28)-C(29)-C(24) | 120.1(3) |
| C(28)-C(29)-H(29) | 120.0    |
| C(24)-C(29)-H(29) | 120.0    |
| C(31)-C(30)-C(27) | 128.0(3) |
| C(31)-C(30)-H(30) | 116.0    |
| C(27)-C(30)-H(30) | 116.0    |
| C(19)-C(20)-C(21) | 119.7(3) |
| C(19)-C(20)-H(20) | 120.1    |
| C(21)-C(20)-H(20) | 120.1    |
| C(37)-C(36)-C(35) | 122.0(3) |
| C(37)-C(36)-H(36) | 119.0    |
| C(35)-C(36)-H(36) | 119.0    |
| C(25)-C(26)-C(27) | 121.2(3) |
| C(25)-C(26)-H(26) | 119.4    |
| C(27)-C(26)-H(26) | 119.4    |
| C(35)-N(5)-C(38)  | 119.4(4) |
| C(35)-N(5)-C(39)  | 119.7(3) |
| C(38)-N(5)-C(39)  | 117.8(4) |
| C(34)-C(33)-C(32) | 122.2(4) |
| C(34)-C(33)-H(33) | 118.9    |
| C(32)-C(33)-H(33) | 118.9    |
| C(33)-C(32)-C(37) | 116.4(3) |
| C(33)-C(32)-C(31) | 120.7(3) |
| C(37)-C(32)-C(31) | 122.9(3) |
| C(30)-C(31)-C(32) | 126.7(3) |
| C(30)-C(31)-H(31) | 116.7    |
| C(32)-C(31)-H(31) | 116.7    |
| C(36)-C(37)-C(32) | 121.6(3) |
| C(36)-C(37)-H(37) | 119.2    |
| C(32)-C(37)-H(37) | 119.2    |
| N(5)-C(35)-C(36)  | 121.8(3) |
| N(5)-C(35)-C(34)  | 122.4(4) |
| C(36)-C(35)-C(34) | 115.9(3) |
| C(33)-C(34)-C(35) | 121.8(4) |
| C(33)-C(34)-H(34) | 119.1    |
| C(35)-C(34)-H(34) | 119.1    |
| N(1)-C(1)-H(1B)   | 109.5    |
| N(1)-C(1)-H(1A)   | 109.5    |
| H(1B)-C(1)-H(1A)  | 109.5    |

|                     |       |
|---------------------|-------|
| N(1)-C(1)-H(1C)     | 109.5 |
| H(1B)-C(1)-H(1C)    | 109.5 |
| H(1A)-C(1)-H(1C)    | 109.5 |
| N(5)-C(39)-H(39A)   | 109.5 |
| N(5)-C(39)-H(39B)   | 109.5 |
| H(39A)-C(39)-H(39B) | 109.5 |
| N(5)-C(39)-H(39C)   | 109.5 |
| H(39A)-C(39)-H(39C) | 109.5 |
| H(39B)-C(39)-H(39C) | 109.5 |
| N(5)-C(38)-H(38A)   | 109.5 |
| N(5)-C(38)-H(38B)   | 109.5 |
| H(38A)-C(38)-H(38B) | 109.5 |
| N(5)-C(38)-H(38C)   | 109.5 |
| H(38A)-C(38)-H(38C) | 109.5 |
| H(38B)-C(38)-H(38C) | 109.5 |
| N(1)-C(2)-H(2C)     | 109.5 |
| N(1)-C(2)-H(2A)     | 109.5 |
| H(2C)-C(2)-H(2A)    | 109.5 |
| N(1)-C(2)-H(2B)     | 109.5 |
| H(2C)-C(2)-H(2B)    | 109.5 |
| H(2A)-C(2)-H(2B)    | 109.5 |

---

*Crystal data and structure refinement for CuL5*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>41</sub> B Cu F <sub>4</sub> N <sub>6</sub>                              |
| Formula weight                    | 804.18  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, Cc  |
| Unit cell dimensions              | a = 15.75(3) Å    α = 90 °<br>b = 18.914(10)Å    β = 107.76(10)°<br>c = 8.093(10) Å    γ = 90 ° |
| Volume                            | 2296(5) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.163 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.526 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 834   |
| Crystal size                      | 0.19 x 0.15 x 0.08 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.79 to 26.01 °   |
| Limiting indices                  | -17<=h<=19, -22<=k<=23, -9<=l<=9  |
| Reflections collected / unique    | 6105 / 3899 [R(int) = 0.0703]   |
| Completeness to theta = 26.01     | 97.9 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 3899 / 2 / 310  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.011   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0666, wR <sub>2</sub> = 0.1313   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1014, wR <sub>2</sub> = 0.1416   |
| Absolute structure parameter      | 0.06(3)   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.076 and -0.620 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for *sad*.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x          | y          | z           | $U(\text{eq})$ |
|-------|------------|------------|-------------|----------------|
| F(1)  | 0.5095(7)  | 0.0521(4)  | 0.5821(13)  | 0.116(3)       |
| F(2)  | 0.4275(5)  | 0.1302(6)  | 0.6614(8)   | 0.106(4)       |
| F(3)  | 0.5620(9)  | 0.1524(5)  | 0.6353(17)  | 0.164(5)       |
| B(1)  | 0.5128(7)  | 0.1086(6)  | 0.6909(13)  | 0.035(2)       |
| F(4)  | 0.5445(6)  | 0.0903(9)  | 0.8513(9)   | 0.195(7)       |
| Cu(1) | 0.10231(7) | 0.17523(5) | 0.81279(9)  | 0.0190(2)      |
| C(12) | 0.0694(4)  | 0.1793(4)  | 0.3549(8)   | 0.0172(15)     |
| C(11) | 0.0329(4)  | 0.1777(4)  | 0.1771(8)   | 0.0173(14)     |
| N(2)  | 0.1560(4)  | 0.1259(3)  | 0.6261(8)   | 0.0190(15)     |
| C(15) | -0.0817(5) | 0.1581(4)  | -0.4073(9)  | 0.0184(16)     |
| C(14) | -0.0365(4) | 0.1662(4)  | -0.2215(8)  | 0.0191(16)     |
| N(1)  | 0.2227(4)  | 0.1393(3)  | 0.9716(7)   | 0.0209(14)     |
| C(20) | -0.1148(5) | 0.2190(4)  | -0.5092(10) | 0.0251(18)     |
| C(16) | -0.0913(5) | 0.0938(4)  | -0.4981(9)  | 0.0200(17)     |
| C(6)  | 0.2329(6)  | 0.0991(4)  | 0.6996(10)  | 0.0220(18)     |
| C(8)  | 0.1232(5)  | 0.0593(4)  | 0.3495(9)   | 0.019(2)       |
| C(22) | -0.2343(7) | 0.2101(5)  | -1.0526(10) | 0.038(2)       |
| C(1)  | 0.2540(5)  | 0.1447(4)  | 1.1422(9)   | 0.0220(17)     |
| C(7)  | 0.1187(5)  | 0.1219(4)  | 0.4441(9)   | 0.0211(17)     |
| C(18) | -0.1651(5) | 0.1502(4)  | -0.7755(9)  | 0.0177(16)     |
| C(13) | 0.0071(5)  | 0.1135(4)  | -0.1086(10) | 0.0230(18)     |
| C(17) | -0.1317(5) | 0.0891(4)  | -0.6740(10) | 0.0195(18)     |
| C(9)  | 0.0819(5)  | 0.0588(4)  | 0.1708(9)   | 0.0200(17)     |
| C(3)  | 0.3843(5)  | 0.0760(4)  | 1.1575(10)  | 0.0262(18)     |
| N(3)  | -0.2073(5) | 0.1468(4)  | -0.9513(9)  | 0.0327(18)     |
| C(21) | -0.2185(6) | 0.0788(5)  | -1.0399(10) | 0.030(2)       |
| N(4)  | 0.1103(6)  | 0.2774(4)  | 0.7851(9)   | 0.0251(17)     |
| C(19) | -0.1555(5) | 0.2154(4)  | -0.6857(9)  | 0.0217(17)     |
| C(4)  | 0.3533(5)  | 0.0707(5)  | 0.9774(10)  | 0.0266(19)     |
| C(5)  | 0.2713(5)  | 0.1017(4)  | 0.8898(9)   | 0.0194(16)     |
| C(10) | 0.0402(5)  | 0.1167(4)  | 0.0795(10)  | 0.0181(17)     |
| C(23) | 0.1181(5)  | 0.3362(5)  | 0.7855(11)  | 0.031(2)       |
| C(24) | 0.1273(6)  | 0.4140(5)  | 0.7828(14)  | 0.042(3)       |

---

|        |           |           |            |          |
|--------|-----------|-----------|------------|----------|
| C(2)   | 0.3338(6) | 0.1142(5) | 1.2382(10) | 0.031(2) |
| H(12)  | 0.0612    | 0.2189    | 0.4163     | 0.021    |
| H(11)  | 0.0029    | 0.2172    | 0.1197     | 0.021    |
| H(14)  | -0.0372   | 0.2110    | -0.1746    | 0.023    |
| H(20)  | -0.1087   | 0.2628    | -0.4549    | 0.030    |
| H(16)  | -0.0695   | 0.0527    | -0.4365    | 0.024    |
| H(6)   | 0.2646    | 0.0779    | 0.6329     | 0.026    |
| H(8)   | 0.1531    | 0.0196    | 0.4059     | 0.023    |
| H(22A) | -0.2752   | 0.2362    | -1.0090    | 0.057    |
| H(22B) | -0.2629   | 0.1977    | -1.1716    | 0.057    |
| H(22C) | -0.1829   | 0.2387    | -1.0447    | 0.057    |
| H(1)   | 0.2212    | 0.1701    | 1.2002     | 0.026    |
| H(13)  | 0.0162    | 0.0712    | -0.1591    | 0.028    |
| H(17)  | -0.1373   | 0.0452    | -0.7277    | 0.023    |
| H(9)   | 0.0827    | 0.0171    | 0.1104     | 0.024    |
| H(3)   | 0.4372    | 0.0545    | 1.2211     | 0.031    |
| H(21B) | -0.1618   | 0.0623    | -1.0451    | 0.044    |
| H(21C) | -0.2585   | 0.0840    | -1.1554    | 0.044    |
| H(21A) | -0.2427   | 0.0452    | -0.9774    | 0.044    |
| H(19)  | -0.1771   | 0.2566    | -0.7470    | 0.026    |
| H(4)   | 0.3863    | 0.0471    | 0.9169     | 0.032    |
| H(24A) | 0.1894    | 0.4263    | 0.8188     | 0.063    |
| H(24C) | 0.0991    | 0.4349    | 0.8606     | 0.063    |
| H(24B) | 0.0995    | 0.4311    | 0.6673     | 0.063    |
| H(2)   | 0.3534    | 0.1196    | 1.3581     | 0.037    |

---

#### Bond lengths [Å] for CuL5

---

|               |           |
|---------------|-----------|
| F(1)-B(1)     | 1.376(13) |
| F(2)-B(1)     | 1.354(13) |
| F(3)-B(1)     | 1.305(13) |
| B(1)-F(4)     | 1.288(12) |
| Cu(1)-N(4)    | 1.955(7)  |
| Cu(1)-N(1)    | 2.055(7)  |
| Cu(1)-C(14)#1 | 2.126(8)  |
| Cu(1)-C(13)#1 | 2.145(8)  |
| Cu(1)-N(2)    | 2.157(6)  |
| C(12)-C(11)   | 1.378(9)  |
| C(12)-C(7)    | 1.401(11) |
| C(11)-C(10)   | 1.422(10) |
| N(2)-C(6)     | 1.280(10) |
| N(2)-C(7)     | 1.411(9)  |
| C(15)-C(16)   | 1.405(10) |
| C(15)-C(20)   | 1.420(11) |
| C(15)-C(14)   | 1.463(10) |
| C(14)-C(13)   | 1.384(11) |
| C(14)-Cu(1)#2 | 2.126(8)  |
| N(1)-C(1)     | 1.321(9)  |
| N(1)-C(5)     | 1.355(9)  |
| C(20)-C(19)   | 1.377(11) |
| C(16)-C(17)   | 1.374(10) |
| C(6)-C(5)     | 1.473(10) |
| C(8)-C(9)     | 1.393(11) |
| C(8)-C(7)     | 1.422(10) |
| C(22)-N(3)    | 1.440(12) |
| C(1)-C(2)     | 1.386(12) |



---

|               |           |
|---------------|-----------|
| C(18)-N(3)    | 1.376(10) |
| C(18)-C(17)   | 1.422(10) |
| C(18)-C(19)   | 1.417(10) |
| C(13)-C(10)   | 1.452(11) |
| C(13)-Cu(1)#2 | 2.145(8)  |
| C(9)-C(10)    | 1.372(11) |
| C(3)-C(4)     | 1.392(10) |
| C(3)-C(2)     | 1.378(12) |
| N(3)-C(21)    | 1.458(10) |
| N(4)-C(23)    | 1.118(10) |
| C(4)-C(5)     | 1.400(10) |
| C(23)-C(24)   | 1.478(12) |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x,y,z+1      #2 x,y,z-1

### *Bond angles [deg] for CuL5*

---

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| F(4)-B(1)-F(3)        | 115.5(12) |
| F(4)-B(1)-F(2)        | 108.5(9)  |
| F(3)-B(1)-F(2)        | 114.2(11) |
| F(4)-B(1)-F(1)        | 111.3(12) |
| F(3)-B(1)-F(1)        | 100.5(9)  |
| F(2)-B(1)-F(1)        | 106.2(9)  |
| N(4)-Cu(1)-N(1)       | 108.6(3)  |
| N(4)-Cu(1)-C(14)#1    | 99.5(3)   |
| N(1)-Cu(1)-C(14)#1    | 140.5(3)  |
| N(4)-Cu(1)-C(13)#1    | 130.4(3)  |
| N(1)-Cu(1)-C(13)#1    | 103.3(3)  |
| C(14)#1-Cu(1)-C(13)#1 | 37.8(3)   |
| N(4)-Cu(1)-N(2)       | 107.1(3)  |
| N(1)-Cu(1)-N(2)       | 79.1(3)   |
| C(14)#1-Cu(1)-N(2)    | 118.8(3)  |
| C(13)#1-Cu(1)-N(2)    | 115.6(3)  |
| C(11)-C(12)-C(7)      | 120.7(7)  |
| C(12)-C(11)-C(10)     | 121.3(7)  |
| C(6)-N(2)-C(7)        | 119.9(7)  |
| C(6)-N(2)-Cu(1)       | 111.3(5)  |
| C(7)-N(2)-Cu(1)       | 128.8(5)  |
| C(16)-C(15)-C(20)     | 115.9(7)  |
| C(16)-C(15)-C(14)     | 124.7(7)  |
| C(20)-C(15)-C(14)     | 119.3(7)  |
| C(13)-C(14)-C(15)     | 126.2(7)  |
| C(13)-C(14)-Cu(1)#2   | 71.8(4)   |
| C(15)-C(14)-Cu(1)#2   | 107.5(4)  |
| C(1)-N(1)-C(5)        | 117.7(7)  |
| C(1)-N(1)-Cu(1)       | 127.4(5)  |
| C(5)-N(1)-Cu(1)       | 114.7(5)  |
| C(19)-C(20)-C(15)     | 122.4(8)  |
| C(15)-C(16)-C(17)     | 122.7(7)  |
| N(2)-C(6)-C(5)        | 120.0(7)  |
| C(9)-C(8)-C(7)        | 118.7(7)  |
| N(1)-C(1)-C(2)        | 122.6(7)  |
| C(12)-C(7)-N(2)       | 119.1(7)  |
| C(12)-C(7)-C(8)       | 118.6(7)  |

---

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| N(2)-C(7)-C(8)      | 122.2(7)  |
| N(3)-C(18)-C(17)    | 122.5(7)  |
| N(3)-C(18)-C(19)    | 120.8(7)  |
| C(17)-C(18)-C(19)   | 116.6(6)  |
| C(14)-C(13)-C(10)   | 127.5(8)  |
| C(14)-C(13)-Cu(1)#2 | 70.4(4)   |
| C(10)-C(13)-Cu(1)#2 | 103.2(5)  |
| C(16)-C(17)-C(18)   | 121.3(7)  |
| C(10)-C(9)-C(8)     | 123.3(7)  |
| C(4)-C(3)-C(2)      | 117.7(7)  |
| C(18)-N(3)-C(21)    | 119.8(7)  |
| C(18)-N(3)-C(22)    | 121.1(7)  |
| C(21)-N(3)-C(22)    | 118.9(7)  |
| C(23)-N(4)-Cu(1)    | 173.5(8)  |
| C(20)-C(19)-C(18)   | 121.2(7)  |
| C(3)-C(4)-C(5)      | 118.3(7)  |
| N(1)-C(5)-C(4)      | 122.9(6)  |
| N(1)-C(5)-C(6)      | 114.6(7)  |
| C(4)-C(5)-C(6)      | 122.4(7)  |
| C(9)-C(10)-C(11)    | 117.0(7)  |
| C(9)-C(10)-C(13)    | 119.4(7)  |
| C(11)-C(10)-C(13)   | 123.5(7)  |
| N(4)-C(23)-C(24)    | 179.0(11) |
| C(1)-C(2)-C(3)      | 120.6(7)  |

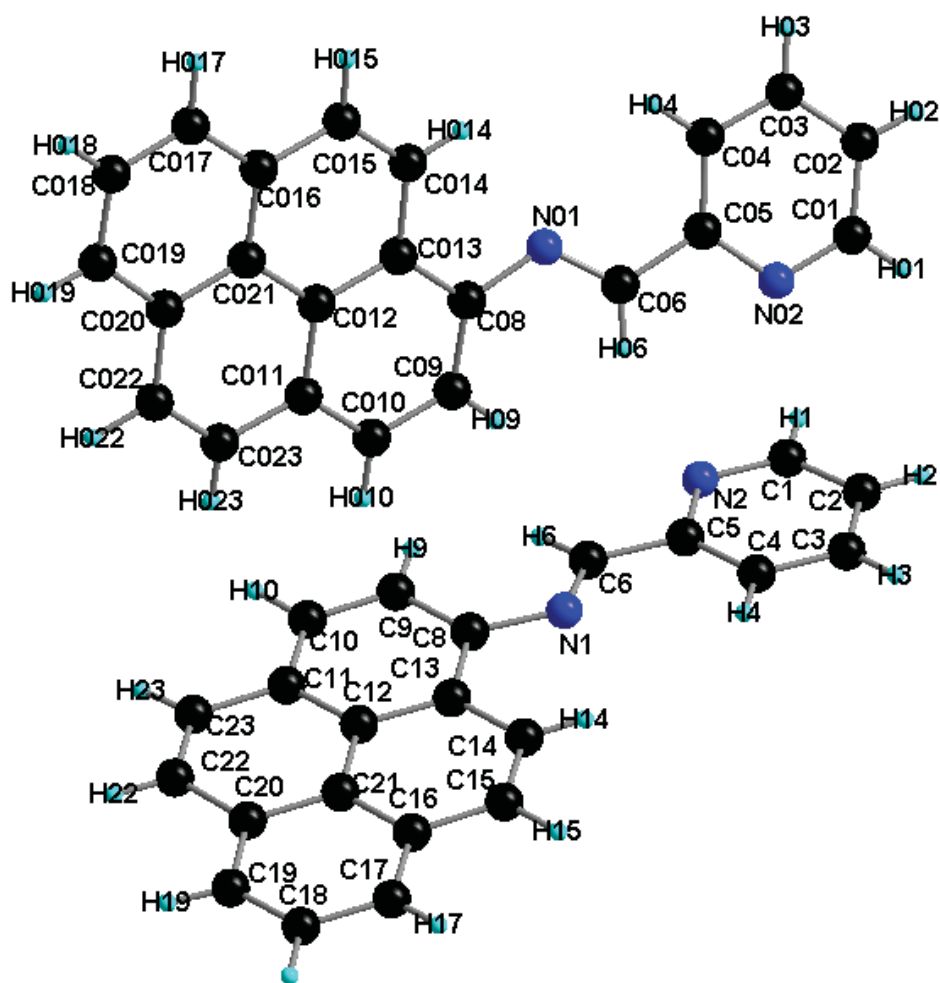
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x, y, z+1$       #2  $x, y, z-1$

*Crystal data and structure refinement for L7*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>   |
| Formula weight                    | 612.70   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P1 21 1  |
| Unit cell dimensions              | a = 5.044(2) Å    α = 90.00(4) °<br>b = 19.810(9) Å    β = 92.92(3) °<br>c = 15.744(5) Å    γ = 90.00(4) ° |
| Volume                            | 1571.0(11) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.295 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 0.077 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 640  |
| Crystal size                      | 0.31 x 0.2 x 0.9 mm  |
| Theta range for data collection   | 4.02 to 25.39 °  |
| Limiting indices                  | -6<=h<=5, -23<=k<=22, -18<=l<=18   |
| Reflections collected / unique    | 10302 / 4818 [R(int) = 0.0785]   |
| Completeness to theta = 25.39     | 96.0 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 4818 / 1 / 477   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.998  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0584, wR <sub>2</sub> = 0.0749  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1855, wR <sub>2</sub> = 0.1017  |
| Absolute structure parameter      | 2(4)   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.174 and -0.154 e.Å <sup>-3</sup>   |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for L7  
*U*(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*<sub>ij</sub> tensor.

|        | x           | y         | z         | U(eq)      |
|--------|-------------|-----------|-----------|------------|
| C(011) | -0.1751(10) | 0.3020(3) | 0.6942(3) | 0.0533(16) |
| C(09)  | -0.0171(10) | 0.4097(3) | 0.7502(3) | 0.0584(17) |
| C(8)   | 0.1868(10)  | 0.3938(3) | 0.4121(3) | 0.0553(14) |
| C(20)  | -0.1940(9)  | 0.2708(3) | 0.1638(4) | 0.0543(15) |
| C(16)  | 0.1601(9)   | 0.3529(3) | 0.1457(3) | 0.0509(14) |
| C(013) | 0.1993(9)   | 0.3077(3) | 0.7996(3) | 0.0473(14) |
| C(14)  | 0.3599(10)  | 0.4135(3) | 0.2682(3) | 0.0546(14) |
| C(12)  | 0.0003(9)   | 0.3317(3) | 0.2889(3) | 0.0463(13) |
| C(15)  | 0.3472(11)  | 0.4000(3) | 0.1829(4) | 0.0574(15) |
| C(13)  | 0.1824(10)  | 0.3805(3) | 0.3235(3) | 0.0505(14) |
| C(021) | 0.0425(9)   | 0.1968(3) | 0.7424(3) | 0.0484(14) |
| C(21)  | -0.0090(9)  | 0.3189(2) | 0.1994(3) | 0.0458(13) |
| C(017) | 0.2569(13)  | 0.0930(3) | 0.7897(4) | 0.0656(17) |
| C(08)  | 0.1792(10)  | 0.3788(3) | 0.8014(3) | 0.0470(14) |
| C(014) | 0.3973(9)   | 0.2714(3) | 0.8495(3) | 0.0579(15) |
| C(023) | -0.3578(11) | 0.2630(4) | 0.6421(4) | 0.0567(17) |
| C(019) | -0.1130(11) | 0.0885(3) | 0.6880(4) | 0.0718(17) |
| C(012) | 0.0237(10)  | 0.2690(3) | 0.7454(3) | 0.0458(14) |
| C(015) | 0.4145(11)  | 0.2034(3) | 0.8473(4) | 0.0591(16) |

---

|        |             |            |           |            |
|--------|-------------|------------|-----------|------------|
| C(6)   | 0.3679(12)  | 0.4649(3)  | 0.5178(5) | 0.0654(16) |
| C(05)  | 0.6054(11)  | 0.5100(3)  | 0.9041(4) | 0.0584(15) |
| C(23)  | -0.3525(10) | 0.2483(3)  | 0.3036(4) | 0.0608(16) |
| C(11)  | -0.1690(10) | 0.2967(3)  | 0.3409(3) | 0.0512(14) |
| C(19)  | -0.2032(13) | 0.2595(3)  | 0.0760(4) | 0.0617(16) |
| C(010) | -0.1938(11) | 0.3725(3)  | 0.6981(3) | 0.0606(17) |
| C(5)   | 0.5513(10)  | 0.5176(3)  | 0.5505(4) | 0.0632(16) |
| C(17)  | 0.1467(11)  | 0.3393(3)  | 0.0578(4) | 0.0628(15) |
| C(2)   | 0.8720(11)  | 0.6159(3)  | 0.6191(5) | 0.0863(19) |
| C(022) | -0.3381(13) | 0.1952(4)  | 0.6382(4) | 0.0688(18) |
| C(018) | 0.0820(12)  | 0.0571(3)  | 0.7371(4) | 0.0751(18) |
| C(016) | 0.2377(9)   | 0.1639(3)  | 0.7932(3) | 0.0505(14) |
| C(22)  | -0.3639(10) | 0.2357(3)  | 0.2200(4) | 0.0634(14) |
| C(10)  | -0.1539(12) | 0.3108(3)  | 0.4274(4) | 0.0703(18) |
| C(03)  | 0.9244(12)  | 0.5148(4)  | 1.0178(4) | 0.089(2)   |
| C(4)   | 0.7259(10)  | 0.5503(3)  | 0.4994(4) | 0.0753(17) |
| C(020) | -0.1416(11) | 0.1597(3)  | 0.6891(4) | 0.0564(15) |
| C(9)   | 0.0205(13)  | 0.3569(3)  | 0.4632(4) | 0.0733(19) |
| C(06)  | 0.4174(11)  | 0.4735(3)  | 0.8465(3) | 0.0676(16) |
| C(18)  | -0.0381(12) | 0.2933(3)  | 0.0248(4) | 0.0651(17) |
| C(1)   | 0.6958(15)  | 0.5808(3)  | 0.6659(4) | 0.087(2)   |
| C(01)  | 0.8049(16)  | 0.6099(4)  | 0.9356(5) | 0.106(2)   |
| C(02)  | 0.9560(13)  | 0.5819(4)  | 1.0010(5) | 0.0877(19) |
| C(04)  | 0.7500(12)  | 0.4785(3)  | 0.9685(4) | 0.0728(16) |
| C(3)   | 0.8896(13)  | 0.6003(3)  | 0.5335(5) | 0.098(2)   |
| N(1)   | 0.3658(9)   | 0.4450(2)  | 0.4428(3) | 0.0641(13) |
| N(01)  | 0.3591(8)   | 0.4124(2)  | 0.8579(3) | 0.0592(13) |
| N(02)  | 0.6339(11)  | 0.5760(3)  | 0.8871(3) | 0.0952(17) |
| N(2)   | 0.5375(9)   | 0.5325(3)  | 0.6336(3) | 0.0808(15) |
| H(09)  | -0.0310     | 0.4565     | 0.7507    | 0.070      |
| H(14)  | 0.4842      | 0.4442     | 0.2906    | 0.066      |
| H(014) | 0.5178      | 0.2954     | 0.8844    | 0.069      |
| H(019) | -0.2286     | 0.0627     | 0.6534    | 0.086      |
| H(010) | -0.3259     | 0.3946     | 0.6655    | 0.073      |
| H(17)  | 0.2609      | 0.3610     | 0.0222    | 0.075      |
| H(2)   | 0.9779      | 0.6495     | 0.6442    | 0.104      |
| H(018) | 0.0966      | 0.0103     | 0.7349    | 0.090      |
| H(22)  | -0.4834     | 0.2037     | 0.1978    | 0.076      |
| H(03)  | 1.0217      | 0.4944     | 1.0625    | 0.107      |
| H(4)   | 0.7330      | 0.5387     | 0.4424    | 0.090      |
| H(06)  | 0.3386      | 0.4963     | 0.8002    | 0.081      |
| H(1)   | 0.6866      | 0.5914     | 0.7232    | 0.104      |
| H(01)  | 0.8250      | 0.6557     | 0.9250    | 0.127      |
| H(02)  | 1.0773      | 0.6078     | 1.0333    | 0.105      |
| H(04)  | 0.7282      | 0.4326     | 0.9783    | 0.087      |
| H(3)   | 1.0081      | 0.6229     | 0.5002    | 0.117      |
| H(015) | 0.557(8)    | 0.176(2)   | 0.877(2)  | 0.056(14)  |
| H(022) | -0.489(10)  | 0.170(3)   | 0.604(3)  | 0.082(18)  |
| H(15)  | 0.472(8)    | 0.4263(19) | 0.144(3)  | 0.047(13)  |
| H(023) | -0.497(7)   | 0.2866(18) | 0.613(2)  | 0.031(12)  |
| H(19)  | -0.336(8)   | 0.228(3)   | 0.059(3)  | 0.073(19)  |
| H(23)  | -0.475(7)   | 0.224(2)   | 0.337(2)  | 0.045(13)  |
| H(017) | 0.397(8)    | 0.066(2)   | 0.822(3)  | 0.075(17)  |
| H(9)   | 0.029(7)    | 0.3680(19) | 0.521(3)  | 0.039(13)  |
| H(6)   | 0.231(11)   | 0.447(3)   | 0.557(4)  | 0.10(2)    |
| H(18)  | -0.040(7)   | 0.285(2)   | -0.041(3) | 0.056(13)  |
| H(10)  | -0.271(8)   | 0.284(2)   | 0.464(3)  | 0.079(16)  |

---

*Bond lengths [Å] for L7*

---

|               |          |
|---------------|----------|
| C(011)-C(010) | 1.400(7) |
| C(011)-C(012) | 1.414(7) |
| C(011)-C(023) | 1.429(7) |
| C(09)-C(08)   | 1.387(7) |
| C(09)-C(010)  | 1.392(7) |
| C(8)-C(9)     | 1.398(7) |
| C(8)-C(13)    | 1.418(6) |
| C(8)-N(1)     | 1.425(6) |
| C(20)-C(19)   | 1.400(7) |
| C(20)-C(21)   | 1.428(7) |
| C(20)-C(22)   | 1.441(7) |
| C(16)-C(21)   | 1.402(6) |
| C(16)-C(17)   | 1.408(7) |
| C(16)-C(15)   | 1.431(7) |
| C(013)-C(08)  | 1.414(6) |
| C(013)-C(012) | 1.422(7) |
| C(013)-C(014) | 1.432(7) |
| C(14)-C(15)   | 1.369(6) |
| C(14)-C(13)   | 1.437(6) |
| C(12)-C(11)   | 1.397(6) |
| C(12)-C(13)   | 1.424(7) |
| C(12)-C(21)   | 1.430(6) |
| C(021)-C(016) | 1.398(6) |
| C(021)-C(020) | 1.423(7) |
| C(021)-C(012) | 1.435(6) |
| C(017)-C(018) | 1.377(8) |
| C(017)-C(016) | 1.409(7) |
| C(08)-N(01)   | 1.404(6) |
| C(014)-C(015) | 1.350(6) |
| C(023)-C(022) | 1.348(8) |
| C(019)-C(018) | 1.369(7) |
| C(019)-C(020) | 1.418(7) |
| C(015)-C(016) | 1.434(7) |
| C(6)-N(1)     | 1.246(6) |
| C(6)-C(5)     | 1.470(7) |
| C(05)-N(02)   | 1.345(6) |
| C(05)-C(04)   | 1.369(7) |
| C(05)-C(06)   | 1.468(7) |
| C(23)-C(22)   | 1.338(6) |
| C(23)-C(11)   | 1.437(7) |
| C(11)-C(10)   | 1.389(7) |
| C(19)-C(18)   | 1.363(7) |
| C(5)-N(2)     | 1.347(6) |
| C(5)-C(4)     | 1.383(6) |
| C(17)-C(18)   | 1.385(8) |
| C(2)-C(1)     | 1.372(7) |
| C(2)-C(3)     | 1.390(8) |
| C(022)-C(020) | 1.427(8) |
| C(10)-C(9)    | 1.370(8) |
| C(03)-C(04)   | 1.350(7) |
| C(03)-C(02)   | 1.366(7) |
| C(4)-C(3)     | 1.380(7) |
| C(06)-N(01)   | 1.261(6) |
| C(1)-N(2)     | 1.330(7) |
| C(01)-N(02)   | 1.307(8) |

---

C(01)-C(02) 1.367(9)

---

*Bond angles [°] for L7*

---

C(010)-C(011)-C(012) 118.9(6)  
C(010)-C(011)-C(023) 121.4(6)  
C(012)-C(011)-C(023) 119.6(6)  
C(08)-C(09)-C(010) 121.7(5)  
C(9)-C(8)-C(13) 119.3(6)  
C(9)-C(8)-N(1) 124.4(5)  
C(13)-C(8)-N(1) 116.3(5)  
C(19)-C(20)-C(21) 118.8(5)  
C(19)-C(20)-C(22) 122.6(6)  
C(21)-C(20)-C(22) 118.6(5)  
C(21)-C(16)-C(17) 120.0(5)  
C(21)-C(16)-C(15) 118.4(5)  
C(17)-C(16)-C(15) 121.6(5)  
C(08)-C(013)-C(012) 120.4(5)  
C(08)-C(013)-C(014) 122.6(5)  
C(012)-C(013)-C(014) 117.0(5)  
C(15)-C(14)-C(13) 120.4(5)  
C(11)-C(12)-C(13) 120.9(5)  
C(11)-C(12)-C(21) 120.0(5)  
C(13)-C(12)-C(21) 119.1(4)  
C(14)-C(15)-C(16) 121.7(5)  
C(8)-C(13)-C(12) 118.7(5)  
C(8)-C(13)-C(14) 122.2(5)  
C(12)-C(13)-C(14) 119.1(5)  
C(016)-C(021)-C(020) 121.1(5)  
C(016)-C(021)-C(012) 119.4(5)  
C(020)-C(021)-C(012) 119.5(5)  
C(16)-C(21)-C(20) 119.3(5)  
C(16)-C(21)-C(12) 121.2(5)  
C(20)-C(21)-C(12) 119.5(4)  
C(018)-C(017)-C(016) 119.7(6)  
C(09)-C(08)-N(01) 125.3(5)  
C(09)-C(08)-C(013) 118.6(5)  
N(01)-C(08)-C(013) 116.1(5)  
C(015)-C(014)-C(013) 122.1(6)  
C(022)-C(023)-C(011) 121.2(7)  
C(018)-C(019)-C(020) 121.1(6)  
C(011)-C(012)-C(013) 119.7(5)  
C(011)-C(012)-C(021) 119.2(5)  
C(013)-C(012)-C(021) 121.1(5)  
C(014)-C(015)-C(016) 121.4(6)  
N(1)-C(6)-C(5) 122.1(6)  
N(02)-C(05)-C(04) 122.2(6)  
N(02)-C(05)-C(06) 115.3(6)  
C(04)-C(05)-C(06) 122.4(6)  
C(22)-C(23)-C(11) 121.4(5)  
C(10)-C(11)-C(12) 118.1(6)  
C(10)-C(11)-C(23) 122.4(5)  
C(12)-C(11)-C(23) 119.5(5)  
C(18)-C(19)-C(20) 121.0(7)  
C(09)-C(010)-C(011) 120.8(6)

---

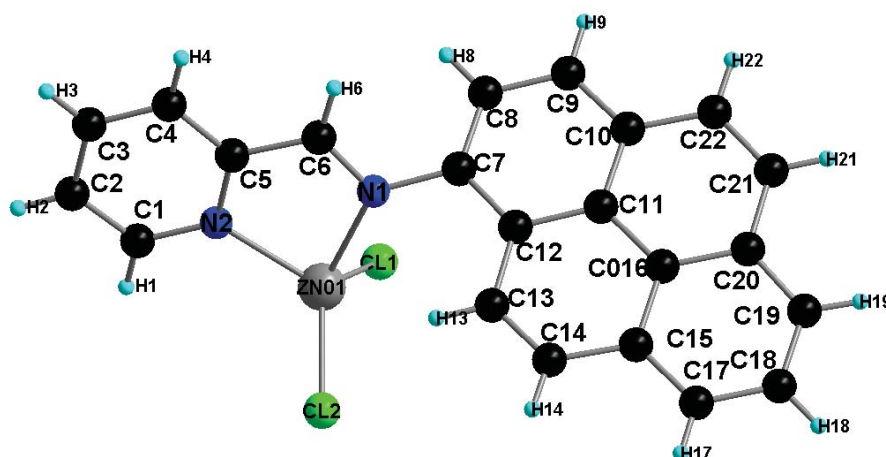
|                      |          |
|----------------------|----------|
| N(2)-C(5)-C(4)       | 121.9(6) |
| N(2)-C(5)-C(6)       | 115.6(5) |
| C(4)-C(5)-C(6)       | 122.5(6) |
| C(18)-C(17)-C(16)    | 119.4(5) |
| C(1)-C(2)-C(3)       | 119.0(6) |
| C(023)-C(022)-C(020) | 121.1(7) |
| C(019)-C(018)-C(017) | 121.6(7) |
| C(021)-C(016)-C(017) | 119.3(6) |
| C(021)-C(016)-C(015) | 119.0(5) |
| C(017)-C(016)-C(015) | 121.7(6) |
| C(23)-C(22)-C(20)    | 121.1(5) |
| C(9)-C(10)-C(11)     | 122.6(6) |
| C(04)-C(03)-C(02)    | 119.1(7) |
| C(3)-C(4)-C(5)       | 119.7(6) |
| C(019)-C(020)-C(021) | 117.2(6) |
| C(019)-C(020)-C(022) | 123.5(6) |
| C(021)-C(020)-C(022) | 119.3(6) |
| C(10)-C(9)-C(8)      | 120.3(6) |
| N(01)-C(06)-C(05)    | 122.2(5) |
| C(19)-C(18)-C(17)    | 121.4(6) |
| N(2)-C(1)-C(2)       | 123.5(6) |
| N(02)-C(01)-C(02)    | 123.9(7) |
| C(03)-C(02)-C(01)    | 118.3(7) |
| C(03)-C(04)-C(05)    | 119.4(6) |
| C(4)-C(3)-C(2)       | 118.0(6) |
| C(6)-N(1)-C(8)       | 121.5(5) |
| C(06)-N(01)-C(08)    | 120.9(5) |
| C(01)-N(02)-C(05)    | 117.2(6) |
| C(1)-N(2)-C(5)       | 117.9(5) |

---



*Crystal data and structure refinement for ZnL7*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn                                       |
| Formula weight                    | 442.62  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 8.9700(4) Å α = 95.046(5) °<br>b = 9.0556(4) Å β = 99.199(5) °<br>c = 12.1015(8) Å γ = 104.687(5) ° |
| Volume                            | 930.10(8) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 3.161 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 3.233 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 896   |
| Crystal size                      | 0.45 x 0.21 x 0.13 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.35 to 27.51 °   |
| Limiting indices                  | -11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, 15 ≤ l ≤ 15   |
| Reflections collected / unique    | 17796 / 4265 [R(int) = 0.0865]  |
| Completeness to theta = 27.51     | 99.9 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4265 / 0 / 244  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.033   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0502, wR <sub>2</sub> = 0.1231   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1416, wR <sub>2</sub> = 0.1888   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.691 and -0.772 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL7  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|        | x            | y            | z           | $U(\text{eq})$ |
|--------|--------------|--------------|-------------|----------------|
| Zn(01) | -0.02181(7)  | -0.27675(7)  | 0.09217(5)  | 0.0320(3)      |
| Cl(1)  | 0.17220(15)  | -0.12155(16) | 0.03303(12) | 0.0384(4)      |
| Cl(2)  | -0.00101(19) | -0.49062(17) | 0.16005(14) | 0.0485(4)      |
| N(1)   | -0.0891(5)   | -0.1186(5)   | 0.2024(4)   | 0.0272(10)     |
| N(2)   | -0.2487(5)   | -0.3008(5)   | 0.0097(4)   | 0.0282(10)     |
| C(10)  | 0.2363(7)    | 0.2284(6)    | 0.4459(5)   | 0.0348(13)     |
| C(11)  | 0.2151(6)    | 0.0692(6)    | 0.4584(4)   | 0.0273(12)     |
| C(20)  | 0.4394(6)    | 0.1445(7)    | 0.6219(5)   | 0.0337(13)     |
| C(7)   | 0.0145(6)    | -0.0021(6)   | 0.2887(4)   | 0.0285(12)     |
| C(6)   | -0.2241(6)   | -0.1022(6)   | 0.1614(4)   | 0.0279(12)     |
| C(4)   | -0.4745(6)   | -0.2081(6)   | 0.0214(5)   | 0.0325(13)     |
| C(17)  | 0.4004(7)    | -0.1685(7)   | 0.6470(5)   | 0.0414(15)     |
| C(5)   | -0.3196(6)   | -0.2072(6)   | 0.0618(4)   | 0.0268(12)     |
| C(2)   | -0.4872(6)   | -0.4061(7)   | -0.1255(5)  | 0.0382(14)     |
| C(12)  | 0.1011(6)    | -0.0486(6)   | 0.3800(4)   | 0.0264(12)     |
| C(016) | 0.3161(6)    | 0.0282(6)    | 0.5490(4)   | 0.0287(12)     |
| C(9)   | 0.1431(7)    | 0.2660(6)    | 0.3552(5)   | 0.0377(14)     |
| C(8)   | 0.0348(6)    | 0.1531(6)    | 0.2774(5)   | 0.0340(14)     |
| C(3)   | -0.5574(6)   | -0.3085(6)   | -0.0722(5)  | 0.0348(14)     |
| C(21)  | 0.4540(7)    | 0.3011(7)    | 0.6072(5)   | 0.0410(15)     |
| C(1)   | -0.3317(7)   | -0.3978(7)   | -0.0825(5)  | 0.0378(14)     |
| C(14)  | 0.1727(7)    | -0.2447(6)   | 0.4861(5)   | 0.0357(14)     |
| C(13)  | 0.0805(7)    | -0.2074(6)   | 0.3998(5)   | 0.0331(13)     |
| C(15)  | 0.2968(7)    | -0.1314(7)   | 0.5616(5)   | 0.0331(13)     |
| C(18)  | 0.5223(7)    | -0.0541(8)   | 0.7147(5)   | 0.0450(16)     |
| C(19)  | 0.5423(7)    | 0.0990(7)    | 0.7016(5)   | 0.0398(15)     |
| C(22)  | 0.3547(7)    | 0.3420(7)    | 0.5259(5)   | 0.0421(15)     |
| H(6)   | -0.2607      | -0.0250      | 0.1943      | 0.033          |
| H(4)   | -0.5206      | -0.1415      | 0.0576      | 0.039          |
| H(17)  | 0.3876       | -0.2708      | 0.6586      | 0.050          |
| H(2)   | -0.5426      | -0.4757      | -0.1887     | 0.046          |
| H(9)   | 0.1539       | 0.3691       | 0.3467      | 0.045          |
| H(8)   | -0.0252      | 0.1810       | 0.2169      | 0.041          |
| H(3)   | -0.6610      | -0.3110      | -0.1000     | 0.042          |
| H(21)  | 0.5336       | 0.3777       | 0.6544      | 0.049          |

---

|       |         |         |         |       |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| H(1)  | -0.2832 | -0.4620 | -0.1190 | 0.045 |
| H(14) | 0.1553  | -0.3475 | 0.4972  | 0.043 |
| H(13) | 0.0024  | -0.2848 | 0.3522  | 0.040 |
| H(18) | 0.5916  | -0.0812 | 0.7699  | 0.054 |
| H(19) | 0.6262  | 0.1732  | 0.7469  | 0.048 |
| H(22) | 0.3636  | 0.4459  | 0.5219  | 0.051 |

---

*Bond lengths [Å] for ZnL7*

---

|              |            |
|--------------|------------|
| Zn(01)-N(2)  | 2.068(4)   |
| Zn(01)-N(1)  | 2.134(4)   |
| Zn(01)-Cl(1) | 2.2025(15) |
| Zn(01)-Cl(2) | 2.2078(15) |
| N(1)-C(6)    | 1.283(6)   |
| N(1)-C(7)    | 1.437(6)   |
| N(2)-C(1)    | 1.342(7)   |
| N(2)-C(5)    | 1.351(7)   |
| C(10)-C(9)   | 1.392(8)   |
| C(10)-C(11)  | 1.430(8)   |
| C(10)-C(22)  | 1.437(8)   |
| C(11)-C(12)  | 1.429(7)   |
| C(11)-C(016) | 1.444(7)   |
| C(20)-C(19)  | 1.389(8)   |
| C(20)-C(21)  | 1.421(9)   |
| C(20)-C(016) | 1.430(8)   |
| C(7)-C(8)    | 1.392(7)   |
| C(7)-C(12)   | 1.406(7)   |
| C(6)-C(5)    | 1.465(7)   |
| C(4)-C(3)    | 1.367(7)   |
| C(4)-C(5)    | 1.395(7)   |
| C(17)-C(18)  | 1.389(8)   |
| C(17)-C(15)  | 1.400(8)   |
| C(2)-C(3)    | 1.381(8)   |
| C(2)-C(1)    | 1.389(8)   |
| C(12)-C(13)  | 1.448(7)   |
| C(016)-C(15) | 1.436(8)   |
| C(9)-C(8)    | 1.382(8)   |
| C(21)-C(22)  | 1.360(8)   |
| C(14)-C(13)  | 1.348(8)   |
| C(14)-C(15)  | 1.434(8)   |
| C(18)-C(19)  | 1.379(9)   |

---

*Bond angles [°] for ZnL7*

---

|                    |            |
|--------------------|------------|
| N(2)-Zn(01)-N(1)   | 79.82(16)  |
| N(2)-Zn(01)-Cl(1)  | 118.28(12) |
| N(1)-Zn(01)-Cl(1)  | 101.33(12) |
| N(2)-Zn(01)-Cl(2)  | 110.86(12) |
| N(1)-Zn(01)-Cl(2)  | 115.01(12) |
| Cl(1)-Zn(01)-Cl(2) | 122.71(6)  |
| C(6)-N(1)-C(7)     | 118.9(4)   |
| C(6)-N(1)-Zn(01)   | 111.4(4)   |
| C(7)-N(1)-Zn(01)   | 126.3(3)   |
| C(1)-N(2)-C(5)     | 118.4(4)   |

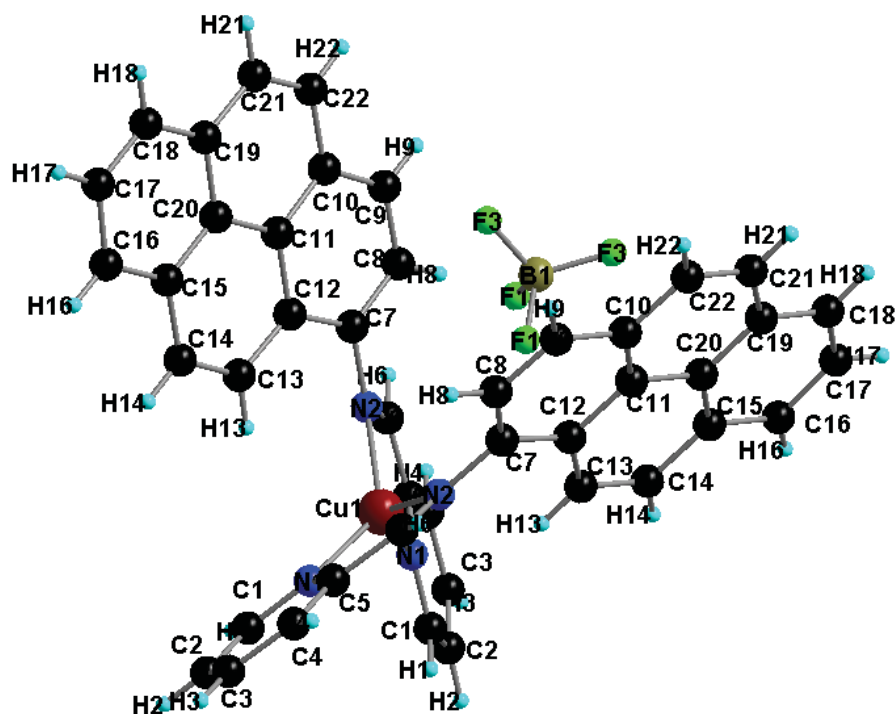
---

|                    |          |
|--------------------|----------|
| C(1)-N(2)-Zn(01)   | 128.9(4) |
| C(5)-N(2)-Zn(01)   | 112.6(3) |
| C(9)-C(10)-C(11)   | 118.3(5) |
| C(9)-C(10)-C(22)   | 122.9(5) |
| C(11)-C(10)-C(22)  | 118.8(5) |
| C(12)-C(11)-C(10)  | 121.0(5) |
| C(12)-C(11)-C(016) | 120.0(5) |
| C(10)-C(11)-C(016) | 118.9(5) |
| C(19)-C(20)-C(21)  | 122.9(6) |
| C(19)-C(20)-C(016) | 118.5(6) |
| C(21)-C(20)-C(016) | 118.5(5) |
| C(8)-C(7)-C(12)    | 121.3(5) |
| C(8)-C(7)-N(1)     | 120.1(4) |
| C(12)-C(7)-N(1)    | 118.5(5) |
| N(1)-C(6)-C(5)     | 118.9(5) |
| C(3)-C(4)-C(5)     | 118.9(5) |
| C(18)-C(17)-C(15)  | 120.7(6) |
| N(2)-C(5)-C(4)     | 121.8(5) |
| N(2)-C(5)-C(6)     | 116.5(4) |
| C(4)-C(5)-C(6)     | 121.7(5) |
| C(3)-C(2)-C(1)     | 118.5(5) |
| C(7)-C(12)-C(11)   | 117.4(5) |
| C(7)-C(12)-C(13)   | 124.1(5) |
| C(11)-C(12)-C(13)  | 118.5(5) |
| C(20)-C(016)-C(15) | 120.2(5) |
| C(20)-C(016)-C(11) | 120.4(5) |
| C(15)-C(016)-C(11) | 119.3(5) |
| C(8)-C(9)-C(10)    | 121.2(5) |
| C(9)-C(8)-C(7)     | 120.7(5) |
| C(4)-C(3)-C(2)     | 119.9(5) |
| C(22)-C(21)-C(20)  | 121.7(6) |
| N(2)-C(1)-C(2)     | 122.5(5) |
| C(13)-C(14)-C(15)  | 122.3(5) |
| C(14)-C(13)-C(12)  | 121.0(5) |
| C(17)-C(15)-C(14)  | 123.3(5) |
| C(17)-C(15)-C(016) | 118.2(5) |
| C(14)-C(15)-C(016) | 118.5(5) |
| C(19)-C(18)-C(17)  | 121.1(5) |
| C(18)-C(19)-C(20)  | 121.2(6) |
| C(21)-C(22)-C(10)  | 121.5(6) |

---

*Crystal data and structure refinement for CuL7*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> B Cu F <sub>4</sub> N <sub>4</sub>                          |
| Formula weight                    | 752.24  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, C121  |
| Unit cell dimensions              | a = 18.9332(15) Å α = 90 °<br>b = 8.3009(7) Å β = 107.483(5) °<br>c = 11.9498(7) Å γ = 90 ° |
| Volume                            | 1791.3(2) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.395 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.669 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 770   |
| Crystal size                      | 0.61 x 0.4 x 0.09 mm  |
| Theta range for data collection   | 4.18 to 27.48 °   |
| Limiting indices<br>14<=l<=15     | -22<=h<=24, -10<=k<=10, -   |
| Reflections collected / unique    | 17929 / 3931 [R(int) = 0.0866]  |
| Completeness to theta = 27.48     | 99.3 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 3931 / 1 / 245  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.002   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0481, wR <sub>2</sub> = 0.0989   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1108, wR <sub>2</sub> = 0.1120   |
| Absolute structure parameter      | -0.014(16)  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.503 and -0.376 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for CuL7  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x            | y           | z          | U(eq)      |
|-------|--------------|-------------|------------|------------|
| C(1)  | 0.0615(2)    | 0.4145(5)   | 0.1856(3)  | 0.0564(10) |
| C(2)  | 0.0711(2)    | 0.4866(5)   | 0.2922(3)  | 0.0604(11) |
| C(3)  | 0.0404(2)    | 0.4194(6)   | 0.3729(3)  | 0.0598(11) |
| C(4)  | -0.0006(2)   | 0.2789(5)   | 0.3385(3)  | 0.0574(10) |
| C(5)  | -0.00850(19) | 0.2126(5)   | 0.2291(3)  | 0.0421(9)  |
| C(6)  | -0.0508(2)   | 0.0667(5)   | 0.1891(3)  | 0.0485(10) |
| C(7)  | -0.09690(19) | -0.1379(5)  | 0.0529(3)  | 0.0426(9)  |
| C(8)  | -0.0853(2)   | -0.2630(6)  | 0.1330(4)  | 0.0546(11) |
| C(9)  | -0.1204(3)   | -0.4088(6)  | 0.1020(4)  | 0.0624(12) |
| C(10) | -0.1683(2)   | -0.4368(5)  | -0.0098(4) | 0.0596(11) |
| C(11) | -0.17976(18) | -0.3100(5)  | -0.0933(3) | 0.0483(11) |
| C(12) | -0.14451(19) | -0.1550(5)  | -0.0626(3) | 0.0423(9)  |
| C(13) | -0.1605(2)   | -0.0305(5)  | -0.1474(3) | 0.0532(10) |
| C(14) | -0.2068(2)   | -0.0538(6)  | -0.2578(3) | 0.0696(13) |
| C(15) | -0.2417(2)   | -0.2076(7)  | -0.2923(4) | 0.0657(13) |
| C(16) | -0.2888(3)   | -0.2332(10) | -0.4099(5) | 0.099(2)   |
| C(17) | -0.3200(3)   | -0.3881(11) | -0.4353(6) | 0.108(3)   |
| C(18) | -0.3062(3)   | -0.5117(9)  | -0.3567(7) | 0.107(2)   |
| C(19) | -0.2612(2)   | -0.4882(7)  | -0.2412(5) | 0.0738(15) |
| C(20) | -0.22785(18) | -0.3354(8)  | -0.2106(3) | 0.0591(10) |
| C(21) | -0.2471(3)   | -0.6115(7)  | -0.1538(7) | 0.0887(17) |
| C(22) | -0.2035(3)   | -0.5891(6)  | -0.0443(5) | 0.0757(14) |
| N(1)  | 0.02369(15)  | 0.2777(4)   | 0.1528(2)  | 0.0420(7)  |
| N(2)  | -0.06025(15) | 0.0141(4)   | 0.0849(2)  | 0.0405(7)  |
| F(1)  | 0.0215(4)    | -0.1014(9)  | 0.4310(5)  | 0.329(6)   |
| F(3)  | -0.05529(15) | -0.2851(3)  | 0.4310(2)  | 0.0906(10) |
| Cu(1) | 0.0000       | 0.15211(9)  | 0.0000     | 0.0498(2)  |
| B(1)  | 0.0000       | -0.1986(9)  | 0.5000     | 0.084(3)   |

---

|       |         |         |         |       |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| H(1)  | 0.0825  | 0.4633  | 0.1332  | 0.068 |
| H(2)  | 0.0983  | 0.5814  | 0.3105  | 0.073 |
| H(3)  | 0.0469  | 0.4655  | 0.4462  | 0.072 |
| H(4)  | -0.0228 | 0.2295  | 0.3893  | 0.069 |
| H(6)  | -0.0712 | 0.0110  | 0.2395  | 0.058 |
| H(8)  | -0.0535 | -0.2485 | 0.2085  | 0.066 |
| H(9)  | -0.1118 | -0.4909 | 0.1574  | 0.075 |
| H(13) | -0.1387 | 0.0700  | -0.1272 | 0.064 |
| H(14) | -0.2160 | 0.0305  | -0.3115 | 0.084 |
| H(16) | -0.2981 | -0.1521 | -0.4662 | 0.119 |
| H(17) | -0.3520 | -0.4069 | -0.5101 | 0.130 |
| H(18) | -0.3268 | -0.6126 | -0.3799 | 0.129 |
| H(21) | -0.2693 | -0.7116 | -0.1742 | 0.106 |
| H(22) | -0.1960 | -0.6727 | 0.0099  | 0.091 |

---

*Bond lengths [Å] for CuL7*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-N(1)   | 1.337(5)  |
| C(1)-C(2)   | 1.370(5)  |
| C(1)-H(1)   | 0.9300    |
| C(2)-C(3)   | 1.383(5)  |
| C(2)-H(2)   | 0.9300    |
| C(3)-C(4)   | 1.393(6)  |
| C(3)-H(3)   | 0.9300    |
| C(4)-C(5)   | 1.385(5)  |
| C(4)-H(4)   | 0.9300    |
| C(5)-N(1)   | 1.353(4)  |
| C(5)-C(6)   | 1.452(5)  |
| C(6)-N(2)   | 1.281(4)  |
| C(6)-H(6)   | 0.9300    |
| C(7)-C(8)   | 1.384(5)  |
| C(7)-C(12)  | 1.411(5)  |
| C(7)-N(2)   | 1.435(5)  |
| C(8)-C(9)   | 1.376(5)  |
| C(8)-H(8)   | 0.9300    |
| C(9)-C(10)  | 1.391(6)  |
| C(9)-H(9)   | 0.9300    |
| C(10)-C(11) | 1.421(5)  |
| C(10)-C(22) | 1.431(6)  |
| C(11)-C(20) | 1.439(5)  |
| C(11)-C(12) | 1.445(5)  |
| C(12)-C(13) | 1.416(5)  |
| C(13)-C(14) | 1.360(5)  |
| C(13)-H(13) | 0.9300    |
| C(14)-C(15) | 1.440(7)  |
| C(14)-H(14) | 0.9300    |
| C(15)-C(20) | 1.411(7)  |
| C(15)-C(16) | 1.437(6)  |
| C(16)-C(17) | 1.410(10) |
| C(16)-H(16) | 0.9300    |
| C(17)-C(18) | 1.362(10) |
| C(17)-H(17) | 0.9300    |
| C(18)-C(19) | 1.401(8)  |
| C(18)-H(18) | 0.9300    |
| C(19)-C(20) | 1.415(8)  |
| C(19)-C(21) | 1.429(8)  |

---

|              |          |
|--------------|----------|
| C(21)-C(22)  | 1.335(7) |
| C(21)-H(21)  | 0.9300   |
| C(22)-H(22)  | 0.9300   |
| N(1)-Cu(1)   | 2.032(3) |
| N(2)-Cu(1)   | 2.083(3) |
| F(1)-B(1)    | 1.303(7) |
| F(3)-B(1)    | 1.332(5) |
| Cu(1)-N(1)#1 | 2.032(3) |
| Cu(1)-N(2)#1 | 2.083(3) |
| B(1)-F(1)#2  | 1.303(7) |
| B(1)-F(3)#2  | 1.332(5) |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z      #2 -x,y,-z+1

### *Bond angles [°] for CuL7*

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| N(1)-C(1)-C(2)    | 123.6(3) |
| N(1)-C(1)-H(1)    | 118.2    |
| C(2)-C(1)-H(1)    | 118.2    |
| C(1)-C(2)-C(3)    | 120.4(4) |
| C(1)-C(2)-H(2)    | 119.8    |
| C(3)-C(2)-H(2)    | 119.8    |
| C(2)-C(3)-C(4)    | 116.5(4) |
| C(2)-C(3)-H(3)    | 121.7    |
| C(4)-C(3)-H(3)    | 121.7    |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 120.2(4) |
| C(5)-C(4)-H(4)    | 119.9    |
| C(3)-C(4)-H(4)    | 119.9    |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 122.4(4) |
| N(1)-C(5)-C(6)    | 115.3(3) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 122.4(3) |
| N(2)-C(6)-C(5)    | 120.4(3) |
| N(2)-C(6)-H(6)    | 119.8    |
| C(5)-C(6)-H(6)    | 119.8    |
| C(8)-C(7)-C(12)   | 121.5(4) |
| C(8)-C(7)-N(2)    | 120.8(3) |
| C(12)-C(7)-N(2)   | 117.7(3) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.7(4) |
| C(9)-C(8)-H(8)    | 119.6    |
| C(7)-C(8)-H(8)    | 119.6    |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 121.9(4) |
| C(8)-C(9)-H(9)    | 119.1    |
| C(10)-C(9)-H(9)   | 119.1    |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 118.0(4) |
| C(9)-C(10)-C(22)  | 122.5(5) |
| C(11)-C(10)-C(22) | 119.5(4) |
| C(10)-C(11)-C(20) | 119.6(4) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.3(3) |
| C(20)-C(11)-C(12) | 119.1(4) |
| C(7)-C(12)-C(13)  | 124.3(3) |
| C(7)-C(12)-C(11)  | 116.7(3) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 119.0(3) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 121.8(4) |
| C(14)-C(13)-H(13) | 119.1    |



---

|                     |            |
|---------------------|------------|
| C(12)-C(13)-H(13)   | 119.1      |
| C(13)-C(14)-C(15)   | 120.7(4)   |
| C(13)-C(14)-H(14)   | 119.7      |
| C(15)-C(14)-H(14)   | 119.7      |
| C(20)-C(15)-C(16)   | 119.8(5)   |
| C(20)-C(15)-C(14)   | 119.6(4)   |
| C(16)-C(15)-C(14)   | 120.5(6)   |
| C(17)-C(16)-C(15)   | 116.2(7)   |
| C(17)-C(16)-H(16)   | 121.9      |
| C(15)-C(16)-H(16)   | 121.9      |
| C(18)-C(17)-C(16)   | 123.9(5)   |
| C(18)-C(17)-H(17)   | 118.0      |
| C(16)-C(17)-H(17)   | 118.0      |
| C(17)-C(18)-C(19)   | 120.5(6)   |
| C(17)-C(18)-H(18)   | 119.7      |
| C(19)-C(18)-H(18)   | 119.7      |
| C(18)-C(19)-C(20)   | 118.2(6)   |
| C(18)-C(19)-C(21)   | 123.0(6)   |
| C(20)-C(19)-C(21)   | 118.8(5)   |
| C(15)-C(20)-C(19)   | 121.2(4)   |
| C(15)-C(20)-C(11)   | 119.7(5)   |
| C(19)-C(20)-C(11)   | 119.1(5)   |
| C(22)-C(21)-C(19)   | 122.8(5)   |
| C(22)-C(21)-H(21)   | 118.6      |
| C(19)-C(21)-H(21)   | 118.6      |
| C(21)-C(22)-C(10)   | 120.2(5)   |
| C(21)-C(22)-H(22)   | 119.9      |
| C(10)-C(22)-H(22)   | 119.9      |
| C(1)-N(1)-C(5)      | 116.9(3)   |
| C(1)-N(1)-Cu(1)     | 130.8(2)   |
| C(5)-N(1)-Cu(1)     | 112.2(2)   |
| C(6)-N(2)-C(7)      | 118.2(3)   |
| C(6)-N(2)-Cu(1)     | 110.5(3)   |
| C(7)-N(2)-Cu(1)     | 130.2(2)   |
| N(1)-Cu(1)-N(1)#1   | 118.28(17) |
| N(1)-Cu(1)-N(2)     | 81.37(11)  |
| N(1)#1-Cu(1)-N(2)   | 135.59(10) |
| N(1)-Cu(1)-N(2)#1   | 135.59(10) |
| N(1)#1-Cu(1)-N(2)#1 | 81.37(11)  |
| N(2)-Cu(1)-N(2)#1   | 113.24(16) |
| F(1)#2-B(1)-F(1)    | 103.5(10)  |
| F(1)#2-B(1)-F(3)    | 112.9(4)   |
| F(1)-B(1)-F(3)      | 106.2(2)   |
| F(1)#2-B(1)-F(3)#2  | 106.2(2)   |
| F(1)-B(1)-F(3)#2    | 112.9(4)   |
| F(3)-B(1)-F(3)#2    | 114.7(6)   |

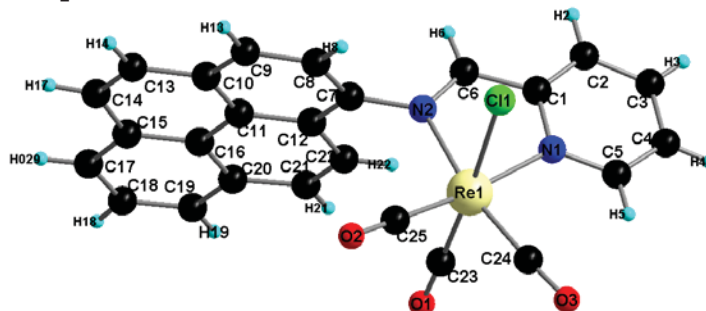
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z      #2 -x,y,-z+1

*Crystal data and structure refinement for ReL7*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> Cl N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re   |
| Formula weight                    | 612.03  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | orthorombic, Pcab   |
| Unit cell dimensions              | a = 9.7256(8) Å $\alpha$ = 90.000(8) °<br>b = 15.5107(14) Å $\beta$ = 90.000(7) °<br>c = 28.632(3) Å $\gamma$ = 90.000(9) ° |
| Volume                            | 4319.2(7) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 8, 1.882 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 5.781 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 2352  |
| Crystal size                      | 0.22 x 0.13 x 0.05 mm   |
| Theta range for data collection   | 3.87 to 27.54 °   |
| Limiting indices                  | -11 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 13, 37 ≤ l ≤ 34   |
| Reflections collected / unique    | 17165 / 4910 [R(int) = 0.0524]  |
| Completeness to theta = 27.54     | 98.5 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4910 / 0 / 289  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.025   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0401, wR <sub>2</sub> = 0.0483   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1008, wR <sub>2</sub> = 0.0583   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.751 and -0.635 e. Å <sup>-3</sup>   |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ReL7*  
 *$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.*

|        | x           | y            | z           | U(eq)      |
|--------|-------------|--------------|-------------|------------|
| C(2)   | 0.2373(6)   | 0.2403(4)    | 0.2318(2)   | 0.0492(16) |
| C(12)  | 0.1381(6)   | 0.1310(3)    | 0.40914(18) | 0.0391(13) |
| C(4)   | 0.2748(6)   | 0.1332(4)    | 0.1740(2)   | 0.0536(17) |
| C(21)  | -0.1007(6)  | 0.0952(4)    | 0.3965(2)   | 0.0574(17) |
| C(23)  | 0.2093(6)   | -0.0431(3)   | 0.31816(19) | 0.0409(14) |
| C(8)   | 0.3785(6)   | 0.1621(3)    | 0.4227(2)   | 0.0539(15) |
| C(7)   | 0.2714(6)   | 0.1442(3)    | 0.3920(2)   | 0.0427(15) |
| C(10)  | 0.2237(7)   | 0.1572(4)    | 0.4883(2)   | 0.0524(17) |
| C(24)  | 0.4462(5)   | -0.0725(3)   | 0.2719(2)   | 0.0408(14) |
| C(11)  | 0.1144(7)   | 0.1358(3)    | 0.45779(19) | 0.0469(14) |
| C(6)   | 0.2661(5)   | 0.1956(3)    | 0.3146(2)   | 0.0434(14) |
| C(19)  | -0.2581(7)  | 0.0789(4)    | 0.4640(3)   | 0.076(2)   |
| C(15)  | -0.0446(8)  | 0.1223(4)    | 0.5245(2)   | 0.0661(19) |
| C(3)   | 0.2362(6)   | 0.2149(4)    | 0.1855(2)   | 0.0573(16) |
| C(1)   | 0.2759(5)   | 0.1804(3)    | 0.2646(2)   | 0.0377(13) |
| C(20)  | -0.1286(7)  | 0.0968(4)    | 0.4452(2)   | 0.0562(15) |
| C(22)  | 0.0245(6)   | 0.1107(3)    | 0.3789(2)   | 0.0507(16) |
| C(5)   | 0.3142(5)   | 0.0775(4)    | 0.2082(2)   | 0.0406(14) |
| C(25)  | 0.4488(6)   | -0.0428(4)   | 0.3649(2)   | 0.0495(16) |
| C(9)   | 0.3534(7)   | 0.1699(4)    | 0.4701(2)   | 0.0622(18) |
| C(14)  | 0.0668(8)   | 0.1479(5)    | 0.5538(2)   | 0.080(2)   |
| C(17)  | -0.1776(8)  | 0.1034(5)    | 0.5417(3)   | 0.086(2)   |
| C(18)  | -0.2810(8)  | 0.0811(5)    | 0.5109(3)   | 0.096(3)   |
| C(16)  | -0.0200(6)  | 0.1186(4)    | 0.4758(2)   | 0.0490(15) |
| C(13)  | 0.1940(8)   | 0.1628(5)    | 0.5374(2)   | 0.080(2)   |
| N(2)   | 0.2980(4)   | 0.1346(3)    | 0.34299(15) | 0.0389(11) |
| N(1)   | 0.3156(4)   | 0.0990(3)    | 0.25352(15) | 0.0360(11) |
| O(2)   | 0.4942(5)   | -0.0791(3)   | 0.39660(15) | 0.0800(15) |
| O(1)   | 0.1136(4)   | -0.0815(3)   | 0.32364(14) | 0.0656(12) |
| O(3)   | 0.4790(4)   | -0.1246(3)   | 0.24536(14) | 0.0615(12) |
| Cl(1)  | 0.59756(13) | 0.09974(9)   | 0.30771(5)  | 0.0551(4)  |
| Re(1)  | 0.38041(2)  | 0.017841(12) | 0.311435(7) | 0.03509(7) |
| H(2)   | 0.2128      | 0.2960       | 0.2404      | 0.059      |
| H(4)   | 0.2742      | 0.1156       | 0.1430      | 0.064      |
| H(21)  | -0.1723     | 0.0830       | 0.3761      | 0.069      |
| H(8)   | 0.4674      | 0.1689       | 0.4113      | 0.065      |
| H(6)   | 0.2371      | 0.2488       | 0.3259      | 0.052      |
| H(19)  | -0.3303     | 0.0653       | 0.4440      | 0.091      |
| H(3)   | 0.2092      | 0.2534       | 0.1624      | 0.069      |
| H(22)  | 0.0382      | 0.1082       | 0.3468      | 0.061      |
| H(5)   | 0.3414      | 0.0222       | 0.1998      | 0.049      |
| H(13)  | 0.4254      | 0.1840       | 0.4901      | 0.075      |
| H(17)  | 0.0507      | 0.1546       | 0.5856      | 0.096      |
| H(029) | -0.1954     | 0.1060       | 0.5736      | 0.103      |
| H(18)  | -0.3677     | 0.0673       | 0.5224      | 0.115      |
| H(14)  | 0.2640      | 0.1769       | 0.5582      | 0.096      |

---

*Bond lengths [Å] for ReL7*

---

|             |            |
|-------------|------------|
| C(2)-C(1)   | 1.373(7)   |
| C(2)-C(3)   | 1.381(7)   |
| C(12)-C(7)  | 1.401(7)   |
| C(12)-C(11) | 1.414(7)   |
| C(12)-C(22) | 1.438(7)   |
| C(4)-C(5)   | 1.360(7)   |
| C(4)-C(3)   | 1.361(7)   |
| C(21)-C(22) | 1.340(7)   |
| C(21)-C(20) | 1.419(7)   |
| C(23)-O(1)  | 1.117(5)   |
| C(23)-Re(1) | 1.923(6)   |
| C(8)-C(9)   | 1.386(7)   |
| C(8)-C(7)   | 1.390(7)   |
| C(7)-N(2)   | 1.435(6)   |
| C(10)-C(9)  | 1.379(8)   |
| C(10)-C(11) | 1.414(7)   |
| C(10)-C(13) | 1.440(8)   |
| C(24)-O(3)  | 1.155(6)   |
| C(24)-Re(1) | 1.911(6)   |
| C(11)-C(16) | 1.431(7)   |
| C(6)-N(2)   | 1.284(6)   |
| C(6)-C(1)   | 1.455(7)   |
| C(19)-C(18) | 1.363(9)   |
| C(19)-C(20) | 1.397(8)   |
| C(15)-C(17) | 1.415(8)   |
| C(15)-C(16) | 1.416(8)   |
| C(15)-C(14) | 1.426(8)   |
| C(1)-N(1)   | 1.358(6)   |
| C(20)-C(16) | 1.415(8)   |
| C(5)-N(1)   | 1.339(6)   |
| C(25)-O(2)  | 1.156(6)   |
| C(25)-Re(1) | 1.916(6)   |
| C(14)-C(13) | 1.342(8)   |
| C(17)-C(18) | 1.381(9)   |
| N(2)-Re(1)  | 2.177(4)   |
| N(1)-Re(1)  | 2.175(4)   |
| Cl(1)-Re(1) | 2.4668(13) |

---

*Bond angles [deg] for ReL7*

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(1)-C(2)-C(3)    | 117.7(5) |
| C(7)-C(12)-C(11)  | 119.2(5) |
| C(7)-C(12)-C(22)  | 122.1(5) |
| C(11)-C(12)-C(22) | 118.7(5) |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 119.6(6) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 122.7(6) |
| O(1)-C(23)-Re(1)  | 176.2(5) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.3(6) |
| C(8)-C(7)-C(12)   | 120.1(6) |
| C(8)-C(7)-N(2)    | 120.2(5) |
| C(12)-C(7)-N(2)   | 119.6(5) |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 119.2(6) |

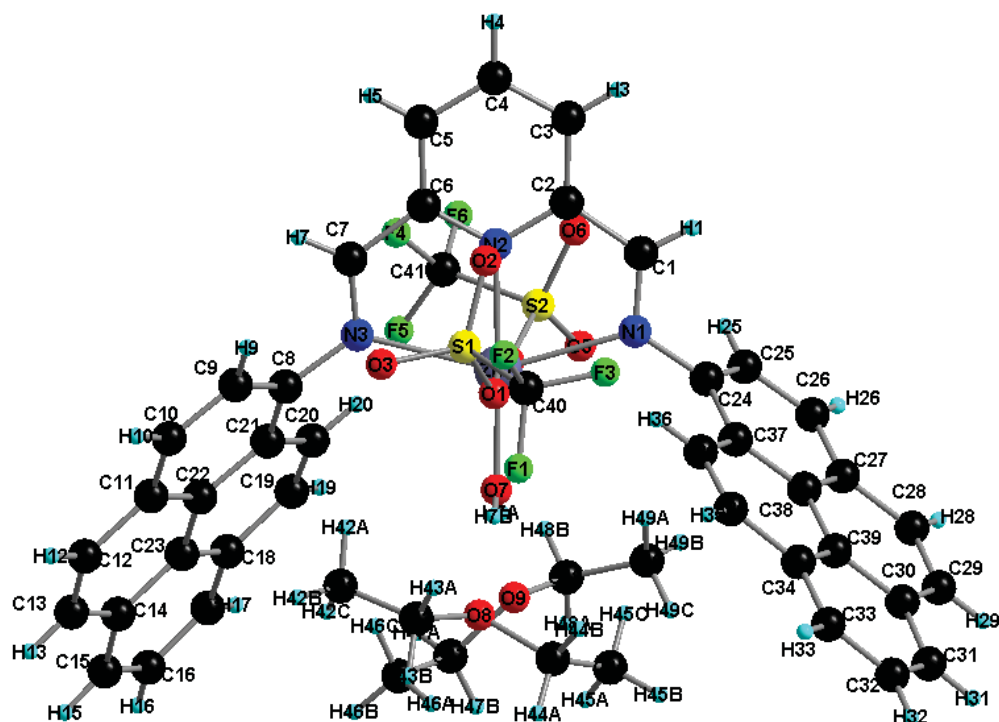
---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| C(9)-C(10)-C(13)  | 122.9(7)   |
| C(11)-C(10)-C(13) | 117.8(6)   |
| O(3)-C(24)-Re(1)  | 174.6(5)   |
| C(12)-C(11)-C(10) | 119.9(6)   |
| C(12)-C(11)-C(16) | 119.7(5)   |
| C(10)-C(11)-C(16) | 120.5(5)   |
| N(2)-C(6)-C(1)    | 119.2(5)   |
| C(18)-C(19)-C(20) | 121.5(7)   |
| C(17)-C(15)-C(16) | 119.3(7)   |
| C(17)-C(15)-C(14) | 123.3(7)   |
| C(16)-C(15)-C(14) | 117.4(7)   |
| C(4)-C(3)-C(2)    | 119.7(6)   |
| N(1)-C(1)-C(2)    | 123.1(5)   |
| N(1)-C(1)-C(6)    | 113.5(5)   |
| C(2)-C(1)-C(6)    | 123.2(5)   |
| C(19)-C(20)-C(16) | 118.8(6)   |
| C(19)-C(20)-C(21) | 123.2(6)   |
| C(16)-C(20)-C(21) | 118.1(6)   |
| C(21)-C(22)-C(12) | 120.7(5)   |
| N(1)-C(5)-C(4)    | 122.8(5)   |
| O(2)-C(25)-Re(1)  | 177.8(5)   |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 121.2(6)   |
| C(13)-C(14)-C(15) | 123.0(7)   |
| C(18)-C(17)-C(15) | 119.7(7)   |
| C(19)-C(18)-C(17) | 121.1(7)   |
| C(20)-C(16)-C(15) | 119.6(6)   |
| C(20)-C(16)-C(11) | 120.2(5)   |
| C(15)-C(16)-C(11) | 120.2(6)   |
| C(14)-C(13)-C(10) | 121.0(7)   |
| C(6)-N(2)-C(7)    | 119.9(5)   |
| C(6)-N(2)-Re(1)   | 116.1(4)   |
| C(7)-N(2)-Re(1)   | 124.0(3)   |
| C(5)-N(1)-C(1)    | 117.0(5)   |
| C(5)-N(1)-Re(1)   | 126.7(4)   |
| C(1)-N(1)-Re(1)   | 116.3(3)   |
| C(24)-Re(1)-C(25) | 89.8(2)    |
| C(24)-Re(1)-C(23) | 89.3(2)    |
| C(25)-Re(1)-C(23) | 88.8(2)    |
| C(24)-Re(1)-N(1)  | 94.01(19)  |
| C(25)-Re(1)-N(1)  | 173.6(2)   |
| C(23)-Re(1)-N(1)  | 96.32(19)  |
| C(24)-Re(1)-N(2)  | 168.2(2)   |
| C(25)-Re(1)-N(2)  | 101.8(2)   |
| C(23)-Re(1)-N(2)  | 92.82(18)  |
| N(1)-Re(1)-N(2)   | 74.22(16)  |
| C(24)-Re(1)-Cl(1) | 93.74(15)  |
| C(25)-Re(1)-Cl(1) | 89.42(16)  |
| C(23)-Re(1)-Cl(1) | 176.45(16) |
| N(1)-Re(1)-Cl(1)  | 85.25(11)  |
| N(2)-Re(1)-Cl(1)  | 84.53(11)  |

---

*Crystal data and structure refinement for ZnL8*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>49</sub> H <sub>45</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub> Zn          |
| Formula weight                    | 1063.37   |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1  |
| Unit cell dimensions              | a = 12.2371(8)Å α = 85.773(5) °<br>b = 13.9579(17)Å β = 87.184(4) °<br>c = 14.3613(5) Å γ = 86.845(8) ° |
| Volume                            | 2440.1(3) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.447 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.670 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1096  |
| Crystal size                      | 0.51 x 0.3 x 0.25 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.67 to 29.15   |
| Limiting indices                  | -16<=h<=16, -18<=k<=19, 19<=l<=19   |
| Reflections collected / unique    | 71979 / 12573 [R(int) = 0.0431]   |
| Completeness to theta = 27.00     | 99.0 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 12573 / 0 / 638   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.032   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0523, wR <sub>2</sub> = 0.1067   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1092, wR <sub>2</sub> = 0.1377   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.645 and -0.473 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL8  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x          | y         | z          | $U(\text{eq})$ |
|-------|------------|-----------|------------|----------------|
| C(1)  | 0.1022(2)  | 0.3548(2) | 0.0513(2)  | 0.0385(7)      |
| C(2)  | 0.1831(2)  | 0.4297(2) | 0.0427(2)  | 0.0367(6)      |
| C(3)  | 0.1918(3)  | 0.4981(3) | -0.0323(2) | 0.0507(8)      |
| C(4)  | 0.2720(3)  | 0.5637(3) | -0.0326(3) | 0.0561(9)      |
| C(5)  | 0.3416(3)  | 0.5602(2) | 0.0406(2)  | 0.0518(8)      |
| C(6)  | 0.3283(2)  | 0.4902(2) | 0.1132(2)  | 0.0365(6)      |
| C(7)  | 0.3997(2)  | 0.4774(2) | 0.1931(2)  | 0.0408(7)      |
| C(8)  | 0.4559(2)  | 0.3982(2) | 0.3320(2)  | 0.0393(7)      |
| C(9)  | 0.5680(3)  | 0.3880(3) | 0.3104(3)  | 0.0530(9)      |
| C(10) | 0.6414(3)  | 0.3666(3) | 0.3799(3)  | 0.0616(10)     |
| C(11) | 0.6050(3)  | 0.3537(3) | 0.4735(3)  | 0.0524(9)      |
| C(12) | 0.6783(3)  | 0.3263(3) | 0.5485(3)  | 0.0691(11)     |
| C(13) | 0.6396(4)  | 0.3113(3) | 0.6369(3)  | 0.0699(12)     |
| C(14) | 0.5266(3)  | 0.3252(2) | 0.6634(3)  | 0.0585(10)     |
| C(15) | 0.4830(4)  | 0.3121(3) | 0.7564(3)  | 0.0703(12)     |
| C(16) | 0.3738(4)  | 0.3317(3) | 0.7791(3)  | 0.0766(13)     |
| C(17) | 0.3034(4)  | 0.3637(3) | 0.7111(3)  | 0.0700(11)     |
| C(18) | 0.3394(3)  | 0.3744(3) | 0.6167(2)  | 0.0540(9)      |
| C(19) | 0.2672(3)  | 0.4029(3) | 0.5434(2)  | 0.0563(9)      |
| C(20) | 0.3024(3)  | 0.4079(2) | 0.4527(2)  | 0.0459(8)      |
| C(21) | 0.4157(2)  | 0.3898(2) | 0.4257(2)  | 0.0385(7)      |
| C(22) | 0.4918(3)  | 0.3660(2) | 0.4969(2)  | 0.0428(7)      |
| C(23) | 0.4520(3)  | 0.3556(2) | 0.5924(2)  | 0.0473(8)      |
| C(24) | 0.0263(2)  | 0.2190(2) | 0.1264(2)  | 0.0368(6)      |
| C(25) | -0.0811(3) | 0.2509(2) | 0.1480(2)  | 0.0481(8)      |
| C(26) | -0.1631(3) | 0.1857(3) | 0.1634(3)  | 0.0543(9)      |

|       |             |             |              |             |
|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| C(27) | -0.1396(3)  | 0.0878(3)   | 0.1584(2)    | 0.0458(8)   |
| C(28) | -0.2219(3)  | 0.0173(3)   | 0.1753(3)    | 0.0617(10)  |
| C(29) | -0.1962(3)  | -0.0769(3)  | 0.1712(3)    | 0.0666(11)  |
| C(30) | -0.0872(3)  | -0.1129(3)  | 0.1483(2)    | 0.0539(9)   |
| C(31) | -0.0572(4)  | -0.2112(3)  | 0.1437(3)    | 0.0688(12)  |
| C(32) | 0.0480(4)   | -0.2421(3)  | 0.1210(3)    | 0.0708(12)  |
| C(33) | 0.1288(4)   | -0.1777(3)  | 0.1001(3)    | 0.0627(10)  |
| C(34) | 0.1043(3)   | -0.0787(2)  | 0.1044(2)    | 0.0475(8)   |
| C(35) | 0.1862(3)   | -0.0091(2)  | 0.0849(3)    | 0.0513(8)   |
| C(36) | 0.1624(2)   | 0.0853(2)   | 0.0932(2)    | 0.0436(7)   |
| C(37) | 0.0541(2)   | 0.1210(2)   | 0.1195(2)    | 0.0351(6)   |
| C(38) | -0.0300(2)  | 0.0544(2)   | 0.1361(2)    | 0.0380(7)   |
| C(39) | -0.0039(3)  | -0.0456(2)  | 0.1292(2)    | 0.0428(7)   |
| C(40) | 0.4830(3)   | 0.1400(3)   | 0.0232(3)    | 0.0557(9)   |
| C(41) | 0.0596(3)   | 0.5626(3)   | 0.3345(3)    | 0.0550(9)   |
| C(42) | 0.5280(6)   | 0.1260(5)   | 0.3717(7)    | 0.155(3)    |
| C(43) | 0.4858(5)   | 0.0441(6)   | 0.3361(5)    | 0.131(3)    |
| C(44) | 0.3284(6)   | -0.0417(4)  | 0.3166(5)    | 0.122(2)    |
| C(45) | 0.2117(7)   | -0.0426(5)  | 0.3380(5)    | 0.133(3)    |
| C(46) | 0.2666(6)   | 0.1319(6)   | 0.5608(4)    | 0.138(3)    |
| C(47) | 0.1522(6)   | 0.1607(5)   | 0.5648(4)    | 0.119(2)    |
| C(48) | -0.0015(6)  | 0.1990(7)   | 0.4727(6)    | 0.158(3)    |
| C(49) | -0.0529(7)  | 0.1612(6)   | 0.3994(6)    | 0.157(3)    |
| N(1)  | 0.11109(18) | 0.28648(17) | 0.11413(17)  | 0.0347(5)   |
| N(2)  | 0.25008(18) | 0.42683(16) | 0.11348(16)  | 0.0321(5)   |
| N(3)  | 0.37948(19) | 0.41414(17) | 0.25938(17)  | 0.0359(5)   |
| O(1)  | 0.36926(17) | 0.23034(15) | 0.14786(15)  | 0.0414(5)   |
| O(2)  | 0.4341(2)   | 0.32099(18) | 0.00616(18)  | 0.0643(7)   |
| O(3)  | 0.5621(2)   | 0.2632(2)   | 0.1220(2)    | 0.0752(8)   |
| O(4)  | 0.10636(17) | 0.38892(16) | 0.29344(15)  | 0.0465(5)   |
| O(5)  | -0.0836(2)  | 0.4357(2)   | 0.3322(3)    | 0.0900(11)  |
| O(6)  | 0.0041(2)   | 0.4960(2)   | 0.18395(19)  | 0.0703(8)   |
| O(7)  | 0.2396(2)   | 0.2140(2)   | 0.3146(2)    | 0.0515(7)   |
| O(8)  | 0.3715(3)   | 0.0472(2)   | 0.3395(2)    | 0.0854(9)   |
| O(9)  | 0.1092(3)   | 0.1724(3)   | 0.4723(3)    | 0.1017(11)  |
| F(1)  | 0.5013(3)   | 0.06636(18) | 0.0827(2)    | 0.1098(11)  |
| F(2)  | 0.5676(2)   | 0.14538(19) | -0.03733(19) | 0.0897(8)   |
| F(3)  | 0.3981(2)   | 0.1219(2)   | -0.0240(2)   | 0.0934(9)   |
| F(4)  | 0.1536(2)   | 0.59004(19) | 0.2938(2)    | 0.0874(8)   |
| F(5)  | 0.0755(2)   | 0.5435(2)   | 0.42405(16)  | 0.0895(8)   |
| F(6)  | -0.0140(2)  | 0.63604(16) | 0.32576(18)  | 0.0780(7)   |
| S(1)  | 0.46033(6)  | 0.25135(6)  | 0.08089(6)   | 0.03996(18) |
| S(2)  | 0.01487(6)  | 0.45973(6)  | 0.27948(6)   | 0.0477(2)   |
| Zn(1) | 0.24026(3)  | 0.31867(2)  | 0.21684(2)   | 0.03491(10) |
| H(1)  | 0.0448      | 0.3577      | 0.0108       | 0.046       |
| H(3)  | 0.1445      | 0.4995      | -0.0812      | 0.061       |
| H(4)  | 0.2792      | 0.6102      | -0.0820      | 0.067       |
| H(5)  | 0.3962      | 0.6040      | 0.0411       | 0.062       |
| H(7)  | 0.4594      | 0.5154      | 0.1952       | 0.049       |
| H(9)  | 0.5937      | 0.3956      | 0.2484       | 0.064       |
| H(10) | 0.7160      | 0.3607      | 0.3643       | 0.074       |
| H(12) | 0.7533      | 0.3190      | 0.5349       | 0.083       |
| H(13) | 0.6885      | 0.2909      | 0.6828       | 0.084       |
| H(15) | 0.5294      | 0.2897      | 0.8035       | 0.084       |
| H(16) | 0.3477      | 0.3230      | 0.8409       | 0.092       |
| H(17) | 0.2303      | 0.3787      | 0.7276       | 0.084       |
| H(19) | 0.1939      | 0.4185      | 0.5585       | 0.068       |
| H(20) | 0.2522      | 0.4234      | 0.4067       | 0.055       |



---

|        |          |          |          |           |
|--------|----------|----------|----------|-----------|
| H(25)  | -0.0981  | 0.3163   | 0.1521   | 0.058     |
| H(26)  | -0.2347  | 0.2080   | 0.1772   | 0.065     |
| H(28)  | -0.2940  | 0.0377   | 0.1892   | 0.074     |
| H(29)  | -0.2509  | -0.1203  | 0.1837   | 0.080     |
| H(31)  | -0.1102  | -0.2562  | 0.1563   | 0.083     |
| H(32)  | 0.0654   | -0.3077  | 0.1196   | 0.085     |
| H(33)  | 0.1995   | -0.1999  | 0.0832   | 0.075     |
| H(35)  | 0.2569   | -0.0296  | 0.0662   | 0.062     |
| H(36)  | 0.2176   | 0.1284   | 0.0816   | 0.052     |
| H(42A) | 0.5122   | 0.1817   | 0.3304   | 0.233     |
| H(42B) | 0.6059   | 0.1162   | 0.3765   | 0.233     |
| H(42C) | 0.4946   | 0.1354   | 0.4324   | 0.233     |
| H(43A) | 0.5127   | 0.0396   | 0.2718   | 0.158     |
| H(43B) | 0.5126   | -0.0133  | 0.3719   | 0.158     |
| H(44A) | 0.3651   | -0.0951  | 0.3517   | 0.147     |
| H(44B) | 0.3429   | -0.0500  | 0.2506   | 0.147     |
| H(45A) | 0.1976   | -0.0382  | 0.4039   | 0.199     |
| H(45B) | 0.1845   | -0.1013  | 0.3197   | 0.199     |
| H(45C) | 0.1754   | 0.0111   | 0.3045   | 0.199     |
| H(46A) | 0.2765   | 0.0696   | 0.5365   | 0.208     |
| H(46B) | 0.2941   | 0.1291   | 0.6225   | 0.208     |
| H(46C) | 0.3058   | 0.1777   | 0.5208   | 0.208     |
| H(47A) | 0.1417   | 0.2210   | 0.5945   | 0.143     |
| H(47B) | 0.1122   | 0.1126   | 0.6025   | 0.143     |
| H(48A) | -0.0362  | 0.1763   | 0.5319   | 0.190     |
| H(48B) | -0.0108  | 0.2686   | 0.4671   | 0.190     |
| H(49A) | -0.0156  | 0.1801   | 0.3411   | 0.236     |
| H(49B) | -0.1278  | 0.1853   | 0.3985   | 0.236     |
| H(49C) | -0.0503  | 0.0923   | 0.4083   | 0.236     |
| H(7A)  | 0.202(3) | 0.210(3) | 0.355(3) | 0.054(12) |
| H(7B)  | 0.277(4) | 0.172(3) | 0.311(3) | 0.067(15) |

---

*Bond lengths [Å] for ZnL8*

---

|             |          |
|-------------|----------|
| C(1)-N(1)   | 1.268(4) |
| C(1)-C(2)   | 1.473(4) |
| C(1)-H(1)   | 0.9300   |
| C(2)-N(2)   | 1.333(4) |
| C(2)-C(3)   | 1.390(4) |
| C(3)-C(4)   | 1.378(5) |
| C(3)-H(3)   | 0.9300   |
| C(4)-C(5)   | 1.382(5) |
| C(4)-H(4)   | 0.9300   |
| C(5)-C(6)   | 1.386(4) |
| C(5)-H(5)   | 0.9300   |
| C(6)-N(2)   | 1.338(4) |
| C(6)-C(7)   | 1.470(4) |
| C(7)-N(3)   | 1.274(4) |
| C(7)-H(7)   | 0.9300   |
| C(8)-C(9)   | 1.393(4) |
| C(8)-C(21)  | 1.409(4) |
| C(8)-N(3)   | 1.432(4) |
| C(9)-C(10)  | 1.382(5) |
| C(9)-H(9)   | 0.9300   |
| C(10)-C(11) | 1.396(5) |
| C(10)-H(10) | 0.9300   |
| C(11)-C(22) | 1.414(5) |

---

|             |          |
|-------------|----------|
| C(11)-C(12) | 1.452(5) |
| C(12)-C(13) | 1.339(6) |
| C(12)-H(12) | 0.9300   |
| C(13)-C(14) | 1.422(6) |
| C(13)-H(13) | 0.9300   |
| C(14)-C(15) | 1.417(6) |
| C(14)-C(23) | 1.428(5) |
| C(15)-C(16) | 1.377(6) |
| C(15)-H(15) | 0.9300   |
| C(16)-C(17) | 1.368(6) |
| C(16)-H(16) | 0.9300   |
| C(17)-C(18) | 1.405(5) |
| C(17)-H(17) | 0.9300   |
| C(18)-C(23) | 1.421(5) |
| C(18)-C(19) | 1.428(5) |
| C(19)-C(20) | 1.349(5) |
| C(19)-H(19) | 0.9300   |
| C(20)-C(21) | 1.434(4) |
| C(20)-H(20) | 0.9300   |
| C(21)-C(22) | 1.426(4) |
| C(22)-C(23) | 1.432(5) |
| C(24)-C(25) | 1.391(4) |
| C(24)-C(37) | 1.401(4) |
| C(24)-N(1)  | 1.435(4) |
| C(25)-C(26) | 1.391(5) |
| C(25)-H(25) | 0.9300   |
| C(26)-C(27) | 1.388(5) |
| C(26)-H(26) | 0.9300   |
| C(27)-C(38) | 1.424(4) |
| C(27)-C(28) | 1.446(5) |
| C(28)-C(29) | 1.339(6) |
| C(28)-H(28) | 0.9300   |
| C(29)-C(30) | 1.431(6) |
| C(29)-H(29) | 0.9300   |
| C(30)-C(31) | 1.406(6) |
| C(30)-C(39) | 1.426(4) |
| C(31)-C(32) | 1.366(6) |
| C(31)-H(31) | 0.9300   |
| C(32)-C(33) | 1.381(6) |
| C(32)-H(32) | 0.9300   |
| C(33)-C(34) | 1.402(5) |
| C(33)-H(33) | 0.9300   |
| C(34)-C(39) | 1.416(5) |
| C(34)-C(35) | 1.438(5) |
| C(35)-C(36) | 1.347(4) |
| C(35)-H(35) | 0.9300   |
| C(36)-C(37) | 1.433(4) |
| C(36)-H(36) | 0.9300   |
| C(37)-C(38) | 1.425(4) |
| C(38)-C(39) | 1.425(4) |
| C(40)-F(1)  | 1.304(5) |
| C(40)-F(3)  | 1.314(4) |
| C(40)-F(2)  | 1.321(4) |
| C(40)-S(1)  | 1.816(4) |
| C(41)-F(5)  | 1.316(4) |
| C(41)-F(4)  | 1.327(4) |
| C(41)-F(6)  | 1.330(4) |
| C(41)-S(2)  | 1.811(4) |

---

|              |           |
|--------------|-----------|
| C(42)-C(43)  | 1.419(9)  |
| C(42)-H(42A) | 0.9600    |
| C(42)-H(42B) | 0.9600    |
| C(42)-H(42C) | 0.9600    |
| C(43)-O(8)   | 1.395(7)  |
| C(43)-H(43A) | 0.9700    |
| C(43)-H(43B) | 0.9700    |
| C(44)-O(8)   | 1.441(7)  |
| C(44)-C(45)  | 1.447(9)  |
| C(44)-H(44A) | 0.9700    |
| C(44)-H(44B) | 0.9700    |
| C(45)-H(45A) | 0.9600    |
| C(45)-H(45B) | 0.9600    |
| C(45)-H(45C) | 0.9600    |
| C(46)-C(47)  | 1.435(9)  |
| C(46)-H(46A) | 0.9600    |
| C(46)-H(46B) | 0.9600    |
| C(46)-H(46C) | 0.9600    |
| C(47)-O(9)   | 1.447(7)  |
| C(47)-H(47A) | 0.9700    |
| C(47)-H(47B) | 0.9700    |
| C(48)-C(49)  | 1.403(10) |
| C(48)-O(9)   | 1.384(8)  |
| C(48)-H(48A) | 0.9700    |
| C(48)-H(48B) | 0.9700    |
| C(49)-H(49A) | 0.9600    |
| C(49)-H(49B) | 0.9600    |
| C(49)-H(49C) | 0.9600    |
| N(1)-Zn(1)   | 2.298(2)  |
| N(2)-Zn(1)   | 2.042(2)  |
| N(3)-Zn(1)   | 2.350(2)  |
| O(1)-S(1)    | 1.464(2)  |
| O(1)-Zn(1)   | 2.192(2)  |
| O(2)-S(1)    | 1.430(3)  |
| O(3)-S(1)    | 1.427(3)  |
| O(4)-S(2)    | 1.463(2)  |
| O(4)-Zn(1)   | 2.159(2)  |
| O(5)-S(2)    | 1.433(3)  |
| O(6)-S(2)    | 1.437(3)  |
| O(7)-Zn(1)   | 1.950(2)  |
| O(7)-H(7A)   | 0.73(4)   |
| O(7)-H(7B)   | 0.73(4)   |

---

### Bond angles [°] for ZnL8

---

|                |          |
|----------------|----------|
| N(1)-C(1)-C(2) | 119.6(3) |
| N(1)-C(1)-H(1) | 120.2    |
| C(2)-C(1)-H(1) | 120.2    |
| N(2)-C(2)-C(3) | 121.4(3) |
| N(2)-C(2)-C(1) | 114.4(2) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 124.1(3) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 118.5(3) |
| C(4)-C(3)-H(3) | 120.7    |
| C(2)-C(3)-H(3) | 120.7    |
| C(3)-C(4)-C(5) | 119.9(3) |

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(3)-C(4)-H(4)    | 120.0    |
| C(5)-C(4)-H(4)    | 120.0    |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 118.5(3) |
| C(4)-C(5)-H(5)    | 120.7    |
| C(6)-C(5)-H(5)    | 120.7    |
| N(2)-C(6)-C(5)    | 121.4(3) |
| N(2)-C(6)-C(7)    | 115.1(2) |
| C(5)-C(6)-C(7)    | 123.4(3) |
| N(3)-C(7)-C(6)    | 119.9(3) |
| N(3)-C(7)-H(7)    | 120.0    |
| C(6)-C(7)-H(7)    | 120.0    |
| C(9)-C(8)-C(21)   | 120.5(3) |
| C(9)-C(8)-N(3)    | 120.6(3) |
| C(21)-C(8)-N(3)   | 118.9(3) |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 120.8(3) |
| C(10)-C(9)-H(9)   | 119.6    |
| C(8)-C(9)-H(9)    | 119.6    |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 120.8(3) |
| C(9)-C(10)-H(10)  | 119.6    |
| C(11)-C(10)-H(10) | 119.6    |
| C(10)-C(11)-C(22) | 119.2(3) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 122.9(4) |
| C(22)-C(11)-C(12) | 118.0(4) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 121.0(4) |
| C(13)-C(12)-H(12) | 119.5    |
| C(11)-C(12)-H(12) | 119.5    |
| C(12)-C(13)-C(14) | 122.6(3) |
| C(12)-C(13)-H(13) | 118.7    |
| C(14)-C(13)-H(13) | 118.7    |
| C(15)-C(14)-C(13) | 124.2(4) |
| C(15)-C(14)-C(23) | 117.5(4) |
| C(13)-C(14)-C(23) | 118.3(4) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 121.9(4) |
| C(16)-C(15)-H(15) | 119.0    |
| C(14)-C(15)-H(15) | 119.0    |
| C(17)-C(16)-C(15) | 120.3(4) |
| C(17)-C(16)-H(16) | 119.9    |
| C(15)-C(16)-H(16) | 119.9    |
| C(16)-C(17)-C(18) | 121.2(4) |
| C(16)-C(17)-H(17) | 119.4    |
| C(18)-C(17)-H(17) | 119.4    |
| C(17)-C(18)-C(23) | 119.1(3) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 122.7(4) |
| C(23)-C(18)-C(19) | 118.2(3) |
| C(20)-C(19)-C(18) | 121.8(3) |
| C(20)-C(19)-H(19) | 119.1    |
| C(18)-C(19)-H(19) | 119.1    |
| C(19)-C(20)-C(21) | 121.4(3) |
| C(19)-C(20)-H(20) | 119.3    |
| C(21)-C(20)-H(20) | 119.3    |
| C(8)-C(21)-C(22)  | 118.3(3) |
| C(8)-C(21)-C(20)  | 122.9(3) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 118.7(3) |
| C(11)-C(22)-C(21) | 120.4(3) |
| C(11)-C(22)-C(23) | 120.5(3) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 119.1(3) |
| C(18)-C(23)-C(14) | 120.0(3) |
| C(18)-C(23)-C(22) | 120.6(3) |

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(14)-C(23)-C(22) | 119.4(3) |
| C(25)-C(24)-C(37) | 121.0(3) |
| C(25)-C(24)-N(1)  | 120.0(3) |
| C(37)-C(24)-N(1)  | 119.0(2) |
| C(26)-C(25)-C(24) | 120.4(3) |
| C(26)-C(25)-H(25) | 119.8    |
| C(24)-C(25)-H(25) | 119.8    |
| C(27)-C(26)-C(25) | 120.8(3) |
| C(27)-C(26)-H(26) | 119.6    |
| C(25)-C(26)-H(26) | 119.6    |
| C(26)-C(27)-C(38) | 119.2(3) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 122.7(3) |
| C(38)-C(27)-C(28) | 118.1(3) |
| C(29)-C(28)-C(27) | 121.3(4) |
| C(29)-C(28)-H(28) | 119.4    |
| C(27)-C(28)-H(28) | 119.4    |
| C(28)-C(29)-C(30) | 122.1(3) |
| C(28)-C(29)-H(29) | 118.9    |
| C(30)-C(29)-H(29) | 118.9    |
| C(31)-C(30)-C(39) | 118.0(4) |
| C(31)-C(30)-C(29) | 123.7(3) |
| C(39)-C(30)-C(29) | 118.4(3) |
| C(32)-C(31)-C(30) | 121.5(4) |
| C(32)-C(31)-H(31) | 119.2    |
| C(30)-C(31)-H(31) | 119.2    |
| C(31)-C(32)-C(33) | 121.1(4) |
| C(31)-C(32)-H(32) | 119.4    |
| C(33)-C(32)-H(32) | 119.4    |
| C(32)-C(33)-C(34) | 120.0(4) |
| C(32)-C(33)-H(33) | 120.0    |
| C(34)-C(33)-H(33) | 120.0    |
| C(33)-C(34)-C(39) | 119.5(3) |
| C(33)-C(34)-C(35) | 122.0(3) |
| C(39)-C(34)-C(35) | 118.5(3) |
| C(36)-C(35)-C(34) | 121.2(3) |
| C(36)-C(35)-H(35) | 119.4    |
| C(34)-C(35)-H(35) | 119.4    |
| C(35)-C(36)-C(37) | 121.6(3) |
| C(35)-C(36)-H(36) | 119.2    |
| C(37)-C(36)-H(36) | 119.2    |
| C(24)-C(37)-C(38) | 118.4(3) |
| C(24)-C(37)-C(36) | 122.9(3) |
| C(38)-C(37)-C(36) | 118.6(3) |
| C(27)-C(38)-C(39) | 120.3(3) |
| C(27)-C(38)-C(37) | 120.2(3) |
| C(39)-C(38)-C(37) | 119.5(3) |
| C(34)-C(39)-C(38) | 120.4(3) |
| C(34)-C(39)-C(30) | 119.8(3) |
| C(38)-C(39)-C(30) | 119.8(3) |
| F(1)-C(40)-F(3)   | 107.4(3) |
| F(1)-C(40)-F(2)   | 108.3(3) |
| F(3)-C(40)-F(2)   | 106.8(3) |
| F(1)-C(40)-S(1)   | 111.9(3) |
| F(3)-C(40)-S(1)   | 111.6(3) |
| F(2)-C(40)-S(1)   | 110.6(3) |
| F(5)-C(41)-F(4)   | 107.6(3) |
| F(5)-C(41)-F(6)   | 108.1(3) |
| F(4)-C(41)-F(6)   | 108.3(3) |

---

|                     |            |
|---------------------|------------|
| F(5)-C(41)-S(2)     | 112.4(3)   |
| F(4)-C(41)-S(2)     | 109.7(3)   |
| F(6)-C(41)-S(2)     | 110.6(3)   |
| C(43)-C(42)-H(42A)  | 109.5      |
| C(43)-C(42)-H(42B)  | 109.5      |
| H(42A)-C(42)-H(42B) | 109.5      |
| C(43)-C(42)-H(42C)  | 109.5      |
| H(42A)-C(42)-H(42C) | 109.5      |
| H(42B)-C(42)-H(42C) | 109.5      |
| O(8)-C(43)-C(42)    | 112.6(6)   |
| O(8)-C(43)-H(43A)   | 109.1      |
| C(42)-C(43)-H(43A)  | 109.1      |
| O(8)-C(43)-H(43B)   | 109.1      |
| C(42)-C(43)-H(43B)  | 109.1      |
| H(43A)-C(43)-H(43B) | 107.8      |
| O(8)-C(44)-C(45)    | 111.2(5)   |
| O(8)-C(44)-H(44A)   | 109.4      |
| C(45)-C(44)-H(44A)  | 109.4      |
| O(8)-C(44)-H(44B)   | 109.4      |
| C(45)-C(44)-H(44B)  | 109.4      |
| H(44A)-C(44)-H(44B) | 108.0      |
| C(44)-C(45)-H(45A)  | 109.5      |
| C(44)-C(45)-H(45B)  | 109.5      |
| H(45A)-C(45)-H(45B) | 109.5      |
| C(44)-C(45)-H(45C)  | 109.5      |
| H(45A)-C(45)-H(45C) | 109.5      |
| H(45B)-C(45)-H(45C) | 109.5      |
| C(47)-C(46)-H(46A)  | 109.5      |
| C(47)-C(46)-H(46B)  | 109.5      |
| H(46A)-C(46)-H(46B) | 109.5      |
| C(47)-C(46)-H(46C)  | 109.5      |
| H(46A)-C(46)-H(46C) | 109.5      |
| H(46B)-C(46)-H(46C) | 109.5      |
| C(46)-C(47)-O(9)    | 111.3(5)   |
| C(46)-C(47)-H(47A)  | 109.4      |
| O(9)-C(47)-H(47A)   | 109.4      |
| C(46)-C(47)-H(47B)  | 109.4      |
| O(9)-C(47)-H(47B)   | 109.4      |
| H(47A)-C(47)-H(47B) | 108.0      |
| C(49)-C(48)-O(9)    | 111.7(7)   |
| C(49)-C(48)-H(48A)  | 109.3      |
| O(9)-C(48)-H(48A)   | 109.3      |
| C(49)-C(48)-H(48B)  | 109.3      |
| O(9)-C(48)-H(48B)   | 109.3      |
| H(48A)-C(48)-H(48B) | 108.0      |
| C(48)-C(49)-H(49A)  | 109.5      |
| C(48)-C(49)-H(49B)  | 109.5      |
| H(49A)-C(49)-H(49B) | 109.5      |
| C(48)-C(49)-H(49C)  | 109.5      |
| H(49A)-C(49)-H(49C) | 109.5      |
| H(49B)-C(49)-H(49C) | 109.5      |
| C(1)-N(1)-C(24)     | 118.7(2)   |
| C(1)-N(1)-Zn(1)     | 110.05(19) |
| C(24)-N(1)-Zn(1)    | 128.84(18) |
| C(2)-N(2)-C(6)      | 120.2(2)   |
| C(2)-N(2)-Zn(1)     | 119.45(19) |
| C(6)-N(2)-Zn(1)     | 120.19(19) |
| C(7)-N(3)-C(8)      | 118.3(2)   |

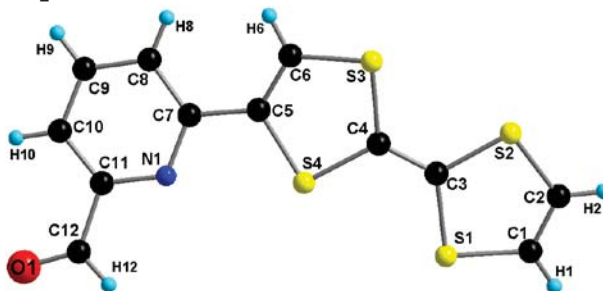
---

|                  |            |
|------------------|------------|
| C(7)-N(3)-Zn(1)  | 109.30(19) |
| C(8)-N(3)-Zn(1)  | 130.57(19) |
| S(1)-O(1)-Zn(1)  | 134.21(13) |
| S(2)-O(4)-Zn(1)  | 140.98(14) |
| Zn(1)-O(7)-H(7A) | 127(3)     |
| Zn(1)-O(7)-H(7B) | 120(3)     |
| H(7A)-O(7)-H(7B) | 113(5)     |
| C(43)-O(8)-C(44) | 112.7(5)   |
| C(48)-O(9)-C(47) | 113.4(5)   |
| O(3)-S(1)-O(2)   | 114.76(18) |
| O(3)-S(1)-O(1)   | 114.70(16) |
| O(2)-S(1)-O(1)   | 114.81(14) |
| O(3)-S(1)-C(40)  | 103.98(18) |
| O(2)-S(1)-C(40)  | 103.51(18) |
| O(1)-S(1)-C(40)  | 102.87(15) |
| O(5)-S(2)-O(6)   | 117.2(2)   |
| O(5)-S(2)-O(4)   | 113.95(17) |
| O(6)-S(2)-O(4)   | 113.97(14) |
| O(5)-S(2)-C(41)  | 103.66(19) |
| O(6)-S(2)-C(41)  | 102.93(17) |
| O(4)-S(2)-C(41)  | 102.55(15) |
| O(7)-Zn(1)-N(2)  | 176.84(11) |
| O(7)-Zn(1)-O(4)  | 88.27(11)  |
| N(2)-Zn(1)-O(4)  | 94.40(9)   |
| O(7)-Zn(1)-O(1)  | 85.18(11)  |
| N(2)-Zn(1)-O(1)  | 92.24(8)   |
| O(4)-Zn(1)-O(1)  | 172.77(8)  |
| O(7)-Zn(1)-N(1)  | 106.46(11) |
| N(2)-Zn(1)-N(1)  | 75.45(9)   |
| O(4)-Zn(1)-N(1)  | 85.70(8)   |
| O(1)-Zn(1)-N(1)  | 93.21(8)   |
| O(7)-Zn(1)-N(3)  | 103.26(11) |
| N(2)-Zn(1)-N(3)  | 74.76(9)   |
| O(4)-Zn(1)-N(3)  | 97.31(9)   |
| O(1)-Zn(1)-N(3)  | 87.19(8)   |
| N(1)-Zn(1)-N(3)  | 150.20(9)  |

---

*Crystal data and structure refinement for 1*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N O S <sub>4</sub>   |
| Formula weight                    | 308.43  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P 21/n  |
| Unit cell dimensions              | a = 6.6538(2) Å    α = 90<br>b = 21.3165(7) Å    β = 106.268(4)°<br>c = 9.6297(4) Å    γ = 90 |
| Volume                            | 1311.15(8) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.562 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 6.516 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 632   |
| Crystal size                      | 0.25 x 0.18 x 0.09 mm   |
| Theta range for data collection   | 5.22 to 76.67 °   |
| Limiting indices                  | -8 ≤ h ≤ 6, -24 ≤ k ≤ 26, -11 ≤ l ≤ 10  |
| Reflections collected / unique    | 5054 / 2646 [R(int) = 0.0233]   |
| Completeness to theta = 70.00     | 98.8 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 2646 / 0 / 163  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.049   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0401, wR <sub>2</sub> = 0.1118   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0460, wR <sub>2</sub> = 0.1176   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.264 and -0.325 e.Å <sup>-3</sup>  |





Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 1

$U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x        | y       | z       | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| S(4)  | 715(1)   | 3969(1) | 6674(1) | 55(1) |
| S(3)  | 4547(1)  | 4057(1) | 5708(1) | 61(1) |
| S(2)  | 3803(1)  | 2665(1) | 4383(1) | 68(1) |
| S(1)  | 9(1)     | 2542(1) | 5359(1) | 73(1) |
| N(1)  | -580(2)  | 5067(1) | 7903(2) | 53(1) |
| C(4)  | 2395(2)  | 3602(1) | 5801(2) | 50(1) |
| O(1)  | -4027(3) | 5660(1) | 9748(2) | 87(1) |
| C(7)  | 895(3)   | 5230(1) | 7278(2) | 52(1) |
| C(12) | -3024(3) | 5310(1) | 9223(2) | 67(1) |
| C(3)  | 2109(3)  | 3018(1) | 5266(2) | 54(1) |
| C(5)  | 1856(3)  | 4714(1) | 6696(2) | 50(1) |
| C(11) | -1456(3) | 5527(1) | 8498(2) | 59(1) |
| C(10) | -924(4)  | 6153(1) | 8471(3) | 71(1) |
| C(9)  | 580(4)   | 6316(1) | 7818(3) | 74(1) |
| C(1)  | 473(4)   | 1978(1) | 4178(3) | 80(1) |
| C(2)  | 2157(5)  | 2037(1) | 3744(3) | 81(1) |
| C(6)  | 3584(3)  | 4741(1) | 6252(2) | 56(1) |
| C(8)  | 1530(4)  | 5858(1) | 7216(2) | 64(1) |
| H(12) | -3243    | 4880    | 9274    | 80    |
| H(10) | -1575    | 6456    | 8888    | 85    |
| H(9)  | 959      | 6734    | 7781    | 89    |
| H(1)  | -447     | 1646    | 3866    | 96    |
| H(2)  | 2462     | 1749    | 3107    | 97    |
| H(6)  | 4260     | 5121    | 6236    | 68    |
| H(8)  | 2568     | 5960    | 6779    | 77    |

*Bond lengths [Å] and angles [°] for 1*

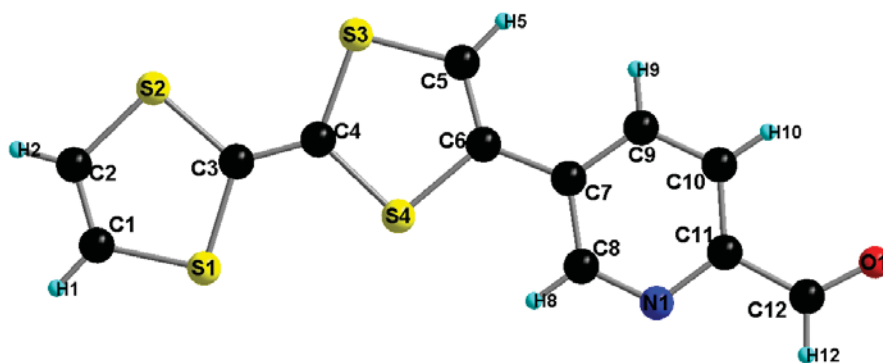
---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| S(4)-C(5)         | 1.7581(19) |
| S(4)-C(4)         | 1.7584(18) |
| S(3)-C(6)         | 1.730(2)   |
| S(3)-C(4)         | 1.7531(17) |
| S(2)-C(2)         | 1.730(3)   |
| S(2)-C(3)         | 1.7601(19) |
| S(1)-C(1)         | 1.740(3)   |
| S(1)-C(3)         | 1.7502(18) |
| N(1)-C(7)         | 1.333(3)   |
| N(1)-C(11)        | 1.348(2)   |
| C(4)-C(3)         | 1.339(3)   |
| O(1)-C(12)        | 1.203(3)   |
| C(7)-C(8)         | 1.410(3)   |
| C(7)-C(5)         | 1.460(3)   |
| C(12)-C(11)       | 1.482(3)   |
| C(5)-C(6)         | 1.335(3)   |
| C(11)-C(10)       | 1.383(3)   |
| C(10)-C(9)        | 1.368(4)   |
| C(9)-C(8)         | 1.376(3)   |
| C(1)-C(2)         | 1.306(4)   |
|                   |            |
| C(5)-S(4)-C(4)    | 94.45(9)   |
| C(6)-S(3)-C(4)    | 94.21(9)   |
| C(2)-S(2)-C(3)    | 94.34(12)  |
| C(1)-S(1)-C(3)    | 94.41(11)  |
| C(7)-N(1)-C(11)   | 117.60(18) |
| C(3)-C(4)-S(3)    | 121.63(14) |
| C(3)-C(4)-S(4)    | 123.79(13) |
| S(3)-C(4)-S(4)    | 114.57(11) |
| N(1)-C(7)-C(8)    | 122.25(19) |
| N(1)-C(7)-C(5)    | 115.69(17) |
| C(8)-C(7)-C(5)    | 122.04(18) |
| O(1)-C(12)-C(11)  | 123.4(3)   |
| C(4)-C(3)-S(1)    | 123.27(14) |
| C(4)-C(3)-S(2)    | 122.85(14) |
| S(1)-C(3)-S(2)    | 113.87(11) |
| C(6)-C(5)-C(7)    | 126.84(18) |
| C(6)-C(5)-S(4)    | 116.22(15) |
| C(7)-C(5)-S(4)    | 116.82(14) |
| N(1)-C(11)-C(10)  | 123.4(2)   |
| N(1)-C(11)-C(12)  | 114.8(2)   |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.8(2)   |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 118.6(2)   |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 119.6(2)   |
| C(2)-C(1)-S(1)    | 117.88(19) |
| C(1)-C(2)-S(2)    | 118.4(2)   |
| C(5)-C(6)-S(3)    | 119.11(15) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 118.5(2)   |

---

*Crystal data and structure refinement for 2*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N O S <sub>4</sub>  |
| Formula weight                    | 309.43   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | orthorhombique, Fdd2   |
| Unit cell dimensions              | a = 40.5692(12) Å    a = 90 °<br>b = 23.2216(7) Å    b = 90 °<br>c = 5.2573(2) Å    g = 90 ° |
| Volume                            | 4952.8(3) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 16, 1.660 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 6.926 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 2528   |
| Crystal size                      | 0.44 x 0.23 x 0.08 mm  |
| Theta range for data collection   | 4.36 to 76.29 °  |
| Limiting indices                  | -43<=h<=50, -28<=k<=24, -6<=l<=6   |
| Reflections collected / unique    | 3516 / 1933 [R(int) = 0.0273]  |
| Completeness to theta = 76.29     | 97.0 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 1933 / 1 / 163   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.023  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0252, wR <sub>2</sub> = 0.0605  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0287, wR <sub>2</sub> = 0.0619  |
| Absolute structure parameter      | -0.013(18)   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.227 and -0.264 e.Å <sup>-3</sup>   |



Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 2

$U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x       | y       | z        | U(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| S(4)  | 5823(1) | 6128(1) | -1289(1) | 23(1) |
| S(1)  | 5422(1) | 6818(1) | -5510(1) | 26(1) |
| S(3)  | 5495(1) | 5038(1) | -2668(1) | 23(1) |
| S(2)  | 5083(1) | 5750(1) | -7124(1) | 25(1) |
| O(1)  | 6998(1) | 5564(1) | 9640(4)  | 33(1) |
| N(1)  | 6548(1) | 6217(1) | 4712(5)  | 24(1) |
| C(5)  | 5767(1) | 5027(1) | -122(5)  | 21(1) |
| C(6)  | 5925(1) | 5515(1) | 522(5)   | 20(1) |
| C(11) | 6643(1) | 5769(1) | 6147(5)  | 22(1) |
| C(3)  | 5366(1) | 6073(1) | -5031(5) | 21(1) |
| C(12) | 6891(1) | 5905(1) | 8120(5)  | 24(1) |
| C(1)  | 5138(1) | 6866(1) | -7972(6) | 30(1) |
| C(4)  | 5533(1) | 5781(1) | -3248(5) | 20(1) |
| C(8)  | 6318(1) | 6119(1) | 2967(5)  | 24(1) |
| C(9)  | 6277(1) | 5121(1) | 4040(5)  | 21(1) |
| C(10) | 6513(1) | 5218(1) | 5870(5)  | 22(1) |
| C(7)  | 6171(1) | 5579(1) | 2519(5)  | 19(1) |
| C(2)  | 4986(1) | 6388(1) | -8692(6) | 30(1) |
| H(5)  | 5803    | 4689    | 785      | 25    |
| H(12) | 6970    | 6281    | 8194     | 29    |
| H(1)  | 5093    | 7216    | -8760    | 36    |
| H(8)  | 6249    | 6428    | 1975     | 29    |
| H(9)  | 6189    | 4755    | 3817     | 26    |
| H(10) | 6585    | 4918    | 6907     | 27    |
| H(2)  | 4831    | 6393    | -9998    | 35    |

*Bond lengths [Å] and angles [°] for 2*

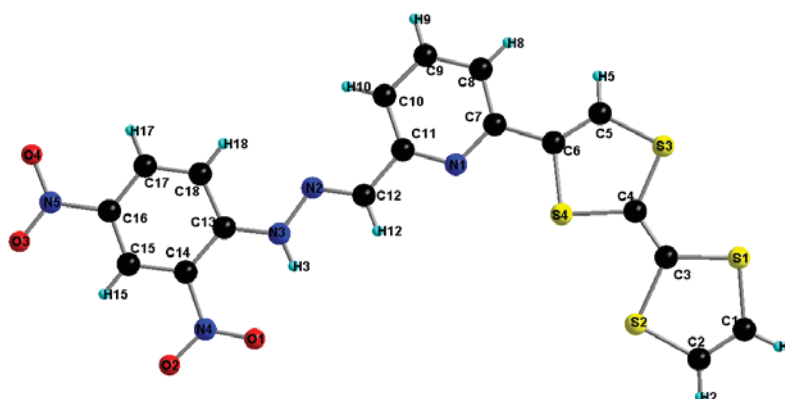
---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| S(4)-C(4)         | 1.761(2)   |
| S(4)-C(6)         | 1.761(2)   |
| S(1)-C(1)         | 1.738(3)   |
| S(1)-C(3)         | 1.763(2)   |
| S(3)-C(5)         | 1.734(3)   |
| S(3)-C(4)         | 1.759(2)   |
| S(2)-C(2)         | 1.741(3)   |
| S(2)-C(3)         | 1.758(2)   |
| O(1)-C(12)        | 1.208(3)   |
| N(1)-C(8)         | 1.330(3)   |
| N(1)-C(11)        | 1.342(3)   |
| C(5)-C(6)         | 1.346(3)   |
| C(6)-C(7)         | 1.456(3)   |
| C(11)-C(10)       | 1.392(3)   |
| C(11)-C(12)       | 1.480(3)   |
| C(3)-C(4)         | 1.341(3)   |
| C(1)-C(2)         | 1.325(4)   |
| C(8)-C(7)         | 1.409(3)   |
| C(9)-C(10)        | 1.376(3)   |
| C(9)-C(7)         | 1.398(3)   |
|                   |            |
| C(4)-S(4)-C(6)    | 95.92(11)  |
| C(1)-S(1)-C(3)    | 94.75(12)  |
| C(5)-S(3)-C(4)    | 95.30(11)  |
| C(2)-S(2)-C(3)    | 94.64(12)  |
| C(8)-N(1)-C(11)   | 117.1(2)   |
| C(6)-C(5)-S(3)    | 119.1(2)   |
| C(5)-C(6)-C(7)    | 126.5(2)   |
| C(5)-C(6)-S(4)    | 115.6(2)   |
| C(7)-C(6)-S(4)    | 117.92(17) |
| N(1)-C(11)-C(10)  | 123.2(2)   |
| N(1)-C(11)-C(12)  | 115.0(2)   |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.8(2)   |
| C(4)-C(3)-S(2)    | 123.51(18) |
| C(4)-C(3)-S(1)    | 121.99(18) |
| S(2)-C(3)-S(1)    | 114.48(14) |
| O(1)-C(12)-C(11)  | 124.6(2)   |
| C(2)-C(1)-S(1)    | 117.9(2)   |
| C(3)-C(4)-S(3)    | 124.97(18) |
| C(3)-C(4)-S(4)    | 121.08(17) |
| S(3)-C(4)-S(4)    | 113.93(14) |
| N(1)-C(8)-C(7)    | 124.4(2)   |
| C(10)-C(9)-C(7)   | 119.4(2)   |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 119.1(2)   |
| C(9)-C(7)-C(8)    | 116.8(2)   |
| C(9)-C(7)-C(6)    | 123.1(2)   |
| C(8)-C(7)-C(6)    | 120.0(2)   |
| C(1)-C(2)-S(2)    | 118.2(2)   |

---

*Crystal data and structure refinement for L9*

|   |   |
|---|---|
| Empirical formula                               | C <sub>78</sub> H <sub>62</sub> N <sub>20</sub> O <sub>19</sub> S <sub>19</sub>         |
| Formula weight                                  | 2192.62   |
| Temperature                                     | 293(2) K  |
| Wavelength                                      | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group                     | Orthorhombic, P b c a   |
| Unit cell dimensions                            | a = 7.353(3) Å    α = 90 °<br>b = 30.35(1) Å    β = 90 °<br>c = 20.894(6) Å    γ = 90 ° |
| Volume  | 4663(3) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density                           | 2, 1.562 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient                          | 0.517 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)  | 2252  |
| Crystal size                                    | 0.26 x 0.04 x 0.02 mm   |
| Theta range for data collection                 | 3.01 to 24.98 °   |
| Limiting indices                                | -8<=h<=8, -36<=k<=36, -24<=l<=20  |
| Reflections collected / unique                  | 32107 / 4078 [R(int) = 0.1083]  |
| Completeness to theta = 24.98                   | 99.5 %  |
| Absorption correction                           | Semi-empirical from equivalents   |
| Max. and min. transmission                      | 0.990 and 0.867   |
| Refinement method                               | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters                  | 4078 / 0 / 280  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>               | 1.093   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]<br>0.1705[1974Fo] | R <sub>1</sub> = 0.0947, wR <sub>2</sub> =  |
| R indices (all data)                            | R <sub>1</sub> = 0.2089, wR <sub>2</sub> = 0.2046                                       |
| Largest diff. peak and hole                     | 0.255 and -0.310 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for L9  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x          | y           | z            | U(eq)      |
|-------|------------|-------------|--------------|------------|
| C(1)  | 0.0651(11) | 0.1003(3)   | -0.1274(4)   | 0.078(2)   |
| C(2)  | 0.1051(10) | 0.0725(2)   | -0.0816(4)   | 0.066(2)   |
| C(3)  | 0.0070(8)  | 0.1447(2)   | -0.0243(4)   | 0.0558(19) |
| C(4)  | -0.0431(9) | 0.1746(2)   | 0.0201(3)    | 0.0508(18) |
| C(5)  | -0.1805(9) | 0.2406(2)   | 0.0789(3)    | 0.0572(19) |
| C(6)  | -0.1287(8) | 0.2136(2)   | 0.1260(4)    | 0.0518(19) |
| C(7)  | -0.1427(8) | 0.2193(2)   | 0.1965(4)    | 0.0519(18) |
| C(8)  | -0.2122(9) | 0.2579(2)   | 0.2230(4)    | 0.0584(19) |
| C(9)  | -0.2174(9) | 0.2611(2)   | 0.2889(4)    | 0.066(2)   |
| C(10) | -0.1553(9) | 0.2266(2)   | 0.3274(4)    | 0.062(2)   |
| C(11) | -0.0888(9) | 0.1893(2)   | 0.2961(4)    | 0.0527(18) |
| C(12) | -0.0205(9) | 0.1512(2)   | 0.3315(4)    | 0.063(2)   |
| C(13) | 0.0557(8)  | 0.1104(2)   | 0.4843(4)    | 0.0517(19) |
| C(14) | 0.1141(9)  | 0.0725(2)   | 0.5194(4)    | 0.058(2)   |
| C(15) | 0.1162(9)  | 0.0710(2)   | 0.5860(4)    | 0.064(2)   |
| C(16) | 0.0625(10) | 0.1083(2)   | 0.6182(4)    | 0.061(2)   |
| C(17) | 0.0067(9)  | 0.1465(2)   | 0.5863(4)    | 0.060(2)   |
| C(18) | 0.0044(8)  | 0.1475(2)   | 0.5220(4)    | 0.0513(18) |
| N(1)  | -0.0835(7) | 0.18507(17) | 0.2330(3)    | 0.0548(15) |
| N(2)  | -0.0183(7) | 0.15022(18) | 0.3916(3)    | 0.0560(15) |
| N(3)  | 0.0456(8)  | 0.11218(19) | 0.4203(3)    | 0.0638(17) |
| N(4)  | 0.1764(8)  | 0.0325(2)   | 0.4860(4)    | 0.073(2)   |
| N(5)  | 0.0661(10) | 0.1074(2)   | 0.6869(4)    | 0.087(2)   |
| O(1)  | 0.1729(9)  | 0.03129(18) | 0.4278(3)    | 0.100(2)   |
| O(2)  | 0.2289(9)  | 0.00174(17) | 0.5196(3)    | 0.100(2)   |
| O(3)  | 0.1207(12) | 0.0746(2)   | 0.7145(3)    | 0.138(3)   |
| O(4)  | 0.0133(9)  | 0.1403(2)   | 0.7174(3)    | 0.106(2)   |
| S(1)  | -0.0002(2) | 0.15385(6)  | -0.10684(10) | 0.0653(6)  |
| S(2)  | 0.0868(2)  | 0.09102(5)  | -0.00280(10) | 0.0615(6)  |

---

|       |            |            |             |           |
|-------|------------|------------|-------------|-----------|
| S(3)  | -0.1362(3) | 0.22564(6) | 0.00085(10) | 0.0678(6) |
| S(4)  | -0.0232(2) | 0.16326(5) | 0.10335(9)  | 0.0616(6) |
| H(1)  | 0.0713     | 0.0917     | -0.1701     | 0.094     |
| H(2)  | 0.1419     | 0.0438     | -0.0907     | 0.079     |
| H(3)  | 0.0784     | 0.0900     | 0.3975      | 0.077     |
| H(5)  | -0.2393    | 0.2670     | 0.0880      | 0.069     |
| H(8)  | -0.2538    | 0.2808     | 0.1972      | 0.070     |
| H(9)  | -0.2628    | 0.2865     | 0.3080      | 0.079     |
| H(10) | -0.1581    | 0.2284     | 0.3718      | 0.075     |
| H(12) | 0.0225     | 0.1269     | 0.3089      | 0.076     |
| H(15) | 0.1525     | 0.0457     | 0.6079      | 0.077     |
| H(17) | -0.0288    | 0.1712     | 0.6095      | 0.072     |
| H(18) | -0.0318    | 0.1732     | 0.5014      | 0.062     |

---

*Bond lengths [Å] for L9*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-C(2)   | 1.310(9)  |
| C(1)-S(1)   | 1.749(8)  |
| C(1)-H(1)   | 0.9300    |
| C(2)-S(2)   | 1.745(7)  |
| C(2)-H(2)   | 0.9300    |
| C(3)-C(4)   | 1.349(9)  |
| C(3)-S(1)   | 1.748(8)  |
| C(3)-S(2)   | 1.789(7)  |
| C(4)-S(3)   | 1.741(7)  |
| C(4)-S(4)   | 1.779(7)  |
| C(5)-C(6)   | 1.337(8)  |
| C(5)-S(3)   | 1.724(7)  |
| C(5)-H(5)   | 0.9300    |
| C(6)-C(7)   | 1.487(9)  |
| C(6)-S(4)   | 1.777(6)  |
| C(7)-N(1)   | 1.361(8)  |
| C(7)-C(8)   | 1.393(8)  |
| C(8)-C(9)   | 1.381(9)  |
| C(8)-H(8)   | 0.9300    |
| C(9)-C(10)  | 1.397(9)  |
| C(9)-H(9)   | 0.9300    |
| C(10)-C(11) | 1.396(9)  |
| C(10)-H(10) | 0.9300    |
| C(11)-N(1)  | 1.324(8)  |
| C(11)-C(12) | 1.463(9)  |
| C(12)-N(2)  | 1.256(8)  |
| C(12)-H(12) | 0.9300    |
| C(13)-N(3)  | 1.340(8)  |
| C(13)-C(18) | 1.424(9)  |
| C(13)-C(14) | 1.431(9)  |
| C(14)-C(15) | 1.392(9)  |
| C(14)-N(4)  | 1.474(9)  |
| C(15)-C(16) | 1.376(9)  |
| C(15)-H(15) | 0.9300    |
| C(16)-C(17) | 1.399(9)  |
| C(16)-N(5)  | 1.437(10) |
| C(17)-C(18) | 1.344(9)  |



---

|             |          |
|-------------|----------|
| C(17)-H(17) | 0.9300   |
| C(18)-H(18) | 0.9300   |
| N(2)-N(3)   | 1.383(7) |
| N(3)-H(3)   | 0.8600   |
| N(4)-O(1)   | 1.217(8) |
| N(4)-O(2)   | 1.229(8) |
| N(5)-O(3)   | 1.219(8) |
| N(5)-O(4)   | 1.246(8) |

---

*Bond angles [°] for L9*

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(2)-C(1)-S(1)    | 118.7(6) |
| C(2)-C(1)-H(1)    | 120.6    |
| S(1)-C(1)-H(1)    | 120.6    |
| C(1)-C(2)-S(2)    | 117.7(6) |
| C(1)-C(2)-H(2)    | 121.2    |
| S(2)-C(2)-H(2)    | 121.2    |
| C(4)-C(3)-S(1)    | 124.3(5) |
| C(4)-C(3)-S(2)    | 122.0(6) |
| S(1)-C(3)-S(2)    | 113.7(4) |
| C(3)-C(4)-S(3)    | 123.2(5) |
| C(3)-C(4)-S(4)    | 121.3(5) |
| S(3)-C(4)-S(4)    | 115.5(4) |
| C(6)-C(5)-S(3)    | 118.8(5) |
| C(6)-C(5)-H(5)    | 120.6    |
| S(3)-C(5)-H(5)    | 120.6    |
| C(5)-C(6)-C(7)    | 129.7(6) |
| C(5)-C(6)-S(4)    | 117.1(6) |
| C(7)-C(6)-S(4)    | 113.3(5) |
| N(1)-C(7)-C(8)    | 122.5(7) |
| N(1)-C(7)-C(6)    | 116.3(6) |
| C(8)-C(7)-C(6)    | 121.2(7) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 117.7(7) |
| C(9)-C(8)-H(8)    | 121.1    |
| C(7)-C(8)-H(8)    | 121.1    |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 120.8(7) |
| C(8)-C(9)-H(9)    | 119.6    |
| C(10)-C(9)-H(9)   | 119.6    |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 116.9(7) |
| C(11)-C(10)-H(10) | 121.5    |
| C(9)-C(10)-H(10)  | 121.5    |
| N(1)-C(11)-C(10)  | 123.7(7) |
| N(1)-C(11)-C(12)  | 114.7(6) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.6(8) |
| N(2)-C(12)-C(11)  | 121.9(7) |

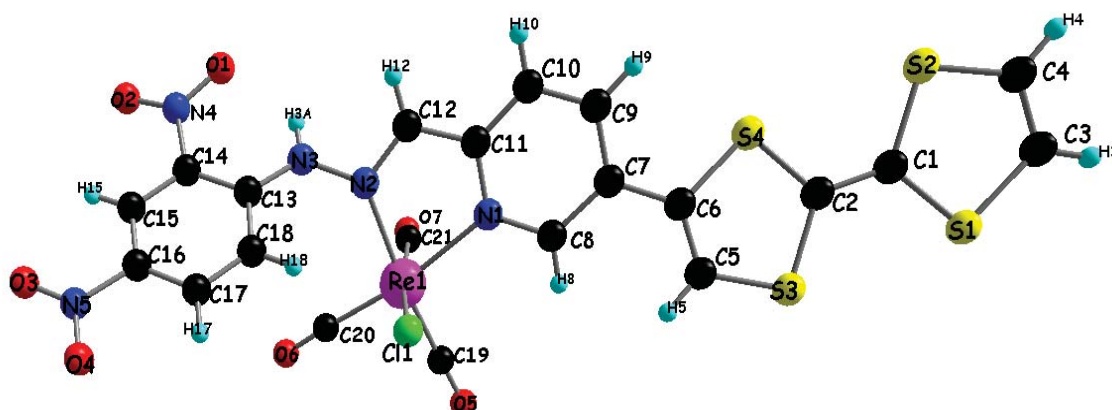
---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| N(2)-C(12)-H(12)  | 119.0    |
| C(11)-C(12)-H(12) | 119.0    |
| N(3)-C(13)-C(18)  | 120.3(6) |
| N(3)-C(13)-C(14)  | 124.1(7) |
| C(18)-C(13)-C(14) | 115.6(7) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 122.9(7) |
| C(15)-C(14)-N(4)  | 116.2(7) |
| C(13)-C(14)-N(4)  | 120.9(7) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 117.2(7) |
| C(16)-C(15)-H(15) | 121.4    |
| C(14)-C(15)-H(15) | 121.4    |
| C(15)-C(16)-C(17) | 122.3(8) |
| C(15)-C(16)-N(5)  | 117.8(7) |
| C(17)-C(16)-N(5)  | 119.8(7) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 119.9(7) |
| C(18)-C(17)-H(17) | 120.1    |
| C(16)-C(17)-H(17) | 120.1    |
| C(17)-C(18)-C(13) | 122.1(7) |
| C(17)-C(18)-H(18) | 118.9    |
| C(13)-C(18)-H(18) | 118.9    |
| C(11)-N(1)-C(7)   | 118.3(6) |
| C(12)-N(2)-N(3)   | 117.2(6) |
| C(13)-N(3)-N(2)   | 119.0(6) |
| C(13)-N(3)-H(3)   | 120.5    |
| N(2)-N(3)-H(3)    | 120.5    |
| O(1)-N(4)-O(2)    | 123.7(7) |
| O(1)-N(4)-C(14)   | 119.4(7) |
| O(2)-N(4)-C(14)   | 116.9(8) |
| O(3)-N(5)-O(4)    | 121.0(8) |
| O(3)-N(5)-C(16)   | 119.7(7) |
| O(4)-N(5)-C(16)   | 119.4(7) |
| C(3)-S(1)-C(1)    | 95.0(4)  |
| C(2)-S(2)-C(3)    | 94.7(4)  |
| C(5)-S(3)-C(4)    | 95.2(3)  |
| C(6)-S(4)-C(4)    | 93.4(3)  |

---

*Crystal data and structure refinement for ReL10*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>42</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>15</sub> Re <sub>2</sub> S <sub>8</sub> |
| Formula weight                    | 1608.49  |
| Temperature                       | 180.0(1) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | Triclinic, P -1  |
| Unit cell dimensions              | a = 8.591(1) Å    α = 99.494(8)°<br>b = 11.501(1) Å    β = 100.97(1)°<br>c = 15.567(2) Å    γ = 94.926(8)°     |
| Volume                            | 1478.3(3) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 1, 1.807 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 11.955 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 778  |
| Crystal size                      | 0.2061 x 0.0406 x 0.0194 mm  |
| Theta range for data collection   | 2.94 to 72.85 °  |
| Limiting indices                  | -8<=h<=10, -14<=k<=13, -18<=l<=19  |
| Reflections collected / unique    | 8638 / 5473 [R(int) = 0.1495]  |
| Completeness to theta = 67.00     | 96.8 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.65654  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 5473 / 7 / 361   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.041  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0987, wR <sub>2</sub> = 0.2569 [3616 fo]  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1458, wR <sub>2</sub> = 0.2810  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.290 and -2.053 e.Å <sup>-3</sup>   |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ReL10  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x          | y           | z           | U (eq)   |
|-------|------------|-------------|-------------|----------|
| C(1)  | 0.0269(19) | -0.1646(14) | -0.1005(12) | 0.048(4) |
| C(2)  | 0.119(2)   | -0.0573(13) | -0.0688(11) | 0.047(4) |
| C(3)  | -0.171(3)  | -0.3427(19) | -0.191(2)   | 0.088(9) |
| C(4)  | -0.087(3)  | -0.3835(18) | -0.1219(18) | 0.076(6) |
| C(5)  | 0.254(2)   | 0.1548(14)  | -0.0486(13) | 0.056(4) |
| C(6)  | 0.3297(19) | 0.1144(13)  | 0.0218(12)  | 0.048(4) |
| C(7)  | 0.461(2)   | 0.1779(14)  | 0.0916(11)  | 0.049(4) |
| C(8)  | 0.488(2)   | 0.3044(13)  | 0.1054(11)  | 0.048(4) |
| C(9)  | 0.554(2)   | 0.1218(14)  | 0.1496(12)  | 0.055(4) |
| C(10) | 0.680(2)   | 0.1845(14)  | 0.2132(12)  | 0.053(4) |
| C(11) | 0.706(2)   | 0.3042(13)  | 0.2237(11)  | 0.045(4) |
| C(12) | 0.841(2)   | 0.3730(16)  | 0.2848(12)  | 0.061(5) |
| C(13) | 1.090(2)   | 0.6378(14)  | 0.3479(11)  | 0.052(4) |
| C(14) | 1.203(2)   | 0.7005(17)  | 0.4224(13)  | 0.063(5) |
| C(15) | 1.303(2)   | 0.7993(17)  | 0.4154(14)  | 0.067(5) |
| C(16) | 1.294(3)   | 0.8302(17)  | 0.3338(15)  | 0.068(5) |
| C(17) | 1.187(2)   | 0.7712(18)  | 0.2594(14)  | 0.066(5) |
| C(18) | 1.089(2)   | 0.6750(15)  | 0.2671(13)  | 0.055(4) |
| C(19) | 0.472(2)   | 0.6053(16)  | 0.1459(12)  | 0.053(4) |
| C(20) | 0.725(3)   | 0.727(2)    | 0.2621(15)  | 0.076(6) |
| C(21) | 0.5396(16) | 0.5382(12)  | 0.3218(9)   | 0.031(3) |
| N(1)  | 0.6108(16) | 0.3641(10)  | 0.1714(9)   | 0.048(3) |
| N(2)  | 0.8568(16) | 0.4881(12)  | 0.2862(9)   | 0.050(3) |
| N(3)  | 0.9837(17) | 0.5459(12)  | 0.3549(10)  | 0.054(4) |
| N(4)  | 1.229(2)   | 0.6643(16)  | 0.5096(11)  | 0.078(5) |
| N(5)  | 1.404(2)   | 0.9326(17)  | 0.3296(14)  | 0.082(6) |
| O(1)  | 1.1633(19) | 0.5670(13)  | 0.5135(9)   | 0.081(5) |
| O(2)  | 1.315(3)   | 0.7278(18)  | 0.5731(10)  | 0.120(8) |
| O(3)  | 1.498(2)   | 0.9837(15)  | 0.3932(13)  | 0.101(6) |

---

|       |             |            |            |            |
|-------|-------------|------------|------------|------------|
| O(4)  | 1.397(3)    | 0.958(2)   | 0.2541(14) | 0.147(11)  |
| O(5)  | 0.3552(19)  | 0.6329(13) | 0.1083(11) | 0.081(4)   |
| O(6)  | 0.758(2)    | 0.8235(11) | 0.2888(12) | 0.098(6)   |
| O(7)  | 0.472(2)    | 0.549(2)   | 0.3733(13) | 0.169(12)  |
| O(8)  | 1.094(9)    | 0.246(5)   | 0.4442(19) | 0.21(3)    |
| S(1)  | -0.1213(6)  | -0.1933(4) | -0.1987(3) | 0.0667(13) |
| S(2)  | 0.0589(6)   | -0.2862(4) | -0.0485(4) | 0.0648(12) |
| S(3)  | 0.0985(6)   | 0.0642(4)  | -0.1235(3) | 0.0597(11) |
| S(4)  | 0.2638(5)   | -0.0318(3) | 0.0292(3)  | 0.0527(10) |
| Cl(1) | 0.7797(8)   | 0.5546(5)  | 0.0852(5)  | 0.0901(18) |
| Re(1) | 0.65734(10) | 0.55881(6) | 0.21136(6) | 0.0533(3)  |
| H(3)  | -0.2516     | -0.3917    | -0.2324    | 0.106      |
| H(4)  | -0.1076     | -0.4616    | -0.1146    | 0.091      |
| H(5)  | 0.2839      | 0.2309     | -0.0571    | 0.067      |
| H(8)  | 0.4225      | 0.3459     | 0.0698     | 0.057      |
| H(9)  | 0.5318      | 0.0403     | 0.1460     | 0.066      |
| H(10) | 0.7471      | 0.1446     | 0.2491     | 0.064      |
| H(12) | 0.9143      | 0.3380     | 0.3214     | 0.073      |
| H(15) | 1.3732      | 0.8433     | 0.4652     | 0.080      |
| H(17) | 1.1805      | 0.7961     | 0.2051     | 0.079      |
| H(18) | 1.0181      | 0.6329     | 0.2164     | 0.066      |
| H(3A) | 0.9954      | 0.5219     | 0.4050     | 0.064      |

---

### Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for ReL10

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-C(2)   | 1.37(2)   |
| C(1)-S(2)   | 1.744(17) |
| C(1)-S(1)   | 1.758(18) |
| C(2)-S(4)   | 1.742(17) |
| C(2)-S(3)   | 1.757(16) |
| C(3)-C(4)   | 1.35(4)   |
| C(3)-S(1)   | 1.77(2)   |
| C(3)-H(3)   | 0.9300    |
| C(4)-S(2)   | 1.71(2)   |
| C(4)-H(4)   | 0.9300    |
| C(5)-C(6)   | 1.34(3)   |
| C(5)-S(3)   | 1.729(18) |
| C(5)-H(5)   | 0.9300    |
| C(6)-C(7)   | 1.46(2)   |
| C(6)-S(4)   | 1.757(14) |
| C(7)-C(9)   | 1.37(2)   |
| C(7)-C(8)   | 1.43(2)   |
| C(8)-N(1)   | 1.37(2)   |
| C(8)-H(8)   | 0.9300    |
| C(9)-C(10)  | 1.38(2)   |
| C(9)-H(9)   | 0.9300    |
| C(10)-C(11) | 1.35(2)   |
| C(10)-H(10) | 0.9300    |
| C(11)-N(1)  | 1.35(2)   |
| C(11)-C(12) | 1.43(2)   |
| C(12)-N(2)  | 1.32(2)   |
| C(12)-H(12) | 0.9300    |
| C(13)-N(3)  | 1.369(19) |
| C(13)-C(18) | 1.39(2)   |
| C(13)-C(14) | 1.41(3)   |
| C(14)-C(15) | 1.39(2)   |

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(14)-N(4)  | 1.47(2)   |
| C(15)-C(16) | 1.36(3)   |
| C(15)-H(15) | 0.9300    |
| C(16)-C(17) | 1.37(3)   |
| C(16)-N(5)  | 1.46(2)   |
| C(17)-C(18) | 1.37(2)   |
| C(17)-H(17) | 0.9300    |
| C(18)-H(18) | 0.9300    |
| C(19)-O(5)  | 1.16(2)   |
| C(19)-Re(1) | 1.889(17) |
| C(20)-O(6)  | 1.11(3)   |
| C(20)-Re(1) | 1.96(2)   |
| C(21)-O(7)  | 1.075(10) |
| C(21)-Re(1) | 2.188(14) |
| N(1)-Re(1)  | 2.203(11) |
| N(2)-N(3)   | 1.404(19) |
| N(2)-Re(1)  | 2.179(15) |
| N(3)-H(3A)  | 0.8600    |
| N(4)-O(2)   | 1.20(2)   |
| N(4)-O(1)   | 1.23(2)   |
| N(5)-O(3)   | 1.18(2)   |
| N(5)-O(4)   | 1.25(3)   |
| Cl(1)-Re(1) | 2.393(8)  |

---

#### *Bond angles [°] for ReL10*

---

|                  |           |
|------------------|-----------|
| C(2)-C(1)-S(2)   | 121.4(14) |
| C(2)-C(1)-S(1)   | 123.3(14) |
| S(2)-C(1)-S(1)   | 115.2(9)  |
| C(1)-C(2)-S(4)   | 122.0(13) |
| C(1)-C(2)-S(3)   | 122.7(14) |
| S(4)-C(2)-S(3)   | 115.3(9)  |
| C(4)-C(3)-S(1)   | 117.8(17) |
| C(4)-C(3)-H(3)   | 121.1     |
| S(1)-C(3)-H(3)   | 121.1     |
| C(3)-C(4)-S(2)   | 117.4(16) |
| C(3)-C(4)-H(4)   | 121.3     |
| S(2)-C(4)-H(4)   | 121.3     |
| C(6)-C(5)-S(3)   | 119.5(12) |
| C(6)-C(5)-H(5)   | 120.3     |
| S(3)-C(5)-H(5)   | 120.3     |
| C(5)-C(6)-C(7)   | 127.1(14) |
| C(5)-C(6)-S(4)   | 115.9(12) |
| C(7)-C(6)-S(4)   | 117.1(12) |
| C(9)-C(7)-C(8)   | 117.9(15) |
| C(9)-C(7)-C(6)   | 122.5(14) |
| C(8)-C(7)-C(6)   | 119.5(16) |
| N(1)-C(8)-C(7)   | 119.4(15) |
| N(1)-C(8)-H(8)   | 120.3     |
| C(7)-C(8)-H(8)   | 120.3     |
| C(7)-C(9)-C(10)  | 120.7(14) |
| C(7)-C(9)-H(9)   | 119.6     |
| C(10)-C(9)-H(9)  | 119.6     |
| C(11)-C(10)-C(9) | 120.1(16) |

---

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(11)-C(10)-H(10) | 119.9     |
| C(9)-C(10)-H(10)  | 119.9     |
| N(1)-C(11)-C(10)  | 121.0(15) |
| N(1)-C(11)-C(12)  | 116.5(13) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 122.3(15) |
| N(2)-C(12)-C(11)  | 116.6(17) |
| N(2)-C(12)-H(12)  | 121.7     |
| C(11)-C(12)-H(12) | 121.7     |
| N(3)-C(13)-C(18)  | 121.4(15) |
| N(3)-C(13)-C(14)  | 121.5(16) |
| C(18)-C(13)-C(14) | 117.1(14) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 120.7(18) |
| C(15)-C(14)-N(4)  | 116.3(17) |
| C(13)-C(14)-N(4)  | 123.0(15) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 118.7(18) |
| C(16)-C(15)-H(15) | 120.7     |
| C(14)-C(15)-H(15) | 120.7     |
| C(15)-C(16)-C(17) | 122.5(16) |
| C(15)-C(16)-N(5)  | 116.5(19) |
| C(17)-C(16)-N(5)  | 121.0(18) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 118.4(18) |
| C(18)-C(17)-H(17) | 120.8     |
| C(16)-C(17)-H(17) | 120.8     |
| C(17)-C(18)-C(13) | 122.5(18) |
| C(17)-C(18)-H(18) | 118.8     |
| C(13)-C(18)-H(18) | 118.8     |
| O(5)-C(19)-Re(1)  | 177.3(17) |
| O(6)-C(20)-Re(1)  | 177(2)    |
| O(7)-C(21)-Re(1)  | 165(2)    |
| C(11)-N(1)-C(8)   | 120.6(12) |
| C(11)-N(1)-Re(1)  | 114.4(10) |
| C(8)-N(1)-Re(1)   | 124.7(11) |
| C(12)-N(2)-N(3)   | 110.7(15) |
| C(12)-N(2)-Re(1)  | 116.8(12) |
| N(3)-N(2)-Re(1)   | 130.3(11) |
| C(13)-N(3)-N(2)   | 124.6(14) |
| C(13)-N(3)-H(3A)  | 117.7     |
| N(2)-N(3)-H(3A)   | 117.7     |
| O(2)-N(4)-O(1)    | 122.6(17) |
| O(2)-N(4)-C(14)   | 120.1(16) |
| O(1)-N(4)-C(14)   | 117.3(15) |
| O(3)-N(5)-O(4)    | 122.7(17) |
| O(3)-N(5)-C(16)   | 121.6(19) |
| O(4)-N(5)-C(16)   | 115.5(18) |
| C(1)-S(1)-C(3)    | 93.5(12)  |
| C(4)-S(2)-C(1)    | 96.0(10)  |
| C(5)-S(3)-C(2)    | 94.1(8)   |
| C(2)-S(4)-C(6)    | 95.1(8)   |
| C(19)-Re(1)-C(20) | 87.7(9)   |
| C(19)-Re(1)-N(2)  | 174.2(6)  |
| C(20)-Re(1)-N(2)  | 97.4(8)   |
| C(19)-Re(1)-C(21) | 91.7(7)   |
| C(20)-Re(1)-C(21) | 90.9(7)   |
| N(2)-Re(1)-C(21)  | 85.6(5)   |
| C(19)-Re(1)-N(1)  | 101.1(7)  |
| C(20)-Re(1)-N(1)  | 170.8(8)  |
| N(2)-Re(1)-N(1)   | 73.6(5)   |
| C(21)-Re(1)-N(1)  | 86.6(5)   |

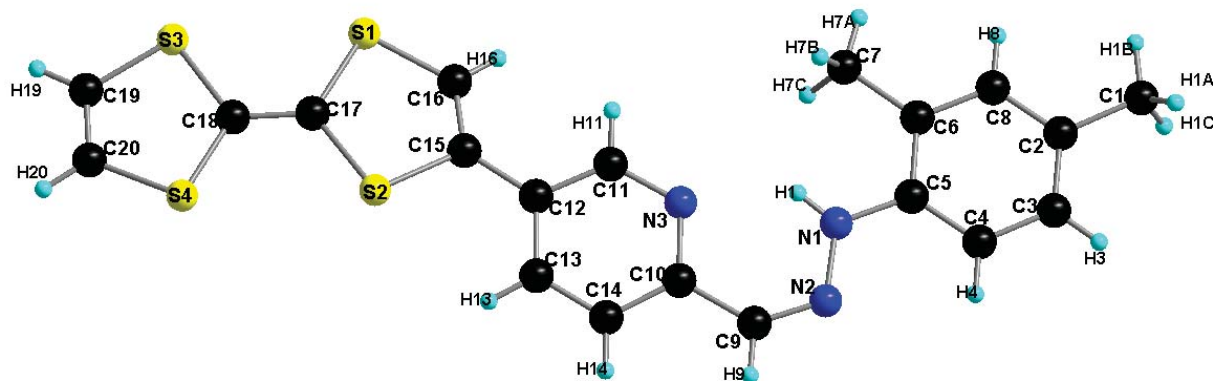
|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(19)-Re(1)-Cl(1) | 89.7(6)  |
| C(20)-Re(1)-Cl(1) | 96.3(7)  |
| N(2)-Re(1)-Cl(1)  | 92.4(4)  |
| C(21)-Re(1)-Cl(1) | 172.7(4) |
| N(1)-Re(1)-Cl(1)  | 86.1(4)  |

---



*Crystal data and structure refinement for L12*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>   |
| Formula weight                    | 427.61  |
| Temperature                       | 293(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system, space group       | monoclinic, Cc  |
| Unit cell dimensions              | a = 7.88(3) Å    α = 90.00(6)°<br>b = 22.09(3) Å    β = 107.756(8)°<br>c = 12.243(5) Å    γ = 90.0(2) ° |
| Volume                            | 2031(8) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.399 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.478 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 888   |
| Crystal size                      | 0.21 x 0.18 x 0.07 mm   |
| Theta range for data collection   | 3.83 to 25.53 °   |
| Limiting indices                  | -9<=h<=9, -26<=k<=26, -12<=l<=14  |
| Reflections collected / unique    | 13143 / 3498 [R(int) = 0.1760]  |
| Completeness to theta = 25.53     | 98.9 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 3498 / 2 / 247  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.034   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0808, wR <sub>2</sub> = 0.0656   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.2491, wR <sub>2</sub> = 0.0875   |
| Absolute structure parameter      | 0.21(12)  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.268 and -0.239 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for L12  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x           | y           | z         | $U(\text{eq})$ |
|-------|-------------|-------------|-----------|----------------|
| C(1)  | 0.8140(12)  | 0.2740(4)   | 0.7760(7) | 0.071(3)       |
| C(2)  | 0.6426(12)  | 0.2453(4)   | 0.7839(8) | 0.047(2)       |
| C(3)  | 0.5251(12)  | 0.2189(4)   | 0.6893(7) | 0.050(3)       |
| C(4)  | 0.3690(11)  | 0.1921(3)   | 0.6979(6) | 0.052(2)       |
| C(5)  | 0.3305(12)  | 0.1919(4)   | 0.8002(7) | 0.047(2)       |
| C(6)  | 0.4486(14)  | 0.2198(4)   | 0.8973(8) | 0.046(2)       |
| C(7)  | 0.4076(11)  | 0.2223(3)   | 1.0094(7) | 0.062(3)       |
| C(8)  | 0.6039(12)  | 0.2460(4)   | 0.8862(7) | 0.053(2)       |
| C(9)  | -0.0806(11) | 0.1117(4)   | 0.7410(7) | 0.059(3)       |
| C(10) | -0.1334(12) | 0.1090(4)   | 0.8452(8) | 0.051(2)       |
| C(11) | -0.0716(12) | 0.1269(3)   | 1.0391(8) | 0.066(3)       |
| C(12) | -0.2302(12) | 0.1029(4)   | 1.0467(8) | 0.052(2)       |
| C(13) | -0.3419(11) | 0.0800(4)   | 0.9448(8) | 0.065(3)       |
| C(14) | -0.2958(13) | 0.0826(3)   | 0.8456(7) | 0.060(3)       |
| C(15) | -0.2747(11) | 0.1026(4)   | 1.1519(7) | 0.051(2)       |
| C(16) | -0.1996(13) | 0.1341(3)   | 1.2462(9) | 0.071(3)       |
| C(17) | -0.4502(13) | 0.0801(3)   | 1.2991(7) | 0.052(3)       |
| C(18) | -0.5778(12) | 0.0647(3)   | 1.3458(7) | 0.059(3)       |
| C(19) | -0.7721(14) | 0.0589(4)   | 1.4759(9) | 0.085(3)       |
| C(20) | -0.8581(14) | 0.0274(5)   | 1.3849(9) | 0.084(4)       |
| N(1)  | 0.1819(11)  | 0.1629(3)   | 0.8155(6) | 0.060(2)       |
| N(2)  | 0.0582(10)  | 0.1356(3)   | 0.7233(6) | 0.058(2)       |
| N(3)  | -0.0203(9)  | 0.1311(3)   | 0.9440(7) | 0.058(2)       |
| S(1)  | -0.2673(3)  | 0.12700(12) | 1.3668(2) | 0.0788(9)      |
| S(2)  | -0.4560(3)  | 0.05711(10) | 1.1600(2) | 0.0705(8)      |
| S(3)  | -0.5671(4)  | 0.08857(12) | 1.4844(2) | 0.0762(9)      |
| S(4)  | -0.7575(4)  | 0.01832(10) | 1.2790(2) | 0.0798(8)      |
| H(1A) | 0.8780      | 0.2453      | 0.7448    | 0.106          |
| H(1B) | 0.8863      | 0.2860      | 0.8512    | 0.106          |
| H(1C) | 0.7857      | 0.3089      | 0.7271    | 0.106          |
| H(3)  | 0.5493      | 0.2189      | 0.6196    | 0.060          |
| H(4)  | 0.2901      | 0.1742      | 0.6336    | 0.062          |
| H(7A) | 0.4962      | 0.2462      | 1.0632    | 0.092          |
| H(7B) | 0.4081      | 0.1820      | 1.0390    | 0.092          |
| H(7C) | 0.2924      | 0.2402      | 0.9975    | 0.092          |
| H(8)  | 0.6832      | 0.2645      | 0.9497    | 0.064          |
| H(9)  | -0.1594     | 0.0933      | 0.6772    | 0.071          |

---

|       |            |           |          |       |
|-------|------------|-----------|----------|-------|
| H(11) | 0.0075     | 0.1416    | 1.1067   | 0.079 |
| H(13) | -0.4499    | 0.0627    | 0.9436   | 0.078 |
| H(14) | -0.3723    | 0.0667    | 0.7781   | 0.072 |
| H(16) | -0.1079    | 0.1608    | 1.2475   | 0.085 |
| H(19) | -0.8216    | 0.0650    | 1.5350   | 0.102 |
| H(20) | -0.9692    | 0.0107    | 1.3778   | 0.101 |
| H(1)  | 0.1671(16) | 0.1620(3) | 0.883(5) | 0.072 |

---

*Bond lengths [Å] for LI2*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-C(2)   | 1.523(11) |
| C(2)-C(3)   | 1.372(10) |
| C(2)-C(8)   | 1.377(10) |
| C(3)-C(4)   | 1.398(12) |
| C(4)-C(5)   | 1.375(9)  |
| C(5)-N(1)   | 1.397(9)  |
| C(5)-C(6)   | 1.408(11) |
| C(6)-C(8)   | 1.398(12) |
| C(6)-C(7)   | 1.503(11) |
| C(9)-N(2)   | 1.291(9)  |
| C(9)-C(10)  | 1.459(11) |
| C(10)-N(3)  | 1.356(9)  |
| C(10)-C(14) | 1.409(12) |
| C(11)-N(3)  | 1.348(8)  |
| C(11)-C(12) | 1.386(11) |
| C(12)-C(13) | 1.385(9)  |
| C(12)-C(15) | 1.435(9)  |
| C(13)-C(14) | 1.371(10) |
| C(15)-C(16) | 1.323(11) |
| C(15)-S(2)  | 1.775(10) |
| C(16)-S(1)  | 1.722(9)  |
| C(17)-C(18) | 1.343(8)  |
| C(17)-S(2)  | 1.764(8)  |
| C(17)-S(1)  | 1.763(11) |
| C(18)-S(4)  | 1.737(10) |
| C(18)-S(3)  | 1.755(9)  |
| C(19)-C(20) | 1.312(13) |
| C(19)-S(3)  | 1.718(11) |
| C(20)-S(4)  | 1.726(9)  |
| N(1)-N(2)   | 1.385(9)  |

---

*Bond angles [°] for LI2*

---

|                |          |
|----------------|----------|
| C(3)-C(2)-C(8) | 119.6(9) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 120.4(8) |
| C(8)-C(2)-C(1) | 120.0(9) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 119.9(8) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 120.9(8) |
| C(4)-C(5)-N(1) | 123.4(9) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 119.6(9) |
| N(1)-C(5)-C(6) | 116.9(8) |
| C(8)-C(6)-C(5) | 118.2(8) |
| C(8)-C(6)-C(7) | 120.7(9) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 121.1(9) |

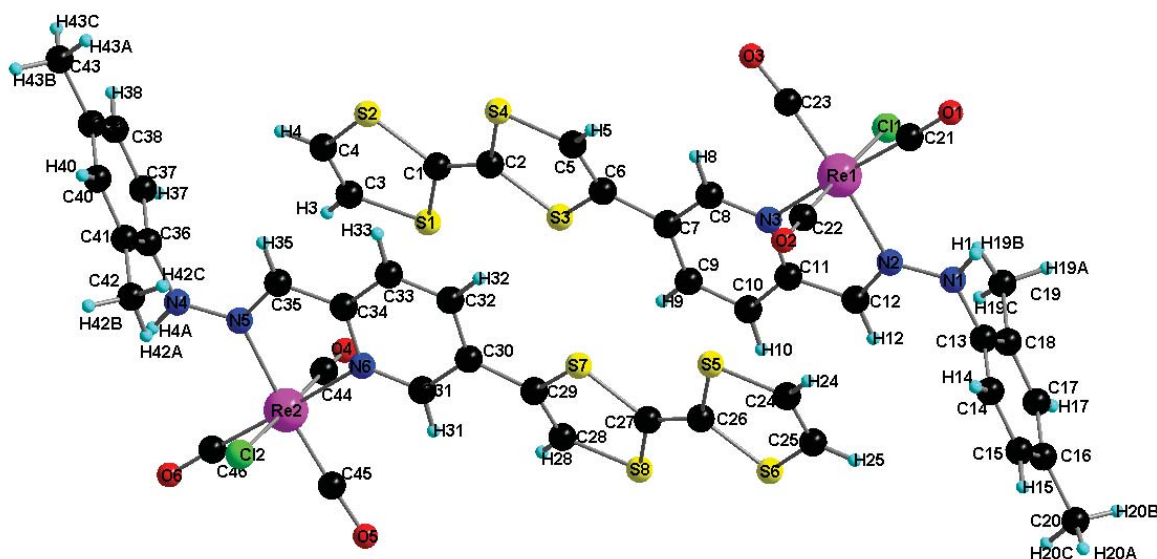
---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(2)-C(8)-C(6)    | 121.8(9) |
| N(2)-C(9)-C(10)   | 130.2(8) |
| N(3)-C(10)-C(14)  | 119.8(8) |
| N(3)-C(10)-C(9)   | 118.7(8) |
| C(14)-C(10)-C(9)  | 121.5(9) |
| N(3)-C(11)-C(12)  | 126.8(8) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 114.7(8) |
| C(13)-C(12)-C(15) | 123.0(8) |
| C(11)-C(12)-C(15) | 122.3(9) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 121.0(9) |
| C(13)-C(14)-C(10) | 120.4(8) |
| C(16)-C(15)-C(12) | 127.9(8) |
| C(16)-C(15)-S(2)  | 113.7(7) |
| C(12)-C(15)-S(2)  | 118.3(6) |
| C(15)-C(16)-S(1)  | 121.8(8) |
| C(18)-C(17)-S(2)  | 122.4(6) |
| C(18)-C(17)-S(1)  | 124.0(6) |
| S(2)-C(17)-S(1)   | 113.6(5) |
| C(17)-C(18)-S(4)  | 123.9(6) |
| C(17)-C(18)-S(3)  | 120.9(6) |
| S(4)-C(18)-S(3)   | 115.1(5) |
| C(20)-C(19)-S(3)  | 119.2(9) |
| C(19)-C(20)-S(4)  | 117.5(9) |
| N(2)-N(1)-C(5)    | 120.1(7) |
| C(9)-N(2)-N(1)    | 117.6(7) |
| C(11)-N(3)-C(10)  | 117.2(8) |
| C(16)-S(1)-C(17)  | 94.2(5)  |
| C(17)-S(2)-C(15)  | 96.1(4)  |
| C(19)-S(3)-C(18)  | 93.4(5)  |
| C(20)-S(4)-C(18)  | 94.2(6)  |

---

*Crystal data and structure refinement for ReL12*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>112</sub> H <sub>118</sub> C <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>17</sub> Re <sub>4</sub> S <sub>16</sub> |
| Formula weight                    | 3333.46  |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P 1 21/n 1   |
| Unit cell dimensions              | a = 8.7712(3) Å    α = 90 °<br>b = 34.2285(10) Å    β = 93.986(3) °<br>c = 21.5956(6) Å    γ = 90 °              |
| Volume                            | 6467.9(3) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 2, 1.712 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 11.572 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 3292   |
| Crystal size                      | 0.21 x 0.16 x 0.05 mm  |
| Theta range for data collection   | 2.42 to 76.60 °  |
| Limiting indices                  | -8<=h<=10, -42<=k<=36, -26<=l<=26  |
| Reflections collected / unique    | 36503 / 12385 [R(int) = 0.0617]  |
| Completeness to theta = 67.00     | 92.9 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 12385 / 24 / 682   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.083  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0901, wR <sub>2</sub> = 0.1855  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1033, wR <sub>2</sub> = 0.1911  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.953 and -2.807 e.Å <sup>-3</sup>   |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ReL12*

*U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.*

|       | x          | y         | z          | U (eq)    |
|-------|------------|-----------|------------|-----------|
| C(1)  | 0.0711(17) | 0.4698(4) | 0.2759(9)  | 0.052(4)  |
| C(2)  | 0.1333(17) | 0.5051(4) | 0.2754(8)  | 0.047(4)  |
| C(3)  | -0.017(2)  | 0.3993(5) | 0.2539(14) | 0.087(8)  |
| C(4)  | -0.065(2)  | 0.4076(5) | 0.3082(15) | 0.098(10) |
| C(5)  | 0.2454(17) | 0.5729(4) | 0.3033(7)  | 0.046(4)  |
| C(6)  | 0.2906(16) | 0.5665(4) | 0.2467(7)  | 0.043(3)  |
| C(7)  | 0.3882(16) | 0.5927(3) | 0.2112(7)  | 0.039(3)  |
| C(8)  | 0.4067(15) | 0.6312(3) | 0.2298(6)  | 0.035(3)  |
| C(9)  | 0.4583(17) | 0.5810(4) | 0.1594(7)  | 0.046(4)  |
| C(10) | 0.5470(18) | 0.6066(4) | 0.1292(7)  | 0.049(4)  |
| C(11) | 0.5580(16) | 0.6449(4) | 0.1499(6)  | 0.036(3)  |
| C(12) | 0.6402(15) | 0.6751(4) | 0.1177(6)  | 0.037(3)  |
| C(13) | 0.7905(16) | 0.7343(4) | 0.0594(7)  | 0.038(3)  |
| C(14) | 0.9467(18) | 0.7352(4) | 0.0677(7)  | 0.044(3)  |
| C(15) | 1.0371(18) | 0.7293(4) | 0.0180(7)  | 0.049(4)  |
| C(16) | 0.9690(18) | 0.7229(4) | -0.0403(6) | 0.042(3)  |
| C(17) | 0.8097(19) | 0.7226(4) | -0.0476(7) | 0.048(4)  |
| C(18) | 0.7177(18) | 0.7286(4) | 0.0015(7)  | 0.045(3)  |
| C(19) | 0.5428(18) | 0.7282(5) | -0.0096(9) | 0.059(4)  |
| C(20) | 1.067(2)   | 0.7170(6) | -0.0947(8) | 0.073(6)  |
| C(21) | 0.5324(15) | 0.7739(4) | 0.2352(6)  | 0.035(3)  |
| C(22) | 0.690(2)   | 0.7110(4) | 0.2843(8)  | 0.051(4)  |
| C(23) | 0.3918(13) | 0.7169(3) | 0.2901(5)  | 0.023(2)  |
| C(24) | 0.994(2)   | 0.6552(5) | 0.2198(13) | 0.082(7)  |
| C(25) | 1.036(2)   | 0.6468(5) | 0.1642(13) | 0.081(7)  |
| C(26) | 0.8888(19) | 0.5859(4) | 0.1962(9)  | 0.055(4)  |
| C(27) | 0.8242(17) | 0.5502(4) | 0.1962(8)  | 0.047(4)  |
| C(28) | 0.7088(19) | 0.4827(5) | 0.1710(8)  | 0.055(4)  |
| C(29) | 0.6662(17) | 0.4899(4) | 0.2275(7)  | 0.043(3)  |
| C(30) | 0.5749(16) | 0.4641(4) | 0.2663(6)  | 0.038(3)  |
| C(31) | 0.5674(15) | 0.4245(3) | 0.2533(6)  | 0.034(3)  |

|        |             |              |             |             |
|--------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| C(32)  | 0.5006(18)  | 0.4773(4)    | 0.3170(6)   | 0.042(3)    |
| C(33)  | 0.4199(16)  | 0.4514(4)    | 0.3492(6)   | 0.040(3)    |
| C(34)  | 0.4160(15)  | 0.4120(4)    | 0.3353(6)   | 0.032(3)    |
| C(35)  | 0.3365(15)  | 0.3836(3)    | 0.3691(6)   | 0.032(3)    |
| C(36)  | 0.1939(16)  | 0.3257(4)    | 0.4350(7)   | 0.039(3)    |
| C(37)  | 0.0368(16)  | 0.3256(4)    | 0.4263(7)   | 0.038(3)    |
| C(38)  | -0.0506(17) | 0.3329(5)    | 0.4769(7)   | 0.048(4)    |
| C(39)  | 0.0202(18)  | 0.3395(5)    | 0.5360(7)   | 0.049(4)    |
| C(40)  | 0.1775(18)  | 0.3393(4)    | 0.5425(7)   | 0.046(3)    |
| C(41)  | 0.2674(16)  | 0.3323(4)    | 0.4936(7)   | 0.041(3)    |
| C(42)  | 0.4401(19)  | 0.3331(5)    | 0.5028(9)   | 0.064(5)    |
| C(43)  | -0.075(2)   | 0.3464(6)    | 0.5907(8)   | 0.073(6)    |
| C(44)  | 0.296(2)    | 0.3429(5)    | 0.2043(8)   | 0.051(4)    |
| C(45)  | 0.5978(15)  | 0.3350(4)    | 0.2066(5)   | 0.029(2)    |
| C(46)  | 0.4580(18)  | 0.2801(5)    | 0.2614(7)   | 0.055(4)    |
| C(47)  | 0.689(3)    | 0.4324(8)    | 0.4805(15)  | 0.119(11)   |
| C(48)  | 0.578(3)    | 0.4419(9)    | 0.5298(16)  | 0.130(12)   |
| C(49)  | 0.318(4)    | 0.4487(9)    | 0.5473(13)  | 0.126(11)   |
| C(50)  | 0.158(4)    | 0.4508(10)   | 0.5160(14)  | 0.130(11)   |
| Cl(1)  | 0.3026(4)   | 0.72646(9)   | 0.14432(17) | 0.0426(8)   |
| Cl(2)  | 0.6788(4)   | 0.33041(9)   | 0.35009(17) | 0.0443(8)   |
| N(1)   | 0.7058(13)  | 0.7402(3)    | 0.1122(5)   | 0.039(3)    |
| N(2)   | 0.6373(10)  | 0.7109(2)    | 0.1413(4)   | 0.0193(18)  |
| N(3)   | 0.4886(12)  | 0.6572(3)    | 0.2006(5)   | 0.031(2)    |
| N(4)   | 0.2786(12)  | 0.3186(3)    | 0.3823(5)   | 0.038(3)    |
| N(5)   | 0.3441(11)  | 0.3465(3)    | 0.3505(4)   | 0.027(2)    |
| N(6)   | 0.4896(12)  | 0.3989(3)    | 0.2859(5)   | 0.031(2)    |
| O(1)   | 0.5367(13)  | 0.8066(3)    | 0.2418(5)   | 0.054(3)    |
| O(2)   | 0.7882(15)  | 0.7078(4)    | 0.3189(6)   | 0.066(3)    |
| O(3)   | 0.3138(16)  | 0.7141(4)    | 0.3332(7)   | 0.082(4)    |
| O(4)   | 0.2037(16)  | 0.3464(4)    | 0.1687(6)   | 0.073(4)    |
| O(5)   | 0.6803(16)  | 0.3350(4)    | 0.1612(7)   | 0.082(4)    |
| O(6)   | 0.4575(14)  | 0.2467(3)    | 0.2568(6)   | 0.073(4)    |
| O(7)   | 0.429(2)    | 0.4420(4)    | 0.5047(7)   | 0.088(5)    |
| Re(1)  | 0.51529(7)  | 0.718325(15) | 0.22397(3)  | 0.03236(15) |
| Re(2)  | 0.46929(7)  | 0.336532(16) | 0.26855(3)  | 0.03497(16) |
| S(1)   | 0.0849(6)   | 0.43527(11)  | 0.2173(3)   | 0.0699(13)  |
| S(2)   | -0.0262(5)  | 0.45323(13)  | 0.3405(3)   | 0.0674(13)  |
| S(3)   | 0.2323(5)   | 0.52192(10)  | 0.2115(2)   | 0.0500(9)   |
| S(4)   | 0.1278(5)   | 0.53911(11)  | 0.3357(2)   | 0.0546(10)  |
| S(5)   | 0.8799(5)   | 0.62065(11)  | 0.2546(3)   | 0.0637(12)  |
| S(6)   | 0.9840(5)   | 0.60203(13)  | 0.1313(3)   | 0.0678(13)  |
| S(7)   | 0.7251(5)   | 0.53483(10)  | 0.26180(19) | 0.0481(9)   |
| S(8)   | 0.8210(5)   | 0.51698(12)  | 0.1366(2)   | 0.0603(11)  |
| H(3)   | -0.0357     | 0.3751       | 0.2354      | 0.104       |
| H(4)   | -0.1191     | 0.3892       | 0.3294      | 0.117       |
| H(5)   | 0.2766      | 0.5952       | 0.3253      | 0.055       |
| H(8)   | 0.3590      | 0.6394       | 0.2646      | 0.042       |
| H(9)   | 0.4452      | 0.5556       | 0.1448      | 0.056       |
| H(10)  | 0.5990      | 0.5984       | 0.0954      | 0.059       |
| H(12)  | 0.6919      | 0.6694       | 0.0826      | 0.045       |
| H(14)  | 0.9931      | 0.7398       | 0.1070      | 0.053       |
| H(15)  | 1.1430      | 0.7296       | 0.0243      | 0.059       |
| H(17)  | 0.7630      | 0.7181       | -0.0869     | 0.058       |
| H(19A) | 0.5110      | 0.7491       | -0.0373     | 0.089       |
| H(19B) | 0.4974      | 0.7316       | 0.0293      | 0.089       |
| H(19C) | 0.5106      | 0.7037       | -0.0276     | 0.089       |
| H(20A) | 1.1715      | 0.7228       | -0.0821     | 0.109       |

---

|        |         |        |         |       |
|--------|---------|--------|---------|-------|
| H(20B) | 1.0324  | 0.7342 | -0.1280 | 0.109 |
| H(20C) | 1.0585  | 0.6904 | -0.1086 | 0.109 |
| H(24)  | 1.0228  | 0.6783 | 0.2397  | 0.099 |
| H(25)  | 1.0933  | 0.6645 | 0.1428  | 0.098 |
| H(28)  | 0.6792  | 0.4598 | 0.1503  | 0.066 |
| H(31)  | 0.6192  | 0.4151 | 0.2202  | 0.040 |
| H(32)  | 0.5061  | 0.5035 | 0.3286  | 0.051 |
| H(33)  | 0.3655  | 0.4604 | 0.3818  | 0.048 |
| H(35)  | 0.2815  | 0.3906 | 0.4027  | 0.039 |
| H(37)  | -0.0107 | 0.3207 | 0.3872  | 0.046 |
| H(38)  | -0.1566 | 0.3333 | 0.4712  | 0.058 |
| H(40)  | 0.2254  | 0.3441 | 0.5815  | 0.055 |
| H(42A) | 0.4832  | 0.3224 | 0.4669  | 0.096 |
| H(42B) | 0.4725  | 0.3179 | 0.5387  | 0.096 |
| H(42C) | 0.4739  | 0.3596 | 0.5088  | 0.096 |
| H(43A) | -0.0686 | 0.3734 | 0.6027  | 0.109 |
| H(43B) | -0.0384 | 0.3303 | 0.6248  | 0.109 |
| H(43C) | -0.1801 | 0.3399 | 0.5791  | 0.109 |
| H(47A) | 0.6592  | 0.4085 | 0.4599  | 0.179 |
| H(47B) | 0.7905  | 0.4296 | 0.5001  | 0.179 |
| H(47C) | 0.6886  | 0.4533 | 0.4508  | 0.179 |
| H(48A) | 0.5882  | 0.4226 | 0.5628  | 0.156 |
| H(48B) | 0.6020  | 0.4673 | 0.5478  | 0.156 |
| H(49A) | 0.3410  | 0.4731 | 0.5690  | 0.152 |
| H(49B) | 0.3225  | 0.4279 | 0.5778  | 0.152 |
| H(50A) | 0.1584  | 0.4677 | 0.4806  | 0.196 |
| H(50B) | 0.0894  | 0.4608 | 0.5447  | 0.196 |
| H(50C) | 0.1263  | 0.4251 | 0.5029  | 0.196 |
| H(1)   | 0.6977  | 0.7636 | 0.1262  | 0.047 |
| H(4A)  | 0.2881  | 0.2948 | 0.3703  | 0.045 |

---

Bond lengths [Å] for **ReL12**

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-C(2)   | 1.328(18) |
| C(1)-S(1)   | 1.742(17) |
| C(1)-S(2)   | 1.777(16) |
| C(2)-S(4)   | 1.750(16) |
| C(2)-S(3)   | 1.775(15) |
| C(3)-C(4)   | 1.30(3)   |
| C(3)-S(1)   | 1.74(2)   |
| C(4)-S(2)   | 1.73(2)   |
| C(5)-C(6)   | 1.33(2)   |
| C(5)-S(4)   | 1.728(13) |
| C(6)-C(7)   | 1.487(18) |
| C(6)-S(3)   | 1.765(14) |
| C(7)-C(9)   | 1.37(2)   |
| C(7)-C(8)   | 1.384(17) |
| C(8)-N(3)   | 1.329(14) |
| C(9)-C(10)  | 1.365(19) |
| C(10)-C(11) | 1.388(18) |
| C(11)-N(3)  | 1.354(16) |
| C(11)-C(12) | 1.463(17) |
| C(12)-N(2)  | 1.330(14) |
| C(13)-C(14) | 1.37(2)   |
| C(13)-C(18) | 1.38(2)   |
| C(13)-N(1)  | 1.418(15) |
| C(14)-C(15) | 1.392(19) |



---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(15)-C(16) | 1.37(2)   |
| C(16)-C(17) | 1.40(2)   |
| C(16)-C(20) | 1.52(2)   |
| C(17)-C(18) | 1.39(2)   |
| C(18)-C(19) | 1.54(2)   |
| C(21)-O(1)  | 1.130(15) |
| C(21)-Re(1) | 1.922(12) |
| C(22)-O(2)  | 1.11(2)   |
| C(22)-Re(1) | 1.95(2)   |
| C(23)-O(3)  | 1.196(15) |
| C(23)-Re(1) | 1.852(10) |
| C(24)-C(25) | 1.31(3)   |
| C(24)-S(5)  | 1.750(19) |
| C(25)-S(6)  | 1.74(2)   |
| C(26)-C(27) | 1.347(19) |
| C(26)-S(5)  | 1.739(18) |
| C(26)-S(6)  | 1.768(17) |
| C(27)-S(8)  | 1.717(17) |
| C(27)-S(7)  | 1.791(15) |
| C(28)-C(29) | 1.33(2)   |
| C(28)-S(8)  | 1.731(15) |
| C(29)-C(30) | 1.490(18) |
| C(29)-S(7)  | 1.767(14) |
| C(30)-C(31) | 1.385(18) |
| C(30)-C(32) | 1.388(19) |
| C(31)-N(6)  | 1.339(15) |
| C(32)-C(33) | 1.358(18) |
| C(33)-C(34) | 1.380(18) |
| C(34)-N(6)  | 1.360(15) |
| C(34)-C(35) | 1.428(16) |
| C(35)-N(5)  | 1.335(14) |
| C(36)-C(37) | 1.38(2)   |
| C(36)-C(41) | 1.40(2)   |
| C(36)-N(4)  | 1.422(15) |
| C(37)-C(38) | 1.401(19) |
| C(38)-C(39) | 1.40(2)   |
| C(39)-C(40) | 1.38(2)   |
| C(39)-C(43) | 1.51(2)   |
| C(40)-C(41) | 1.382(19) |
| C(41)-C(42) | 1.51(2)   |
| C(44)-O(4)  | 1.08(2)   |
| C(44)-Re(2) | 2.00(2)   |
| C(45)-O(5)  | 1.258(17) |
| C(45)-Re(2) | 1.809(11) |
| C(46)-O(6)  | 1.149(19) |
| C(46)-Re(2) | 1.939(18) |
| C(47)-C(48) | 1.53(4)   |
| C(48)-O(7)  | 1.38(3)   |
| C(49)-O(7)  | 1.40(3)   |
| C(49)-C(50) | 1.51(4)   |
| Cl(1)-Re(1) | 2.464(4)  |
| Cl(2)-Re(2) | 2.464(4)  |
| N(1)-N(2)   | 1.347(12) |
| N(2)-Re(1)  | 2.160(7)  |
| N(3)-Re(1)  | 2.162(10) |
| N(4)-N(5)   | 1.329(13) |
| N(5)-Re(2)  | 2.174(8)  |
| N(6)-Re(2)  | 2.174(9)  |

---

*Bond angles [deg] for ReL12*

---

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(2)-C(1)-S(1)    | 124.2(13) |
| C(2)-C(1)-S(2)    | 121.2(14) |
| S(1)-C(1)-S(2)    | 114.5(8)  |
| C(1)-C(2)-S(4)    | 124.5(13) |
| C(1)-C(2)-S(3)    | 121.7(13) |
| S(4)-C(2)-S(3)    | 113.8(7)  |
| C(4)-C(3)-S(1)    | 117.6(17) |
| C(3)-C(4)-S(2)    | 119.4(16) |
| C(6)-C(5)-S(4)    | 119.3(11) |
| C(5)-C(6)-C(7)    | 126.5(13) |
| C(5)-C(6)-S(3)    | 116.1(11) |
| C(7)-C(6)-S(3)    | 117.4(11) |
| C(9)-C(7)-C(8)    | 117.6(12) |
| C(9)-C(7)-C(6)    | 123.4(12) |
| C(8)-C(7)-C(6)    | 119.0(12) |
| N(3)-C(8)-C(7)    | 123.8(12) |
| C(10)-C(9)-C(7)   | 120.3(13) |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 118.7(12) |
| N(3)-C(11)-C(10)  | 121.9(11) |
| N(3)-C(11)-C(12)  | 115.4(11) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 122.6(12) |
| N(2)-C(12)-C(11)  | 116.5(10) |
| C(14)-C(13)-C(18) | 121.2(12) |
| C(14)-C(13)-N(1)  | 117.9(14) |
| C(18)-C(13)-N(1)  | 120.9(13) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 121.0(14) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 119.7(15) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 118.2(13) |
| C(15)-C(16)-C(20) | 119.9(15) |
| C(17)-C(16)-C(20) | 121.9(14) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 122.9(14) |
| C(13)-C(18)-C(17) | 117.1(14) |
| C(13)-C(18)-C(19) | 122.5(13) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 120.4(15) |
| O(1)-C(21)-Re(1)  | 177.5(12) |
| O(2)-C(22)-Re(1)  | 178.3(15) |
| O(3)-C(23)-Re(1)  | 176.9(11) |
| C(25)-C(24)-S(5)  | 116.9(16) |
| C(24)-C(25)-S(6)  | 118.8(15) |
| C(27)-C(26)-S(5)  | 125.4(14) |
| C(27)-C(26)-S(6)  | 120.3(14) |
| S(5)-C(26)-S(6)   | 114.2(8)  |
| C(26)-C(27)-S(8)  | 125.9(13) |
| C(26)-C(27)-S(7)  | 119.6(14) |
| S(8)-C(27)-S(7)   | 114.5(8)  |
| C(29)-C(28)-S(8)  | 118.2(12) |
| C(28)-C(29)-C(30) | 127.2(13) |
| C(28)-C(29)-S(7)  | 117.1(11) |
| C(30)-C(29)-S(7)  | 115.7(11) |
| C(31)-C(30)-C(32) | 117.5(12) |
| C(31)-C(30)-C(29) | 119.2(12) |
| C(32)-C(30)-C(29) | 123.3(12) |

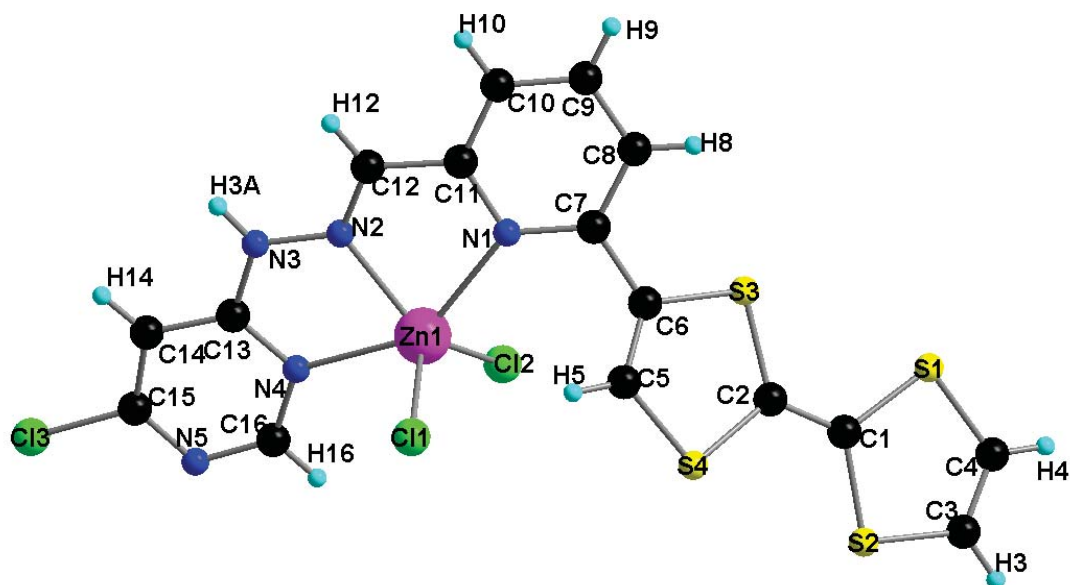
|                   |           |
|-------------------|-----------|
| N(6)-C(31)-C(30)  | 123.4(11) |
| C(33)-C(32)-C(30) | 118.8(12) |
| C(32)-C(33)-C(34) | 122.1(12) |
| N(6)-C(34)-C(33)  | 119.2(11) |
| N(6)-C(34)-C(35)  | 116.8(10) |
| C(33)-C(34)-C(35) | 124.0(11) |
| N(5)-C(35)-C(34)  | 117.3(10) |
| C(37)-C(36)-C(41) | 121.2(12) |
| C(37)-C(36)-N(4)  | 117.6(13) |
| C(41)-C(36)-N(4)  | 121.2(13) |
| C(36)-C(37)-C(38) | 119.3(14) |
| C(39)-C(38)-C(37) | 120.6(14) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 118.0(14) |
| C(40)-C(39)-C(43) | 121.8(16) |
| C(38)-C(39)-C(43) | 120.2(15) |
| C(39)-C(40)-C(41) | 123.0(15) |
| C(40)-C(41)-C(36) | 117.9(13) |
| C(40)-C(41)-C(42) | 121.0(15) |
| C(36)-C(41)-C(42) | 121.1(14) |
| O(4)-C(44)-Re(2)  | 178.7(14) |
| O(5)-C(45)-Re(2)  | 176.2(12) |
| O(6)-C(46)-Re(2)  | 177.2(13) |
| O(7)-C(48)-C(47)  | 111(3)    |
| O(7)-C(49)-C(50)  | 112(2)    |
| N(2)-N(1)-C(13)   | 122.9(10) |
| C(12)-N(2)-N(1)   | 119.2(9)  |
| C(12)-N(2)-Re(1)  | 116.7(7)  |
| N(1)-N(2)-Re(1)   | 124.1(7)  |
| C(8)-N(3)-C(11)   | 117.6(11) |
| C(8)-N(3)-Re(1)   | 126.1(8)  |
| C(11)-N(3)-Re(1)  | 116.2(8)  |
| N(5)-N(4)-C(36)   | 124.1(10) |
| N(4)-N(5)-C(35)   | 119.7(9)  |
| N(4)-N(5)-Re(2)   | 124.7(7)  |
| C(35)-N(5)-Re(2)  | 115.6(7)  |
| C(31)-N(6)-C(34)  | 119.0(10) |
| C(31)-N(6)-Re(2)  | 126.1(8)  |
| C(34)-N(6)-Re(2)  | 114.9(8)  |
| C(48)-O(7)-C(49)  | 115(2)    |
| C(23)-Re(1)-C(21) | 88.5(5)   |
| C(23)-Re(1)-C(22) | 87.4(5)   |
| C(21)-Re(1)-C(22) | 89.5(6)   |
| C(23)-Re(1)-N(2)  | 169.9(4)  |
| C(21)-Re(1)-N(2)  | 100.5(4)  |
| C(22)-Re(1)-N(2)  | 97.3(5)   |
| C(23)-Re(1)-N(3)  | 95.4(4)   |
| C(21)-Re(1)-N(3)  | 173.6(5)  |
| C(22)-Re(1)-N(3)  | 95.7(5)   |
| N(2)-Re(1)-N(3)   | 75.2(3)   |
| C(23)-Re(1)-Cl(1) | 94.9(4)   |
| C(21)-Re(1)-Cl(1) | 91.4(4)   |
| C(22)-Re(1)-Cl(1) | 177.5(4)  |
| N(2)-Re(1)-Cl(1)  | 80.3(3)   |
| N(3)-Re(1)-Cl(1)  | 83.2(3)   |
| C(45)-Re(2)-C(46) | 86.7(5)   |
| C(45)-Re(2)-C(44) | 88.5(5)   |
| C(46)-Re(2)-C(44) | 91.2(7)   |
| C(45)-Re(2)-N(5)  | 169.4(5)  |

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(46)-Re(2)-N(5)  | 101.3(5) |
| C(44)-Re(2)-N(5)  | 98.3(5)  |
| C(45)-Re(2)-N(6)  | 96.2(5)  |
| C(46)-Re(2)-N(6)  | 174.5(6) |
| C(44)-Re(2)-N(6)  | 93.5(6)  |
| N(5)-Re(2)-N(6)   | 75.3(4)  |
| C(45)-Re(2)-Cl(2) | 93.1(4)  |
| C(46)-Re(2)-Cl(2) | 90.2(5)  |
| C(44)-Re(2)-Cl(2) | 177.9(4) |
| N(5)-Re(2)-Cl(2)  | 79.9(3)  |
| N(6)-Re(2)-Cl(2)  | 85.0(3)  |
| C(3)-S(1)-C(1)    | 94.9(10) |
| C(4)-S(2)-C(1)    | 93.6(11) |
| C(6)-S(3)-C(2)    | 95.1(7)  |
| C(5)-S(4)-C(2)    | 95.4(7)  |
| C(26)-S(5)-C(24)  | 95.4(10) |
| C(25)-S(6)-C(26)  | 94.4(10) |
| C(29)-S(7)-C(27)  | 93.9(7)  |
| C(27)-S(8)-C(28)  | 96.2(8)  |

---

*Crystal data and structure refinement for ZnL13*

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>76</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>20</sub> O <sub>5</sub> S <sub>16</sub> Zn <sub>4</sub> |
| Formula weight                    | 2547.39   |
| Temperature                       | 293.0(1) K  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |
| Crystal system, space group       | triclinic, P -1   |
| Unit cell dimensions              | a = 12.4025(3) Å    α =   |
| 63.050(3)°                        | b = 15.3089(4) Å    β =   |
| 88.851(2)°                        | c = 15.5042(4) Å    γ =   |
| 77.934(2)°                        |   |
| Volume                            | 2556.67(11) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 1, 1.655 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 7.487 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1290  |
| Crystal size                      | 0.31 x 0.17 x 0.1 mm  |
| Theta range for data collection   | 3.21 to 76.50 °   |
| Limiting indices                  | -15<=h<=11, -19<=k<=18, -   |
| 19<=l<=16                         |   |
| Reflections collected / unique    | 19615 / 10424 [R(int) = 0.0480]   |
| Completeness to theta = 75.00     | 98.1 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.40163   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 10424 / 0 / 523   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.144   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0603, wR <sub>2</sub> = 0.1798   |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0679, wR <sub>2</sub> = 0.1916   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.055 and -1.033 e.Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for ZnL13  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x         | y         | z          | U (eq)     |
|-------|-----------|-----------|------------|------------|
| C(1)  | 1.0352(4) | 0.0952(3) | 0.2034(3)  | 0.0646(9)  |
| C(2)  | 0.9823(4) | 0.1221(3) | 0.2673(3)  | 0.0609(9)  |
| C(3)  | 1.0839(7) | 0.0631(6) | 0.0577(5)  | 0.106(2)   |
| C(4)  | 1.1788(7) | 0.0399(6) | 0.1071(6)  | 0.111(2)   |
| C(5)  | 0.8324(3) | 0.1716(3) | 0.3635(3)  | 0.0606(8)  |
| C(6)  | 0.9268(3) | 0.1616(3) | 0.4095(3)  | 0.0559(8)  |
| C(7)  | 0.9360(3) | 0.1751(3) | 0.4961(2)  | 0.0497(7)  |
| C(8)  | 1.0222(3) | 0.1125(3) | 0.5691(3)  | 0.0564(8)  |
| C(9)  | 1.0267(4) | 0.1213(3) | 0.6538(3)  | 0.0612(8)  |
| C(10) | 0.9471(3) | 0.1927(3) | 0.6641(2)  | 0.0554(7)  |
| C(11) | 0.8683(3) | 0.2564(2) | 0.5876(2)  | 0.0488(7)  |
| C(12) | 0.7932(3) | 0.3426(3) | 0.5909(2)  | 0.0520(7)  |
| C(13) | 0.6136(3) | 0.5594(3) | 0.4178(3)  | 0.0536(7)  |
| C(14) | 0.5383(3) | 0.6482(3) | 0.4046(3)  | 0.0614(8)  |
| C(15) | 0.4903(3) | 0.7070(3) | 0.3113(4)  | 0.0673(10) |
| C(16) | 0.5822(4) | 0.6035(3) | 0.2577(3)  | 0.0665(9)  |
| C(17) | 0.7979(3) | 0.7264(3) | 0.4252(3)  | 0.0569(8)  |
| C(18) | 0.8374(3) | 0.7000(3) | 0.3569(3)  | 0.0557(7)  |
| C(19) | 0.7513(9) | 0.7353(5) | 0.5812(4)  | 0.134(4)   |
| C(20) | 0.6810(8) | 0.8108(5) | 0.5160(5)  | 0.131(3)   |
| C(21) | 0.9419(3) | 0.6069(3) | 0.2679(2)  | 0.0508(7)  |
| C(22) | 0.8710(3) | 0.6834(3) | 0.2003(2)  | 0.0499(7)  |
| C(23) | 0.8472(3) | 0.6948(3) | 0.1029(2)  | 0.0491(6)  |
| C(24) | 0.7374(3) | 0.7298(3) | 0.0614(3)  | 0.0606(8)  |
| C(25) | 0.7127(3) | 0.7269(4) | -0.0234(4) | 0.0692(11) |
| C(26) | 0.7981(3) | 0.6903(4) | -0.0658(3) | 0.0673(10) |
| C(27) | 0.9044(3) | 0.6635(3) | -0.0245(3) | 0.0520(7)  |
| C(28) | 0.9966(3) | 0.6342(3) | -0.0725(2) | 0.0522(7)  |
| C(29) | 1.2799(3) | 0.6181(3) | -0.0571(2) | 0.0475(6)  |
| C(30) | 1.3730(3) | 0.6103(3) | -0.1085(3) | 0.0550(7)  |
| C(31) | 1.4642(3) | 0.6265(3) | -0.0762(3) | 0.0585(8)  |

---

|       |             |             |              |             |
|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| C(32) | 1.3764(3)   | 0.6546(4)   | 0.0398(3)    | 0.0628(9)   |
| Cl(1) | 0.59009(7)  | 0.32029(8)  | 0.38172(9)   | 0.0657(2)   |
| Cl(2) | 0.84567(9)  | 0.42289(8)  | 0.26709(7)   | 0.0655(2)   |
| Cl(3) | 0.39403(14) | 0.81668(10) | 0.28761(13)  | 0.1041(5)   |
| Cl(4) | 1.16451(7)  | 0.47175(7)  | 0.19683(6)   | 0.0579(2)   |
| Cl(5) | 1.13883(8)  | 0.74672(8)  | 0.14097(7)   | 0.0657(2)   |
| Cl(6) | 1.58469(8)  | 0.61433(10) | -0.13226(9)  | 0.0753(3)   |
| N(1)  | 0.8608(2)   | 0.2490(2)   | 0.5041(2)    | 0.0490(6)   |
| N(2)  | 0.7368(2)   | 0.4078(2)   | 0.5119(2)    | 0.0483(6)   |
| N(3)  | 0.6668(3)   | 0.4924(2)   | 0.5061(2)    | 0.0567(7)   |
| N(4)  | 0.6357(3)   | 0.5370(2)   | 0.3446(2)    | 0.0539(6)   |
| N(5)  | 0.5117(3)   | 0.6888(3)   | 0.2371(3)    | 0.0734(9)   |
| N(6)  | 0.9303(2)   | 0.6643(2)   | 0.0595(2)    | 0.0459(5)   |
| N(7)  | 1.0934(2)   | 0.6271(2)   | -0.03982(19) | 0.0479(6)   |
| N(8)  | 1.1837(2)   | 0.6026(3)   | -0.0819(2)   | 0.0551(7)   |
| N(9)  | 1.2801(2)   | 0.6414(2)   | 0.0155(2)    | 0.0524(6)   |
| N(10) | 1.4701(3)   | 0.6484(3)   | -0.0020(3)   | 0.0707(9)   |
| S(1)  | 1.17946(12) | 0.05001(12) | 0.21401(11)  | 0.0874(4)   |
| S(2)  | 0.96568(12) | 0.10352(10) | 0.10186(8)   | 0.0803(3)   |
| S(3)  | 1.04917(9)  | 0.12616(10) | 0.36286(9)   | 0.0720(3)   |
| S(4)  | 0.83708(9)  | 0.15209(8)  | 0.26174(8)   | 0.0691(3)   |
| S(5)  | 0.84742(11) | 0.66096(9)  | 0.54693(8)   | 0.0729(3)   |
| S(6)  | 0.68976(10) | 0.83282(9)  | 0.39610(9)   | 0.0765(3)   |
| S(7)  | 0.94562(8)  | 0.59475(7)  | 0.38417(6)   | 0.0601(2)   |
| S(8)  | 0.78862(9)  | 0.76932(8)  | 0.23429(7)   | 0.0685(3)   |
| Zn(1) | 0.73755(4)  | 0.38207(3)  | 0.39050(3)   | 0.04991(14) |
| Zn(2) | 1.11979(3)  | 0.63794(3)  | 0.08804(3)   | 0.04838(14) |
| H(3)  | 1.0804      | 0.0579      | 0.0004       | 0.127       |
| H(4)  | 1.2446      | 0.0185      | 0.0853       | 0.134       |
| H(5)  | 0.7649      | 0.1889      | 0.3855       | 0.073       |
| H(8)  | 1.0759      | 0.0654      | 0.5604       | 0.068       |
| H(9)  | 1.0826      | 0.0796      | 0.7031       | 0.073       |
| H(10) | 0.9464      | 0.1981      | 0.7215       | 0.067       |
| H(12) | 0.7871      | 0.3492      | 0.6477       | 0.062       |
| H(14) | 0.5226      | 0.6655      | 0.4545       | 0.074       |
| H(16) | 0.5965      | 0.5876      | 0.2068       | 0.080       |
| H(19) | 0.7498      | 0.7214      | 0.6461       | 0.161       |
| H(20) | 0.6277      | 0.8519      | 0.5326       | 0.157       |
| H(21) | 0.9889      | 0.5604      | 0.2533       | 0.061       |
| H(24) | 0.6819      | 0.7547      | 0.0909       | 0.073       |
| H(25) | 0.6403      | 0.7489      | -0.0516      | 0.083       |
| H(26) | 0.7836      | 0.6841      | -0.1211      | 0.081       |
| H(28) | 0.9856      | 0.6212      | -0.1243      | 0.063       |
| H(30) | 1.3721      | 0.5953      | -0.1603      | 0.066       |
| H(32) | 1.3776      | 0.6697      | 0.0914       | 0.075       |
| H(3A) | 0.6569      | 0.5027      | 0.5561       | 0.068       |
| H(8A) | 1.1802      | 0.5786      | -0.1220      | 0.066       |

---

*Bond lengths [Å] for ZnL13*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-C(2)   | 1.347(5)  |
| C(1)-S(2)   | 1.751(5)  |
| C(1)-S(1)   | 1.760(5)  |
| C(2)-S(3)   | 1.744(4)  |
| C(2)-S(4)   | 1.757(4)  |
| C(3)-C(4)   | 1.310(11) |
| C(3)-S(2)   | 1.722(7)  |
| C(3)-H(3)   | 0.9300    |
| C(4)-S(1)   | 1.733(7)  |
| C(4)-H(4)   | 0.9300    |
| C(5)-C(6)   | 1.328(6)  |
| C(5)-S(4)   | 1.731(4)  |
| C(5)-H(5)   | 0.9300    |
| C(6)-C(7)   | 1.459(5)  |
| C(6)-S(3)   | 1.757(4)  |
| C(7)-N(1)   | 1.359(4)  |
| C(7)-C(8)   | 1.407(5)  |
| C(8)-C(9)   | 1.382(5)  |
| C(8)-H(8)   | 0.9300    |
| C(9)-C(10)  | 1.377(5)  |
| C(9)-H(9)   | 0.9300    |
| C(10)-C(11) | 1.383(5)  |
| C(10)-H(10) | 0.9300    |
| C(11)-N(1)  | 1.356(4)  |
| C(11)-C(12) | 1.468(4)  |
| C(12)-N(2)  | 1.273(5)  |
| C(12)-H(12) | 0.9300    |
| C(13)-N(4)  | 1.335(5)  |
| C(13)-N(3)  | 1.356(5)  |
| C(13)-C(14) | 1.410(5)  |
| C(14)-C(15) | 1.375(6)  |
| C(14)-H(14) | 0.9300    |
| C(15)-N(5)  | 1.311(6)  |
| C(15)-Cl(3) | 1.732(4)  |
| C(16)-N(5)  | 1.314(6)  |
| C(16)-N(4)  | 1.343(5)  |
| C(16)-H(16) | 0.9300    |
| C(17)-C(18) | 1.345(5)  |
| C(17)-S(5)  | 1.738(4)  |
| C(17)-S(6)  | 1.761(4)  |
| C(18)-S(8)  | 1.748(4)  |
| C(18)-S(7)  | 1.754(4)  |
| C(19)-C(20) | 1.294(10) |
| C(19)-S(5)  | 1.719(6)  |
| C(19)-H(19) | 0.9300    |
| C(20)-S(6)  | 1.738(6)  |
| C(20)-H(20) | 0.9300    |
| C(21)-C(22) | 1.318(5)  |
| C(21)-S(7)  | 1.727(3)  |
| C(21)-H(21) | 0.9300    |
| C(22)-C(23) | 1.468(5)  |
| C(22)-S(8)  | 1.760(3)  |
| C(23)-N(6)  | 1.338(4)  |
| C(23)-C(24) | 1.404(5)  |
| C(24)-C(25) | 1.379(6)  |



---

|             |            |
|-------------|------------|
| C(24)-H(24) | 0.9300     |
| C(25)-C(26) | 1.387(6)   |
| C(25)-H(25) | 0.9300     |
| C(26)-C(27) | 1.373(5)   |
| C(26)-H(26) | 0.9300     |
| C(27)-N(6)  | 1.355(4)   |
| C(27)-C(28) | 1.454(5)   |
| C(28)-N(7)  | 1.277(4)   |
| C(28)-H(28) | 0.9300     |
| C(29)-N(9)  | 1.326(4)   |
| C(29)-N(8)  | 1.360(4)   |
| C(29)-C(30) | 1.405(4)   |
| C(30)-C(31) | 1.359(5)   |
| C(30)-H(30) | 0.9300     |
| C(31)-N(10) | 1.344(5)   |
| C(31)-Cl(6) | 1.732(4)   |
| C(32)-N(10) | 1.326(5)   |
| C(32)-N(9)  | 1.340(5)   |
| C(32)-H(32) | 0.9300     |
| Cl(1)-Zn(1) | 2.2601(10) |
| Cl(2)-Zn(1) | 2.2390(10) |
| Cl(4)-Zn(2) | 2.2767(10) |
| Cl(5)-Zn(2) | 2.2165(9)  |
| N(1)-Zn(1)  | 2.267(3)   |
| N(2)-N(3)   | 1.367(4)   |
| N(2)-Zn(1)  | 2.089(3)   |
| N(3)-H(3A)  | 0.8600     |
| N(4)-Zn(1)  | 2.231(3)   |
| N(6)-Zn(2)  | 2.316(3)   |
| N(7)-N(8)   | 1.355(4)   |
| N(7)-Zn(2)  | 2.100(3)   |
| N(8)-H(8A)  | 0.8600     |
| N(9)-Zn(2)  | 2.264(3)   |

---

### Bond angles [°] for ZnL13

---

|                |          |
|----------------|----------|
| C(2)-C(1)-S(2) | 122.5(4) |
| C(2)-C(1)-S(1) | 123.1(4) |
| S(2)-C(1)-S(1) | 114.4(2) |
| C(1)-C(2)-S(3) | 124.0(4) |
| C(1)-C(2)-S(4) | 121.1(3) |
| S(3)-C(2)-S(4) | 114.8(2) |
| C(4)-C(3)-S(2) | 118.1(5) |
| C(4)-C(3)-H(3) | 121.0    |
| S(2)-C(3)-H(3) | 121.0    |
| C(3)-C(4)-S(1) | 118.7(5) |
| C(3)-C(4)-H(4) | 120.7    |
| S(1)-C(4)-H(4) | 120.7    |
| C(6)-C(5)-S(4) | 118.9(3) |
| C(6)-C(5)-H(5) | 120.6    |
| S(4)-C(5)-H(5) | 120.6    |
| C(5)-C(6)-C(7) | 125.1(3) |
| C(5)-C(6)-S(3) | 116.5(3) |
| C(7)-C(6)-S(3) | 118.3(3) |

---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| N(1)-C(7)-C(8)    | 121.4(3)   |
| N(1)-C(7)-C(6)    | 118.8(3)   |
| C(8)-C(7)-C(6)    | 119.8(3)   |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 119.7(3)   |
| C(9)-C(8)-H(8)    | 120.1      |
| C(7)-C(8)-H(8)    | 120.1      |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 118.9(3)   |
| C(10)-C(9)-H(9)   | 120.5      |
| C(8)-C(9)-H(9)    | 120.5      |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 118.9(3)   |
| C(9)-C(10)-H(10)  | 120.5      |
| C(11)-C(10)-H(10) | 120.5      |
| N(1)-C(11)-C(10)  | 123.5(3)   |
| N(1)-C(11)-C(12)  | 116.4(3)   |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.9(3)   |
| N(2)-C(12)-C(11)  | 116.4(3)   |
| N(2)-C(12)-H(12)  | 121.8      |
| C(11)-C(12)-H(12) | 121.8      |
| N(4)-C(13)-N(3)   | 116.9(3)   |
| N(4)-C(13)-C(14)  | 121.8(4)   |
| N(3)-C(13)-C(14)  | 121.3(3)   |
| C(15)-C(14)-C(13) | 113.9(4)   |
| C(15)-C(14)-H(14) | 123.0      |
| C(13)-C(14)-H(14) | 123.0      |
| N(5)-C(15)-C(14)  | 126.0(4)   |
| N(5)-C(15)-Cl(3)  | 116.2(3)   |
| C(14)-C(15)-Cl(3) | 117.7(3)   |
| N(5)-C(16)-N(4)   | 126.7(4)   |
| N(5)-C(16)-H(16)  | 116.6      |
| N(4)-C(16)-H(16)  | 116.6      |
| C(18)-C(17)-S(5)  | 124.0(3)   |
| C(18)-C(17)-S(6)  | 121.4(3)   |
| S(5)-C(17)-S(6)   | 114.6(2)   |
| C(17)-C(18)-S(8)  | 123.0(3)   |
| C(17)-C(18)-S(7)  | 122.1(3)   |
| S(8)-C(18)-S(7)   | 114.86(19) |
| C(20)-C(19)-S(5)  | 119.4(4)   |
| C(20)-C(19)-H(19) | 120.3      |
| S(5)-C(19)-H(19)  | 120.3      |
| C(19)-C(20)-S(6)  | 117.6(4)   |
| C(19)-C(20)-H(20) | 121.2      |
| S(6)-C(20)-H(20)  | 121.2      |
| C(22)-C(21)-S(7)  | 118.6(3)   |
| C(22)-C(21)-H(21) | 120.7      |
| S(7)-C(21)-H(21)  | 120.7      |
| C(21)-C(22)-C(23) | 124.3(3)   |
| C(21)-C(22)-S(8)  | 117.2(3)   |
| C(23)-C(22)-S(8)  | 118.0(2)   |
| N(6)-C(23)-C(24)  | 122.0(3)   |
| N(6)-C(23)-C(22)  | 118.4(3)   |
| C(24)-C(23)-C(22) | 119.4(3)   |
| C(25)-C(24)-C(23) | 119.5(3)   |
| C(25)-C(24)-H(24) | 120.3      |
| C(23)-C(24)-H(24) | 120.3      |
| C(24)-C(25)-C(26) | 118.5(4)   |
| C(24)-C(25)-H(25) | 120.7      |
| C(26)-C(25)-H(25) | 120.7      |
| C(27)-C(26)-C(25) | 118.8(4)   |

---

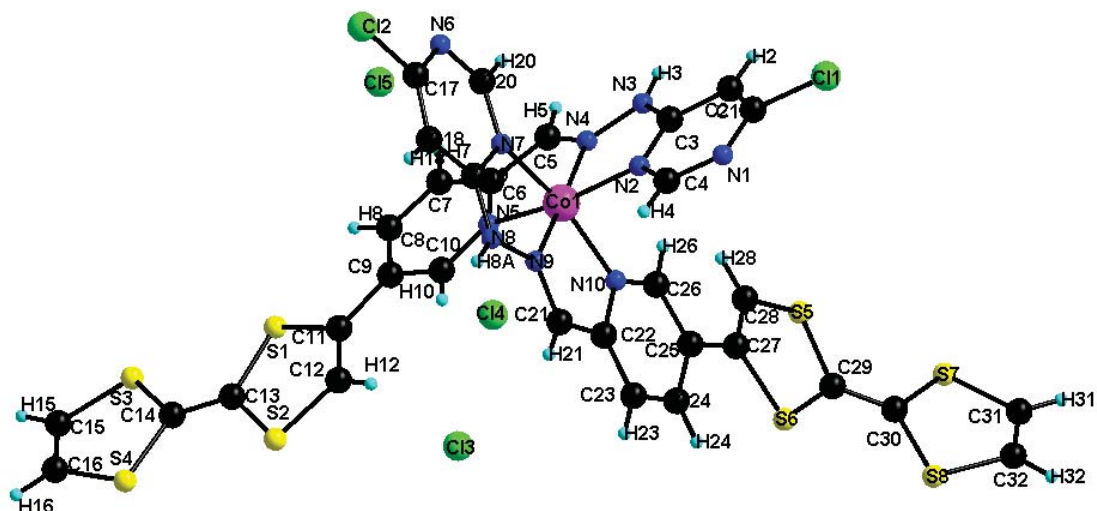
|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(27)-C(26)-H(26) | 120.6     |
| C(25)-C(26)-H(26) | 120.6     |
| N(6)-C(27)-C(26)  | 123.6(3)  |
| N(6)-C(27)-C(28)  | 116.4(3)  |
| C(26)-C(27)-C(28) | 120.0(3)  |
| N(7)-C(28)-C(27)  | 116.7(3)  |
| N(7)-C(28)-H(28)  | 121.6     |
| C(27)-C(28)-H(28) | 121.6     |
| N(9)-C(29)-N(8)   | 117.0(3)  |
| N(9)-C(29)-C(30)  | 123.0(3)  |
| N(8)-C(29)-C(30)  | 119.9(3)  |
| C(31)-C(30)-C(29) | 114.3(3)  |
| C(31)-C(30)-H(30) | 122.9     |
| C(29)-C(30)-H(30) | 122.9     |
| N(10)-C(31)-C(30) | 125.4(3)  |
| N(10)-C(31)-Cl(6) | 116.7(3)  |
| C(30)-C(31)-Cl(6) | 117.8(3)  |
| N(10)-C(32)-N(9)  | 127.0(3)  |
| N(10)-C(32)-H(32) | 116.5     |
| N(9)-C(32)-H(32)  | 116.5     |
| C(11)-N(1)-C(7)   | 117.3(3)  |
| C(11)-N(1)-Zn(1)  | 111.5(2)  |
| C(7)-N(1)-Zn(1)   | 130.3(2)  |
| C(12)-N(2)-N(3)   | 121.2(3)  |
| C(12)-N(2)-Zn(1)  | 120.8(2)  |
| N(3)-N(2)-Zn(1)   | 117.8(2)  |
| C(13)-N(3)-N(2)   | 117.0(3)  |
| C(13)-N(3)-H(3A)  | 121.5     |
| N(2)-N(3)-H(3A)   | 121.5     |
| C(13)-N(4)-C(16)  | 116.4(3)  |
| C(13)-N(4)-Zn(1)  | 114.0(2)  |
| C(16)-N(4)-Zn(1)  | 128.9(3)  |
| C(15)-N(5)-C(16)  | 115.0(4)  |
| C(23)-N(6)-C(27)  | 117.5(3)  |
| C(23)-N(6)-Zn(2)  | 130.3(2)  |
| C(27)-N(6)-Zn(2)  | 111.2(2)  |
| C(28)-N(7)-N(8)   | 120.5(3)  |
| C(28)-N(7)-Zn(2)  | 121.6(2)  |
| N(8)-N(7)-Zn(2)   | 117.7(2)  |
| N(7)-N(8)-C(29)   | 116.3(3)  |
| N(7)-N(8)-H(8A)   | 121.8     |
| C(29)-N(8)-H(8A)  | 121.8     |
| C(29)-N(9)-C(32)  | 116.0(3)  |
| C(29)-N(9)-Zn(2)  | 113.6(2)  |
| C(32)-N(9)-Zn(2)  | 130.1(2)  |
| C(32)-N(10)-C(31) | 114.3(3)  |
| C(4)-S(1)-C(1)    | 94.0(3)   |
| C(3)-S(2)-C(1)    | 94.8(3)   |
| C(2)-S(3)-C(6)    | 95.08(19) |
| C(5)-S(4)-C(2)    | 94.64(18) |
| C(19)-S(5)-C(17)  | 94.2(3)   |
| C(20)-S(6)-C(17)  | 93.9(3)   |
| C(21)-S(7)-C(18)  | 94.68(17) |
| C(18)-S(8)-C(22)  | 94.25(16) |
| N(2)-Zn(1)-N(4)   | 73.23(11) |
| N(2)-Zn(1)-Cl(2)  | 130.13(9) |
| N(4)-Zn(1)-Cl(2)  | 96.66(9)  |
| N(2)-Zn(1)-Cl(1)  | 110.59(9) |

|                   |            |
|-------------------|------------|
| N(4)-Zn(1)-Cl(1)  | 93.46(9)   |
| Cl(2)-Zn(1)-Cl(1) | 118.81(4)  |
| N(2)-Zn(1)-N(1)   | 74.53(10)  |
| N(4)-Zn(1)-N(1)   | 146.82(10) |
| Cl(2)-Zn(1)-N(1)  | 98.05(8)   |
| Cl(1)-Zn(1)-N(1)  | 105.05(8)  |
| N(7)-Zn(2)-Cl(5)  | 142.13(9)  |
| N(7)-Zn(2)-N(9)   | 72.08(10)  |
| Cl(5)-Zn(2)-N(9)  | 95.39(8)   |
| N(7)-Zn(2)-Cl(4)  | 99.91(9)   |
| Cl(5)-Zn(2)-Cl(4) | 117.24(4)  |
| N(9)-Zn(2)-Cl(4)  | 96.57(9)   |
| N(7)-Zn(2)-N(6)   | 73.28(10)  |
| Cl(5)-Zn(2)-N(6)  | 104.29(7)  |
| N(9)-Zn(2)-N(6)   | 143.12(10) |
| Cl(4)-Zn(2)-N(6)  | 101.44(8)  |

---

*Crystal data and structure refinement for CoL14*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> Co N <sub>12</sub> O <sub>5</sub> S <sub>8</sub> |
| Formula weight                    | 1202.03  |
| Temperature                       | 294.0(1) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | Trigonal, R -3   |
| Unit cell dimensions              | a = 34.7339(17) Å    α = 90 °<br>b = 34.7339(17) Å    β = 90 °<br>c = 20.0135(9) Å    γ = 120 °  |
| Volume                            | 20910.3(17) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 18, 1.718 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 8.880 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 11070  |
| Crystal size                      | 0.25 x 0.19 x 0.1 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.54 to 76.15 °  |
| Limiting indices<br>22<=l<=25     | -41<=h<=41, -43<=k<=37, -  |
| Reflections collected / unique    | 16779 / 9297 [R(int) = 0.0648]   |
| Completeness to theta = 72.00     | 98.2 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.25398  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 9297 / 0 / 505   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.031  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0906, wR <sub>2</sub> = 0.2502  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1413, wR <sub>2</sub> = 0.2823  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.981 and -0.680 e.Å <sup>-3</sup>   |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for CoL14  
 $U(eq)$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x         | y         | z         | U (eq)     |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|
| C(1)  | 0.6819(3) | 0.4308(2) | 0.9157(4) | 0.057(2)   |
| C(2)  | 0.6514(2) | 0.4430(2) | 0.9334(4) | 0.0547(18) |
| C(3)  | 0.6446(2) | 0.4697(2) | 0.8865(4) | 0.0471(16) |
| C(4)  | 0.6963(2) | 0.4658(2) | 0.8171(5) | 0.0550(18) |
| C(5)  | 0.5924(2) | 0.5275(2) | 0.8403(4) | 0.0454(15) |
| C(6)  | 0.5989(2) | 0.5522(2) | 0.7803(4) | 0.0448(15) |
| C(7)  | 0.5739(2) | 0.5713(2) | 0.7609(4) | 0.0513(17) |
| C(8)  | 0.5842(2) | 0.5955(2) | 0.7038(3) | 0.0443(15) |
| C(9)  | 0.6201(2) | 0.6018(2) | 0.6655(3) | 0.0428(14) |
| C(10) | 0.6433(2) | 0.5797(2) | 0.6848(3) | 0.0432(15) |
| C(11) | 0.6340(2) | 0.6303(2) | 0.6059(4) | 0.0498(16) |
| C(12) | 0.6708(2) | 0.6419(2) | 0.5682(3) | 0.0457(15) |
| C(13) | 0.6322(2) | 0.6802(2) | 0.5116(4) | 0.0478(16) |
| C(14) | 0.6192(2) | 0.7000(2) | 0.4678(4) | 0.0523(17) |
| C(15) | 0.5759(4) | 0.7299(5) | 0.4023(7) | 0.110(5)   |
| C(16) | 0.6095(4) | 0.7368(4) | 0.3621(6) | 0.088(3)   |
| C(17) | 0.5635(4) | 0.4063(3) | 0.6338(5) | 0.079(3)   |
| C(18) | 0.6065(4) | 0.4337(3) | 0.6162(6) | 0.087(3)   |
| C(19) | 0.6328(3) | 0.4677(2) | 0.6616(4) | 0.0542(19) |
| C(20) | 0.5707(3) | 0.4416(2) | 0.7294(5) | 0.059(2)   |
| C(21) | 0.7330(2) | 0.5583(2) | 0.7047(3) | 0.0449(15) |
| C(22) | 0.7433(2) | 0.5854(2) | 0.7640(4) | 0.0474(16) |
| C(23) | 0.7829(2) | 0.6233(2) | 0.7776(4) | 0.0444(15) |
| C(24) | 0.7892(2) | 0.6449(2) | 0.8368(4) | 0.0436(15) |
| C(25) | 0.7548(2) | 0.6290(2) | 0.8846(4) | 0.0464(16) |
| C(26) | 0.7147(2) | 0.5910(2) | 0.8664(3) | 0.0398(13) |

---

|       |             |             |             |            |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|
| C(27) | 0.7594(2)   | 0.6498(2)   | 0.9487(4)   | 0.0482(16) |
| C(28) | 0.7274(3)   | 0.6417(3)   | 0.9930(5)   | 0.071(2)   |
| C(29) | 0.7974(3)   | 0.6977(4)   | 1.0521(5)   | 0.086(3)   |
| C(30) | 0.8264(3)   | 0.7153(4)   | 1.1039(6)   | 0.086(3)   |
| C(31) | 0.8607(5)   | 0.7260(5)   | 1.2209(6)   | 0.108(4)   |
| C(32) | 0.8920(6)   | 0.7325(5)   | 1.1801(7)   | 0.115(5)   |
| Cl(1) | 0.69289(8)  | 0.39883(7)  | 0.96980(13) | 0.0745(7)  |
| Cl(2) | 0.52942(15) | 0.36300(10) | 0.58099(17) | 0.1338(16) |
| Cl(3) | 0.76594(6)  | 0.63333(6)  | 0.59181(10) | 0.0549(4)  |
| Co(1) | 0.65571(4)  | 0.51873(4)  | 0.77441(6)  | 0.0424(3)  |
| N(1)  | 0.7048(2)   | 0.4415(2)   | 0.8585(4)   | 0.0593(17) |
| N(2)  | 0.66814(19) | 0.48076(18) | 0.8282(3)   | 0.0458(13) |
| N(3)  | 0.61600(19) | 0.4837(2)   | 0.8978(3)   | 0.0476(14) |
| N(4)  | 0.61686(18) | 0.50928(18) | 0.8460(3)   | 0.0452(13) |
| N(5)  | 0.63209(18) | 0.55544(18) | 0.7393(3)   | 0.0416(12) |
| N(6)  | 0.5439(3)   | 0.4098(2)   | 0.6898(5)   | 0.077(2)   |
| N(7)  | 0.6132(2)   | 0.4704(2)   | 0.7202(3)   | 0.0517(15) |
| N(8)  | 0.6752(2)   | 0.4961(2)   | 0.6506(3)   | 0.0580(16) |
| N(9)  | 0.6926(2)   | 0.5251(2)   | 0.7023(3)   | 0.0512(14) |
| N(10) | 0.70936(17) | 0.57077(19) | 0.8099(3)   | 0.0418(12) |
| S(1)  | 0.60149(6)  | 0.65407(7)  | 0.58355(10) | 0.0565(5)  |
| S(2)  | 0.68143(6)  | 0.67856(6)  | 0.50303(9)  | 0.0511(4)  |
| S(3)  | 0.57285(8)  | 0.70644(10) | 0.47990(14) | 0.0788(7)  |
| S(4)  | 0.64756(7)  | 0.72242(6)  | 0.39112(9)  | 0.0544(5)  |
| S(5)  | 0.73974(8)  | 0.67230(10) | 1.06524(13) | 0.0821(8)  |
| S(6)  | 0.81272(7)  | 0.69294(9)  | 0.97170(11) | 0.0766(7)  |
| S(7)  | 0.81072(11) | 0.71881(12) | 1.18567(15) | 0.1047(11) |
| S(8)  | 0.88383(9)  | 0.73442(12) | 1.09439(17) | 0.1015(10) |
| Cl(4) | 0.7415(3)   | 0.4907(3)   | 0.5678(6)   | 0.156(4)   |
| Cl(6) | 0.4720(4)   | 0.5738(4)   | 0.8137(6)   | 0.170(4)   |
| H(2)  | 0.6361      | 0.4344      | 0.9738      | 0.066      |
| H(4)  | 0.7112      | 0.4732      | 0.7764      | 0.066      |
| H(5)  | 0.5721      | 0.5247      | 0.8729      | 0.054      |
| H(7)  | 0.5501      | 0.5675      | 0.7869      | 0.062      |
| H(8)  | 0.5672      | 0.6080      | 0.6904      | 0.053      |
| H(10) | 0.6666      | 0.5823      | 0.6587      | 0.052      |
| H(12) | 0.6895      | 0.6305      | 0.5771      | 0.055      |
| H(15) | 0.5549      | 0.7375      | 0.3891      | 0.133      |
| H(16) | 0.6123      | 0.7490      | 0.3198      | 0.106      |
| H(18) | 0.6180      | 0.4301      | 0.5762      | 0.105      |
| H(20) | 0.5584      | 0.4443      | 0.7692      | 0.071      |
| H(21) | 0.7536      | 0.5643      | 0.6709      | 0.054      |
| H(23) | 0.8057      | 0.6342      | 0.7461      | 0.053      |
| H(24) | 0.8162      | 0.6704      | 0.8457      | 0.052      |
| H(26) | 0.6910      | 0.5800      | 0.8962      | 0.048      |
| H(28) | 0.6984      | 0.6193      | 0.9847      | 0.086      |
| H(31) | 0.8641      | 0.7250      | 1.2669      | 0.130      |
| H(32) | 0.9188      | 0.7362      | 1.1961      | 0.138      |
| H(3)  | 0.5994      | 0.4775      | 0.9327      | 0.057      |
| H(8A) | 0.6897      | 0.4963      | 0.6157      | 0.070      |

---

*Bond lengths [Å] for CoL14*

---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(1)-N(1)   | 1.336(11) |
| C(1)-C(2)   | 1.372(12) |
| C(1)-Cl(1)  | 1.725(7)  |
| C(2)-C(3)   | 1.419(10) |
| C(2)-H(2)   | 0.9300    |
| C(3)-N(3)   | 1.324(9)  |
| C(3)-N(2)   | 1.367(10) |
| C(4)-N(1)   | 1.318(10) |
| C(4)-N(2)   | 1.334(9)  |
| C(4)-H(4)   | 0.9300    |
| C(5)-N(4)   | 1.293(9)  |
| C(5)-C(6)   | 1.426(10) |
| C(5)-H(5)   | 0.9300    |
| C(6)-N(5)   | 1.374(9)  |
| C(6)-C(7)   | 1.383(10) |
| C(7)-C(8)   | 1.358(10) |
| C(7)-H(7)   | 0.9300    |
| C(8)-C(9)   | 1.383(10) |
| C(8)-H(8)   | 0.9300    |
| C(9)-C(10)  | 1.417(9)  |
| C(9)-C(11)  | 1.469(10) |
| C(10)-N(5)  | 1.312(8)  |
| C(10)-H(10) | 0.9300    |
| C(11)-C(12) | 1.360(10) |
| C(11)-S(1)  | 1.759(8)  |
| C(12)-S(2)  | 1.730(7)  |
| C(12)-H(12) | 0.9300    |
| C(13)-C(14) | 1.323(10) |
| C(13)-S(2)  | 1.749(7)  |
| C(13)-S(1)  | 1.752(8)  |
| C(14)-S(3)  | 1.750(8)  |
| C(14)-S(4)  | 1.779(8)  |
| C(15)-C(16) | 1.337(16) |
| C(15)-S(3)  | 1.732(11) |
| C(15)-H(15) | 0.9300    |
| C(16)-S(4)  | 1.731(10) |
| C(16)-H(16) | 0.9300    |
| C(17)-N(6)  | 1.347(14) |
| C(17)-C(18) | 1.356(16) |
| C(17)-Cl(2) | 1.732(9)  |
| C(18)-C(19) | 1.406(12) |
| C(18)-H(18) | 0.9300    |
| C(19)-N(8)  | 1.320(11) |
| C(19)-N(7)  | 1.383(11) |
| C(20)-N(6)  | 1.299(11) |
| C(20)-N(7)  | 1.316(10) |
| C(20)-H(20) | 0.9300    |
| C(21)-N(9)  | 1.297(9)  |
| C(21)-C(22) | 1.443(11) |
| C(21)-H(21) | 0.9300    |
| C(22)-C(23) | 1.374(10) |
| C(22)-N(10) | 1.377(8)  |
| C(23)-C(24) | 1.362(10) |
| C(23)-H(23) | 0.9300    |
| C(24)-C(25) | 1.409(10) |



---

|             |           |
|-------------|-----------|
| C(24)-H(24) | 0.9300    |
| C(25)-C(26) | 1.404(9)  |
| C(25)-C(27) | 1.443(11) |
| C(26)-N(10) | 1.294(9)  |
| C(26)-H(26) | 0.9300    |
| C(27)-C(28) | 1.337(12) |
| C(27)-S(6)  | 1.763(7)  |
| C(28)-S(5)  | 1.717(10) |
| C(28)-H(28) | 0.9300    |
| C(29)-C(30) | 1.358(15) |
| C(29)-S(6)  | 1.727(11) |
| C(29)-S(5)  | 1.760(10) |
| C(30)-S(7)  | 1.749(11) |
| C(30)-S(8)  | 1.770(11) |
| C(31)-C(32) | 1.288(19) |
| C(31)-S(7)  | 1.772(15) |
| C(31)-H(31) | 0.9300    |
| C(32)-S(8)  | 1.745(14) |
| C(32)-H(32) | 0.9300    |
| Co(1)-N(9)  | 1.869(6)  |
| Co(1)-N(4)  | 1.881(6)  |
| Co(1)-N(2)  | 1.911(5)  |
| Co(1)-N(7)  | 1.923(6)  |
| Co(1)-N(5)  | 1.959(6)  |
| Co(1)-N(10) | 1.969(6)  |
| N(3)-N(4)   | 1.356(8)  |
| N(3)-H(3)   | 0.8600    |
| N(8)-N(9)   | 1.357(9)  |
| N(8)-H(8A)  | 0.8600    |

---

### Bond angles [°] for CoL14

---

|                 |          |
|-----------------|----------|
| N(1)-C(1)-C(2)  | 125.4(7) |
| N(1)-C(1)-Cl(1) | 115.2(7) |
| C(2)-C(1)-Cl(1) | 119.4(7) |
| C(1)-C(2)-C(3)  | 116.0(8) |
| C(1)-C(2)-H(2)  | 122.0    |
| C(3)-C(2)-H(2)  | 122.0    |
| N(3)-C(3)-N(2)  | 119.7(6) |
| N(3)-C(3)-C(2)  | 121.8(7) |
| N(2)-C(3)-C(2)  | 118.4(7) |
| N(1)-C(4)-N(2)  | 125.9(8) |
| N(1)-C(4)-H(4)  | 117.0    |
| N(2)-C(4)-H(4)  | 117.0    |
| N(4)-C(5)-C(6)  | 115.1(6) |
| N(4)-C(5)-H(5)  | 122.4    |
| C(6)-C(5)-H(5)  | 122.4    |
| N(5)-C(6)-C(7)  | 119.6(6) |
| N(5)-C(6)-C(5)  | 115.1(6) |
| C(7)-C(6)-C(5)  | 125.2(7) |
| C(8)-C(7)-C(6)  | 120.0(7) |
| C(8)-C(7)-H(7)  | 120.0    |
| C(6)-C(7)-H(7)  | 120.0    |
| C(7)-C(8)-C(9)  | 120.1(6) |

---

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(7)-C(8)-H(8)    | 120.0     |
| C(9)-C(8)-H(8)    | 120.0     |
| C(8)-C(9)-C(10)   | 118.4(6)  |
| C(8)-C(9)-C(11)   | 121.5(6)  |
| C(10)-C(9)-C(11)  | 120.1(6)  |
| N(5)-C(10)-C(9)   | 120.5(6)  |
| N(5)-C(10)-H(10)  | 119.7     |
| C(9)-C(10)-H(10)  | 119.7     |
| C(12)-C(11)-C(9)  | 126.4(7)  |
| C(12)-C(11)-S(1)  | 116.6(5)  |
| C(9)-C(11)-S(1)   | 116.8(5)  |
| C(11)-C(12)-S(2)  | 117.4(6)  |
| C(11)-C(12)-H(12) | 121.3     |
| S(2)-C(12)-H(12)  | 121.3     |
| C(14)-C(13)-S(2)  | 123.0(6)  |
| C(14)-C(13)-S(1)  | 122.5(6)  |
| S(2)-C(13)-S(1)   | 114.5(4)  |
| C(13)-C(14)-S(3)  | 123.3(6)  |
| C(13)-C(14)-S(4)  | 122.8(6)  |
| S(3)-C(14)-S(4)   | 114.0(4)  |
| C(16)-C(15)-S(3)  | 117.7(8)  |
| C(16)-C(15)-H(15) | 121.1     |
| S(3)-C(15)-H(15)  | 121.1     |
| C(15)-C(16)-S(4)  | 118.1(8)  |
| C(15)-C(16)-H(16) | 120.9     |
| S(4)-C(16)-H(16)  | 120.9     |
| N(6)-C(17)-C(18)  | 125.5(9)  |
| N(6)-C(17)-Cl(2)  | 115.4(9)  |
| C(18)-C(17)-Cl(2) | 119.1(9)  |
| C(17)-C(18)-C(19) | 116.5(10) |
| C(17)-C(18)-H(18) | 121.7     |
| C(19)-C(18)-H(18) | 121.7     |
| N(8)-C(19)-N(7)   | 119.7(6)  |
| N(8)-C(19)-C(18)  | 122.2(9)  |
| N(7)-C(19)-C(18)  | 118.0(9)  |
| N(6)-C(20)-N(7)   | 128.0(10) |
| N(6)-C(20)-H(20)  | 116.0     |
| N(7)-C(20)-H(20)  | 116.0     |
| N(9)-C(21)-C(22)  | 114.6(6)  |
| N(9)-C(21)-H(21)  | 122.7     |
| C(22)-C(21)-H(21) | 122.7     |
| C(23)-C(22)-N(10) | 118.9(7)  |
| C(23)-C(22)-C(21) | 126.2(7)  |
| N(10)-C(22)-C(21) | 114.9(6)  |
| C(24)-C(23)-C(22) | 120.5(7)  |
| C(24)-C(23)-H(23) | 119.7     |
| C(22)-C(23)-H(23) | 119.7     |
| C(23)-C(24)-C(25) | 120.2(6)  |
| C(23)-C(24)-H(24) | 119.9     |
| C(25)-C(24)-H(24) | 119.9     |
| C(26)-C(25)-C(24) | 116.2(7)  |
| C(26)-C(25)-C(27) | 120.8(6)  |
| C(24)-C(25)-C(27) | 123.1(6)  |
| N(10)-C(26)-C(25) | 122.8(6)  |
| N(10)-C(26)-H(26) | 118.6     |
| C(25)-C(26)-H(26) | 118.6     |
| C(28)-C(27)-C(25) | 127.6(7)  |
| C(28)-C(27)-S(6)  | 114.6(6)  |

---

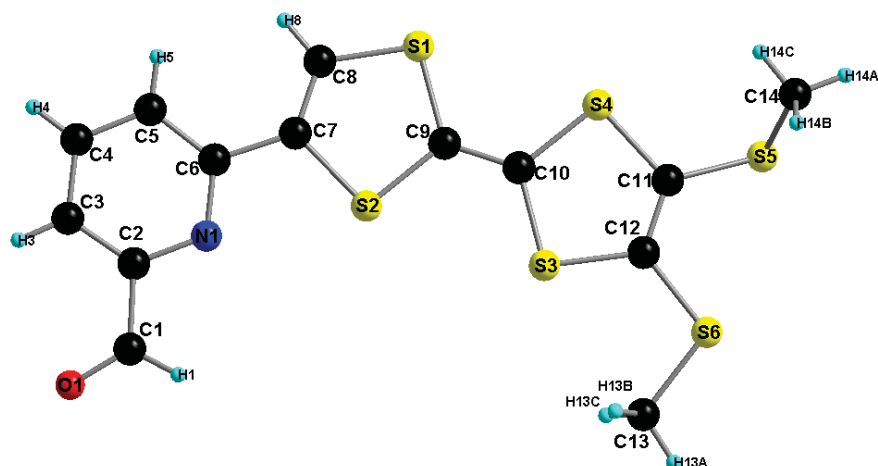
|                   |           |
|-------------------|-----------|
| C(25)-C(27)-S(6)  | 117.7(5)  |
| C(27)-C(28)-S(5)  | 120.2(6)  |
| C(27)-C(28)-H(28) | 119.9     |
| S(5)-C(28)-H(28)  | 119.9     |
| C(30)-C(29)-S(6)  | 124.1(8)  |
| C(30)-C(29)-S(5)  | 120.8(8)  |
| S(6)-C(29)-S(5)   | 114.8(6)  |
| C(29)-C(30)-S(7)  | 124.1(9)  |
| C(29)-C(30)-S(8)  | 121.9(9)  |
| S(7)-C(30)-S(8)   | 113.9(6)  |
| C(32)-C(31)-S(7)  | 117.0(11) |
| C(32)-C(31)-H(31) | 121.5     |
| S(7)-C(31)-H(31)  | 121.5     |
| C(31)-C(32)-S(8)  | 119.4(12) |
| C(31)-C(32)-H(32) | 120.3     |
| S(8)-C(32)-H(32)  | 120.3     |
| N(9)-Co(1)-N(4)   | 177.2(3)  |
| N(9)-Co(1)-N(2)   | 97.9(3)   |
| N(4)-Co(1)-N(2)   | 80.8(3)   |
| N(9)-Co(1)-N(7)   | 81.4(3)   |
| N(4)-Co(1)-N(7)   | 96.1(3)   |
| N(2)-Co(1)-N(7)   | 93.1(3)   |
| N(9)-Co(1)-N(5)   | 97.6(2)   |
| N(4)-Co(1)-N(5)   | 83.6(2)   |
| N(2)-Co(1)-N(5)   | 164.5(3)  |
| N(7)-Co(1)-N(5)   | 88.7(2)   |
| N(9)-Co(1)-N(10)  | 83.8(3)   |
| N(4)-Co(1)-N(10)  | 98.8(2)   |
| N(2)-Co(1)-N(10)  | 89.6(2)   |
| N(7)-Co(1)-N(10)  | 165.2(3)  |
| N(5)-Co(1)-N(10)  | 92.5(2)   |
| C(4)-N(1)-C(1)    | 115.1(7)  |
| C(4)-N(2)-C(3)    | 119.0(6)  |
| C(4)-N(2)-Co(1)   | 129.5(5)  |
| C(3)-N(2)-Co(1)   | 111.4(4)  |
| C(3)-N(3)-N(4)    | 109.6(6)  |
| C(3)-N(3)-H(3)    | 125.2     |
| N(4)-N(3)-H(3)    | 125.2     |
| C(5)-N(4)-N(3)    | 125.7(6)  |
| C(5)-N(4)-Co(1)   | 115.9(5)  |
| N(3)-N(4)-Co(1)   | 118.4(4)  |
| C(10)-N(5)-C(6)   | 121.1(6)  |
| C(10)-N(5)-Co(1)  | 129.0(5)  |
| C(6)-N(5)-Co(1)   | 109.9(4)  |
| C(20)-N(6)-C(17)  | 113.9(9)  |
| C(20)-N(7)-C(19)  | 118.0(7)  |
| C(20)-N(7)-Co(1)  | 131.6(6)  |
| C(19)-N(7)-Co(1)  | 110.3(5)  |
| C(19)-N(8)-N(9)   | 110.1(6)  |
| C(19)-N(8)-H(8A)  | 125.0     |
| N(9)-N(8)-H(8A)   | 125.0     |
| C(21)-N(9)-N(8)   | 124.8(7)  |
| C(21)-N(9)-Co(1)  | 116.7(5)  |
| N(8)-N(9)-Co(1)   | 118.4(5)  |
| C(26)-N(10)-C(22) | 121.2(6)  |
| C(26)-N(10)-Co(1) | 128.8(4)  |
| C(22)-N(10)-Co(1) | 109.9(5)  |
| C(13)-S(1)-C(11)  | 94.9(4)   |

|                  |         |
|------------------|---------|
| C(12)-S(2)-C(13) | 95.7(3) |
| C(15)-S(3)-C(14) | 95.3(5) |
| C(16)-S(4)-C(14) | 94.6(5) |
| C(28)-S(5)-C(29) | 93.0(4) |
| C(29)-S(6)-C(27) | 94.7(4) |
| C(30)-S(7)-C(31) | 93.7(6) |
| C(32)-S(8)-C(30) | 93.2(7) |

---

*Crystal data and structure refinement for 12*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub> |
| Formula weight                    | 674.76   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | triclinic, P-1   |
| Unit cell dimensions              | a = 8.7710(5) Å    α =   |
| 101.666(5)°                       | b = 13.3129(8) Å    β =  |
| 100.429(5)°                       | c = 15.4450(10) Å    γ = 94.176(5)°  |
| Volume                            | 1725.79(18) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 2, 1.298 Mg/mÅ   |
| Absorption coefficient            | 2.424 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 704  |
| Crystal size                      | 0.7 x 0.41 x 0.32 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.98 to 76.79 °  |
| Limiting indices                  | -10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 16, -  |
| 19 ≤ l ≤ 18                       |  |
| Reflections collected / unique    | 12814 / 6979 [R(int) = 0.0306]   |
| Completeness to theta = 76.79     | 95.8 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                  |
| Data / restraints / parameters    | 6979 / 0 / 408   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.044  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0635, wR <sub>2</sub> = 0.1565                            |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0765, wR <sub>2</sub> = 0.1693                            |
| Largest diff. peak and hole       | 2.198 and -1.703 e. Å <sup>-3</sup>  |



Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 12  
*U*(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*<sub>ij</sub> tensor.

|        | x            | y           | z           | U (eq)     |
|--------|--------------|-------------|-------------|------------|
| C(13)  | -0.0857(7)   | 0.1600(5)   | -0.0605(4)  | 0.0876(19) |
| C(6)   | 0.4787(4)    | 0.7360(3)   | 0.0219(3)   | 0.0437(8)  |
| C(5)   | 0.5888(5)    | 0.8231(3)   | 0.0438(3)   | 0.0536(10) |
| C(4)   | 0.5861(6)    | 0.8883(3)   | -0.0146(4)  | 0.0612(12) |
| C(3)   | 0.4739(6)    | 0.8670(4)   | -0.0932(3)  | 0.0589(11) |
| C(2)   | 0.3691(6)    | 0.7806(4)   | -0.1093(3)  | 0.0557(10) |
| C(7)   | 0.4758(4)    | 0.6602(3)   | 0.0793(2)   | 0.0416(8)  |
| C(8)   | 0.5735(5)    | 0.6599(3)   | 0.1563(3)   | 0.0462(9)  |
| C(9)   | 0.3848(4)    | 0.4957(3)   | 0.1283(2)   | 0.0400(8)  |
| C(10)  | 0.3085(4)    | 0.4074(3)   | 0.1348(2)   | 0.0423(8)  |
| C(11)  | 0.2254(5)    | 0.2371(3)   | 0.1784(3)   | 0.0490(9)  |
| C(12)  | 0.1279(5)    | 0.2358(3)   | 0.1007(3)   | 0.0486(9)  |
| C(14)  | 0.1811(9)    | 0.1856(5)   | 0.3360(4)   | 0.089(2)   |
| C(1)   | 0.2460(8)    | 0.7505(5)   | -0.1929(4)  | 0.0816(17) |
| C(06)  | 0.1891(4)    | -0.0891(3)  | 0.5150(3)   | 0.0440(8)  |
| C(02)  | 0.0078(5)    | -0.1269(3)  | 0.3818(3)   | 0.0516(10) |
| C(03)  | -0.0504(5)   | -0.2183(4)  | 0.3997(3)   | 0.0587(11) |
| C(04)  | 0.0160(6)    | -0.2449(4)  | 0.4784(3)   | 0.0610(12) |
| C(07)  | 0.3177(4)    | -0.0161(3)  | 0.5735(3)   | 0.0425(8)  |
| C(08)  | 0.4051(5)    | -0.0257(3)  | 0.6511(3)   | 0.0522(10) |
| C(09)  | 0.5145(4)    | 0.1483(3)   | 0.6263(2)   | 0.0405(8)  |
| C(010) | 0.5958(4)    | 0.2397(3)   | 0.6340(2)   | 0.0415(8)  |
| C(012) | 0.7150(5)    | 0.4095(3)   | 0.6012(3)   | 0.0476(9)  |
| C(011) | 0.8076(4)    | 0.3976(3)   | 0.6771(3)   | 0.0434(8)  |
| C(40)  | 1.0400(5)    | 0.4342(4)   | 0.8303(3)   | 0.0673(13) |
| C(01)  | -0.0535(7)   | -0.0950(5)  | 0.2978(4)   | 0.0728(15) |
| C(013) | 0.7323(8)    | 0.4549(5)   | 0.4347(4)   | 0.0859(19) |
| C(05)  | 0.1374(5)    | -0.1809(3)  | 0.5360(3)   | 0.0555(10) |
| N(01)  | 0.1249(4)    | -0.0616(3)  | 0.4384(2)   | 0.0469(7)  |
| N(1)   | 0.3693(4)    | 0.7151(3)   | -0.0537(2)  | 0.0486(8)  |
| O(1)   | 0.2340(6)    | 0.7953(4)   | -0.2532(3)  | 0.1060(16) |
| O(01)  | -0.1474(5)   | -0.1467(3)  | 0.2363(2)   | 0.0864(12) |
| S(6)   | -0.01205(18) | 0.13163(10) | 0.04686(11) | 0.0767(4)  |
| S(01)  | 0.36194(11)  | 0.09562(8)  | 0.53449(6)  | 0.0449(2)  |
| S(02)  | 0.55262(13)  | 0.07161(9)  | 0.70665(7)  | 0.0577(3)  |
| S(1)   | 0.54875(12)  | 0.55848(8)  | 0.20885(7)  | 0.0509(3)  |

---

|        |             |             |             |           |
|--------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| S(5)   | 0.23614(19) | 0.13312(10) | 0.23238(10) | 0.0719(4) |
| S(03)  | 0.75179(11) | 0.29401(8)  | 0.72363(6)  | 0.0464(2) |
| S(06)  | 0.97708(15) | 0.47928(10) | 0.72970(8)  | 0.0669(3) |
| S(3)   | 0.14710(13) | 0.34333(8)  | 0.05243(7)  | 0.0537(3) |
| S(05)  | 0.73851(17) | 0.51476(9)  | 0.55110(8)  | 0.0667(3) |
| S(4)   | 0.36052(14) | 0.34719(9)  | 0.22563(7)  | 0.0548(3) |
| S(04)  | 0.55108(12) | 0.31738(8)  | 0.55454(7)  | 0.0496(2) |
| S(2)   | 0.32736(11) | 0.55731(7)  | 0.03890(6)  | 0.0450(2) |
| H(13A) | -0.163(5)   | 0.104(3)    | -0.096(2)   | 0.131     |
| H(13B) | 0.000(3)    | 0.168(4)    | -0.0919(19) | 0.131     |
| H(13C) | -0.134(6)   | 0.224(3)    | -0.0515(5)  | 0.131     |
| H(5)   | 0.6629      | 0.8367      | 0.0973      | 0.064     |
| H(4)   | 0.6591      | 0.9462      | -0.0015     | 0.073     |
| H(3)   | 0.4696      | 0.9100      | -0.1339     | 0.071     |
| H(8)   | 0.6535      | 0.7133      | 0.1813      | 0.055     |
| H(14A) | 0.188(6)    | 0.137(3)    | 0.373(2)    | 0.133     |
| H(14B) | 0.078(5)    | 0.202(4)    | 0.3244(6)   | 0.133     |
| H(14C) | 0.248(5)    | 0.246(3)    | 0.366(2)    | 0.133     |
| H(03)  | -0.1327     | -0.2608     | 0.3594      | 0.070     |
| H(04)  | -0.0213     | -0.3056     | 0.4924      | 0.073     |
| H(08)  | 0.3870      | -0.0834     | 0.6747      | 0.063     |
| H(40A) | 1.135(4)    | 0.475(2)    | 0.8645(18)  | 0.101     |
| H(40B) | 1.059(5)    | 0.363(3)    | 0.8146(6)   | 0.101     |
| H(40C) | 0.960(3)    | 0.440(3)    | 0.8660(18)  | 0.101     |
| H(01A) | 0.742(6)    | 0.506(2)    | 0.4017(15)  | 0.129     |
| H(01B) | 0.637(4)    | 0.413(4)    | 0.4108(14)  | 0.129     |
| H(01C) | 0.815(5)    | 0.414(3)    | 0.4310(5)   | 0.129     |
| H(05)  | 0.1851      | -0.1986     | 0.5888      | 0.067     |
| H(1)   | 0.174(7)    | 0.694(5)    | -0.196(4)   | 0.083(18) |
| H(01)  | -0.019(9)   | -0.023(6)   | 0.298(5)    | 0.12(2)   |

---

*Bond lengths [Å] for 12*

---

|             |          |
|-------------|----------|
| C(13)-S(6)  | 1.791(6) |
| C(6)-N(1)   | 1.336(5) |
| C(6)-C(5)   | 1.397(6) |
| C(6)-C(7)   | 1.473(5) |
| C(5)-C(4)   | 1.370(7) |
| C(4)-C(3)   | 1.382(7) |
| C(3)-C(2)   | 1.370(7) |
| C(2)-N(1)   | 1.341(6) |
| C(2)-C(1)   | 1.489(7) |
| C(7)-C(8)   | 1.336(5) |
| C(7)-S(2)   | 1.749(4) |
| C(8)-S(1)   | 1.730(4) |
| C(9)-C(10)  | 1.341(5) |
| C(9)-S(1)   | 1.753(4) |
| C(9)-S(2)   | 1.760(4) |
| C(10)-S(3)  | 1.756(4) |
| C(10)-S(4)  | 1.759(4) |
| C(11)-C(12) | 1.339(6) |
| C(11)-S(5)  | 1.754(4) |
| C(11)-S(4)  | 1.757(4) |
| C(12)-S(6)  | 1.743(4) |
| C(12)-S(3)  | 1.753(4) |
| C(14)-S(5)  | 1.778(6) |
| C(1)-O(1)   | 1.196(7) |

---

|               |          |
|---------------|----------|
| C(06)-N(01)   | 1.347(5) |
| C(06)-C(05)   | 1.392(6) |
| C(06)-C(07)   | 1.466(5) |
| C(02)-N(01)   | 1.346(5) |
| C(02)-C(03)   | 1.384(7) |
| C(02)-C(01)   | 1.468(7) |
| C(03)-C(04)   | 1.374(7) |
| C(04)-C(05)   | 1.367(6) |
| C(07)-C(08)   | 1.336(6) |
| C(07)-S(01)   | 1.757(4) |
| C(08)-S(02)   | 1.730(4) |
| C(09)-C(010)  | 1.337(5) |
| C(09)-S(01)   | 1.751(4) |
| C(09)-S(02)   | 1.763(4) |
| C(010)-S(03)  | 1.754(4) |
| C(010)-S(04)  | 1.768(4) |
| C(012)-C(011) | 1.344(5) |
| C(012)-S(05)  | 1.749(4) |
| C(012)-S(04)  | 1.761(4) |
| C(011)-S(06)  | 1.738(4) |
| C(011)-S(03)  | 1.758(4) |
| C(40)-S(06)   | 1.787(5) |
| C(01)-O(01)   | 1.194(6) |
| C(013)-S(05)  | 1.802(6) |

---

### *Bond angles [°] for 12*

---

|                  |          |
|------------------|----------|
| N(1)-C(6)-C(5)   | 121.9(4) |
| N(1)-C(6)-C(7)   | 115.3(3) |
| C(5)-C(6)-C(7)   | 122.8(4) |
| C(4)-C(5)-C(6)   | 119.1(4) |
| C(5)-C(4)-C(3)   | 119.4(4) |
| C(2)-C(3)-C(4)   | 117.9(4) |
| N(1)-C(2)-C(3)   | 124.0(4) |
| N(1)-C(2)-C(1)   | 114.3(4) |
| C(3)-C(2)-C(1)   | 121.7(4) |
| C(8)-C(7)-C(6)   | 128.0(4) |
| C(8)-C(7)-S(2)   | 117.0(3) |
| C(6)-C(7)-S(2)   | 115.0(3) |
| C(7)-C(8)-S(1)   | 118.9(3) |
| C(10)-C(9)-S(1)  | 122.1(3) |
| C(10)-C(9)-S(2)  | 122.7(3) |
| S(1)-C(9)-S(2)   | 115.2(2) |
| C(9)-C(10)-S(3)  | 121.9(3) |
| C(9)-C(10)-S(4)  | 123.2(3) |
| S(3)-C(10)-S(4)  | 114.9(2) |
| C(12)-C(11)-S(5) | 124.5(3) |
| C(12)-C(11)-S(4) | 117.6(3) |
| S(5)-C(11)-S(4)  | 117.7(3) |
| C(11)-C(12)-S(6) | 122.3(3) |
| C(11)-C(12)-S(3) | 117.5(3) |
| S(6)-C(12)-S(3)  | 120.2(3) |



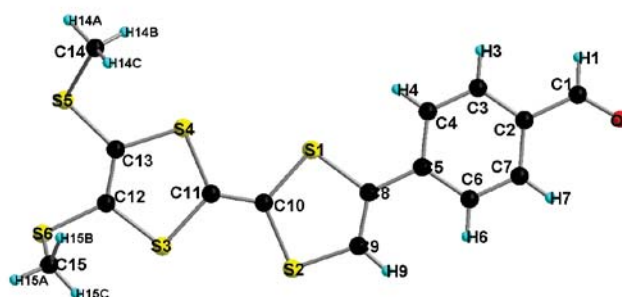
---

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| O(1)-C(1)-C(2)      | 124.0(6)  |
| N(01)-C(06)-C(05)   | 122.0(4)  |
| N(01)-C(06)-C(07)   | 115.2(3)  |
| C(05)-C(06)-C(07)   | 122.8(4)  |
| N(01)-C(02)-C(03)   | 123.2(4)  |
| N(01)-C(02)-C(01)   | 115.0(4)  |
| C(03)-C(02)-C(01)   | 121.8(4)  |
| C(04)-C(03)-C(02)   | 118.6(4)  |
| C(05)-C(04)-C(03)   | 119.2(4)  |
| C(08)-C(07)-C(06)   | 127.7(4)  |
| C(08)-C(07)-S(01)   | 117.1(3)  |
| C(06)-C(07)-S(01)   | 115.2(3)  |
| C(07)-C(08)-S(02)   | 118.5(3)  |
| C(010)-C(09)-S(01)  | 122.1(3)  |
| C(010)-C(09)-S(02)  | 122.9(3)  |
| S(01)-C(09)-S(02)   | 115.0(2)  |
| C(09)-C(010)-S(03)  | 123.6(3)  |
| C(09)-C(010)-S(04)  | 122.1(3)  |
| S(03)-C(010)-S(04)  | 114.3(2)  |
| C(011)-C(012)-S(05) | 124.4(3)  |
| C(011)-C(012)-S(04) | 117.3(3)  |
| S(05)-C(012)-S(04)  | 118.1(2)  |
| C(012)-C(011)-S(06) | 123.0(3)  |
| C(012)-C(011)-S(03) | 117.4(3)  |
| S(06)-C(011)-S(03)  | 119.6(2)  |
| O(01)-C(01)-C(02)   | 124.7(5)  |
| C(04)-C(05)-C(06)   | 119.5(4)  |
| C(02)-N(01)-C(06)   | 117.4(4)  |
| C(6)-N(1)-C(2)      | 117.6(4)  |
| C(12)-S(6)-C(13)    | 103.9(2)  |
| C(09)-S(01)-C(07)   | 94.66(18) |
| C(08)-S(02)-C(09)   | 94.71(19) |
| C(8)-S(1)-C(9)      | 94.45(18) |
| C(11)-S(5)-C(14)    | 101.9(2)  |
| C(010)-S(03)-C(011) | 95.28(18) |
| C(011)-S(06)-C(40)  | 103.2(2)  |
| C(12)-S(3)-C(10)    | 94.94(19) |
| C(012)-S(05)-C(013) | 103.3(2)  |
| C(11)-S(4)-C(10)    | 94.64(19) |
| C(012)-S(04)-C(010) | 94.97(18) |
| C(7)-S(2)-C(9)      | 94.48(18) |

---

*Crystal data and structure refinement for 15.*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula                 | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O S <sub>6</sub>   |
| Formula weight                    | 400.61   |
| Temperature                       | 293(2) K   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |
| Crystal system, space group       | monoclinic, P21/n  |
| Unit cell dimensions              | a = 5.1296(3) Å    α = 90°<br>b = 12.8393(4) Å    β = 93.045(4)°<br>c = 25.8462(7) Å    γ = 90 ° |
| Volume                            | 1699.84(12) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density             | 4, 1.565 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient<br>F(000)  | 7.408 mm <sup>-1</sup><br>824  |
| Crystal size                      | 0.8 x 0.2 x 0.15 mm  |
| Theta range for data collection   | 3.42 to 70.61°.  |
| Limiting indices<br>31<=l<=28     | -5<=h<=4, -15<=k<=12, -  |
| Reflections collected / unique    | 9805 / 2838 [R(int) = 0.0510]  |
| Completeness to theta = 70.61     | 87.0 %   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 2838 / 0 / 201   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.022  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R <sub>1</sub> = 0.0373, wR <sub>2</sub> = 0.0958  |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0434, wR <sub>2</sub> = 0.1010  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.318 and -0.295 e. Å <sup>-3</sup>  |



*Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 15*  
*U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.*

|        | x            | y           | z            | U(eq)       |
|--------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| C(5)   | 0.8271(4)    | 0.66203(15) | 0.32146(7)   | 0.0302(5)   |
| C(4)   | 0.8747(5)    | 0.55514(16) | 0.32595(7)   | 0.0368(5)   |
| C(3)   | 1.0666(5)    | 0.51707(17) | 0.35996(8)   | 0.0393(5)   |
| C(2)   | 1.2185(5)    | 0.58479(18) | 0.39093(7)   | 0.0379(5)   |
| C(7)   | 1.1728(6)    | 0.69100(19) | 0.38685(8)   | 0.0437(6)   |
| C(6)   | 0.9817(5)    | 0.72937(17) | 0.35285(8)   | 0.0409(6)   |
| C(8)   | 0.6189(5)    | 0.70257(15) | 0.28631(7)   | 0.0306(5)   |
| C(9)   | 0.5407(5)    | 0.80246(16) | 0.28256(8)   | 0.0374(5)   |
| C(10)  | 0.2293(5)    | 0.70832(14) | 0.21727(7)   | 0.0309(5)   |
| C(11)  | 0.0482(5)    | 0.68515(14) | 0.18025(7)   | 0.0321(5)   |
| C(13)  | -0.2467(5)   | 0.59078(17) | 0.10980(8)   | 0.0385(5)   |
| C(12)  | -0.3303(5)   | 0.69042(16) | 0.10874(8)   | 0.0361(5)   |
| C(15)  | -0.4116(7)   | 0.8219(3)   | 0.02658(12)  | 0.0803(11)  |
| C(14)  | -0.1246(7)   | 0.4129(3)   | 0.05600(13)  | 0.0699(9)   |
| C(1)   | 1.4245(6)    | 0.5428(2)   | 0.42681(8)   | 0.0490(6)   |
| O(1)   | 1.5683(5)    | 0.59523(19) | 0.45471(7)   | 0.0632(6)   |
| S(2)   | 0.27445(13)  | 0.83486(4)  | 0.242141(19) | 0.03839(18) |
| S(1)   | 0.44207(12)  | 0.61485(4)  | 0.245760(18) | 0.03368(17) |
| S(4)   | 0.00731(13)  | 0.55868(4)  | 0.15495(2)   | 0.04145(18) |
| S(3)   | -0.17664(11) | 0.77641(4)  | 0.153765(18) | 0.03494(17) |
| S(6)   | -0.58696(13) | 0.73898(4)  | 0.06900(2)   | 0.04317(18) |
| S(5)   | -0.39492(16) | 0.49184(5)  | 0.07235(3)   | 0.0611(2)   |
| H(4)   | 0.7747       | 0.5089      | 0.3055       | 0.044       |
| H(3)   | 1.0951       | 0.4457      | 0.3623       | 0.047       |
| H(7)   | 1.2730       | 0.7369      | 0.4074       | 0.052       |
| H(6)   | 0.9544       | 0.8009      | 0.3506       | 0.049       |
| H(9)   | 0.6298       | 0.8539      | 0.3017       | 0.045       |
| H(15A) | -0.5295      | 0.8480      | -0.0005      | 0.120       |
| H(15B) | -0.2753      | 0.7827      | 0.0116       | 0.120       |
| H(15C) | -0.3366      | 0.8792      | 0.0460       | 0.120       |
| H(14A) | -0.1828      | 0.3612      | 0.0312       | 0.105       |
| H(14B) | -0.0517      | 0.3793      | 0.0866       | 0.105       |
| H(14C) | 0.0058       | 0.4559      | 0.0414       | 0.105       |
| H(1)   | 1.4457       | 0.4709      | 0.4281       | 0.059       |

*Bond lengths [Å] for 15*

|           |          |
|-----------|----------|
| C(5)-C(4) | 1.398(3) |
| C(5)-C(6) | 1.402(3) |
| C(5)-C(8) | 1.461(3) |
| C(4)-C(3) | 1.374(3) |
| C(3)-C(2) | 1.392(3) |
| C(2)-C(7) | 1.387(4) |
| C(2)-C(1) | 1.471(4) |
| C(7)-C(6) | 1.373(4) |
| C(8)-C(9) | 1.346(3) |
| C(8)-S(1) | 1.757(2) |

---

|             |          |
|-------------|----------|
| C(9)-S(2)   | 1.726(3) |
| C(10)-C(11) | 1.332(3) |
| C(10)-S(1)  | 1.757(2) |
| C(10)-S(2)  | 1.758(2) |
| C(11)-S(3)  | 1.757(2) |
| C(11)-S(4)  | 1.759(2) |
| C(13)-C(12) | 1.349(3) |
| C(13)-S(5)  | 1.746(2) |
| C(13)-S(4)  | 1.752(3) |
| C(12)-S(6)  | 1.742(2) |
| C(12)-S(3)  | 1.760(2) |
| C(15)-S(6)  | 1.803(3) |
| C(14)-S(5)  | 1.786(3) |
| C(1)-O(1)   | 1.209(3) |

---

*Bond angles [°] for 15*

---

|                  |            |
|------------------|------------|
| C(4)-C(5)-C(6)   | 117.8(2)   |
| C(4)-C(5)-C(8)   | 121.3(2)   |
| C(6)-C(5)-C(8)   | 120.83(18) |
| C(3)-C(4)-C(5)   | 121.2(2)   |
| C(4)-C(3)-C(2)   | 120.4(2)   |
| C(7)-C(2)-C(3)   | 118.9(2)   |
| C(7)-C(2)-C(1)   | 121.4(2)   |
| C(3)-C(2)-C(1)   | 119.7(2)   |
| C(6)-C(7)-C(2)   | 120.9(2)   |
| C(7)-C(6)-C(5)   | 120.8(2)   |
| C(9)-C(8)-C(5)   | 126.1(2)   |
| C(9)-C(8)-S(1)   | 115.17(19) |
| C(5)-C(8)-S(1)   | 118.67(14) |
| C(8)-C(9)-S(2)   | 119.78(18) |
| C(11)-C(10)-S(1) | 122.87(16) |
| C(11)-C(10)-S(2) | 122.85(16) |
| S(1)-C(10)-S(2)  | 114.28(13) |
| C(10)-C(11)-S(3) | 123.33(16) |
| C(10)-C(11)-S(4) | 122.56(16) |
| S(3)-C(11)-S(4)  | 114.08(13) |
| C(12)-C(13)-S(5) | 123.4(2)   |
| C(12)-C(13)-S(4) | 117.46(19) |
| S(5)-C(13)-S(4)  | 118.98(13) |
| C(13)-C(12)-S(6) | 125.5(2)   |
| C(13)-C(12)-S(3) | 116.8(2)   |
| S(6)-C(12)-S(3)  | 117.61(12) |
| O(1)-C(1)-C(2)   | 124.6(3)   |
| C(9)-S(2)-C(10)  | 94.77(10)  |
| C(8)-S(1)-C(10)  | 95.83(10)  |
| C(13)-S(4)-C(11) | 95.75(11)  |
| C(11)-S(3)-C(12) | 95.79(10)  |
| C(12)-S(6)-C(15) | 100.62(14) |
| C(13)-S(5)-C(14) | 102.90(14) |

---







# Thèse de Doctorat

Awatef AYADI

## Matériaux Moléculaires pour l'Optique : Synthèse, Structures et Propriétés

### Molecular Materials for Optics: Synthesis, Structures and Properties

#### Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse portent sur la synthèse et l'étude des propriétés (électro)optiques de ligands multifonctionnels et de leurs complexes métalliques conçus pour des applications variées en particulier dans le domaine de l'optique et de la photonique. Ce travail s'articule autour de deux grands axes: les ligands photoactifs et les ligands électroactifs ainsi que leurs complexes métalliques.

Dans le cas des ligands photoactifs notre choix s'est porté sur l'utilisation de fonctions photoactives à base d'azobenzène ou de stilbène connus pour leur propriétés photochromes ainsi que le pyrène connu pour ses propriétés émissives remarquables et sa capacité à s'organiser via des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ -stacking. La fonction iminopyridine connu pour coordiner divers cations métalliques a été utilisée comme unité complexante. La complexation de ces différents ligands a permis ensuite la préparation de nouveaux complexes métalliques photoactifs. Les nouveaux ligands ainsi que leurs complexes ont été caractérisés en solution par diverses méthodes d'analyses ainsi qu'à l'état solide par diffraction des rayons X. Un grand intérêt s'est ensuite porté sur l'étude des propriétés optiques non linéaires en utilisant des techniques expérimentales SHG, THG et Z-scan. Ces études ont montré que tous les ligands étudiés présentait une réponse ONL importante et que cette même réponse était modulé en fonction du nombre d'unités photoactives ainsi que de la nature des substituants portés par ces ligands. De plus, la réponse ONL était modulée par la complexation des cations métalliques et aussi par la nature des métaux utilisés. Ces résultats indiquent que les systèmes préparés et étudiés étaient de bons candidats pour des applications en photonique et en optoélectronique.

Dans le cas des ligands électroactifs nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands contenant l'unité Tétrathiafulvalène (TTF) connue être un bon donneur d'électrons et une entité chélatante de type azine et des leurs complexes. La complexation de ces ligands nous a permis l'obtention de nouveaux complexes métalliques électroactifs qui ont été caractérisés en solution et à l'état solide par la résolution cristalline de leurs structures. De plus certains des ligands préparés présentent des propriétés reconnaissance optimales vis-à-vis de l'ion  $F^-$  qui se traduisent par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible et la variation des potentiels redox à laquelle vient s'ajouter une signature colorimétrique visible à l'œil nu (changement de couleur de la solution).

#### Mots clés

Iminopyridine, azobenzène, stilbène, pyrène, TTF, pyrimidine, complexes métalliques, ONL

#### Abstract

The work presented in this thesis focuses on the synthesis and study of properties (electro) optical multifunctional ligands and their metal complexes designed for various applications especially in the field of optics and photonics. This work is structured around two main axes: the photoactive ligands and electroactive ligands and their metal complexes.

In the case of photoactive ligands our choice fell on the use of functions based photoactive azobenzene or stilbene known for their photochromic properties and pyrene known for its outstanding emission properties and its ability to organize via intermolecular interactions of  $\pi$ -stacking. The iminopyridine function known to coordinate various metal cations was used as complexing unit. Complexation of these ligands then allowed the preparation of new photoactive metal complexes. The novel ligands and their complexes were characterized in solution by various methods of analysis as well as the solid state by X-ray diffraction. Great interest was then focused on the study of nonlinear optical properties using experimental techniques SHG, THG and Z-scan. These studies showed that all studied ligands showed extensive NLO response and that the same response was modulated depending on the number of photoactive units and the nature of the substituents on these ligands. In addition, the NLO response was modulated by the complexation of the metal cation and also by the nature of the metals used. These results indicate that the prepared and studied systems were good candidates for applications in photonics and optoelectronics.

In the case of electroactive ligands we are interested in the synthesis of new ligands containing tetrathiafulvalene unit (TTF) known to be a good electron donor and a chelating entity azine and their complexes. The Complexation of these ligands has allowed us to obtain new electroactive metal complexes that were characterized in solution and in the solid state by the resolution of crystalline structures. In addition some of the prepared ligands exhibit optimal recognition properties vis-a-vis the ion  $F^-$  that result in the appearance of a new absorption band in the visible region and changes in redox potential in which complemented by a visible color signature to the naked eye (Color change of the solution).

#### Key Words

Iminopyridine, azobenzene, stilbene, pyrene, TTF, pyrimidine, metal complexes, ONL