

Université de Montréal

**Luminogènes-*AIE* à base de ligands hydroxyamidines : Synthèse,  
caractérisation et application comme pigments pour dispositifs  
*OLED***

par Jessica Julieth Castro

Département de Chimie  
Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences  
M.Sc. en chimie

Août 2018

© Jessica J Castro, 2018

## Résumé

Les dispositifs *OLED* (*organic light-emitting diode*) sont capables de la transduction efficace de l'énergie électrique en lumière; par leur flexibilité, leur légèreté et leur très haute qualité de couleurs elles sont aussi d'intérêt pour l'affichage sophistiqué sur écran plat. Cependant, l'emploi de cette technologie se voit ralenti par le coût élevé des matériaux et des méthodes de fabrication utilisés. Le but de cette recherche est de trouver des pigments pour *OLED* moins dispendieux tout aussi efficaces qui pourraient en même temps faciliter les méthodes de fabrication des dispositifs. Dans ce projet, on a développé une nouvelle série des ligands benzamidine-*N*-oxyde (AMOX) bidentés de type N,O capables d'émission induite par agrégation moléculaire (*AIE*) lorsque complexés à un centre cationique. L'*AIE* permet aux molécules non-émissives en solution de devenir intensément luminescentes à l'état solide. Les matériaux luminogènes *AIE* représentent une catégorie de pigments d'intérêt pour les dispositifs *OLED* puisque ces derniers fonctionnent selon le principe d'émission à l'état solide. Les propriétés *AIE* sont déclenchées par la rigidité accrue du cœur O-N-C=N du ligand avec la formation des complexes. La chimie de coordination nous permet d'utiliser les ligands et les centres métalliques comme des blocs de construction pour obtenir des complexes *AIE* avec des caractéristiques structurales et photo-physiques très intéressantes. On additionne à cela la facile modulation des facteurs électroniques et stériques des complexes à base des ligands AMOX par la modification structurelle des ligands avec l'ajout des substituants. Exploiter cette propriété permettrait de varier la couleur d'émission des pigments. Finalement, en utilisant des centres cationiques à partir d'éléments abondants et peu toxiques les coûts de production et l'impact environnementale peuvent être réduits ouvrant ainsi la porte à la commercialisation d'une technologie durable et rentable.

**Mots-clés** : chimie de coordination, zinc, aluminium, bore, ligands N,O-donneurs, amidine *N*-oxyde, hydroxyamidine, benzamidine *N*-oxyde, substituants, isomérisation, interactions électrostatiques, émission à l'état solide, morphologie, émission induite par agrégation moléculaire, *AIE*, *AIEE*, *CIEE*, mécano-chromisme, vapo-chromisme, thermo-chromisme, *OLED*, *WOLED*.

## Abstract

OLEDs (*organic light-emitting diode*) are able to transduce electrical energy efficiently into light and because of their flexibility, lightness and high-quality colors, they can also be used in flat-screen display applications. However, the commercialization of this technology is slowed-down by the high cost of the materials and the complex methods that are used for the device fabrication. The purpose of this research is to find low-cost affordable dyes for OLEDs with good energy efficiency characteristics that can be integrated in the device by less complex fabrication methods. In this project, we developed a new series of N,O bidentate benzamidine N-oxide ligands for aggregation-induced emission characteristics (AIE) through complexation. AIE is the non-emissive molecules in solution that luminesce in the solid state. AIE luminogens are a new category of dyes for solid state emission in optoelectronic devices. AIE characteristics can be triggered by the coordination of cationic center, which rigidify the O-N-C=N backbone of the ligand. Coordination chemistry allows the use of ligands and metallic centers as element-blocks for the construction of AIE complexes that have interesting structural and photophysical properties. In addition to this, the tunability of electronic properties and sterics of the complexes with AMOX ligands can be easily obtained by modifying the ligand with the addition of substituents. This would allow to vary the emission color of the dyes. Finally, by using cationic centers from less toxic earth-abundant elements, the production-cost and the environmental impact of this technology can be reduced, thus, opening a door to the commercialization of a sustainable and cost-effective lighting technology.

**Keywords** : coordination chemistry, zinc, aluminum, boron, N,O ligands, amidine *N*-oxide, hydroxyamidine, benzamidine *N*-oxide, substituents, isomerism, electrostatic interactions, solid state emission, morphology, aggregation-induced emission, AIE, AIEE, CIEE, mechanochromism, vapochromism, thermochromism, OLED, WOLED.

## Table des matières

<i>Résumé</i> .....	<i>ii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iii</i>
<i>Table des matières</i> .....	<i>iv</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>viii</i>
<i>Liste des sigles et abréviations</i> .....	<i>xii</i>
<i>Remerciements</i> .....	<i>xvi</i>
<i>Chapitre 1 : Introduction</i> .....	<i>2</i>
<i>Partie 1. Efficacité énergétique et développement des technologies écologiques.</i> .....	<i>2</i>
<b>1.1 Contexte général : L'énergie</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1.1 Demande énergétique globale.</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1.2 L'éclairage</b> .....	<b>6</b>
<b>1.1.3 Principe de fonctionnement des dispositifs OLED</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1.4 Utilisation des complexes organométalliques dans les dispositifs OLED</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1.5 Les défis</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1.6 Bibliographie</b> .....	<b>20</b>
<i>Partie 2. Phénomène d'émission induite par agrégation moléculaire (AIE) des complexes à base de ligands AMOX</i> .....	<i>25</i>
<b>1.2 L'AIE</b> .....	<b>25</b>
<b>1.2.1 Introduction et mécanisme</b> .....	<b>25</b>
<b>1.2.2 Design moléculaire</b> .....	<b>27</b>
<b>1.2.3 Applications</b> .....	<b>28</b>
<b>1.3 Contexte spécifique : Développement de nouveaux pigments AIE pour dispositifs OLED à base de complexes de coordination des ligands Amidine-N-Oxides</b> .....	<b>30</b>

1.3.1	Cadre théorique.....	30
1.3.2	Méthodologie .....	35
1.3.3	Bibliographie .....	37
<i>Chapitre 2 : Complexes de zinc(II) avec de ligands N,N'-diphénylbenzamidines-N-oxides - Synthèse, caractérisation et application WOLED.....</i>		
2.1	Introduction.....	39
2.2	Résultats et discussion .....	40
2.2.1	Synthèse .....	40
2.2.2	Caractérisation. ....	43
2.3	Application <i>OLED</i> .....	56
2.3.1	Fabrication du dispositif .....	56
2.3.2	Propriétés d'électroluminescence .....	57
2.4	Conclusion .....	58
2.5	Bibliographie .....	60
<i>Chapitre 3 : Complexes d'aluminium (III) à base de ligands N,N'-diphénylbenzamidines-N-oxides - Synthèse, caractérisation et application WOLED.....</i>		
3.1	Introduction.....	63
3.2	Résultats et discussion .....	64
3.2.1	Synthèse .....	64
3.2.2	Caractérisation .....	66
3.3	Application <i>OLED</i> .....	81
3.3.1	Fabrication du dispositif .....	81
3.3.2	Propriétés d'électroluminescence .....	81
3.4	Conclusion .....	83

3.5	Bibliographie .....	85
<i>Chapitre 4 : Composés de bore tétracoordonés à base de ligands N,N'-diphénylbenzamidines-N-oxides - Synthèse, caractérisation et application OLED.</i> .....		
4.1	Introduction.....	88
4.2	Résultats et discussion .....	89
4.2.1	Synthèse .....	89
4.2.2	Caractérisation .....	90
4.3	Application <i>OLED</i> .....	105
4.3.1	Fabrication du dispositif .....	105
4.3.2	Propriétés d'électroluminescence .....	106
4.4	Conclusion .....	109
4.5	Bibliographie .....	111
<i>Chapitre 5 : Conclusion générale</i> .....		
5.1	Dernières remarques .....	114
5.2	Perspectives .....	115
5.3	Bibliographie .....	119
<i>Chapitre 6 : Annexes</i> .....		
6.1	Procédures expérimentales générales .....	121
6.2	Feuilles de synthèse et caractérisation.....	124
6.3	Spectres RMN.....	170
6.4	Spectres FT-IR .....	222
6.5	Spectres d'absorbance UV-Vis .....	243
6.6	Spectres d'émission à l'état solide.....	264
6.7	Analyses calorimétriques .....	285

<b>6.8</b>	<b>Diffraction de rayons X sur monocristal .....</b>	<b>306</b>
<b>6.9</b>	<b>Diffraction de rayons X sur poudre.....</b>	<b>343</b>
<b>6.10</b>	<b>Résultats de calculs DFT/TDDFT .....</b>	<b>351</b>
<b>6.11</b>	<b>Fabrication et caractérisation des dispositifs <i>OLED</i>.....</b>	<b>412</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. Rendement isolé de la synthèse des complexes de Zn(II) avec des ligands <i>N,N'</i>-diphenylbenzamidines-<i>N</i>-oxides.....</b>	<b>42</b>
<b>Tableau II. Morphologie des cristaux formés par les complexes de Zn(II) avec des ligands <i>N,N'</i>-diphenylbenzamidines-<i>N</i>-oxides selon la méthode de synthèse utilisée. ....</b>	<b>43</b>
<b>Tableau III. Données spectroscopiques<sup>[a]</sup>, électrochimiques<sup>[b]</sup> et théoriques <sup>[c]</sup> des complexes de Zn(II) à l'étude. ....</b>	<b>52</b>
<b>Tableau IV. Rendement isolés de la synthèse des complexes d'Al(III) avec des ligands <i>N,N'</i>-diphenylbenzamidines-<i>N</i>-oxides.....</b>	<b>65</b>
<b>Tableau V. Données spectroscopiques<sup>[a]</sup>, électrochimiques<sup>[b]</sup> et théoriques <sup>[c]</sup> des complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> à l'étude.....</b>	<b>74</b>
<b>Tableau VI. Rendements isolés de la synthèse des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>.....</b>	<b>90</b>
<b>Tableau VII. Données spectroscopiques<sup>[a]</sup>, électrochimiques<sup>[b]</sup> et théoriques<sup>[c]</sup> des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> à l'étude. ....</b>	<b>95</b>

## Liste des figures

Figure 1. Contribution selon le type de carburant au total des ressources en énergie primaire mondiales (TPES). .....	4
Figure 2. Contribution anthropique mondiale des gaz à effet de serre selon secteur en 2014. ....	5
Figure 3. Carte composite du monde réalisée à partir des données acquises par le satellite de la centrale de Suomi en avril et octobre 2012. ....	6
Figure 4. Consommation d'énergie par ménage et consommation d'énergie totale pour l'éclairage pour la période de 1990-2013. ....	7
Figure 5. Représentation de l'émission dans un dispositif <i>LED</i> . ....	9
Figure 6. Structure chimique des isomères méridional et facial du complexe $\text{Alq}_3$ tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium(III). ....	10
Figure 7. Structure générale d'un dispositif <i>OLED</i> . ....	13
Figure 8. Mobilité de charges dans le dispositif <i>OLED</i> . ....	13
Figure 9. Représentation des mécanismes de transfert d'énergie Förster et Dexter. ....	15
Figure 10. Probabilités de radiation d'un exciton selon sa multiplicité. ....	16
Figure 11. Représentation des excimères et électromères. ....	19
Figure 12. Différence entre <i>ACQ</i> et <i>AIE</i> . ....	26
Figure 13. Comportement <i>ACQ</i> du complexe $\text{Alq}_3$ . ....	27
Figure 14. Exemples de molécules <i>ACQ</i> et <i>AIE</i> . ....	28
Figure 15. Synthèse générale des ligands AMOX. ....	30
Figure 16. Famille de ligands AMOX à l'étude. ....	31
Figure 17. Synthèse des complexes $\text{Zn}(\text{AMOX})_2$ et $\text{Zn}_2(\text{AMOX})_2$ . ....	40
Figure 18. Exemple de complexes $\text{Zn}(\text{AMOX})_2$ avec des ligands AMOX <i>N,N'</i> -disubstituées. ....	41
Figure 19. Synthèse des complexes de $\text{Zn}(\text{II})$ avec des ligands <i>N,N'</i> -diphenylbenzamidines- <i>N</i> -oxides. ....	41
Figure 20. Structure de rayons X du complexe dimérique Zn-D3. ....	44
Figure 21. Structure de rayons X du complexe monomérique Zn-1. ....	45
Figure 22. Structure de rayons X du complexe monomérique Zn-5. ....	45
Figure 23. Les trois espèces possibles du ligand AMOX-3 selon le pH. ....	46

Figure 24. Spectre RMN COSY du complexe Zn-1.....	47
Figure 25. Spectre RMN <sup>1</sup> H des complexes Zn-1, Zn-2, Zn-D3, Zn-4 et Zn-5.....	48
Figure 26. Positionnement des orbitales moléculaires frontière par DFT pour a) Complexe Zn-1 et b) Complexe Zn-D3.....	50
Figure 27. Spectres d'émission AIE du complexe Zn-2.....	54
Figure 28. Spectres d'émission AIE du complexe Zn-D3.....	54
Figure 29. Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres de complexes Zn-1, Zn-2, Zn-D3, Zn-4, Zn-5.....	55
Figure 30. Propriétés d'électroluminescence des dispositifs contenant pigment Zn-D3..	57
Figure 31. Synthèse des complexes Al(III) avec des ligands <i>N,N'</i> -diphenylbenzamidines- <i>N</i> -oxides.....	64
Figure 32. Stéréoisomérisation des complexes Al(AMOX) <sub>3</sub> .....	66
Figure 33. Structure de rayons X des complexes Al-3 et Al-5.....	67
Figure 34. Structures de rayons X du complexe Al-2.....	67
Figure 35. Spectres RMN <sup>1</sup> H des complexes Al(AMOX) <sub>3</sub> comparés aux ligands.....	68
Figure 36. Positionnement des ligands AMOX-1 selon isomérisation du complexe Al-1.....	69
Figure 37. Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C du complexe Al-1, complexe Al-1 avec ajout de D <sub>2</sub> O et du ligand AMOX-1.....	70
Figure 38. Possibles produits de l'hydrolyse du complexe Al-1.....	71
Figure 39. Positionnement des orbitales moléculaires frontière par DFT pour le complexe Al-2.....	72
Figure 40. Spectres d'émission AIE du complexe Al-3.....	75
Figure 41. Émission à l'état solide des complexes Al(AMOX) <sub>3</sub> sous lampe UV.....	76
Figure 42. Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres de complexes Al(AMOX) <sub>3</sub> contenant des molécules d'éthanol.....	77
Figure 43. Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres de complexes Al(AMOX) <sub>3</sub> secs.....	78
Figure 44. Spectres d'émission normalisés à l'état solide des poudres séchées ou avec des molécules d'éthanol du complexe Al-1.....	79
Figure 45. Spectres d'émission non-normalisés à l'état solide des poudres séchées ou avec des molécules d'éthanol du complexe Al-3.....	80

Figure 46. Propriétés d'électroluminescence du complexe Al-2.....	82
Figure 47. Synthèse des complexes B(AMOX)Ph <sub>2</sub> .....	89
Figure 48. Structure de rayons X du complexe B-1.....	91
Figure 49. Motif de diffraction de poudre par rayons X du complexe B-1.....	92
Figure 50. Spectre RMN <sup>1</sup> H des complexes B(AMOX)Ph <sub>2</sub> .....	93
Figure 51. Orbitales moléculaires frontière par DFT pour le complexe B-2.....	94
Figure 52. Comparaison de l'énergie des orbitales moléculaires frontière théoriques et expérimentales des complexes B(AMOX)Ph <sub>2</sub> . ....	97
Figure 53. Spectres d'émission <i>AIE</i> du complexe B-2. ....	98
Figure 54. Émission à l'état solide des complexes B(AMOX)Ph <sub>2</sub> sous lampe UV.....	99
Figure 55. Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres cristallines des complexes B(AMOX)Ph <sub>2</sub> . ....	100
Figure 56. Spectres normalisés d'émission à l'état solide des films amorphes de complexes B(AMOX)Ph <sub>2</sub> . ....	100
Figure 57. Spectres normalisés d'émission à l'état solide d'une poudre amorphe de complexe B-1.....	102
Figure 58. Réponse du complexe B-1 aux stimuli physiques externes .....	103
Figure 59. Spectres d'électroluminescence des films bruts du complexe B-1.....	106
Figure 60. Spectres d'électroluminescence des films dopés du complexe B-1. ....	108
Figure 61. Possibles complexes <i>TADF</i> à base de ligands AMOX.....	115

## Liste des sigles et abréviations

Å	Angström
$\delta$	Déplacement chimique (ppm)
$\Delta$	<i>Delta</i>
$\Lambda$	<i>Lamda</i>
$\Phi_{\text{PL}}$	Rendement quantique de photoluminescence
A	Ampères
AcOEt	Acétate d'éthyle
ACQ	<i>Aggregation-caused quenching</i>
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
AIE	<i>Aggregation-induced emission</i>
AIEE	<i>Aggregation-induced emission enhancement</i>
AMOX	Hydroxyamidine
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
B3LPYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional</i>
BODIPY	<i>Boron-dipyrromethene</i>
Cd	<i>Candela</i>
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
CIEE	<i>Crystallization-induced emission enhancement</i>
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
D <sub>2</sub> O	<i>Deuterium oxide</i>
DCM	Dichlorométhane
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
EA	Elemental analysis
E-chem	<i>Electrochemistry</i>
Eq.	<i>Équation</i>
EQE	<i>External quantum efficiency</i>
EtOH	<i>Éthanol</i>
eV	<i>Electron-volts</i>

fac	Facial
FT-IR	<i>Fourier transform infrared</i>
H	Heure(s)
Hex	Hexane
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
ILCT	<i>Intra-ligand charge transfer</i>
IQE	<i>Internal quantum efficiency</i>
ISC	<i>Intersystem crossing</i>
<i>J</i>	Constante de couplage
LED	<i>Light-emitting diode</i>
LMCT	<i>Ligand-to-metal charge transfer</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
mCP	1,3-Bis( <i>N</i> -carbazolyl)benzene
<i>m</i> -CPBA	<i>Meta-chloroperoxibenzoic acid</i>
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
Mer	Méridional
Min	Minute(s)
MLCT	<i>Metal-to-ligand charge transfer</i>
Mtoe	<i>Million tonnes of oil equivalent</i>
NOESY	<i>Nuclear overhauser effect spectroscopy</i>
Nm	Nanomètres
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
NTO	<i>Natural transition orbital</i>
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
Ph	Phényle
ppm	Partie par million
PPSE	<i>Polyphosphoric acid triméthyle ester</i>
PVK	Poly(9-vinylcarbazole)
q	8-Hydroxyquinoléine
RISC	<i>Reverse intersystem crossing</i>

RMN	Résonnance magnétique nucléaire
<sup>1</sup> S	<i>Singlet excited state</i>
SCE	<i>Saturated calomel electrode</i>
SWV	<i>Square-wave voltammetry</i>
<sup>3</sup> T	<i>Triplet excited state</i>
TADF	<i>Thermally activated delayed fluorescence</i>
TD-DFT	<i>Time-dependent density functional theory</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
UV	Ultraviolet
V	Volts
VC	<i>Voltampérométrie cyclique</i>
Vis	Visible
WOLED	<i>White organic light emitting diode</i>

*À mon père, un bon père.*

*« Un bon père. Un homme possédant une tête, un cœur et une âme. Un homme capable d'écouter, de guider et de respecter un enfant, et non de l'étouffer sous ses propres défauts.*

*Quelqu'un que l'enfant n'aimerait pas seulement parce que c'est son père, mais qu'il admirerait pour ce qu'il est réellement. Quelqu'un à qui son enfant voudrait ressembler. »*

*Carlos Ruiz Zafón « L'ombre du vent »*

## Remerciements

Tout d'abord, je remercie ma famille et amis pour leur confiance, leur support ainsi que leur présence lors de la rédaction de ce mémoire. Je remercie aussi mes collègues au laboratoire qui m'ont soutenue et conseillée et ont partagés leurs connaissances et expériences ces dernières années. Aussi, un grand remerciement à mon directeur de recherche, Professeur Garry S. Hanan, qui m'a fait confiance et qui me permet de développer mes connaissances et mes aptitudes en tant que chercheuse.

Je souhaite aussi remercier les personnes qui ont collaboré et qui se sont impliquées avec moi dans la présente recherche. Je remercie spécialement ma collègue et amie, Mihaela Cibian, sans qui le présent projet n'aurait pu voir le jour, pour sa disponibilité, sa participation et pour sa passion de la chimie qui m'inspire et me permet d'aller plus loin dans mes recherches.

Enfin, un grand remerciement à mes enseignants du département de Chimie ainsi qu'au personnel au services de caractérisation (Diffraction de rayons X, TGA, EA, RMN, AFM...) offerts par l'Université de Montréal.

Merci de tout mon cœur!



# Chapitre 1 : Introduction

## Partie 1. Efficacité énergétique et développement des technologies écologiques.

### 1.1 Contexte général : L'énergie

L'énergie est un concept vaste et complexe à définir. L'énergie peut prendre plusieurs formes et l'on observe constamment sa manifestation dans notre univers. On l'étudie et on l'utilise même si une définition absolue nous échappe. En physique, l'énergie est surtout vue comme *la capacité à effectuer un travail*.<sup>1</sup> On est capable de percevoir l'énergie par les formes qu'elle peut prendre tel que le mouvement, le rayonnement électromagnétique ou la chaleur. Et voilà un point extrêmement important, car c'est par les façons dont l'énergie se manifeste que l'être humain est devenu conscient de cette *capacité* et a été en mesure de l'utiliser pour assurer et renforcer la survie et l'avancement de l'espèce. De nombreuses avancées technologiques et médicales n'auraient jamais vu le jour sans cette énergie qui permet de convertir nos idées en actions. L'utilisation de l'énergie a permis la formation de sociétés complexes tout en l'augmentant l'espérance et la qualité de vie des personnes. Trouver et utiliser de l'énergie est pour l'être humain une nécessité.<sup>2</sup>

#### 1.1.1 Demande énergétique globale.

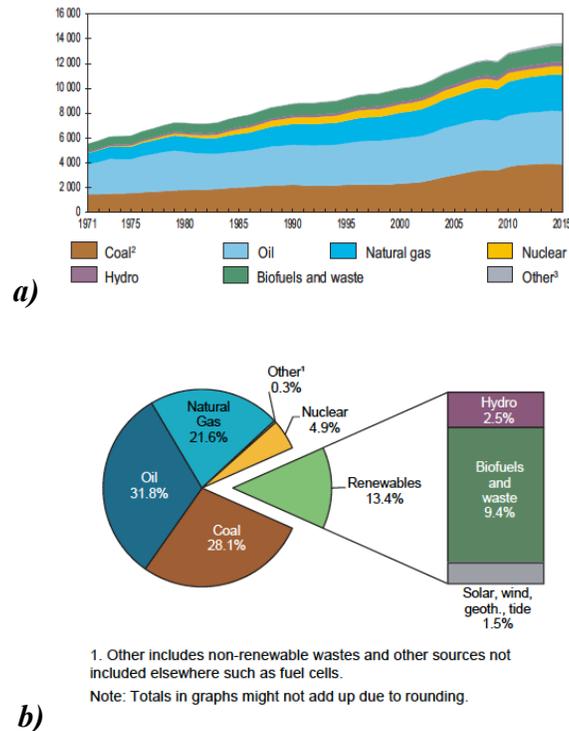
Avant la révolution industrielle, la plupart des sociétés vivaient principalement de l'agriculture. Les fermiers travaillaient la terre à l'aide des machines qui utilisaient le vent et l'eau (énergies cinétiques) comme source d'énergie. Le bois sec de son côté a permis pendant de nombreuses années de générer de la chaleur et de la lumière. L'énergie provenant de la combustion du charbon était aussi utilisée, mais limitée par la difficulté du processus d'extraction et de transport. À cela, on ajoute l'utilisation de technologies de combustion inefficaces.<sup>3</sup> Avec le temps, les technologies ont évolué à un point tel que la capacité de production s'est vue exceptionnellement maximisée le tout en exigeant moins d'effort humain. Ceci a provoqué une grande migration des paysans vers les villes. Ces dernières ont vu leur population et leur

demande d'énergie augmenter en conséquence. Le bois ne suffisait plus à répondre à la demande énergétique. Pour trouver du bois il fallait s'aventurer de plus en plus profond dans la forêt ce qui rendait son transport laborieux. En plus, le bois doit passer par un processus de séchage qui peut prendre plusieurs mois avant qu'il puisse être utilisé. Cette étape est absolument nécessaire, car le bois humide ne peut pas être allumé. La demande grandissante, le transport difficile et la longue période de séchage du bois sont les inconvénients qui ont inévitablement contribué à la transition vers les combustibles fossiles.<sup>3</sup> Même si la densité d'énergie des combustibles fossiles est plus élevée que celle du bois sec, ce n'est qu'à la fin du 18<sup>e</sup> siècle, que les quantités d'extraction du charbon des mines ont augmenté considérablement.<sup>3</sup> Ceci est dû au fait que pour extraire du charbon en grande quantité il faut creuser des fosses profondes. Le défi est que pour y parvenir il faut pomper de l'eau, ce qui était très difficile et coûteux en énergie. Il était donc pressant de trouver les technologies appropriées. Le début de la révolution industrielle est donc associé à des inventions comme la machine à vapeur de James Watt (1769)<sup>4</sup> qui ont changé complètement la façon d'utiliser l'énergie. La machine à vapeur pouvait produire du travail mécanique grâce à la pression de la vapeur d'eau produite par la chaleur dégagée lors d'un processus de combustion (énergie chimique → énergie thermique → énergie mécanique). Ce type de machine a rendu non seulement les procédés industriels plus simples et efficaces, mais aussi les milieux du transport terrestre et maritime se sont vus complètement métamorphosés. Peu de temps après, il y a aussi eu de grandes avancées dans la compréhension des phénomènes électriques. L'électricité pouvait être maîtrisée et générée à partir de plusieurs types de sources. Elle était par sa polyvalence, la forme d'énergie la plus adaptée aux sociétés modernes. La commercialisation de l'électricité et l'électrification des villes ont changé complètement le rapport que l'humain avait avec l'environnement et marquent le début de la deuxième étape de la révolution industrielle.<sup>2-3, 5</sup>

En résumé, ce qui caractérise cette révolution n'est pas l'utilisation du charbon et d'autres combustibles fossiles comme sources d'énergie, mais plutôt le développement de technologies capables d'extraire, de raffiner et de convertir ces énergies efficacement. Ceci a finalement permis aux villes de trouver les ressources nécessaires à leur épanouissement socio-économique.<sup>6</sup> Cette période de l'histoire a déclenché toute une sorte d'événements qui ont contribué à l'amélioration de la qualité de vie des personnes. La croissance démographique, le

prolongement de l'espérance de vie, l'agriculture industrielle, l'accès à l'eau potable, la globalisation, l'urbanisation, l'accès aux soins de santé et d'éducation tout cela grâce aux découvertes scientifiques et avancées technologiques.<sup>7</sup> L'être humain moderne avait le pouvoir de choisir et de construire son avenir.

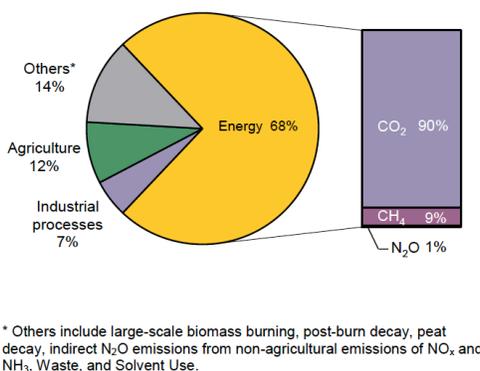
Pourtant, l'humanité comprend aujourd'hui que l'avenir n'est plus une certitude. On parle de réchauffement climatique, de déforestation, d'espèces en danger d'extinction, de pollution, de famine et de manifestations météorologiques extrêmes.<sup>8</sup> Qu'est-ce qui a bien pu se produire pour que l'humanité se retrouve dans une telle situation? Qu'elles sont les conséquences de la révolution industrielle sur notre planète?



**Figure 1.** Contribution selon le type de carburant au total des ressources en énergie primaire mondiales (TPES). **a)** Valeurs en Mtoe de 1971 à 2015. Reproduit à partir de la référence 9 **b)** Valeurs en % pour l'année 2015. Reproduit à partir de la référence 10.

On compte maintenant plus de 7 milliards d'habitants sur terre et la population ne cesse pas d'augmenter. La croissance démographique a entraîné une augmentation de la demande énergétique. Le total des ressources en énergie primaire mondiales estimé en 2015 était 13 647

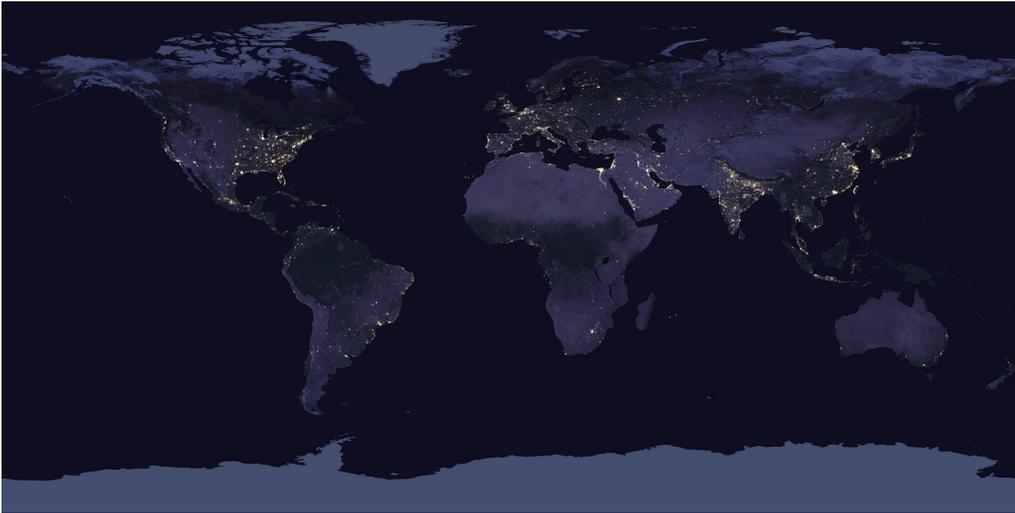
Mtoe (*Million tonnes of oil equivalent*) (Figure 1).<sup>11</sup> Pour permettre de satisfaire cette demande, on a mis en place un modèle économique qui ne pouvait fonctionner qu'à court terme. La croissance économique de chaque pays dépend de la quantité des ressources d'énergie qui peuvent être trouvées et exploitées. En suivant ce modèle, les ressources d'hydrocarbures ont été utilisées de façon excessive sans penser aux conséquences. Les carburants fossiles sont des hydrocarbures qui peuvent prendre des millions d'années à se former sous haute pression et chaleur à partir de la matière organique des plantes et animaux morts. Les hydrocarbures, comme leur nom l'indique, comportent des atomes de carbone et hydrogène qui peuvent former des chaînes ou des cycles (alcanes, cycloalcanes ou arènes) avec des liaisons chimiques très riches en énergie. Lorsqu'on les oxyde complètement par combustion en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O on dégage une quantité formidable d'énergie.<sup>12</sup> Ceci est un aspect important, car utiliser des carburants fossiles augmente la concentration moyenne de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (403 ppm en 2016, augmentation de 40% par rapport à 1850).<sup>13</sup> Actuellement, 82 % de l'énergie utilisée provient de ce type de ressource et en conséquence le réchauffement climatique s'accélère.<sup>14</sup>



**Figure 2.** Contribution anthropique mondiale des gaz à effet de serre selon secteur en 2014. Reproduit à partir de la référence 13.

La Figure 2 montre que les émissions de dioxyde de carbone et d'autres gaz à effet de serre proviennent du secteur de l'énergie qui en 2014 contribuait pour 68% du total mondial selon l'Agence Internationale de l'Énergie. On comprend aujourd'hui que les ressources de carburants fossiles sont très précieuses et elles qu'elles renferment beaucoup d'énergie, mais on comprend aussi qu'elles ne sont pas illimitées ni renouvelables, et contribuent au réchauffement climatique.

### 1.1.2 L'éclairage



Crédits : NASA Earth Observatory / NOAA NGDC.

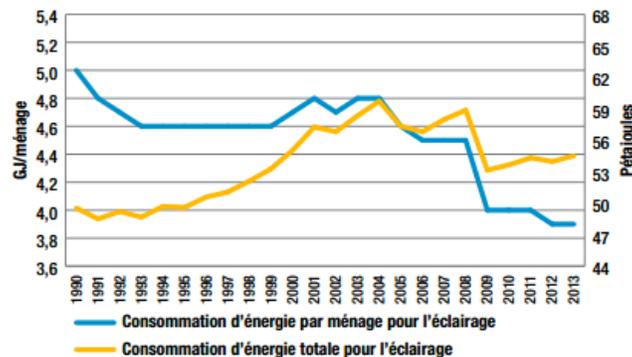
**Figure 3.** Carte composite du monde réalisée à partir des données acquises par le satellite de la centrale de Suomi en avril et octobre 2012. Reproduit à partir de la référence 15.

Les animaux diurnes ajustent leurs activités pour profiter le plus possible de la lumière du grand astre. Biologiquement, l'être humain continue d'être un animal diurne, mais l'éclairage artificiel lui a permis de s'adapter aussi à un rythme de vie nocturne. L'apparition de l'éclairage artificiel contribue à augmenter le niveau de vie des personnes. Les rues sont plus sécuritaires depuis que l'électrification des villes a permis l'éclairage de l'espace public. L'épanouissement social et économique devrait arrêter en absence d'éclairage nocturne. Pour continuer à maîtriser son environnement pendant la nuit l'humain a dû créer toute sorte de technologies d'éclairage. Il va sans dire que pour atteindre ce but il faut une énorme quantité d'énergie.

En 2015, on a consommé 1 737 Mtoe en électricité globale. Elle a été produite principalement par des sources d'énergie thermique fossile comme la combustion du charbon, pétrole et gaz naturel. L'électricité est utilisée au milieu industriel (42.0%), résidentiel (27.1%) et commercial et services publics (22.2%).<sup>9</sup> En moyenne, 20% de cette électricité est utilisée pour l'éclairage ce qui représente 6% des émissions de CO<sub>2</sub> globales soit l'équivalent à 1,9 milliard de tonnes.<sup>16</sup> L'être humain a bâti un système socio-économique qui requiert une consommation extraordinaire d'énergie et changer ceci de façon précipitée mettrait en péril sa survie. Paradoxalement, cette consommation d'énergie met aussi en danger la survie de la planète, car

les changements environnementaux sont dévastateurs. Les prévisions à long terme ne présentent rien de bon si aucune action n'est prise. Heureusement, les dirigeants des pays industrialisés deviennent de plus en plus conscients de la nécessité à adopter de politiques environnementales pour la protection de la planète. Un modèle promouvant une économie verte permettrait de diminuer les pertes monétaires associées aux conséquences du réchauffement climatique et la pollution. Ces pertes sont estimées à 4,6 trillions de dollars américain.<sup>17</sup> L'organisation pour les Nations Unies pour l'environnement propose dans ses objectifs de développement durable une transition économique qui mise sur trois aspects principaux :

1. Diminution de l'utilisation des carburants fossiles (transition vers des énergies renouvelables).
2. Efficacité énergétique (technologies vertes).
3. Économie sociale.



**Figure 4.** Consommation d'énergie par ménage et consommation d'énergie totale pour l'éclairage pour la période de 1990-2013. Reproduit à partir de référence 18

Pour ce qui est de l'éclairage, plusieurs pays ont adopté de politiques d'efficacité énergétique permettant d'accélérer la transition vers des technologies vertes. Ceci a eu comme impact de diminuer la consommation d'électricité reliée à l'éclairage. Par exemple, au Canada, selon le ministère des Ressources naturelles il y a eu une diminution de la consommation d'énergie d'éclairage par ménage dans le secteur résidentiel depuis l'année 2007 (Figure 4).<sup>18</sup> Cette diminution est attribuable à l'utilisation de technologies d'éclairage plus efficaces comme les lampes fluorescentes compactes et les diodes électroluminescentes. En même temps, on observe

que la demande d'énergie totale pour l'éclairage continue à augmenter, raison pour laquelle il est primordial de continuer à miser sur des technologies qui ont une bonne efficacité énergétique.

On peut suivre l'histoire de l'éclairage artificiel électrique et se rendre compte que dans ce cas-ci miser sur l'efficacité énergétique a vraiment permis de réaliser des économies d'énergie. En 1880, Thomas Edison commercialisait les ampoules à incandescence. Ce type d'ampoule fait partie de la première génération de l'éclairage artificiel électrique. À cette époque, cette technologie était innovatrice et permettait l'éclairage des rues et des résidences de façon plus efficace. Cette technologie était aussi plus facile d'utilisation comparativement aux lampes à paraffine qu'on utilisait antérieurement.<sup>16</sup> Pour produire de la lumière, les ampoules à incandescence utilisent le passage du courant électrique par un fil de tungstène. Ce dernier devient très chaud et en conséquence il émet de la lumière (rayonnement du corps noir).<sup>19</sup> Même si le coût de fabrication des ampoules incandescentes est économique, le désavantage de ce type de système est qu'une très grande quantité d'énergie est transformée en chaleur. En général, cette technologie n'utilise que 5% de l'énergie fournie pour produire de la lumière et le 95% restant se perd sous forme de chaleur.<sup>20</sup> Cela engendre d'énormes quantités d'électricité gaspillées. Un autre inconvénient de type d'ampoule est sa très courte durée de vie de seulement 1000 h.<sup>21</sup> Les coûts de fonctionnement et de remplacement de ce type de technologie n'étant pas négligeables à long terme d'autres technologies ont été proposés pour remplacer ce type de système.<sup>22</sup>

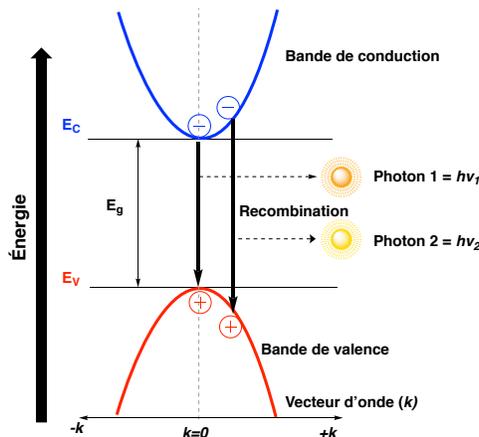
Ce ainsi que dans les années 1970, les ampoules incandescentes ont été délaissées à profit des ampoules compactes fluorescentes (*CFL*). Les *CFL* comme son nom l'indique sont une version plus petite des lampes à tube fluorescent de la Westinghouse Electric Corporation commercialisées en 1938. Ces dernières sont reconnues comme la deuxième génération de technologies d'éclairage artificiel électrique.<sup>23</sup> Les *CFL* incorporent des atomes de mercure qui émettent un rayonnement UV, lorsqu'excités électriquement. Ce rayonnement excite à son tour un composé fluorescent dans le revêtement interne de la lampe capable d'émettre de la lumière dans le domaine du visible.<sup>19</sup> Ce type de technologie était très intéressante, car elle est capable de convertir en lumière 25% de l'électricité fournie en plus d'avoir une durée de vie 20 à 24 fois plus longue que les ampoules à incandescence.<sup>21-22</sup>. Cependant, il existe quelques désavantages

aux CFL tels que leur sensibilité aux températures froides. Le plus grand désavantage est que l'ampoule contient du mercure; un élément chimique extrêmement toxique.<sup>22, 24 23, 25</sup>

### Les diodes électroluminescentes

Dans les années 1960, les LED (*Light-emitting diode*) commençaient à faire leur apparition. Elles permettent un rayonnement presque monochromatique en utilisant des matériaux semi-conducteurs inorganiques. Les premières couleurs découvertes pour les LED ont été le rouge, le jaune et le vert. Elles ont été fabriquées à partir de phospho-arséniure de gallium en différentes fractions ( $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ) pour obtenir les couleurs d'émission rouge et jaune et à partir du phosphore de gallium dopé à l'azote ( $\text{GaP:N}$ ) pour l'obtention de l'émission verte. Ce n'est qu'en 1994 que les LED à lumière bleue ( $\text{GaN}$ ) ont été développées par Shuji Nakamura chez Nichia Corporation au Japon. Cette découverte a été essentielle pour permettre subséquemment d'obtenir des LED à lumière blanche (*WLED*).<sup>19, 23</sup> De ce fait, les lampes *WLED* sont considérées comme la troisième génération de technologies d'éclairage artificiel électrique.

De nos jours, les LED sont souvent employées pour l'éclairage général, pour de l'affiche lumineux et pour la signalisation du trafic grâce à la variété de couleurs offertes. Leur mode de luminescence à l'état solide est l'un des plus efficaces, soit 2 fois de plus que les CFL et 10 fois de plus que les lampes à incandescence. Ceci représente 85% d'économie d'énergie. En plus, leur durabilité aux différentes conditions de température avec une durée de vie qui peut se prolonger jusqu'à 60,000 heures diminue les coûts associés au remplacement des lampes.<sup>21, 23</sup>

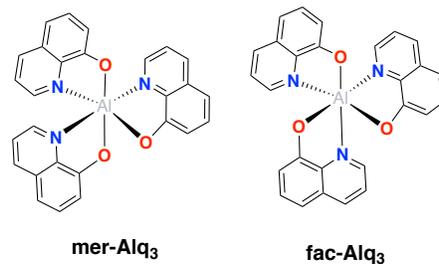


**Figure 5.** Représentation de l'émission dans un dispositif LED. Modifié de la référence 23.

Le principe de fonctionnement de ce type de lampe repose sur l'émission à l'état solide créée par l'excitation électrique des matériaux semi-conducteurs qui la composent. Le mécanisme d'émission peut alors être expliqué par la théorie des bandes. Une lampe *LED* comprend des matériaux semi-conducteurs dopés positivement (trous) ou négativement (électrons) pour former une jonction p-n. Quand le courant électrique passe à travers le dispositif de l'anode (côté p) vers la cathode (côté n), il y a une recombinaison des trous dans la bande de valence avec les électrons de la bande de conduction engendrant l'émission d'un photon (Figure 5).

$$E_{\text{photon}} = E_g = E_c - E_v \quad (\text{équation 1})$$

La longueur d'onde d'émission de ce dernier est équivalente à l'écart d'énergie qui sépare la bande conduction ( $E_c$ ), en son point le plus bas, de la bande de valence ( $E_v$ ) en son point le plus haut ( $E_v$ ) (Équation 1). Cet écart énergétique ( $E_g$ ) est connu comme bande interdite, car on ne retrouve aucune densité d'états électroniques. Le rayonnement final obtenu est dit presque monochromatique à cause de la structure des bandes des semi-conducteurs à l'état solide qui permet l'émission de photons avec une fréquence légèrement plus élevée, car l'écart énergétique pour la recombinaison devient plus grand (Figure 5). Dans le cas de matériaux semi-conducteurs inorganiques l'énergie du photon émis peut donner une luminescence dans le proche UV, dans le visible, ainsi que dans le proche IR. Ce phénomène est connu comme l'électroluminescence. Une *LED* est de ce fait une diode capable d'émettre de la lumière lors de l'application d'un voltage. <sup>23, 25-26</sup>



**Figure 6.** Structure chimique des isomères méridional et facial du complexe Alq<sub>3</sub> tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium(III).

Les premières observations d'électroluminescence remontent à 1950. Une décennie après, un groupe de recherche de la New York University (NYU) a observé pour la première fois l'électroluminescence d'un composé organique. Ce composé était de l'anthracène sous sa forme cristalline soumis à un voltage de plus de 300 V. Malheureusement, à l'époque l'électroluminescence de ce matériel organique ne s'avérait pas intéressante, car elle utilisait un voltage trop élevé. Ce n'est que dans les années 1980 qu'un premier film amorphe contenant de l'anthracène a été étudié dans la même université. En raison de sa morphologie, ce dernier n'a pas eu besoin d'un fort voltage pour donner une luminescence appréciable. Ces études ont aussi démontré l'importance des conditions d'énergie requises pour l'injection efficace de trous et d'électrons dans la couche organique. Quelques années après Tang et Van Slyke ont fabriqué le premier dispositif *OLED* (*Organic light-emitting diode*) en utilisant du tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) (Figure 6) comme couche émissive chez Kodak.<sup>27</sup> Ces événements sont à l'origine de la technologie des diodes électroluminescentes organiques (*OLED*).<sup>23, 28</sup>

Des avancées majeures ont été réalisées dans ce domaine permettant aujourd'hui d'obtenir des dispositifs efficaces qui peuvent être actionnés à bas voltage.<sup>29</sup> On peut dire que les *OLED* sont une catégorie de *LED* qui utilise des molécules organiques plutôt que des matériaux semi-conducteurs. Elles donnent alors des dispositifs plus légers (films minces) et flexibles (substrat en polymère) avec un design moléculaire plus varié et une meilleure efficacité que les *LED* conventionnelles pour l'éclairage général.<sup>22, 30</sup> Toutes ses caractéristiques offrent aussi la possibilité aux *OLED* d'être utilisées dans des applications d'affichage lumineux sophistiqué.<sup>31</sup> Elles se veulent donc une alternative aux technologies actuelles d'affichage sur écran plat comme le plasma ou les cristaux liquides *LCD*.<sup>25, 28, 32</sup> À ce jour, il existe deux principales catégories de dispositifs *OLED*, soit ceux faits à partir de matériaux polymères et ceux fabriqués à partir de petites molécules. Cette dernière catégorie regroupe les molécules purement organiques et les complexes organométalliques. Les *OLEDs* faites à partir de petites molécules ont l'avantage de permettre un meilleur contrôle sur les propriétés optiques ainsi qu'une meilleure flexibilité quant à la méthode de fabrication utilisée. Les petites molécules peuvent facilement former des films par solution (déposition par *spin coating*) grâce à leur bonne solubilité, mais elles peuvent aussi former des films par sublimation ou évaporation sous vide.

Cette dernière méthode donne des films homogènes et reproductibles. Ceci est possible vu la petite taille de ces molécules comparativement à celle des polymères.<sup>23</sup> Le choix du matériel dépendra cependant du type d'application que l'on envisage, car chaque type de pigment a ses avantages et ses désavantages.<sup>23</sup>

L'évolution continue vers des méthodes de fabrication plus versatiles et économiques ainsi que la découverte d'une grande variété de matériaux font en sorte que les dispositifs d'émission à l'état solide *LED* et *OLED* deviennent plus rentables; permettant ainsi une transition plus rapide des systèmes d'éclairage traditionnels vers des technologies plus efficaces.<sup>33</sup>

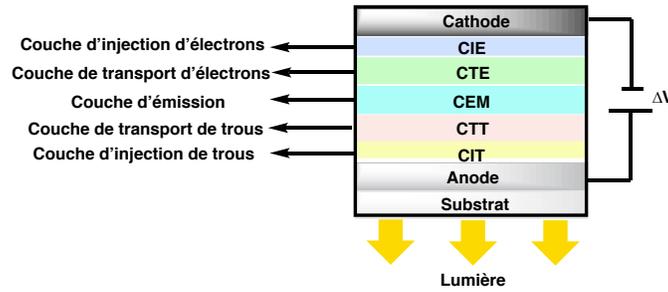
### **1.1.3 Principe de fonctionnement des dispositifs OLED**

#### **L'électroluminescence**

De la même façon que les *LED*, les *OLED* utilisent le phénomène d'électroluminescence pour permettre l'affichage lumineux. L'électroluminescence est la conversion d'une énergie électrique en énergie radiative. Contrairement à la photoluminescence qui se produit après l'absorption d'un photon, l'électroluminescence est le résultat de l'application d'un potentiel. L'électroluminescence des *OLED* se produit par le passage de courant électrique à travers les couches minces des molécules organiques conductrices à l'état solide sur un substrat transparent. Des trous de charge positive sont injectés par l'anode et des électrons par la cathode dans le dispositif. Leur recombinaison par attraction coulombienne permet la formation d'un exciton (électron-trou) dans la couche émettrice qui libère son surplus d'énergie sous forme de lumière visible équivalent à l'énergie de l'écart  $E_g$  du pigment émetteur.<sup>34</sup>

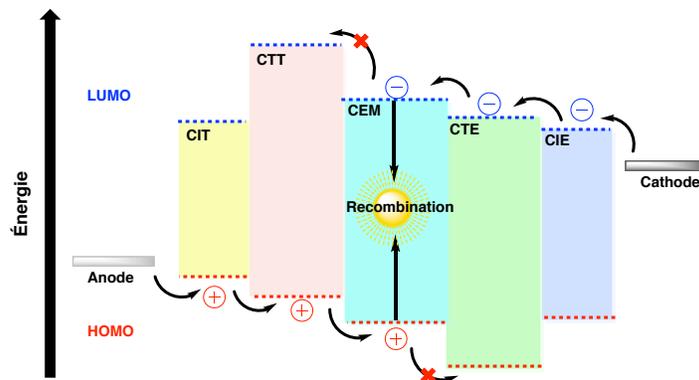
Même si l'électroluminescence et la photoluminescence se réfèrent à deux phénomènes différents, on se sert de la dernière pour approximer la longueur d'onde d'émission d'un composé avant de l'intégrer dans un dispositif.<sup>35</sup>

## L'importance de la structure du dispositif



**Figure 7.** Structure générale d'un dispositif *OLED*. Modifié de référence 23.

Pour rendre la recombinaison efficace, on doit empêcher les charges de se recombiner ailleurs que dans la couche d'émission. On doit aussi garder une bonne mobilité électronique pour avoir un dispositif capable de fonctionner à un potentiel relativement faible. À la Figure 7, on peut voir une représentation de la structure d'un dispositif *OLED*. Une structure en films minces apporte un meilleur contrôle et une meilleure efficacité de la recombinaison électrons-trous dans le dispositif. Pour que tout électron injecté se recombinent avec un trou et forme un exciton, chaque couche du film a un rôle spécifique à jouer. La composition chimique, la morphologie et l'épaisseur des couches ont une incidence sur l'efficacité du dispositif et sur les propriétés optiques observées. Ainsi, les couches imposent des conditions d'énergie pour diriger les charges vers l'endroit idéal à la recombinaison. Ces conditions d'énergie sont déterminées par les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des molécules qui composent chaque couche du dispositif (Figure 8).<sup>23</sup>



**Figure 8.** Mobilité de charges dans le dispositif *OLED*. Modifié de référence 23.

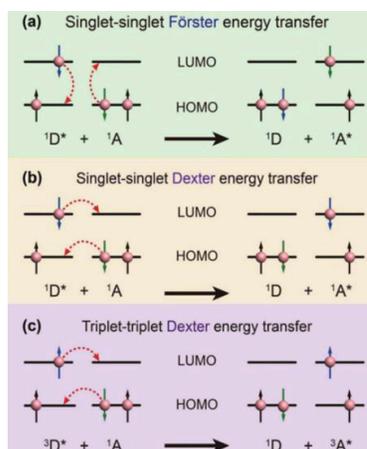
L'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie est appelée HOMO. De son côté, la LUMO est l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie. Dans le dispositif, les trous sont injectés dans les orbitales HOMO et les électrons dans les orbitales LUMO. En utilisant la stratégie d'une structure en couches minces, on peut affiner la mobilité des trous et électrons à l'intérieur du dispositif. Comme résultat on voit une augmentation de l'accumulation des charges sur la couche d'émission, ceci donne une efficacité fortement améliorée.<sup>34, 36</sup>

L'*OLED* est composée d'une anode, d'une couche d'injection de trous (CIT), d'une couche de transport de trous (CTT), d'une couche d'émission (CEM), d'une couche de transport d'électrons (CTE), d'une couche d'injection d'électrons (CIE) et d'une cathode métallique. L'anode est incorporée directement sur le substrat et elle est souvent composée d'oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO (*indium tin oxide*). Celui-ci est le composé de choix pour les *OLED*, car en plus de posséder une bonne conductivité électrique, ce matériel forme une couche transparente sur le substrat permettant le passage de la lumière émise.<sup>34-35</sup> Le rôle de l'anode est d'extraire des électrons, en laissant des places vacantes de charge positive sur la CIT. Un trou est donc un espacement de charge positive formé par l'extraction d'un électron par l'anode.

Les charges positives formées par l'anode se déplacent par les orbitales HOMO du CTT, car des électrons de cette dernière quittent pour occuper les trous sur la CIT en laissant à leur tour une nouvelle place inoccupée positive. De cette façon, les trous continueront à se déplacer jusqu'à la couche d'émission. Ce mécanisme est appelé saut de trous (*hole hopping*). De ce fait, l'énergie de l'orbitale HOMO du composé qui constitue la CIT doit se situer entre l'énergie du travail de sortie de l'anode et l'énergie de l'orbitale HOMO de la CTT. Un autre rôle important de la CTT est d'imposer des contraintes énergétiques, soit un écart HOMO-LUMO plus grand que celui de la CEM. Ceci a comme effet d'empêcher le transfert de l'énergie de la CEM vers la CTT.<sup>34</sup>

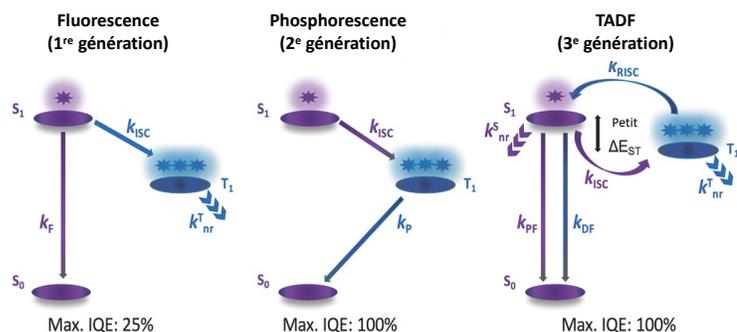
D'un autre côté, la cathode métallique est responsable de l'injection d'électrons dans l'orbitale LUMO de la CIE. Les électrons se retrouvent par la suite dans l'orbitale LUMO de la CTE qui est légèrement plus haute en énergie. Ces dernières couches sont composées d'un matériel ayant une énergie d'orbitale HOMO très stable pouvant bloquer le passage des trous vers la cathode.<sup>37</sup> Elles jouent ainsi un rôle complémentaire aux couches d'injection et de transport de trous.<sup>23</sup>

Les électrons et les trous sont guidés vers la CEM par les conditions d'énergie de chaque couche, mais aussi par l'attraction coulombienne de l'anode et de la cathode. Sur cette couche se retrouve un composé émissif à l'état solide qu'on appelle pigment. Le but est de recombiner les charges pour provoquer la formation d'un exciton qui excite le pigment dans la CEM produisant de la lumière lors de la relaxation vers l'état fondamental. Toutefois, la majorité d'excitons est formée à l'interface entre la CTT et la CEM. On doit alors s'assurer d'avoir un bon transfert d'énergie entre les deux pour être capable d'obtenir un photon qui émettra à la couleur déterminée par l'écart HOMO-LUMO du pigment. Ces transferts d'énergie peuvent être de type Förster ou Dexter (Figure 9). Le type de transfert dépend de la nature de l'exciton formé (singlet ou triplet). Ce dernier est déterminé par la nature des molécules qui composent la couche d'émission.<sup>38</sup> Ces transferts sont également importants lorsque la couche d'émission est composée d'un pigment dopé dans une matrice (ou co-hôte). Dans ce dernier cas, la matrice doit être en mesure de transférer l'énergie de l'exciton vers le pigment efficacement pour obtenir la luminescence attendue. C'est pour ce motif que le choix de la matrice doit être adapté selon la couleur d'émission du pigment choisi.<sup>39</sup>



**Figure 9.** Représentation des mécanismes de transfert d'énergie Förster et Dexter.  
Reproduit de référence 38b.

## 1.1.4 Utilisation des complexes organométalliques dans les dispositifs *OLED*



**Figure 10.** Probabilités de radiation d'un exciton selon sa multiplicité. Reproduit à partir de référence 40.

À présent, on compte avec trois générations de dispositifs *OLED*, qui se caractérisent par le type d'émission formée lors de l'électroluminescence (Voir Figure 10).

- 1<sup>re</sup> génération : *OLEDs* fluorescentes
- 2<sup>e</sup> génération : *OLEDs* phosphorescentes
- 3<sup>e</sup> génération : *OLEDs* TADF

L'électroluminescence, de la même façon que la photoluminescence, peut se faire par fluorescence ou par phosphorescence. Lorsque la relaxation vers l'état fondamental  $S_0$  se fait à partir de l'état singulet  $S_1$  on l'appelle fluorescence et si cette relaxation se fait à partir d'un état triplet  $T_1$  on l'appelle phosphorescence. Il existe une seule combinaison possible pour obtenir un exciton  $S_1$  (spin =0) et trois pour un exciton  $T_1$  (spin =1). Dans le cas des molécules fluorescentes ceci représente donc statistiquement une efficacité quantique interne (IQE) maximale de 25% pour un dispositif contenant un pigment fluorescent.

La relaxation à partir de l'état triplet possède un temps de vie plus long que la fluorescence, car c'est une transition interdite par la règle du spin (conservation du moment angulaire). La loi du spin peut être transgressée lorsque les molécules possèdent des atomes suffisamment lourds pour permettre un couplage spin orbite efficace. Le système passe d'un état singulet à un état triplet (plus bas en énergie) car leurs courbes d'énergie potentielle  $S_1$  et  $T_1$  se touchent. Ce phénomène est appelé une conversion intersystèmes (ISC).<sup>1</sup>

Les *OLEDs* phosphorescentes sont donc capables d'atteindre une efficacité quantique interne de 100% grâce à la formation des exciton triplet.<sup>41</sup> Cependant, pour obtenir des matériaux capables de phosphorescence il faut dans une grande majorité des cas utiliser des métaux lourds pour être en mesure d'avoir un bon couplage spin-orbite. Ces métaux sont peu abondants, dispendieux et quelquefois toxiques ce qui limite leur utilisation.

Les *OLEDs TADF* (3<sup>e</sup> génération) sont aussi capables d'une efficacité interne de 100%, mais à travers un mécanisme de fluorescence retardée activée thermiquement (*TADF*) plutôt que par phosphorescence.<sup>40</sup> La *TADF* est un processus de récupération des excitons triplet vers l'état singlet en passant par une conversion intersystèmes inverse (RISC) de  $T_1$  vers  $S_1$ . La relaxation à partir de  $T_1$  devient très difficile en absence d'atome lourd et les processus qui ne respectent pas la loi du spin devient plus lents.<sup>40</sup> Grâce à la RISC les molécules *TADF* sont capables de déjouer ce chemin non radiatif communément observé chez les molécules fluorescentes. Cependant, pour être en mesure de permettre l'échange et d'avoir un bon taux de RISC il faut que la différence d'énergie entre  $S_1$  et  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) soit très petite ( $\Delta E_{ST} > 0.1$  eV).<sup>42</sup>

Dans tous cas, une stratégie de design moléculaire s'impose pour tirer profit de toutes ces possibilités et être capable de créer un pigment adapté à chaque besoin. Sur ce point les complexes métalliques ont un très grand avantage comparativement aux molécules purement organiques et polymères. Chez les complexes métalliques, le fait d'avoir la possibilité de coordonner des ligands à un ion métallique permet une grande variété de géométries. Le centre métallique offre la possibilité d'avoir un certain contrôle sur les propriétés non seulement structurales, mais aussi mécaniques, thermodynamiques et optiques du matériel.<sup>38b</sup>

L'ion métallique peut être choisi entre une grande variété de possibilités soit les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les métalloïdes et les lanthanides. Les complexes métalliques permettent d'améliorer les propriétés de transport d'électrons, car comparativement aux molécules organiques ils acceptent plusieurs états d'oxydation et possèdent un nuage électronique plus diffus. Ils ont aussi une grande stabilité thermique grâce à une plus grande rigidité structurale. Les chélates organométalliques utilisés dans les *OLED* sont capables de résister à des températures aussi élevées que 350 °C sans se décomposer.<sup>43</sup> D'un autre côté, le ligand peut moduler les propriétés photo-physiques et la géométrie des complexes en altérant

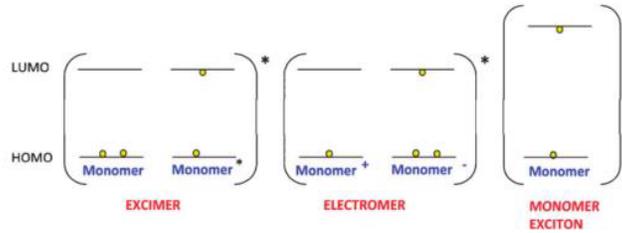
les facteurs stériques et/ou électroniques . On peut donc moduler la couleur d'émission en ajustant l'écart HOMO-LUMO du complexe.<sup>44</sup>

### 1.1.5 Les défis

Un des obstacles à la commercialisation en masse de la technologie *OLED* est le manque d'émetteurs bleus stables. Les complexes d'iridium (III) sont le plus utilisés pour obtenir des *OLEDs* bleues, malheureusement le coût de ce métal ainsi qu'une stabilité moindre comparativement aux autres phosphores limite le temps de vie du dispositif *OLED* et des alternatives doivent être envisagées. Les émetteurs bleus sont indispensables pour les applications d'affiche sur écran plat, mais ils sont aussi nécessaires à la fabrication d'*OLEDs* à lumière blanche *WOLED* (*White organic light-emitting diode*). Ces dernières sont typiquement fabriquées à partir d'un mélange de molécules émettrices de couleurs ou à partir d'une seule molécule émettrice dans tout le domaine du visible. Dans le premier cas, la lumière blanche est obtenue par l'émission de molécules émettrices dans le rouge, vert et bleu (couleurs primaires) ou par un mélange d'émission d'émetteurs aux couleurs complémentaires.<sup>29, 38a, 45</sup> Ce type de *WOLED* a le désavantage d'être compliqué à fabriquer et ne permet pas un bon contrôle des transferts d'énergie parmi les couches, ce qui cause des petites inconsistances de couleur d'un dispositif à un autre. Aussi, comme mentionné avant, il est très difficile de trouver un matériel stable qui émet très fortement dans le bleu ce qui diminue l'efficacité du dispositif, car on a plusieurs composés, ayant tous un temps d'usure différent.<sup>31</sup>

Il est aussi possible d'utiliser une seule molécule émettrice, soit un matériel capable d'émettre à plusieurs longueurs d'onde. L'utilisation de ce type de molécule réduit considérablement le coût et la complexité de fabrication du dispositif.<sup>45a</sup> De plus, l'emploi d'une seule molécule permet d'éviter l'instabilité de couleur. Il est possible d'obtenir la lumière blanche par l'émission simultanée d'une molécule qui émet bleu dans son état excité et qui a une émission rouge-orange lorsqu'elle forme des excimères ou électromères (Figure 11). Les excimères sont des agrégats de la molécule dans l'état excité avec la même molécule à l'état fondamental. Les électromères sont des agrégats de la molécule ayant un électron en excès avec la même molécule avec un trou (charge positive, car électron de moins).<sup>29, 38a, 45a, 46</sup> Néanmoins, trouver une telle

molécule et contrôler efficacement la formation des excimères ou électromères représente tout un défi.



**Figure 11.** Représentation des excimères et électromères. Reproduit de référence 45a.

Une autre limitation à la commercialisation en masse des *OLEDs* est la complexité de fabrication et le coût dispendieux de dispositifs à grande surface (panneaux d'affichage lumineux).<sup>47</sup> Ceci est dû au fait qu'une majorité des émetteurs doivent être dopés (dilués) dans une matrice pour empêcher l'auto désactivation de l'émission causée par la formation d'agrégats moléculaires lorsque la molécule se retrouve à haute concentration. Cependant, depuis quelques années on a pris connaissance d'un phénomène qui pourrait aider à régler ce problème et simplifier le processus de fabrication des dispositifs. Ce phénomène et ses implications sont discutés en détail dans la partie 2 du chapitre 1 de ce mémoire.

### 1.1.6 Bibliographie

1. Atkins, P. W., *Physical Chemistry*. 7th ed.; New York : W.H. Freeman: New York, 2002.
2. Clark Ii, W. W.; Cooke, G., Chapter 2 - Industrial Development. In *The Green Industrial Revolution*, Butterworth-Heinemann: Boston, 2015; pp 13-35.
3. Smil, V., *Energy and Civilization: A History*. MIT Press: 2017.
4. <https://www.britannica.com/biography/James-Watt> (accessed 17-05-2018).
5. Devine, W. D., From Shafts to Wires: Historical Perspective on Electrification. *J Econ Hist* **1983**, 43 (2), 347-372.
6. Levin, M. R., *Urban Modernity : Cultural Innovation in the Second Industrial Revolution*. MIT Press: Cambridge, 2010.
7. (a) Juniper, T.; Wales, H., *What's Really Happening to Our Planet?* DK Publishing: 2016; (b) Stearns, P. N., *The Industrial Revolution in World History*. Westview Press: 1998.
8. Clark Ii, W. W.; Cooke, G., Chapter 5 - Climate Change, Science and Technology, and Economics Are the Forces Behind the Gir. In *The Green Industrial Revolution*, Butterworth-Heinemann: Boston, 2015; pp 95-121.
9. Key World Energy Statistics 2017. International Energy Agency: 2017.
10. Renewables Information: Overview 2017. International Energy Agency: 2017.
11. World Energy Balances: Overview 2017. International Energy Agency: 2017.
12. Solomons, T. W. G., *Chimie Organique*. Modulo: Québec, 2000; p 137-139.
13. CO2 Emissions from Fuel Combustion 2017: Overview 2017 ed.; International Energy Agency: 2017.
14. Schobert, H. H., Fuels and the Global Carbon Cycle. In *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*, Schobert, H., Ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2013; pp 1-9.
15. [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/NPP/news/earth-at-night.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/NPP/news/earth-at-night.html) (accessed 17-05-2018).
16. *Light's Labour's Lost Policies for Energy-Efficient Lighting*. International Energy Agency: 2006.
17. Altenburg, T.; Assmann, C., Green Industrial Policy - Concept, Policies, Country Experiences. UN Environment; German Development Institute: Geneva, 2017.

18. <https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/pdf/evolution2013.pdf> (accessed 14-12-2016).
19. Feng, Z. C., *Handbook of Solid-State Lighting and Leds*. 1st ed.; Boca Raton: 2017.
20. <http://www.hydroquebec.com/residentiel/mieux-consommer/comment/produits-ecoenergetiques/eclairage/ampoules-del-cfl.html> (accessed 13-12-2016).
21. Accelerating the Global Adoption of Energy-Efficient Lighting. United Nations Environment Programme 2017. (accessed May 29 2018).
22. Lighting Energy Efficiency Reference Guide. CEATI International: 2014. (accessed 29-05-2018).
23. Khanna, V. K., *Fundamentals of Solid-State Lighting : LEDs, OLEDs, and Their Applications in Illumination and Displays*. Boca Raton : CRC Press: 2014.
24. Makoto, B.; Keiichi, S., Latest Trends in LED Lighting. *Electron Commun Jpn* **2012**, *95* (1), 1-7.
25. Held, G., *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*. Boca Raton : CRC Press: 2009.
26. Cees, R., Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors. In *Luminescence from Theory to Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
27. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A., Organic Electroluminescent Diodes. *Appl Phys Lett* **1987**, *51*, 913.
28. Cees, R., Organic Electroluminescence. In *Luminescence from Theory to Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
29. Shahroosvand, H.; Zakavi, S.; Sousaraei, A.; Mohajerani, E.; Mahmoudi, M., Unusual Near-White Electroluminescence of Light Emitting Diodes Based on Saddle-Shaped Porphyrins. *Dalton Trans* **2015**, *44* (18), 8364-8368.
30. Yam, V. W. W., *Woleds and Organic Photovoltaics : Recent Advances and Applications*. Springer: Berlin, 2010.
31. <http://www.oled-info.com/oled-technology?page=0%2C1>. (accessed 14-12-2016).
32. (a) Jou, J.-H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S., Approaches for Fabricating High Efficiency Organic Light Emitting Diodes. *J Mater Chem C* **2015**, *3* (13), 2974-3002; (b) Yersin, H., Electroluminescence from Metal-Containing Polymers and Metal

- Complexes with Functional Ligands. In *Highly Efficient OLED with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 329-358.
33. (a) Haitz, R.; Tsao, J. Y., Solid-State Lighting. *Opt Photonik* **2011**, *6* (2), 26-30; (b) Tsao, J. Y.; Crawford, M. H.; Coltrin, M. E.; Fischer, A. J.; Koleske, D. D.; Subramania, G. S.; Wang, G. T.; Wierer, J. J.; Karlicek, R. F., Toward Smart and Ultra-Efficient Solid-State Lighting. *Adv Opt Mater* **2014**, *2* (9), 809-836; (c) Tonzani, S., Lighting Technology: Time to Change the Bulb. *Nature* **2009**, *459* (7245), 312-314.
  34. Tsujimura, T., OLED Display Structure. In *OLED Displays*, John Wiley & Sons, Inc.: 2012; pp 5-35.
  35. Yersin, H.; Finkenzeller, W. J., Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes: Basic Properties. In *Highly Efficient Oleds with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 1-97.
  36. Mitschke, U.; Bauerle, P., The Electroluminescence of Organic Materials. *J Mater Chem* **2000**, *10* (7), 1471-1507.
  37. Adamovich, V. I.; Cordero, S. R.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R., New Charge-Carrier Blocking Materials for High Efficiency OLEDs. *Org Electron* **2003**, *4* (2), 77-87.
  38. (a) Kamtekar, K. T.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R., Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs). *Adv Mater* **2010**, *22* (5), 572-582; (b) Xu, H.; Chen, R.; Sun, Q.; Lai, W.; Su, Q.; Huang, W.; Liu, X., Recent Progress in Metal-Organic Complexes for Optoelectronic Applications. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (10), 3259-3302; (c) Kepler, R. G.; Beeson, P. M.; Jacobs, S. J.; Anderson, R. A.; Sinclair, M. B.; Valencia, V. S.; Cahill, P. A., Electron and Hole Mobility in Tris(8-Hydroxyquinolinolato-N1,O8) Aluminum. *Appl Phys Lett* **1995**, *66* (26), 3618-3620; (d) Movla, H., Influence of the Charge Carrier Mobility on the Dynamic Behavior and Performance of the Single-Layer Oled. *Optik* **2015**, *126* (24), 5237-5240.
  39. (a) Fukagawa, H.; Shimizu, T.; Iwasaki, Y.; Yamamoto, T., Operational Lifetimes of Organic Light-Emitting Diodes Dominated by Förster Resonance Energy Transfer. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 1735; (b) Ingram, G. L.; Lu, Z.-H. In *Design Principles for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes*, SPIE: 2014; p 18.

40. Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E., Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater* **2017**, *29* (22), 1605444.
41. (a) Dumur, F., Zinc Complexes in Oleds: An Overview. *Synth Met* **2014**, *195*, 241-251; (b) Xu, X.; Liao, Y.; Yu, G.; You, H.; Di, C. a.; Su, Z.; Ma, D.; Wang, Q.; Li, S.; Wang, S.; Ye, J.; Liu, Y., Charge Carrier Transporting, Photoluminescent, and Electroluminescent Properties of Zinc(II)-2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazolate Complex. *Chem Mater* **2007**, *19* (7), 1740-1748.
42. (a) Xian-Kai, C.; Youichi, T.; Yuma, I.; Cheng, Z.; Chihaya, A.; Jean-Luc, B., A New Design Strategy for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Emitters: From Twisted to Planar Structures. *Adv Mater* **2017**, *29* (46), 1702767; (b) Ball, P., A New Twist for OLEDs. *Nat Mater* **2016**, *15*, 822.
43. Chen, C. H.; Shi, J., Metal Chelates as Emitting Materials for Organic Electroluminescence. *Coord Chem Rev* **1998**, *171*, 161-174.
44. Huixia, X.; Bingshe, X.; Xiaohong, F.; Liuqing, C.; Hua, W.; Yuying, H., Correlation between Molecular Structure and Optical Properties for the Bis(2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazolate) Complexes. *J Photochem Photobiol, A* **2011**, *217* (1), 108-116.
45. (a) Farinola, G. M.; Ragni, R., Electroluminescent Materials for White Organic Light Emitting Diodes. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3467-3482; (b) Huo, Y.; Pan, C.; Wang, S.; Ji, S.; Kong, T.; Gao, L.; Cai, N.; Zeng, H., Color-Tunable Solid-State Emissions of Zn(II) and Cd(II) Complexes Derived from Cyano-Modified 2-Substituted 8-Hydroxyquinolines. *Polyhedron* **2016**, *119*, 175-183.
46. Huo, Y.; Lu, J.; Lu, T.; Fang, X.; Ouyang, X.; Zhang, L.; Yuan, G., Comparative Studies on OLED Performances of Chloro and Fluoro Substituted Zn(II) 8-Hydroxyquinolines. *New J Chem* **2015**, *39* (1), 333-341.
47. (a) Park, J. W.; Shin, D. C.; Park, S. H., Large-Area Oled Lightings and Their Applications. *Semicond Sci Technol* **2011**, *26* (3), 034002; (b) Matsuoka, K.; Albrecht, K.; Yamamoto, K.; Fujita, K., Multifunctional Dendritic Emitter: Aggregation-Induced Emission Enhanced, Thermally Activated Delayed Fluorescent Material for Solution-Processed Multilayered Organic Light-Emitting Diodes. *Sci Rep* **2017**, *7*, 41780; (c)

Chen, Y.; Wang, J.; Zhong, Z.; Jiang, Z.; Song, C.; Hu, Z.; Peng, J.; Wang, J.; Cao, Y.,  
Fabricating Large-Area White OLED Lighting Panels Via Dip-Coating. *Org Electron*  
**2016**, *37*, 458-464.

## Partie 2. Phénomène d'émission induite par agrégation moléculaire (AIE) des complexes à base de ligands AMOX

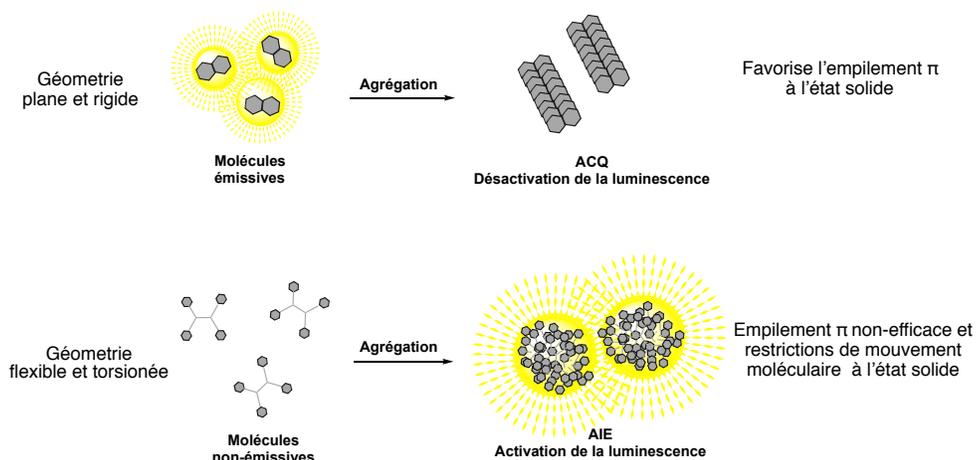
### 1.2 L'AIE

#### 1.2.1 Introduction et mécanisme

L'efficacité d'un dispositif *OLED* est en partie limitée par le rendement quantique du pigment sur sa couche d'émission. Le rendement quantique ( $\Phi_{PL}$ ) nous indique avec quelle efficacité le pigment produit de photons et il est défini à l'équation 2. On s'en sert pour évaluer le caractère luminescent d'un pigment en solution, en poudre et en couche mince.

$$\Phi_{PL} = \frac{\text{nbre. photons émis}}{\text{nbre. photons absorbés}} \quad (\text{équation 2})$$

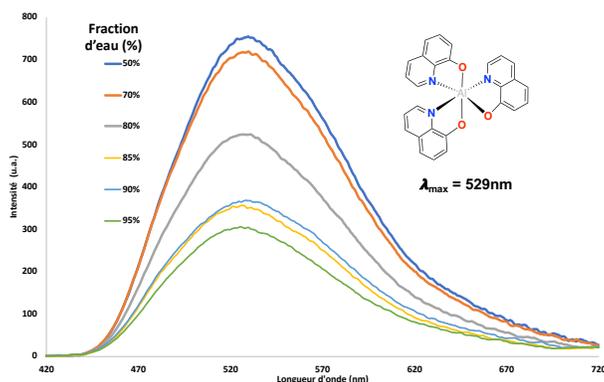
Les luminophores sont souvent des molécules possédant une structure chimique avec cycles aromatiques ayant une délocalisation  $\pi$  étendue, ce qui leur donne une géométrie plane et rigide. Ce type de molécule a un  $\Phi_{PL}$  élevé lorsque les molécules sont dans une solution diluée. Cependant, leur luminescence diminue et peut disparaître complètement lorsque la concentration de ces molécules augmente. Ce phénomène est connu comme l'auto-désactivation de l'émission par agrégation ou *aggregation-caused quenching* (*ACQ*). À l'état solide, l'*ACQ* est un problème majeur, car le  $\Phi_{PL}$  diminue; ceci rend plus difficile leur utilisation dans des applications d'émission à l'état solide comme les *OLEDs*. Il est donc prioritaire d'empêcher ce type de désactivation pour obtenir des dispositifs de haute efficacité. Comme mentionné antérieurement, une des techniques les plus employées pour contrecarrer l'*ACQ* est l'utilisation d'une matrice dans la couche d'émission. Cette dernière distribue les molécules sur le film en les éloignant les unes des autres en empêchant leur autodésactivation.<sup>1</sup> Un autre moyen très intéressant est l'utilisation des composés capables d'émission induite par agrégation moléculaire ou *aggregation-induced emission* (*AIE*). Ce type de molécules sont habituellement peu ou pas luminescentes en solution, mais à l'état solide leur luminescence est activée.<sup>2</sup>



**Figure 12.** Différence entre *ACQ* et *AIE*. Inspiré de référence 3.

La Figure 12 nous résume qualitativement ce qui se passe lors de la formation d'agrégats. Dans le cas de l'*ACQ*, favorise la désactivation de l'émission par collision entre les molécules. À l'état solide la planéité des molécules favorise l'empilement  $\pi$  des cycles aromatiques, les agrégats seront donc formés de façon très organisée et les anneaux aromatiques seront très proches les uns des autres. Ce type d'interaction est très stabilisante car une meilleure délocalisation électronique est possible. Cette proximité des molécules augmente les possibilités de désactiver l'état excité des luminophores *ACQ* de façon non radiative. À l'opposé les luminogènes *AIE* ont souvent une géométrie plus flexible. Ceci permet à la molécule une grande liberté de mouvements de rotation et vibration en solution. Ce type de mouvements permettent la facile désactivation de la luminescence. Les molécules avec ce type de géométrie sont donc très peu ou pas émissives en solution et auront un bas  $\Phi_{\text{PL}}$ . Lorsque ce type de molécule forme des agrégats, cette nouvelle conformation à l'état solide impose des restrictions de mouvement intramoléculaire limitant alors la probabilité de rotation et vibration moléculaire. Ainsi, les voies pouvant désactiver la luminescence par ces chemins non radiatifs sont bloquées et ces agrégats deviennent donc émissifs. L'*AIE* offre donc la possibilité aux molécules normalement non émissives en solution d'émettre à l'état solide. Un luminophore *ACQ* se différencie donc d'un luminogène *AIE* par le fait que le premier est émissif uniquement sous forme d'une molécule unique. L'*AIE* comparativement à l'*ACQ* est un phénomène observé récemment et dont il reste encore beaucoup de recherche à faire.<sup>4</sup>

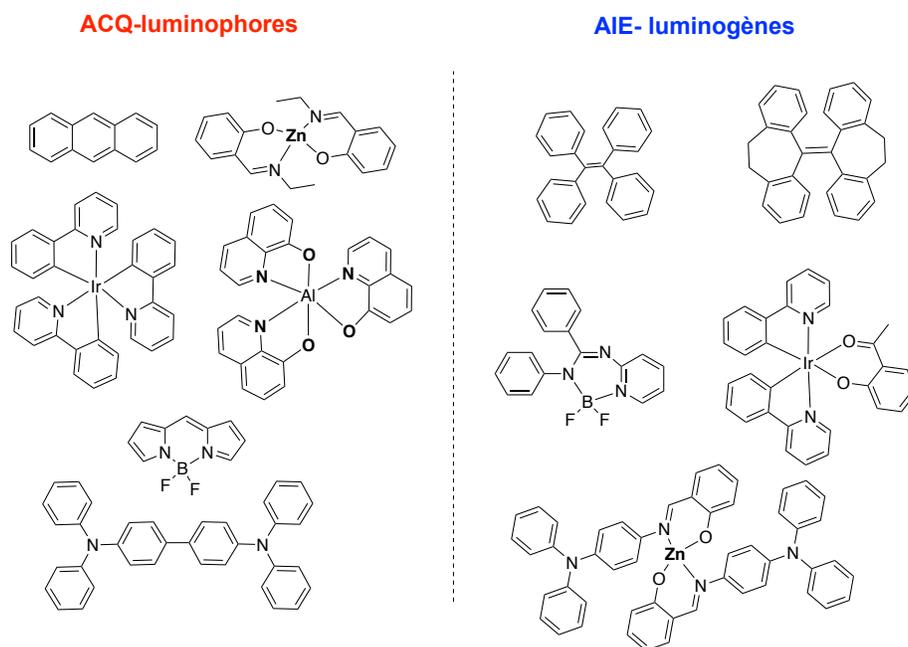
## 1.2.2 Design moléculaire



**Figure 13.** Comportement *ACQ* du complexe Alq<sub>3</sub>. Les mesures ont été effectuées dans un mélange MeOH/eau à différents ratios. La concentration est de 10<sup>-4</sup> M avec  $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ .

Pour obtenir les propriétés *AIE* désirés, le design des molécules s'avère une étape cruciale au développement des nouveaux luminogènes-*AIE*. À la Figure 13, il est possible d'observer le comportement *ACQ* du complexe Alq<sub>3</sub>. Pour ce dernier, l'émission est plus intense lorsque le complexe est complètement soluble dans le méthanol à faible concentration; à l'ajout d'un non-solvant tel que l'eau, des agrégats se forment et l'intensité d'émission diminue. Lorsque l'on regarde en détail la géométrie du complexe Alq<sub>3</sub>, on remarque que le ligand est composé de cycles aromatiques planaires qui à l'état solide pourraient favoriser l'empilement  $\pi$  et ainsi désactiver la luminescence.<sup>4</sup> Les luminogènes-*AIE* de leur côté comportent souvent des torsions qui empêchent ce type d'empilement à l'état solide. Ils peuvent aussi comporter des liaisons multiples, des hétéroatomes des tailles variées, ou des groupements stériquement encombrants qui pourraient à leur tour restreindre les mouvements de rotation et/ou de vibration intramoléculaires et favoriser l'émission à l'état solide. Pour trouver un bon luminogène-*AIE*, il faut trouver l'équilibre entre flexibilité et rigidité. Dans le cas plus spécifique des complexes métalliques, un ligand non émissif en solution possédant le bon type de géométrie pourrait tirer profit de la coordination avec le centre métallique pour rigidifier sa structure et restreindre ainsi ses mouvements intramoléculaires. Le complexe pourrait posséder des caractéristiques *AIE* et

être émissif à l'état solide, car le ligand sera maintenant obligé de rester dans une certaine conformation.



**Figure 14.** Exemples de molécules *ACQ* et *AIE*.<sup>4-5</sup>

Quelques exemples de molécules *ACQ* et *AIE* sont présentés à la Figure 14. Pour trouver un bon design moléculaire favorisant l'*AIE*, il faut comprendre d'abord les mécanismes qui déclenchent l'*ACQ*. De cette façon, on peut apporter les modifications structurales nécessaires aux molécules pour les rendre émissives à l'état solide. Les opportunités de trouver des excellents pigments pour *OLED* sont encore plus intéressantes si en plus de cela on utilise des stratégies de design moléculaire pour obtenir des complexes non seulement fluorescents, mais aussi phosphorescents ou ayant des propriétés *TADF*.<sup>6</sup>

### 1.2.3 Applications

Dans le domaine des dispositifs électroluminescents, les luminogènes-*AIE* sont d'un grand intérêt non seulement parce qu'ils permettent de simplifier le processus de fabrication des dispositifs (dopage non requis), mais aussi, car ce type de pigment permettrait d'obtenir une couleur d'émission plus stable et des films plus uniformes et reproductibles.<sup>6a</sup> Le comportement des pigments *AIE* dans les dispositifs *OLED* n'est pas encore bien compris et reste relativement

peu étudié. L'émission des luminogènes-*AIE* peut être perturbée par les différents types d'interactions moléculaires à l'état solide et la morphologie des films nécessite d'une étude approfondie. Ce type de pigment ayant un comportement d'émission peu conventionnel ne devrait donc pas être traité et étudié de la même façon que les pigments couramment utilisés.

D'autres types d'applications peuvent aussi être envisagés pour l'utilisation des luminogènes-*AIE* et ce dans plusieurs domaines des sciences et technologies tels que l'imagerie médicale, les biocapteurs ou les détecteurs aux stimulus mécaniques ou chimiques.<sup>4,7</sup>

# 1.3 Contexte spécifique : Développement de nouveaux pigments AIE pour dispositifs OLED à base de complexes de coordination des ligands Amidine-N-Oxides.

## 1.3.1 Cadre théorique

### Concepts et motivation

Dans cette recherche, on utilise les principes de la chimie de coordination pour le développement de nouveaux pigments-AIE. En chimie de coordination, le centre métallique joue le rôle d'un acide de Lewis et le ligand celui d'une base de Lewis. Le complexe formé aura de nouvelles propriétés physico-chimiques qui dépendront principalement des interactions entre le métal et le ligand. On s'intéresse aussi à l'impact des interactions intermoléculaires et intramoléculaires à l'état solide. Plus spécifiquement, le but de cette recherche est d'étudier les propriétés photo-physiques de complexes de coordination à base de ligands hydroxyamidine/amidine-N-oxides (AMOX) avec de centres métalliques tels que le zinc (II), l'aluminium (III) et le bore (III). En utilisant trois centres cationiques différents, on évalue quels sont les effets de leur interaction (liaison) avec le ligand sur les propriétés de luminescence.

La recherche présentée dans ce mémoire a été motivée par les premières observations d'AIE pour quelques complexes de zinc (II) avec des ligands AMOX par Mihaela Cibian (PhD).<sup>8</sup> Pour donner suite à ses observations, on a développé une nouvelle famille de ligands AMOX. Les propriétés AIE de leurs complexes de zinc, aluminium et bore ont été explorées.

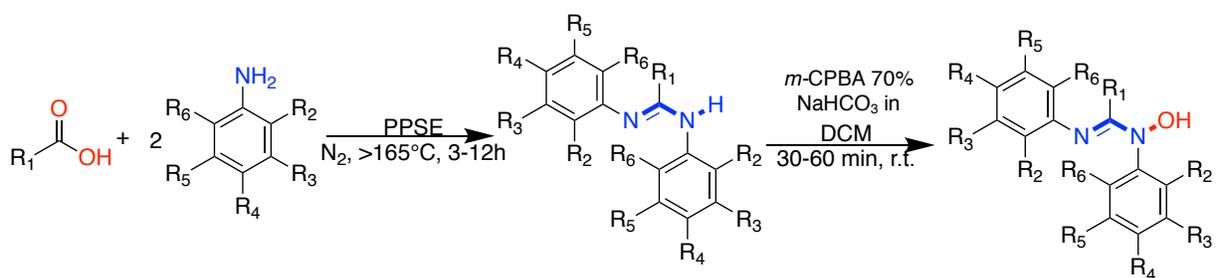
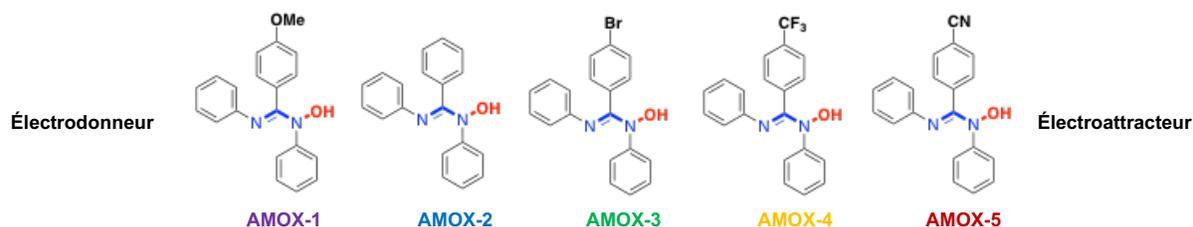


Figure 15. Synthèse générale des ligands AMOX.

Les AMOX sont des ligands anioniques bidentés de type N,O. Ce type de ligand peut complexer avec une grande variété de centres métalliques pour former des cycles chélates de cinq membres

ce qui rend le complexe très stable. Ce sont des ligands qui possèdent une bonne délocalisation électronique grâce à la partie amidine de la molécule N-C=N. Il est simple de moduler les propriétés stériques et électroniques en changeant les substituants sur le ligand. Leur synthèse (Figure 15) passe en premier par la formation d'une amidine à partir d'un acide carboxylique contenant le substituant désiré et de deux équivalents d'aniline ou aniline substituée dans de l'acide polyphosphorique triméthylsilyle ester (PPSE).<sup>9</sup> Cette méthode de synthèse développée par *Ogata et al.* passe en premier par la formation d'un intermédiaire amide pour ensuite aller vers formation d'une amidine symétrique. Cette dernière est ensuite *N*-oxydée à l'aide du *m*-CPBA donnant un bon rendement de réaction.<sup>10</sup> Cette méthode a été démontrée et optimisée par Dr. Cibian pour la synthèse de ligands hydroxyformamidines.



**Figure 16.** Famille de ligands AMOX à l'étude.

La même méthode a été utilisée pour la synthèse de la nouvelle famille de ligands AMOX (*N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxydes) présentés à la Figure 16. Dans cette famille le substituant placé à la position 4 du carbone-aryle change le caractère électrodonneur ou électroattracteur du ligand. Ce changement permet de moduler les caractéristiques électroniques des complexes formés.

Le ligand libre a une structure très flexible, il permet aussi la formation de plusieurs isomères dus au caractère double de la liaison C=N dans la partie amidine. Cette flexibilité désactive la luminescence par des mouvements intramoléculaires et rend le ligand non émissif en solution. À l'état solide ou lorsque la concentration du ligand augmente des interactions supramoléculaires de type pont hydrogène permettent la formation d'un dimère. La dimérisation des ligands AMOX a été prouvée par des études de diffraction de rayons X sur monocristaux.<sup>8</sup> Cette géométrie permet un rapprochement des cycles aromatiques et donne au ligand une structure plane empêchant ainsi la luminescence à l'état solide. Cependant, la complexation des

ligands AMOX avec les centres métalliques Zn(II), Al(III) et B(III) donne des caractéristiques *AIE* au complexe. La nature du ligand et du métal, la géométrie du complexe, la morphologie à l'état solide et les interactions avec l'environnement sont tous des facteurs très importants qui peuvent avoir un impact majeur quant aux propriétés de photoluminescence observées dont l'*AIE*. La complexation avec les centres métalliques choisis a permis d'observer trois différents types de *AIE* :

- ***Aggregation-induced emission (AIE régulière)***: Phénomène où les molécules sont **non émissives** en solution et deviennent émissives à l'état solide (agrégat).
- ***Aggregation-induced emission enhancement (AIEE)***: L'émission peut aussi être augmentée suite à l'agrégation moléculaire soit le cas d'une molécule **peu émissive** en solution et fortement émissive à l'état solide (agrégat).
- ***Crystallization-induced emission enhancement (CIEE)***: C'est une catégorie de l'*AIE* où les molécules sont plus fortement émissives lorsqu'elles se retrouvent avec une morphologie cristalline plutôt qu'amorphe.

Les centres métalliques choisis ont en commun leur caractère électronique inerte. Le Zn(II) est un métal  $d^{10}$  ce qui veut dire que ses orbitales  $d$  sont remplies et aucune transition électronique venant du métal ou vers le métal ne devraient pas être observée dans le domaine du visible. Dans le cas de l'Al(III) et du B(III) ils ont la configuration électronique du néon et de l'hélium respectivement, tous les deux des éléments très stables et inertes. Cela veut dire que les transitions électroniques observées seront surtout déterminées par la nature du ligand.<sup>11</sup> Toutefois, la géométrie du complexe qui est en partie déterminée par le centre métallique a aussi un grand impact quant aux propriétés photo-physiques observées. La formation des complexes apporte aussi de la rigidité et de la stabilité au ligand ce qui a un lien direct avec les caractéristiques *AIE* observées. Tous les complexes présentés dans ce mémoire sont fluorescents et ceci s'explique par le type de métaux choisis. Utiliser des métaux abondants diminue les coûts de production et aide à la commercialisation d'une technologie *OLED* plus respectueuse de l'environnement.<sup>12</sup>

### **Les objectifs de cette recherche (maitrise en chimie)**

L'objectif de ma recherche de maitrise était de trouver des nouveaux luminogènes *AIE* à base de ligands hydroxyamidines qui pourraient apporter une solution aux défis présentés à la section 1.1.5 de ce mémoire. En résumé les objectifs sont donc les suivants :

1. Synthétiser des pigments bleus stables pour dispositifs *OLED*.
2. Synthétiser des pigments dont l'émission recouvre complètement le domaine du visible pour dispositifs *WOLED*.
3. Synthétiser des pigments possédant une bonne solubilité pour utiliser la méthode de fabrication par solution qui est moins couteuse en énergie et en matériel (Solution processed *OLED*).
4. Synthétiser des pigments qui ne requiert pas de dopage pour simplifier la fabrication de la couche d'émission dans les dispositifs.

## Abréviations

J'ai décidé d'employer dans rédaction de ce mémoire quelques abréviations en langue anglaise. La motivation de mon choix est justifiée par le fait que les abréviations équivalentes en langue française ne sont pas très connues du milieu scientifique ni du grand publique. Cette décision donc été prise dans le but de permettre au lecteur de comprendre et suivre le texte plus facilement avec les terminologies communément utilisées dans la littérature scientifique.

Voici un guide des mots dont il est question avec les abréviations correspondantes en anglais et en français :

<i>English</i>			<i>Francais</i>
<i>Light-emitting diode</i>	<i>LED</i>	Diode électroluminescente	DEL
<i>White light-emitting diode</i>	<i>WLED</i>	Diode électroluminescente à lumière blanche	DELB
<i>Organic light-emitting diode</i>	<i>OLED</i>	Diode électroluminescente organique	DELO
<i>White organic light-emitting diode</i>	<i>WOLED</i>	Diode électroluminescente organique à lumière blanche	DELOB
<i>Aggregation-caused quenching</i>	<i>ACQ</i>	L'auto-désactivation de l'émission par agrégation	ADEA
<i>Aggregation-induced emission</i>	<i>AIE</i>	Émission induite par agrégation	EIA
<i>Aggregation-induced emission enhancement</i>	<i>AIEE</i>	Émission améliorée par agrégation	EAA
<i>Crystallization-induced emission enhancement</i>	<i>CIEE</i>	Émission améliorée par cristallisation	EAC
<i>Liquid-crystal display</i>	<i>LCD</i>	Affichage à cristaux liquides	ACL
<i>Compact fluorescent lamp</i>	<i>CFL</i>	Lampe fluorescente compacte	LFC
<i>Thermally activated delayed fluorescence</i>	<i>TADF</i>	Fluorescence retardée activée thermiquement	FRAT

### 1.3.2 Méthodologie

Pour atteindre les objectifs de cette recherche, les 5 ligands présentés à la Figure 16 ont été synthétisés et caractérisés. Avec ces ligands, 5 complexes de Zn(II), 5 complexes d'Al(III) et 5 complexes de B(III) ont été synthétisés et caractérisés. Les techniques de caractérisation utilisées sont expliquées en détail dans la partie expérimentale située dans les annexes; mais en général on s'est servi de techniques comme la RMN, la FT-IR, l'UV-vis, l'émission, l'E-chem, la TGA, la DSC, la DFT/TD-DFT et la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal.

Il a été expliqué dans la section précédente que la nature du ligand peut varier les propriétés photo-physiques des complexes formés. Pour évaluer l'effet du substituant sur le complexe et pour mieux comprendre les transitions électroniques il faut déterminer les orbitales HOMO et LUMO. Ensuite en se basant sur cela on pourra apporter des améliorations au design du ligand. Pour y arriver, on utilise deux méthodes : les calculs théoriques et les validations expérimentales.

#### Calculs théoriques

La DFT (*Density functional theory*) et la TD-DFT (*Time-dependent density-functional theory*) sont deux méthodes computationnelles permettant de prédire la structure électronique d'une molécule par des calculs quantiques de densité électronique. Ces deux méthodes permettent d'évaluer des molécules de différentes tailles et de ce fait elles sont très utilisées par les scientifiques. Avec la DFT on évalue le système à l'état fondamental ce qui permet de trouver l'emplacement des orbitales HOMO et LUMO sur les molécules. La TD-DFT découle de la DFT et elle permet d'évaluer des systèmes dynamiques. Il est donc possible avec cette dernière d'étudier les transitions électroniques possibles en faisant les calculs de l'énergie de la molécule dans son état excité.<sup>13</sup>

#### Valeurs expérimentales

La DFT et la TD-DFT restent des calculs théoriques que ne peuvent être validés que par des méthodes expérimentales comme la spectroscopie UV-vis et des analyses électrochimiques. Les données électrochimiques obtenues par voltampérométrie cyclique permettent de trouver les énergies approximatives  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  et  $E_g$  à partir des potentiels  $E_{\text{ox-onset}}$  et  $E_{\text{red-onset}}$ . Les potentiels *onset* indiquent le début des processus redox. On aussi utiliser l'UV-vis pour trouver

la longueur d'onde au bord d'énergie inférieure de l'absorption ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) et ainsi déduire l'énergie de l'écart HOMO-LUMO optique ( $E_{\text{g-optique}}$ ). En combinant les deux techniques, l'est possible d'avoir une meilleure approximation de  $E_{\text{LUMO}}$  en utilisant  $E_{\text{HOMO}}$  et l' $E_{\text{g-optique}}$ , ce qui enlève les effets causés par la double couche électrique lors de la mesure électrochimique.

### 1.3.3 Bibliographie

1. Tsujimura, T., Oled Manufacturing Process. In *OLED Displays*, John Wiley & Sons, Inc.: 2012; pp 37-67.
2. Borbone, F.; Caruso, U.; Causa, M.; Fusco, S.; Panunzi, B.; Roviello, A.; Shikler, R.; Tuzi, A., Series of O,N,O-Tridentate Ligands Zinc(II) Complexes with High Solid-State Photoluminescence Quantum Yield. *Eur J Inorg Chem* **2014**, *2014* (16), 2695-2703.
3. Mukherjee, S.; Thilagar, P., Stimuli and Shape Responsive 'Boron-Containing' Luminescent Organic Materials. *J Mater Chem C* **2016**, *4* (14), 2647-2662.
4. Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem Rev* **2015**, *115* (21), 11718-11940.
5. (a) Gomez-Duran, C. F. A.; Hu, R.; Feng, G.; Li, T.; Bu, F.; Arseneault, M.; Liu, B.; Peña-Cabrera, E.; Tang, B. Z., Effect of AIE Substituents on the Fluorescence of Tetraphenylethene-Containing Bodipy Derivatives. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (28), 15168-15176; (b) Yuan, W. Z.; Lu, P.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Wang, Z.; Liu, Y.; Kwok, H. S.; Ma, Y.; Tang, B. Z., Changing the Behavior of Chromophores from Aggregation-Caused Quenching to Aggregation-Induced Emission: Development of Highly Efficient Light Emitters in the Solid State. *Adv Mater* **2010**, *22* (19), 2159-2163; (c) Yamaguchi, M.; Ito, S.; Hirose, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y., Control of Aggregation-Induced Emission Versus Fluorescence Aggregation-Caused Quenching by Bond Existence at a Single Site in Boron Pyridinoiminate Complexes. *Mater Chem Front* **2017**, *1* (8), 1573-1579.
6. (a) Qin, A.; Tang, B. Z., Aie or Aiee Materials for Electroluminescence Applications. In *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications, Volumes 1 and 2*, John Wiley & Sons: 2014; (b) Nie, H.; Huang, J.; Zhao, Z.; Tang, B. Z., Aggregation-Induced Emission Luminogens (AIEgens) for Non-Doped Organic Light-Emitting Diodes. In *Aggregation-Induced Emission: Materials and Applications Volume 2*, American Chemical Society: 2016; Vol. 1227, pp 173-198.
7. (a) Li, Z.; Dong, Y.; Mi, B.; Tang, Y.; Häussler, M.; Tong, H.; Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Ren, Y.; Sung, H. H. Y.; Wong, K. S.; Gao, P.; Williams, I. D.; Kwok, H. S.; Tang, B.

- Z., Structural Control of the Photoluminescence of Silole Regioisomers and Their Utility as Sensitive Regiodiscriminating Chemosensors and Efficient Electroluminescent Materials. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (20), 10061-10066; (b) Zhan, Y.; Xu, Y.; Yang, P.; Zhang, H.; Li, Y.; Liu, J., Carbazole-Based Salicylaldimine Difluoroboron Complex with Crystallization-Induced Emission Enhancement and Reversible Piezofluorochromism Characteristics. *Tetrahedron Lett* **2016**, *57* (48), 5385-5389.
8. Cibian, M., *Des Complexes Métalliques Avec Des Ligands Hydroxyamidines / Amidines Oxydes (AMOXs) : Synthèse, Caractérisation Et Investigation De Leurs Applications*. Université de Montréal: Montréal, 2015.
  9. Ogata, S.; Mochizuki, A.; Kakimoto, M.; Imai, Y., Cheminform Abstract: Synthesis of Amides and Amidines by Reaction of Carboxylic Acids and Amines in the Presence of Polyphosphoric Acid Trimethylsilyl Ester (PPSE). *Chem Informationsdienst* **1986**, *17* (49).
  10. Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; Hanan, G. S., Facile Synthesis of Hydroxyformamidines by the N-Oxidation of Their Corresponding Formamidines. *Synlett* **2011**, (3), 405-409.
  11. Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; Ferreira, J. G.; Hanan, G. S., The Relationship between Structure and Properties in Zn (II) Complexes of Bulky N,N'-Diarylformamidinate N-Oxides. *Eur J Inorg Chem* **2016**, *2016* (1), 177-185.
  12. Bizzarri, C.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Volz, D.; Bräse, S., Sustainable Metal Complexes for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Coord Chem Rev* **2017**.
  13. Ullrich, C. A.; Yang, Z.-h., A Brief Compendium of Time-Dependent Density Functional Theory. *Braz J Phys* **2014**, *44* (1), 154-188.

# Chapitre 2 : Complexes de zinc(II) avec de ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides - Synthèse, caractérisation et application *WOLED*.

Certains résultats ont été publiés dans : *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 4322-4330.  
doi:[10.1002/ejic.201800579](https://doi.org/10.1002/ejic.201800579)

## 2.1 Introduction

Le zinc est un métal de la première rangée des métaux du bloc *d* et il fait partie du groupe 12 dans le tableau périodique. Il n'est pas considéré comme toxique et on le retrouve en abondance sur terre. Comparativement à la majorité des métaux, le zinc n'accepte qu'un seul état d'oxydation soit le Zn (II). Ce dernier a donc la configuration électronique [Ar]3d<sup>10</sup>. En conséquence, il n'est pas vraiment considéré comme un métal de transition puisque les orbitales *d* sont remplies. Cette caractéristique rend les composés faits à partir du Zn(II) très stables, diamagnétiques et incolores. Le manque de coloration s'explique par le manque de transitions électroniques *d-d* de faible énergie (règle de la porte) qui ne sont pas observées lorsque les métaux sont *d*<sup>0</sup> ou *d*<sup>10</sup>. Par la même raison, on ne peut pas observer dans la région du visible des transitions de type transfert de charge du ligand vers le métal (TCLM) et transfert de charge du métal vers le ligand (TCML).

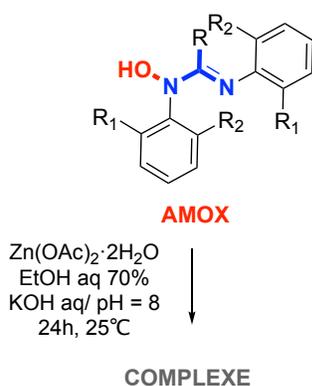
Selon le principe des acides et bases durs et mous, une base dure qui contient habituellement des atomes fortement donneurs a une meilleure affinité avec un acide dur. Ce dernier est habituellement un centre métallique léger qui n'est pas très polarisable. Dans le cas du zinc, l'ion Zn(II) est un acide de Lewis dur et il forme de complexes très stables avec des ligands contenant des atomes durs comme l'azote ou l'oxygène. Dans le cas spécifique des complexes de Zn(II) avec des ligands N,O comme les AMOX leur affinité est donc très bonne et ils forment donc des complexes très stables à 18 électrons. Cette forte stabilité est une caractéristique très importante pour être capable d'utiliser ce type de complexe dans des dispositifs optoélectroniques.<sup>1</sup>

On connaît plusieurs complexes à base de zinc comme matériaux luminescents pour les dispositifs *OLED*. Des complexes de Zn(II) à base du salicylidene, du 8-hydroxyquinoléine, du 7-azaindole et des dérivés base de Schiff du benzothiazole ont été synthétisés et utilisés avec succès en tant que pigments pour *OLED*. La géométrie d'un complexe de zinc(II), ayant un métal  $d^{10}$ , est influencée par la structure et la nature du ligand. En conséquence, on retrouve des complexes de zinc avec des coordinations et géométries variées, la tétraédrique étant l'une des plus communes. Cette flexibilité géométrique est un avantage si l'on cherche à mieux contrôler la morphologie.<sup>2</sup>

On vous présente ici la synthèse de deux nouveaux types de complexes de coordination à base de ligands AMOX avec des centres métalliques de Zn (II). On discute de leurs synthèse et leur caractérisation complète ainsi que les résultats obtenus pour les dispositifs *OLED* fabriqués à l'aide de l'un de ces pigments.

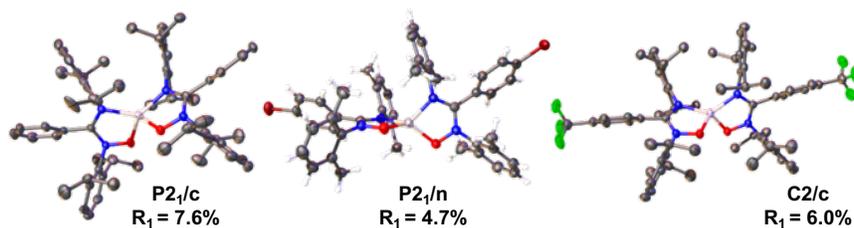
## 2.2 Résultats et discussion

### 2.2.1 Synthèse



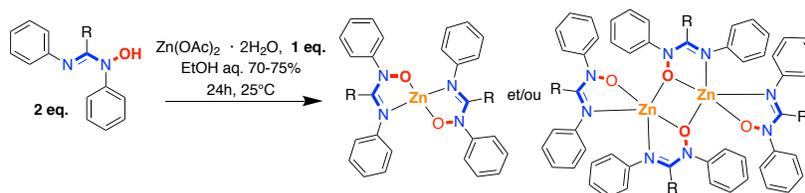
**Figure 17.** Synthèse des complexes  $\text{Zn(AMOX)}_2$  et  $\text{Zn}_2(\text{AMOX})_2$ .

La synthèse générale des complexes de Zn(II) avec des ligands AMOX se fait dans l'éthanol 70-75% dans l'eau. On utilise un équivalent de précurseur d'acétate de zinc dihydraté et deux équivalents de ligand AMOX. La réaction est laissée pendant 24 h à température de la pièce dans un milieu basique. Le complexe précipite pendant sa formation et il peut facilement être récupéré par filtration.



**Figure 18.** Exemple de complexes  $Zn(AMOX)_2$  avec des ligands AMOX  $N,N'$ -disubstitués. Reproduit de référence 3.

Les travaux antérieurs ont permis de déterminer que la géométrie finale du complexe obtenu est dépendante de la présence de substituants aux positions  $R_1$  et  $R_2$  du  $N$ -aryle du ligand AMOX (Figure 17). Les hydroxyamidines  $N,N'$ -disubstitués forment uniquement de complexes monométalliques de coordination 4 ayant une géométrie tétraédrique (Figure 18). La présence de ces substituants permet de bloquer la formation d'un dimère.



**Figure 19.** Synthèse des complexes de  $Zn(II)$  avec des ligands  $N,N'$ -diphénylbenzamidines- $N$ -oxides.

La nouvelle famille de ligands AMOX présentés à la Figure 16 a en commun l'absence de substituants  $R_1$  et  $R_2$ . Cette absence de substituants évoque la possibilité de former de complexes bimétalliques. Cependant, la formation d'un complexe monométallique de zinc ne peut pas être écartée même en absence de substituants  $R_1$  et  $R_2$  sur le  $N$ -aryle (Figure 19).

**Tableau I.** Rendement isolé de la synthèse des complexes de Zn(II) avec des ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides.

Cpd.	R	Rendement (%)
Zn-1		70
Zn-2		56
Zn-D3		70
Zn-4		76
Zn-5		69

Le Tableau I nous montre que les rendements de réaction sont bons pour tous les complexes avec ces ligands. Le type de substituant à la position R du C-aryle ne semble pas avoir un impact sur le rendement réactionnel. Les solides obtenus sont de poudres de couleur claire très solubles dans DCM, CHCl<sub>3</sub>, toluène et l'acétate d'éthyle. Cette bonne solubilité permettrait à ce type de complexe d'être utilisé pour la fabrication de *OLED* en solution, qui est une méthode moins coûteuse en énergie et en matériel que la sublimation ou évaporation sous vide.<sup>4</sup> La pureté des complexes a été évaluée par analyse élémentaire et aucune différence n'est attendue entre le monomères et le dimères de zinc car ils ont exactement le même ratio métal: ligand.

Il est important de dire que deux méthodes de synthèse ont été utilisées lors de la complexation. Les deux méthodes employées sont :

#### Method A

- **Ligand:** Dissoudre dans EtOH anhydre et ajouter quelques gouttes de base pour aider à solubiliser. La solution est normalement de couleur **orange/rouge**.
- **Métal:** Dissoudre dans le l'eau distillée et ajouter gouttes de base (pH 7-8). Obtention d'une suspension blanchâtre.
- **Réaction:** Ajouter la solution de ligand à celle du metal. Un précipité beige se forme et on laisse réagir pendant 24 h à température de la pièce.

#### Method B

- **Ligand:** Dissoudre dans EtOH anhydre et laisser dans un bain d'ultrasons (Prend longtemps à solubiliser complètement). La solution est normalement de couleur **Jaune-pâle**.
- **Métal:** Dissoudre dans le l'eau distillée et ajouter gouttes de base (pH 7-8). Obtention d'une suspension blanchâtre.
- **Réaction:** Ajouter la solution du métal à celle du ligand. Un précipité beige se forme et on laisse réagir pendant 24 h à température de la pièce.

Le pH de la solution du ligand et l'ordre dans lequel on mélange les solutions sont les deux différences majeures entre la méthode A et B. Tous les autres facteurs ont été les mêmes dans les deux méthodes. Le complexe avec le ligand AMOX-3 a été le seul à être synthétisé par la méthode A. Le reste des complexes ont été faits par la méthode B

## 2.2.2 Caractérisation.

### Diffraction de rayons X

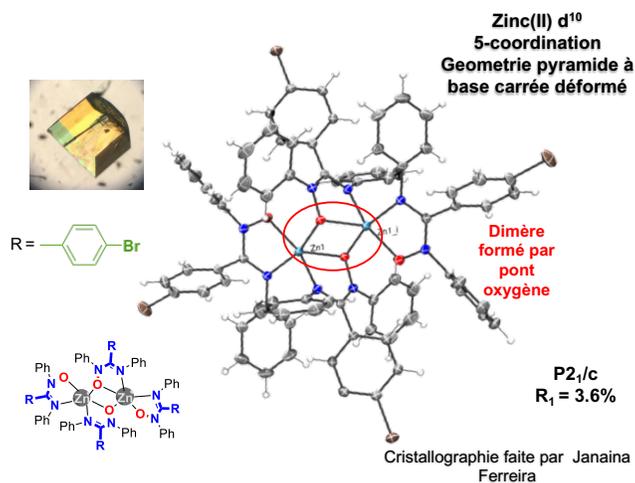
Des différences structurales ont été démontrées par des études de diffraction de rayons X entre le complexe fait par la méthode A comparativement à ceux faits par la méthode B (Tableau II). On doit alors déterminer quels sont les facteurs lors de la synthèse ou de la cristallisation qui ont pu avoir une influence sur le type de géométrie obtenue.

**Tableau II.** Morphologie des cristaux formés par les complexes de Zn(II) avec des ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides selon la méthode de synthèse utilisée.

Comp.	Méthode	Type	Morphologie du cristal
Zn-1	B	Monomère	Sphérolite
Zn-2	B	-	Sphérolite
Zn-D3	A	Dimère	Bloc
Zn-4	B	-	Sphérolite
Zn-5	B	Monomère	Sphérolite

Le monocristal du complexe Zn-D3 a la forme d'un bloc et il a été obtenu dans un mélange DCM/hexane. Le ligand AMOX-3 contient un substituant BrPh qui a un caractère électro-attracteur. On peut voir la structure de rayons X de Zn-D3 à la Figure 20. Ce complexe est un dimère de zinc qui co-cristallise avec des molécules de DCM. Zn-D3 a une coordination de 5 pour chaque atome de zinc et sa géométrie est pseudo-pyramidale à base carrée. Dans ce complexe on compte avec deux ligands AMOX pontants et deux autres non pontants. Les atomes d'oxygène des ligands pontants forment de liaisons plus longues avec les centres métalliques Zn(II) que dans le cas des ligands non pontants. On a comparé les cristaux obtenus avec la poudre amorphe du complexe par diffraction de rayons X sur poudre (Annexe 6.9). Ces

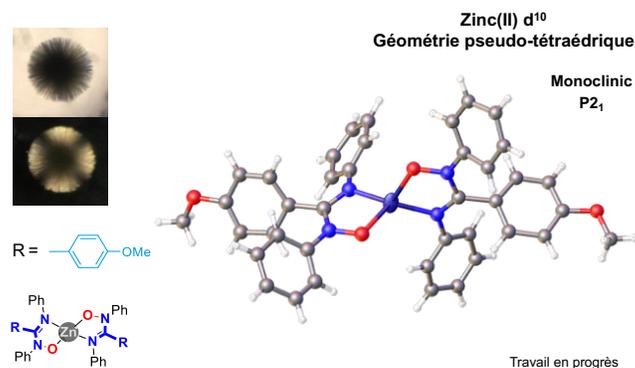
études ont confirmé que le dimère est la seule espèce présente dans la poudre puisque leurs motifs de diffraction sont très proches.



**Figure 20.** Structure de rayons X du complexe dimérique Zn-D3.

Le cristal du complexe Zn-1 de son côté a la forme d'une sphérolite et il a aussi été obtenu dans un mélange DCM/Hexane. Le ligand AMOX-1 contient un substituant OMePh qui a un caractère électrodonneur. On peut voir la structure de Zn-1 à la Figure 21. Dans ce cas-ci, le complexe est un monomère de Zn(II) adoptant une coordination de 4 et une géométrie pseudo-tétraédrique.

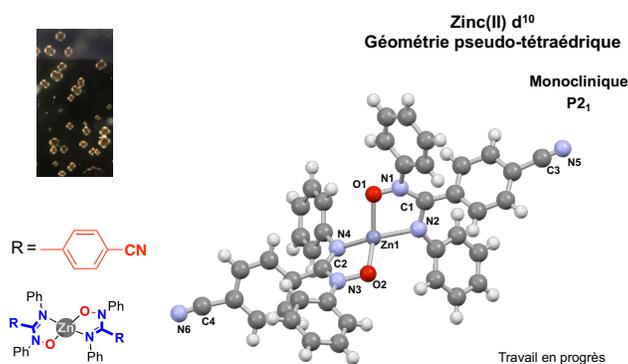
Une sphérolite est une structure sphérique et un état semi-cristallin des solides. Ce type de structure microscopique est souvent observé chez les polymères et c'est moins commun chez les complexes de coordination. Les sphérolites sont composées d'une partie amorphe sur laquelle se poussent des lamelles cristallines. Dans le cas de Zn-1 ces lamelles sont plutôt de fines aiguilles cristallines organisées que l'on peut apprécier au microscope optique en lumière polarisée croisée. Cette particularité des sphérolites leur donne des propriétés optiques anisotropes telles que la biréfringence. En conséquence, on arrive à voir la Croix de Malte, un motif très caractéristique des sphérolites. On peut l'observer quand les aiguilles cristallines sont orientées dans le même sens de la lumière polarisée croisée créant ainsi une zone noire.<sup>5</sup>



Cristallographie faite par Mihaela Cibian

**Figure 21.** Structure de rayons X du complexe monomérique Zn-1.

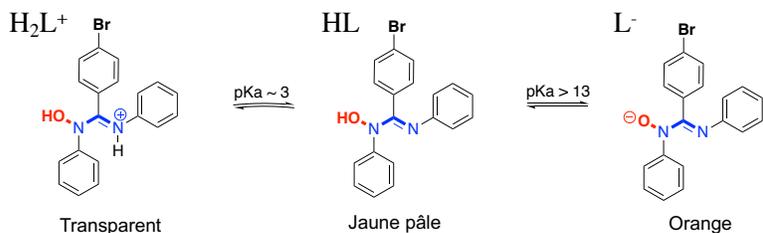
Le même type de cristal et de géométrie est observé pour le complexe Zn-5 présenté à la Figure 22. Le substituant CN-Ph sur le ligand AMOX-5 est le plus électroattracteur de la série et pourtant son complexe Zn-5 n'a pas dimérisé comme Zn-D3. Cela indique que le caractère électrodonneur/électroattracteur du ligand AMOX ne semble pas être le facteur décisif à la polynucléarisation du complexe. Pour ce qui est des complexes Zn-2 et Zn-4 les aiguilles formées par les sphérolites sont trop fines pour être étudiés par diffraction de rayons X sur monocristal. Toutefois, le fait qu'ils forment des sphérolites pourrait être une indication que ces complexes comme dans le cas de Zn-1 et Zn-5 sont de monomères plutôt que des dimères.



Cristallographie faite par Mihaela Cibian

**Figure 22.** Structure de rayons X du complexe monomérique Zn-5- raffinement isotropique structure maclée R<sub>1</sub>-17.3%.

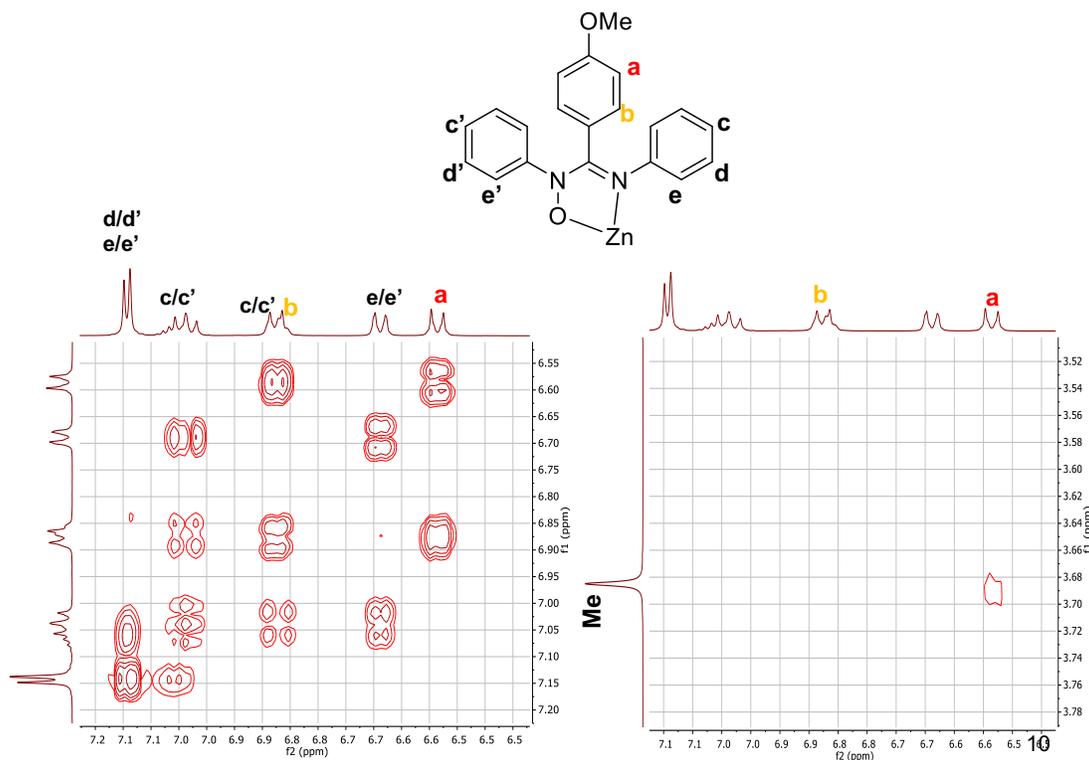
Puisque les conditions de cristallisation sont les mêmes pour les monomères et les dimères, le type de synthèse utilisée semble être l'élément qui détermine la géométrie finale du complexe.



**Figure 23.** Les trois espèces possibles du ligand AMOX-3 selon le pH.

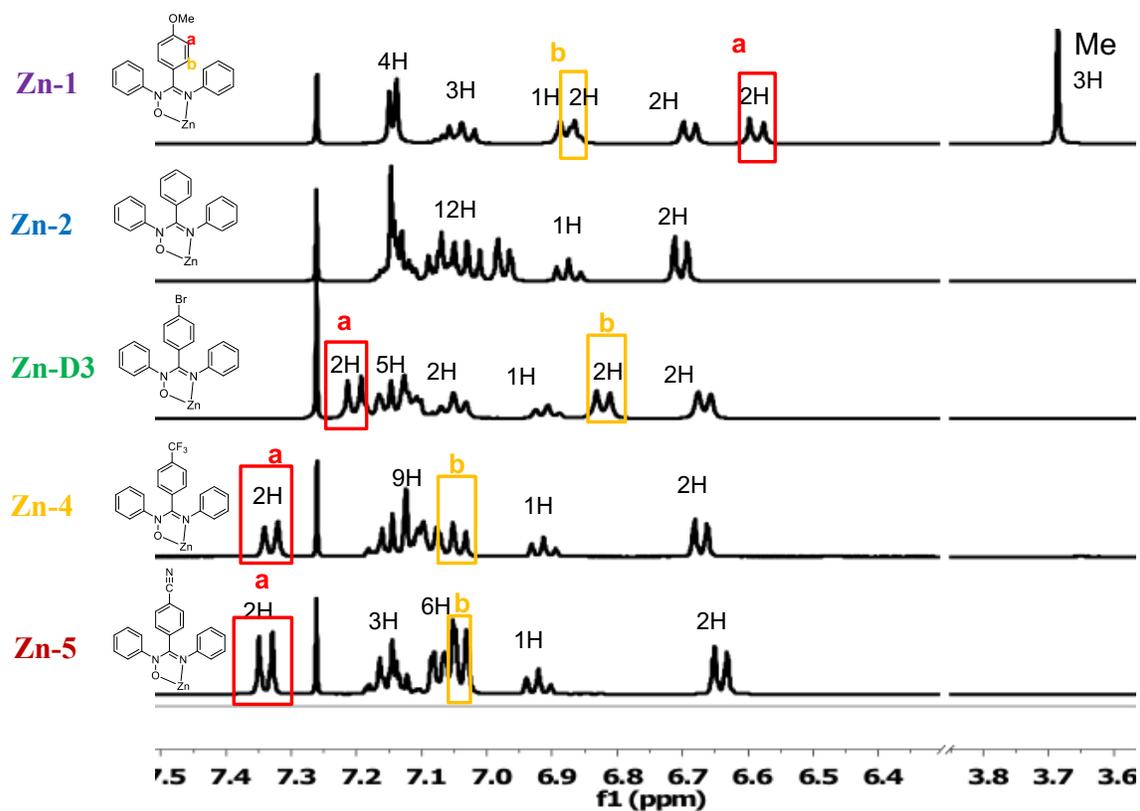
Les études par UV-vis ont permis de déterminer le pK<sub>a</sub> des ligands AMOX dans une solution de 70% éthanol (Figure 23). Dans la méthode A, la solution alcaline de couleur orange indique la présence du ligand déprotoné (L<sup>-</sup>) (Figure 23). Dans la méthode B, la solution jaune pâle indique de la présence du ligand sous sa forme neutre HL. Pour obtenir le dimère la formation des ponts oxygène entre les deux centres métalliques est essentielle. La déportation de l'OH sur le ligand AMOX pourrait ainsi encourager la formation des espèces polymétalliques. Le pH de la réaction peut avoir donc un impact majeur au moment de la complexation.<sup>6</sup>

## RMN



**Figure 24.** Spectre RMN COSY du complexe Zn-1 dans du CDCl<sub>3</sub> enregistré à 400 MHz.

Les complexes ont tous été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY et NOESY. Les spectres obtenus sont difficiles à interpréter à cause de la présence de plusieurs groupements phényle sur le complexe. On se retrouve alors, avec une partie aromatique comportant plusieurs multiplets et dont l'interprétation exacte des protons n'est pas possible. Néanmoins, on s'est servi de la RMN COSY du complexe Zn-1 à la Figure 24 pour identifier les protons les plus proches du groupement méthyle. À l'aide de cette RMN on a déterminé quels signaux correspondaient au couplage entre le proton du méthyle et les protons **H<sub>a</sub>** du ligand. Ensuite, on a déterminé les signaux correspondants aux protons **H<sub>b</sub>** puisqu'ils couplent fortement avec les protons **H<sub>a</sub>**. En sachant que les protons **H<sub>a</sub>** sont plus affectés par le caractère électrodonneur ou électroattracteur du substituant que les protons **H<sub>b</sub>** on s'attend à ce qu'ils deviennent de plus en plus déblindés pour les autres complexes. Incontestablement, on peut observer cette tendance dans la Figure 25 où l'on compare la RMN <sup>1</sup>H pour tous les complexes à l'étude. Pour faire cette assignation, on s'est aussi servi de la RMN COSY des autres complexes dans la série.



**Figure 25.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  des complexes dans  $\text{CDCl}_3$  enregistré à 400 MHz.

Un autre point intéressant est la ressemblance des spectres entre tous les complexes. Il est difficile de voir une différence entre les complexes monométalliques et bimétalliques. Dans le cas du Zn-D3 il semble qu'en solution les ligands pontants et non pontants n'exhibent pas des différences assez marquées pour être aperçues par RMN à 400 MHz. Ces différences pourraient toutefois être aperçues si les mesures sont enregistrées à 700 MHz. Cependant, la similitude du spectre RMN du dimère Zn-D3 avec ceux des monomères pourrait être expliquée par un effet de la concentration. En effet, il est possible que à des faibles concentrations le complexe monomérique soit majoritaire. En revanche, la dimérisation pourrait se produire à des concentrations plus élevées. Une étude RMN à différente concentration pourrait aider à observer un tel phénomène. La RMN de type DOSY (diffusion) pourrait également aider à observer les différentes espèces en solution dépendamment de leur taille.

### **FT-IR**

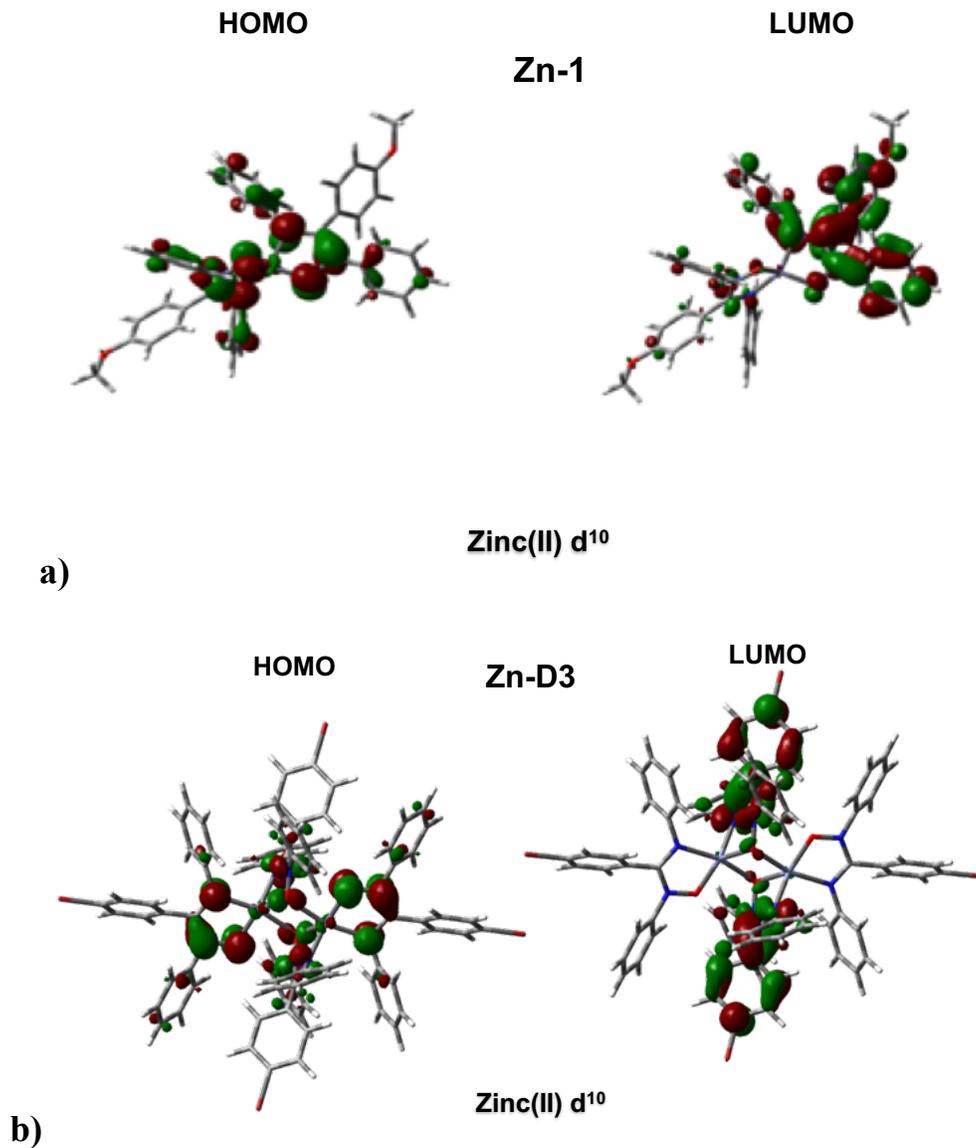
Les spectres FT-IR montrent de différences entre les ligands et les complexes. La bande large autour de  $3060\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des ligands diminue dans ceux des complexes. Cette bande est associée à l'élongation OH et son absence dans le spectre des complexes est une preuve de la formation du lien O-Zn. Les bandes à  $1550 - 1560\text{ cm}^{-1}$  et  $930 - 935\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux élongations C=N et N-O respectivement dans le ligand. Ces bandes sont déplacées autour de  $1450-1520\text{ cm}^{-1}$  et  $970\text{ cm}^{-1}$  après la formation des complexes. Cette différence d'énergie est considérable, car la formation du complexe a un impact dans cette partie du ligand. Ce type de changement après la complexation est aussi observé dans la littérature pour d'autres types de complexes avec des ligands hydroxyamines.<sup>7</sup> Aucune différence majeure de ces vibrations n'est présente entre les monomères et le dimer Zn-D3.

### **TGA**

Tous les complexes sont très stables thermiquement, leurs températures à 5% de décomposition se situent entre  $235$  et  $306^\circ\text{C}$ . Aucune différence n'est observée entre les monomères et le dimer Zn-D3.

### Propriétés redox et spectroscopiques

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques de complexes monométalliques  $Zn(AMOX)_2$  et bimétalliques  $Zn_2(AMOX)_4$  une caractérisation par la DFT/TD-DFT, l'absorption UV-vis, l'électrochimie et l'émission à l'état solide a été réalisée.



**Calculs faits par Mihaela Cibian.**

**Figure 26.** Positionnement des orbitales moléculaires frontière par DFT pour a) Complexe Zn-1 et b) Complexe Zn-D3. B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: DCM, Gaussian 09.

La Figure 26 montre le positionnement des orbitales moléculaires frontière des complexes Zn-1 et Zn-D3. Dans les deux cas, les orbitales HOMO et LUMO n'ont pas une contribution importante du métal. Donc la nature du ligand pourrait permettre d'ajuster les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontière, ce qui offre la possibilité de moduler la couleur d'émission.<sup>8</sup> Cette tendance est observée pour tous les complexes à l'étude et les détails sont présentés à la section 6.10.

L'orbitale HOMO se retrouve principalement sur le cœur **O-N-C=N** du complexe avec une petite contribution des *N*-phényles. Dans le cas du complexe Zn-D3, HOMO se retrouve sur les ligands non pontants. D'un autre côté, les orbitales LUMO se placent essentiellement sur le *C*-aryle du ligand. Dans le cas du dimère, LUMO se retrouve sur le ligand pontant. La distribution des orbitales moléculaires frontière de Zn-D3 est similaire à celle du Zn<sub>2</sub>(BTZ)<sub>4</sub> qui est aussi un dimère avec des ligands *O*-pontants.<sup>9</sup> Les résultats des valeurs d'énergie théoriques sont présentés au Tableau III. Ces résultats indiquent que la nature du substituant sur le *C*-aryle a peu d'influence sur l'orbitale HOMO. On observe donc peu de variation d'énergie sur cette orbitale entre les complexes. D'un autre côté, le substituant sur le *C*-aryle permet de moduler le niveau d'énergie de l'orbitale LUMO. Cette dernière est stabilisée par les ligands électroattracteurs et déstabilisée par les ligands électrodonneurs. En gardant HOMO constante et en augmentant ou diminuant l'énergie de l'orbitale LUMO, on peut moduler l'énergie de l'écart  $E_g$  des complexes. Cela permet de contrôler électroniquement la longueur d'onde d'émission du complexe. L'écart  $E_g$  diminue de Zn-1 vers Zn-5. Ce qui voudrait dire que photons émis par Zn-1 auront une énergie plus grande que ceux des complexes du reste de la série incluant le dimère Zn-D3. L'émission de Zn-1 devrait être donc la plus proche du bleu.

**Tableau III.** Données spectroscopiques<sup>[a]</sup>, électrochimiques<sup>[b]</sup> et théoriques<sup>[c]</sup> des complexes de Zn(II) à l'étude.

Comp	Expérimental							Théorique <sup>[c]</sup>			
	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon$ [ $\times 10^2$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$E_{pa}(irr)$ V	$E_{pc}(irr)$ V	HOMO <sup>[d]</sup> eV	LUMO <sup>[e]</sup> eV	LUMO <sup>[f]</sup> eV	$E_g^{[g]}$ ( $\lambda_{abs\_onset}$ ) eV (nm)	$E_g^{[h]}$ (e-chem) eV	HOMO <sup>[i]</sup> eV	LUMO <sup>[j]</sup> eV	$E_g(TD-DFT)^{[k]}$ eV (nm)
Zn-1	257 (266), 329 (243)	0,96; 1,02; 1,20	-	-5,12	-1,90	-	3,22 (385)	-	-5,07	-1,54	3,53 (372)
Zn-2	264 (237), 331 (254)	0,95; 1,08; 1,54	-	-5,23	-2,02	-	3,21 (386)	-	-5,15	-1,68	3,47 (379)
Zn-D3	240 (707) sh, 276 (493) sh, 336 (388)	0,97; 1,16	-	-5,25	-2,19	-	3,06	-	-5,08	-1,89	3,19 (388)
Zn-4	273 (269), 344 (178)	1,06; 1,25	-	-5,31	-2,25	-	3,06 (405)	-	-5,26	-2,07	3,19 (406)
Zn-5	284 (349), 365 (119)	1,13; 1,29	-1,80	-5,30	-2,42	-2,83	2,88 (430)	2,48	-5,29	-2,46	2,83 (449)

<sup>[a]</sup> Les propriétés spectroscopiques ont été obtenues dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à température pièce; <sup>[b]</sup> Les propriétés électrochimiques ont été évaluées dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec à une concentration de 0.1mM avec [nBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub> comme électrolyte 1mM avec une électrode de carbone vitreux, à une vitesse de balayage de 100 mV/s à température pièce sous une atmosphère de N<sub>2</sub>, du ferrocène a été utilisé comme référence interne; <sup>[c]</sup> Tous les potentiels sont reportés en volt vs. SCE (Fc/Fc<sup>+</sup> vs. SCE a été considéré à 0.46V dans DCM<sup>[10]</sup>); <sup>[d]</sup> B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>[e]</sup> l'énergie de l'orbitale HOMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{HOMO}$  (eV) = -(4.4 +  $E_{ox\_onset}$ ); <sup>[f]</sup> l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{LUMO}$  (eV) =  $E_{HOMO}$  +  $E_g$ ; <sup>[g]</sup> l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{LUMO}$  (eV) = -(4.4 +  $E_{red\_onset}$ ) <sup>[h]</sup>  $E_g$  a été obtenu en utilisant absorption les valeurs *onset*:  $E_g = 1240/\lambda_{abs\_onset}$ ; <sup>[i]</sup>  $E_g$  a été obtenu en utilisant  $E_g$  (eV) =  $|E_{red\_onset} - E_{ox\_onset}|$ ; <sup>[j]</sup> l'énergie approximative de l'orbitale HOMO a été obtenue par calcul de optimisation DFT, B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[k]</sup> l'énergie approximative de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant  $E_{LUMO}$  (eV) =  $E_{HOMO}$  (DFT) +  $E_g(TD-DFT)$ ; <sup>[l]</sup>  $E_g(TD-DFT)$  a été calculée par le premier singulet TD-DFT, qui correspond à la transition HOMO-LUMO, B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[m]</sup> Aucun phénomène de réduction n'a pas été observée.

Les calculs théoriques ont aussi déterminé que les transitions électroniques des monomères sont de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  inter-ligand avec la possibilité de transitions intra-ligand. Pour les dimères les transitions sont surtout intraligand. Ce type de transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  est confirmé par la ressemblance dans les transitions des spectres d'absorption UV-vis entre les ligands AMOX et leurs complexes de zinc dans du DCM (Annexe 6.5). La plus grande différence étant une absorbance molaire plus importante dans le cas des complexes. On peut aussi voir un déplacement bathochromique de l'absorbance en augmentant le caractère électro attracteur du complexe. Le complexe bimétallique Zn-D3 à de son côté une transition supplémentaire à 240 nm qui n'est pas présente dans les spectres des complexes monométalliques.

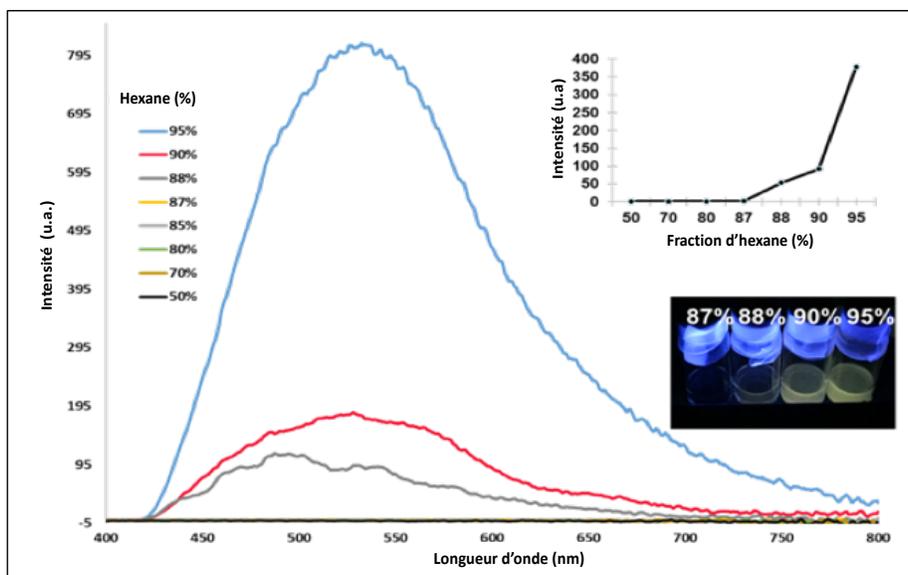
Les études électrochimiques ont été faites pour trouver le niveau d'énergie de l'orbitale HOMO en utilisant le potentiel d'oxydation *onset*. Tous les détails expérimentaux sont présentés à l'annexe 6.1. Les complexes de zinc à base de ligands AMOX ne possèdent pas de propriétés électrochimiques intéressantes, car leurs processus d'oxydoréduction sont irréversibles. À cause de cela, les complexes décomposent en formant un dépôt sur l'électrode de travail. Cependant,

ce comportement n'est pas un obstacle à leur utilisation dans les *OLEDs*. Dans les fenêtres de potentiel imposées par le solvant (DCM) la réduction de Zn-5 a été la seule à être observée comme indiqué au Tableau III. La réduction est difficile à atteindre, car les ligands AMOX sont anioniques. Cependant, la stabilisation de l'orbitale LUMO dans le complexe Zn-5 par le groupement CN-Ph permet d'observer la réduction du complexe dans la fenêtre de potentiels utilisée pour les mesures.

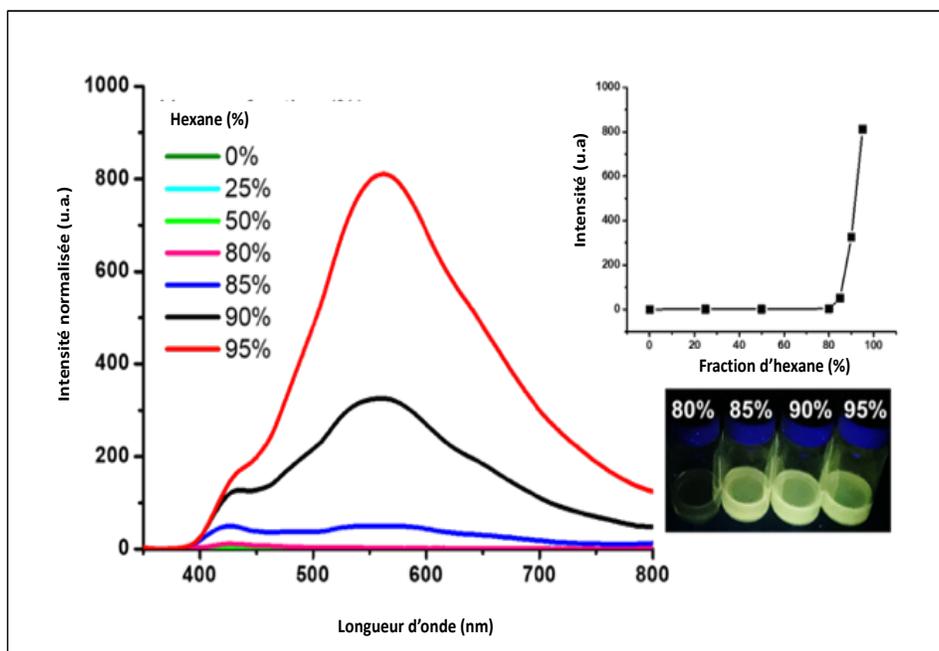
En utilisant les résultats d'UV-vis et d'électrochimie, on a été en mesure de déterminer les valeurs expérimentales d'énergie des orbitales moléculaires frontière. On confirme la tendance observée par DFT quant à la stabilisation de l'orbitale LUMO et la diminution d' $E_g$  avec le caractère électroattracteur du ligand. Cependant, les valeurs d'énergie expérimentales sont légèrement supérieures à celles prédites par les calculs théoriques; mais, même avec cette différence les calculs DFT et TDDFT demeurent proches des valeurs expérimentales et montrent une bonne approximation des propriétés électroniques attendues pour les complexes.

Les complexes sont non émissifs en solution et deviennent émissifs uniquement à l'état solide. Cette caractéristique est observée chez les complexes monométalliques et bimétalliques. Pour prouver les propriétés AIE des complexes, des mesures de photoluminescence ont été faites dans un mélange DCM/hexane à différents ratios en gardant la même concentration. Le DCM est le solvant et l'hexane agit comme un non-solvant favorisant la précipitation des complexes. L'expérience a été faite pour les complexes Zn-2 et Zn-D3 et leurs résultats se retrouvent aux Figures 27 et 28 respectivement. Dans les deux cas, on peut voir que lorsque les complexes sont complètement solubilisés leur émission n'est pas observée. La luminescence n'est observée qu'après l'ajout d'une fraction d'hexane suffisamment importante pour déclencher la formation d'agrégats moléculaires. L'intensité d'émission augmente donc avec le pourcentage d'hexane ajouté, car il y a une plus grande quantité d'agrégats formés. Dans le cas du complexe Zn-2 on observe un changement du maxima d'émission lorsque le ratio d'hexane augmente. Ceci pourrait être expliqué par la possibilité qu'à des hautes concentrations d'agrégats on observe une augmentation de l'espèce bimétallique. C'est effet n'est pas observé pour le complexe Zn-D3. En résumé, cette expérience a démontré que l'état solide impose des restrictions de mouvement aux molécules favorisant l'émission. Les complexes de zinc(II) avec de ligands

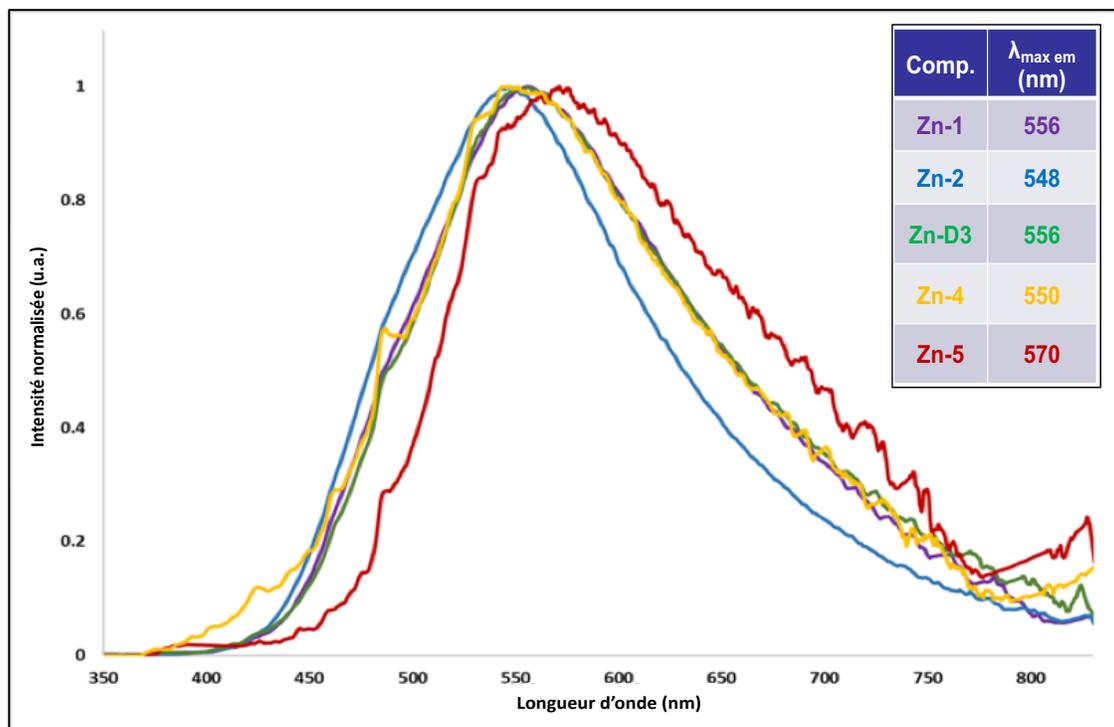
AMOX (*N,N'*-diphenylbenzamidines-*N*-oxides) forment donc une nouvelle famille de luminogènes-*AIE*.



**Figure 27.** Spectres d'émission *AIE* du complexe Zn-2 dans un mélange DCM/hexane à différents ratios. Concentration de  $10^{-4}$  M,  $\lambda_{exc} = 350$  nm.



**Figure 28.** Spectres d'émission *AIE* du complexe Zn-D3 dans un mélange DCM/hexane à différents ratios. Concentration de  $10^{-4}$  M,  $\lambda_{exc} = 350$  nm.



**Figure 29.** Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres de complexes à base de zinc.  $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm.

La Figure 29 contient tous les spectres d'émission de poudre pour les complexes à l'étude. La largeur des spectres d'émission recouvre une grande partie du domaine des longueurs d'onde du visible. Ce type d'émission aussi large pourrait être expliqué par l'état amorphe de la poudre dans laquelle plusieurs types de distribution moléculaire sont possibles.<sup>11</sup> Aussi, la largeur du spectre pourrait être causée par la formation d'excimères combinés à l'émission provenant des transitions inter et intra ligand des complexes.<sup>12</sup> On connaît peu de complexes capables de ce type d'émission aussi élargie.<sup>13</sup> Cela fait de cette famille de complexes de pigments d'intérêt pour dispositifs *WOLED*.<sup>14</sup>

Le maximum d'émission pour la série des complexes ne suit pas la tendance attendue pour leur émission. Les complexes ont tous des maxima d'émission très proches. Seulement, le complexe Zn-5 semble subir l'effet électronique de son substituant de façon plus importante; exhibant ainsi une émission décalée vers le rouge comparativement aux autres complexes. Le complexe Zn-2 est celui donnant l'émission la plus décalée vers le bleu. L'émission des complexes Zn-1, Zn-D3 et Zn-4 est très similaire. Ces résultats indiquent que les effets morphologiques dans l'état

solide ont un effet plus important que les facteurs électroniques sur le spectre d'émission de ce type de complexe. Des études plus approfondies reliant la morphologie aux propriétés de photoluminescence devront être effectuées sur les poudres, les cristaux et les films minces des complexes pour mieux comprendre ce comportement.

Le rendement quantique  $\Phi_{PL}$  des complexes monomériques est en général plus bas que celui du dimère Zn-D3 (2 %). Le complexe Zn-1 a un  $\Phi_{PL}$  de 1 %, celui-ci augmente pour le complexe Zn-2 à 2 % et il descend en bas de 1% pour les complexes Zn-4 et Zn-3.

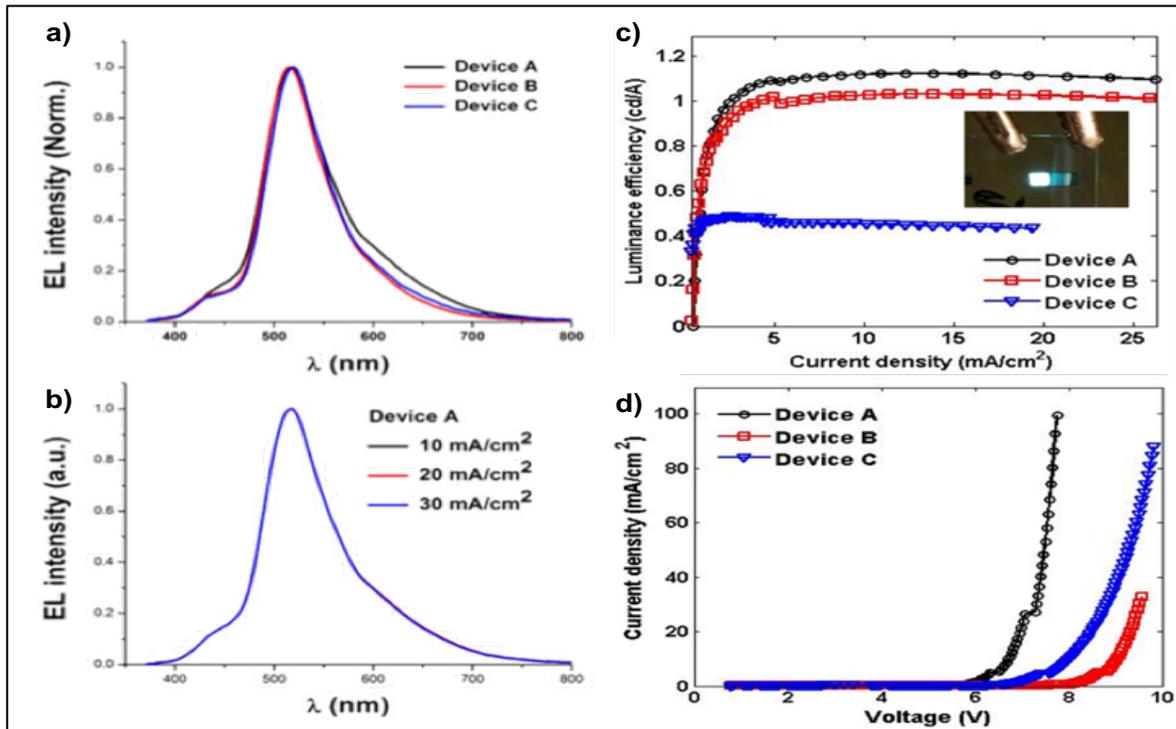
## 2.3 Application *OLED*

### 2.3.1 Fabrication du dispositif

Un dispositif *OLED* a été fabriqué avec le complexe Zn-D3 comme pigment. La fabrication s'est faite par déposition d'une solution de PVK-1 (poly(9-vinylcarbazole) de petite masse molaire), de PDB (2-(4-biphényl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazole) et du dimère dans du chlorobenzène. Le choix d'un solvant ayant un taux d'évaporation relativement lent aide à la formation des films uniformes.<sup>15</sup> Le PVK-1 et le PBD (ratio 3:7) jouent le rôle de matrice dans laquelle le complexe est dopé à des pourcentages de 3, 6 et 12% (poids/poids). La structure des dispositifs est la suivante : ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/PVK-h (15 nm) /**PVK-1:PBD:Zn-D3 (3, 6, 12 wt%) (30 nm)**/BCP (10 nm) / Alq3 (40 nm)/Al (150 nm). Plusieurs dispositifs *WOLED* possèdent une structure semblable à celle utilisée pour Zn-D3.<sup>16</sup>

Note: Des *OLEDs* avec une couche d'émission à partir d'un film brut de Zn-D3 n'ont pas été fabriquées car au moment de la fabrication le caractère *AIE* du complexe n'était pas encore déterminé.

### 2.3.2 Propriétés d'électroluminescence



**Figure 30.** a) Spectres d'électroluminescence des dispositifs **A** (3%), **B** (6%) et **C** (12%) b) Spectre d'électroluminescence du dispositif **A** à différentes densités de courant c) Efficacité de luminance vs densité de courant d) Densité de courant vs voltage appliqué.

La Figure 30 montre le spectre d'électroluminescence du dispositif. On peut voir que le spectre est moins large comparativement au spectre de photoluminescence et que l'émission est déplacée vers le bleu (518 nm) pour tous les pourcentages de dopage. Ces différences sont souvent associées aux effets de microcavité créés par les surfaces réfléchissantes dans le dispositif.<sup>17</sup> Le spectre d'électroluminescence demeure stable aux différents potentiels appliqués.

Les coordonnées de chromaticité des dispositifs A, B et C sont (0.28,0.51), (0.26,0.53) et (0.27,0.54) respectivement. Ces coordonnées ne sont pas proches à celles établies pour la couleur blanc pur par la commission internationale de l'éclairage à (0.33,0.33).<sup>18</sup> Ceci pourrait être expliqué par un transfert incomplet de la matrice vers le pigment et par un mécanisme

d'emprisonnement des charges dans la couche d'émission. Le premier semble être plausible, car on arrive à voir un épaulement entre 400-450 nm sur le spectre d'électroluminescence qui peut être associé à l'électroluminescence de la matrice de PVK-1:PDB. Cela implique que le transfert d'énergie entre la matrice et le pigment n'est pas complet. L'emprisonnement des charges est aussi prouvé par le graphique de densité de courant vs voltage appliqué que l'on trouve à la Figure 30. On observe un déplacement des courbes selon le pourcentage de dopage du dispositif; ceci est une preuve de ce type de phénomène. Un autre sorte de matrice pour permettre un transfert d'énergie stable et la diminution des effets de microcavité en adaptant l'épaisseur des films pourraient contribuer à l'obtention d'une couleur d'émission plus blanche.<sup>19</sup>

L'efficacité de luminance du dispositif A à 3% de dopage est de 91.1 Cd/m<sup>2</sup> et elle est supérieure à celle de dispositifs B et C (Figure 30.c). C'est effet sera discuté plus en détail dans la section 5.2.2 de ce mémoire. Les efficacités obtenues sont considérées faibles pour un dispositif *OLED*. Toutefois, elles sont similaires à celles d'autres pigments à base de complexes de Zn(II).<sup>20</sup>

## 2.4 Conclusion

Des complexes monométalliques et bimétalliques à base ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides (AMOX) ont été synthétisés et caractérisés avec succès. Le pH de la réaction semble être le facteur déterminant la géométrie adoptée par le complexe. Le complexe Zn-D3 dimérise à l'aide des ponts oxygène créés par deux de ses ligands AMOX. Il est très difficile de différencier les monomères des dimères par analyse élémentaire, RMN et infrarouge. Les meilleures façons de les différencier sont par la forme microscopique de leurs cristaux et par la structure obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal. Cependant, il faudrait considérer et étudier la possibilité que la structure en solution soit différente de celle à l'état solide. Il est possible aussi que à des faibles concentrations en solution les complexes se retrouvent en forme de monomères de zinc et la dimérisation pourrait être observée à des concentrations élevées.

Les études de DFT ont permis de confirmer que les orbitales frontières se retrouvent principalement sur le ligand. Aussi, il a été démontré la possible modulation de l'écart HOMO-LUMO selon le caractère électrodonneur/électroattracteur des substituants sur le *C*-aryle du ligand. La présence des groupements électroattracteurs stabilise le niveau LUMO. On voit cette

stabilisation dans les spectres d'absorption UV-vis. Elle cause un déplacement bathochromique des bandes d'absorbance avec le caractère électroattracteur des ligands. Une autre conséquence de la stabilisation de LUMO est la réduction à -1.80V du complexe Zn-5. Les valeurs expérimentales des énergies des orbitales HOMO et LUMO sont très similaires à celles obtenues par DFT. Cependant, l'émission à l'état solide (poudre) ne semble pas suivre la tendance déterminée par les calculs théoriques et les valeurs expérimentales. Le complexe Zn-2 a le maximum d'émission et la courbe la plus décalée vers le bleu dans toute la série. Les complexes Zn-1, Zn-D3 et Zn-4 ont des maximums d'émissions proches et l'allure de courbes est très similaire. Le complexe Zn-5 a l'émission la plus rouge dans la série et il est le seul pour lequel les facteurs électroniques sont le plus remarquables. Les interactions inter et intramoléculaires reliées à la morphologie du solide pourraient jouer un rôle plus important sur les propriétés de photoluminescence des complexes que les facteurs électroniques. On a prouvé les propriétés *AIE* des complexes par le manque de luminescence en solution et activation de celle-ci par la formation d'agrégats. Tous les complexes à l'étude ont des spectres d'émission très larges. Cela permet d'envisager leur utilisation comme pigments *AIE* pour des *WOLEDs*.

Trois dispositifs *WOLED* à base du complexe Zn-D3 dopé dans une matrice de PVK-1:PBD ont été fabriqués à des pourcentages de 3, 6 et 12% (poids/poids). Leurs spectres d'électroluminescence sont moins larges et leur émission est plus bleue que dans le spectre de photoluminescence. L'efficacité des dispositifs est faible, mais semblable à celle d'autres complexes de zinc reportés dans la littérature. Pour obtenir de meilleurs résultats d'efficacité et de pureté de la couleur, les dispositifs devront être optimisés. Pour plus d'informations, une publication contenant la synthèse, la caractérisation et l'application *WOLED* du complexe Zn-D3 a été acceptée dans la revue : *European Journal of Inorganic Chemistry*.<sup>21</sup>

La prochaine étape du projet est d'essayer de synthétiser l'équivalent dimérique de tous les monomères présentés dans ce chapitre. L'intérêt de cela est la possibilité d'avoir de meilleures propriétés photo-physiques avec les dimères comparativement aux monomères. Un autre point à essayer est la synthèse de quelques analogues *AMOX-TADF* ce qui permettrait d'obtenir des dispositifs plus performants. Plus d'explications seront données dans le chapitre 5 de conclusion de ce mémoire.

## 2.5 Bibliographie

1. Housecroft, C. E., *Chimie Inorganique*. 3e ed.; De Boeck: Bruxelles, 2010.
2. (a) Bizzarri, C.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Volz, D.; Bräse, S., Sustainable Metal Complexes for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Coord Chem Rev* **2017**; (b) Toffolo, F.; Brinkmann, M.; Greco, O.; Biscarini, F.; Taliani, C.; Gomes, H. L.; Aiello, I.; Ghedini, M., Influence of the Metal Center on the Morphology of Coordination Compounds Thin Films. *Synth Met* **1999**, *101* (1), 140-141.
3. Cibian, M., *Des Complexes Métalliques Avec Des Ligands Hydroxyamidines / Amidines Oxydes (AMOXs) : Synthèse, Caractérisation Et Investigation De Leurs Applications*. Université de Montréal: Montréal, 2015.
4. Reineke, S.; Thomschke, M.; Lüssem, B.; Leo, K., White Organic Light-Emitting Diodes: Status and Perspective. *Rev Mod Phys* **2013**, *85* (3), 1245-1293.
5. (a) Fontanille, M., *Chimie Et Physico-Chimie Des Polymères*. 2e ed.; Dunod: Paris, 2010; (b) Shtukenberg, A. G.; Punin, Y. O.; Gunn, E.; Kahr, B., Spherulites. *Chem Rev* **2012**, *112* (3), 1805-1838.
6. Blomqvist, K.; Still, E. R., Solution Studies of Systems with Polynuclear Complex Formation: Copper(II) and Cadmium(II) D-Gluconate Systems. *Anal Chem* **1985**, *57* (3), 749-752.
7. (a) Alvi, R. R. Studies on Separation and Estimation of Transition Metals in Geological Materials Using Some N-Hydroxyamidines. Ravishankar Shukla University, 2006; (b) Sajila, M. H., Ir Spectra, Magnetic and Thermal Studies of Copper (II) Complex of N-Hydroxy-N-(4-Chloro) Phenyl N'(4-Fluoro) Phenyl Benzamide Hydrochloride. *Mater Sci Res India* **2014**, *11* (1), 63-65.
8. (a) Huo, Y.; Pan, C.; Wang, S.; Ji, S.; Kong, T.; Gao, L.; Cai, N.; Zeng, H., Color-Tunable Solid-State Emissions of Zn(II) and Cd(II) Complexes Derived from Cyano-Modified 2-Substituted 8-Hydroxyquinolines. *Polyhedron* **2016**, *119*, 175-183; (b) Singh, D.; Bhagwan, S.; Saini, R. K.; Tanwar, V.; Nishal, V., Optoelectronic Properties of Color-Tunable Mixed ligand-Based Light-Emitting Zinc Complexes. *J Electron Mater* **2016**, *45* (10), 4865-4874.

9. Xu, X.; Liao, Y.; Yu, G.; You, H.; Di, C. a.; Su, Z.; Ma, D.; Wang, Q.; Li, S.; Wang, S.; Ye, J.; Liu, Y., Charge Carrier Transporting, Photoluminescent, and Electroluminescent Properties of Zinc(II)-2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazolate Complex. *Chem Mater* **2007**, *19* (7), 1740-1748.
10. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem Rev* **1996**, *96* (2), 877-910.
11. Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A., Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of Mer-Tris(8-Hydroxyquinoline)Aluminum(III). *JACS* **2000**, *122* (21), 5147-5157.
12. (a) Fu, H.-y.; Ye, X.-t.; Zhong, G.-y.; Zhong, Z.-y.; Xiao, F., White Organic Light-Emitting Diodes Based on Benzothiazole Derivative. *Curr Appl Phys* **2010**, *10* (5), 1326-1330; (b) Dumur, F., Zinc Complexes in OLEDs: An Overview. *Synth Met* **2014**, *195*, 241-251.
13. Yuji, H.; Takeshi, S.; Hiroyuki, F.; Yoshitaka, N.; Hisakazu, T.; Kenichi, S., White-Light-Emitting Material for Organic Electroluminescent Devices. *Jpn J Appl Phys* **1996**, *35* (10B), L1339.
14. Farinola, G. M.; Ragni, R., Electroluminescent Materials for White Organic Light Emitting Diodes. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3467-3482.
15. Semaltianos, N. G., Spin-Coated PMMA Films. *Microelectron J* **2007**, *38* (6), 754-761.
16. Yook, K. S.; Lee, J. Y., Small Molecule Host Materials for Solution Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater* **2014**, *26* (25), 4218-4233.
17. (a) Bulović, V.; Khalfin, V. B.; Gu, G.; Burrows, P. E.; Garbuzov, D. Z.; Forrest, S. R., Weak Microcavity Effects in Organic Light-Emitting Devices. *Phys Rev B* **1998**, *58* (7), 3730-3740; (b) Choy, W. C. H.; Chan, W. K.; Yuan, Y., Recent Advances in Transition Metal Complexes and Light-Management Engineering in Organic Optoelectronic Devices. *Adv Mater* **2014**, *26* (31), 5368-5399.
18. <http://www.cie.co.at/index.php/LEFTMENU/About+us> (accessed 14-12-2016).
19. Chen, S.; Wu, Q.; Kong, M.; Zhao, X.; Yu, Z.; Jia, P.; Huang, W., On the Origin of the Shift in Color in White Organic Light-Emitting Diodes. *J Mater Chem C* **2013**, *1* (22), 3508-3524.

20. (a) Hao, Y.; Meng, W.; Xu, H.; Wang, H.; Liu, X.; Xu, B., White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Novel Zn Complex with High Combining Emission from Excitons and Interface-Formed Electroplex. *Org Electron* **2011**, *12* (1), 136-142; (b) Roh, S.-G.; Kim, Y.-H.; Seo, K. D.; Lee, D. H.; Kim, H. K.; Park, Y.-I.; Park, J.-W.; Lee, J.-H., Synthesis, Photophysical, and Electroluminescent Device Properties of Zn(II)-Chelated Complexes Based on Functionalized Benzothiazole Derivatives. *Adv Funct Mater* **2009**, *19* (10), 1663-1671.
21. Cibian, M.; Shahalizad, A.; Souissi, F.; Castro, J.; Ferreira, J. G.; Chartrand, D.; Nunzi, J.-M.; Hanan, G. S., A Zinc(II) Benzamidinate-N-Oxide Complex as an Aggregation-Induced Emission Material: Toward Solution-Processable White Organic Light-Emitting Devices. *Eur J Inorg Chem* **2018**, 4322-4330.

# **Chapitre 3 : Complexes d'aluminium (III) à base de ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides - Synthèse, caractérisation et application *WOLED*.**

## **3.1 Introduction**

L'aluminium est un post-métal de transition de la famille d'éléments du bloc 13 du tableau périodique. C'est le métal le plus abondant sur la croûte terrestre et l'un des plus utilisés dans une grande variété d'applications commerciales. Il est souvent utilisé pour la fabrication des alliages et par son excellente conductivité électrique il est le métal de choix pour la fabrication de matériaux électriques.<sup>1</sup> Néanmoins, les procédés d'extraction et purification de ce métal s'avèrent difficiles et coûteux en énergie, car on le retrouve principalement sous la forme d'alumine dans le minerai de bauxite. Le recyclage de ce métal se veut une solution à ce problème, car elle demande 95% de moins d'énergie que l'extraction et purification à partir de la bauxite.<sup>2</sup>

Quelques recherches ont été faites pour évaluer s'il y a une association entre les produits cosmétiques et médicaments contenant ce métal avec des maladies comme le cancer du sein ou la maladie d'Alzheimer. À ce jour, il n'existe pas d'évidence pour corroborer ces associations; de ce fait, on attribue peu de toxicité à l'aluminium.<sup>3</sup> L'aluminium se retrouve facilement à l'état d'oxydation +3 en conséquence de la petite différence d'énergie entre sa deuxième et sa troisième ionisation. Ceci donne au cation Al(III) la configuration électronique [Ne]. Les complexes de coordination à base d'Al(III) sont connus pour avoir différents nombres de coordinations, des géométries variées ainsi que la possibilité de former des espèces polymétalliques.<sup>1b, 4</sup> L'aluminium(III) est un acide de Lewis fort et il est donc un centre métallique idéal pour la coordination avec des ligands contenant des hétéroatomes donneurs comme l'azote et l'oxygène.<sup>5</sup> Ce type de complexe est donc très stable ce qui est idéal pour les applications optoélectroniques.

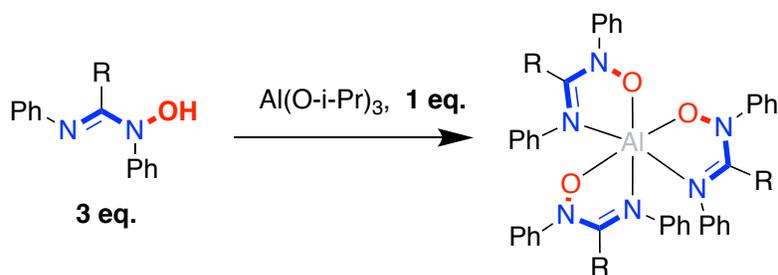
Un des complexes à base d'aluminium le plus connu et communément utilisé dans la fabrication des *OLED* est le tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium(III) (Chapitre 1). L'électroluminescence

de ce composé se situe à 550 nm, ce qui donne des dispositifs à émission verte lorsque l'Alq<sub>3</sub> est utilisé comme pigment. Par sa bonne mobilité électronique et son orbitale HOMO avec une énergie très stable, ce complexe peut aussi être utilisé comme couche de transport d'électrons et comme matériel bloquant le passage de trous vers la cathode. Grâce à ces caractéristiques intéressantes, une très grande partie des complexes d'aluminium utilisés dans les *OLEDs* sont en fait des dérivés de l'Alq<sub>3</sub>.<sup>6</sup>

Dans ce chapitre, on utilise le complexe Alq<sub>3</sub> comme référence et comme comparaison avec les complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> à l'étude. Malgré les ressemblances structurelles et photo-physiques de ces complexes, les Al(AMOX)<sub>3</sub> possèdent des caractéristiques particulières qui pourraient faire d'eux de meilleurs pigments pour dispositifs *OLED*. On discute ici de leur synthèse, de leur caractérisation et de leur application *WOLED*.

## 3.2 Résultats et discussion

### 3.2.1 Synthèse

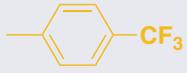


**Figure 31.** Synthèse des complexes Al(III) avec des ligands *N,N'*-diphenylbenzamidines-*N*-oxides.

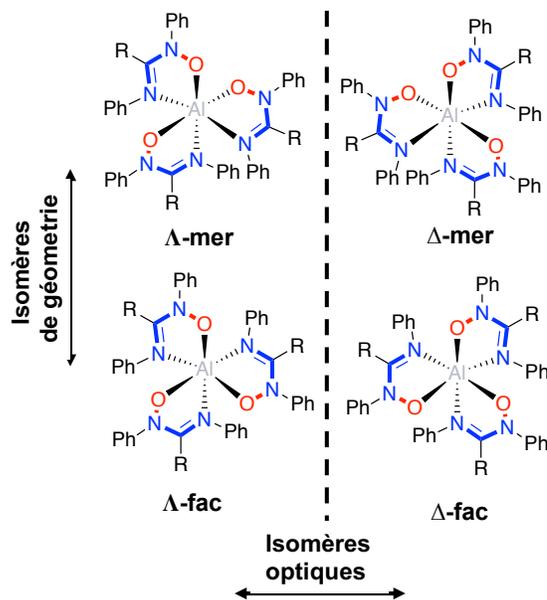
La méthode de synthèse choisie est très similaire à celle reportée pour le complexe Alq<sub>3</sub>.<sup>7</sup> Un précurseur de tri(*isopropoxide*) aluminium (III) a été utilisé pour la synthèse de tous les complexes Al(AMOX)<sub>3</sub>. La synthèse se fait dans l'éthanol anhydre ou dans un mélange éthanol/DCM lorsque la solubilité était difficile. Aucun type de base n'a été ajouté. Tous les complexes ont été faits à température de la pièce pendant 24 h sauf pour Al-3 qui a demandé un chauffage à reflux pendant 6 jours. Sans ces conditions, Al-3 ne se formait pas de façon assez importante pour être capable de l'isoler. Un suivi par chromatographie sur couche mince n'a

pas été possible, car les ligands et les complexes ne migrent pas ou migrent ensemble dans tous les mélanges d'éluants essayés (acétate d'éthyle/hexane et acétate d'éthyle/éthanol). Dans le cas du complexe Al-3 un suivi par RMN fut nécessaire pour déterminer le moment d'arrêter la réaction. Le Tableau IV montre les rendements de réaction obtenus pour les complexes à l'étude.

**Tableau IV.** Rendement isolés de la synthèse des complexes d'Al(III) avec des ligands *N,N'*-diphenylbenzamidines-*N*-oxides.

Comp.	R	Rendement (%)
Al-1		14
Al-2		44
Al-3		35
Al-4		49
Al-5		33

Les rendements sont en général bons, sauf pour Al-1 qui en a un très bas. Il serait alors préférable de faire les réactions à reflux et s'assurer de faire un suivi par RMN pour déterminer le temps de réaction idéal. Les complexes ont donné de poudres de couleur blanc ou beige. Leur pureté a été évaluée par analyse élémentaire. Les résultats obtenus montrent que les complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> ont une forte affinité par l'eau, car ils en contiennent presque tous une demi-molécule.



**Figure 32.** Stéréoisomérisation des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$

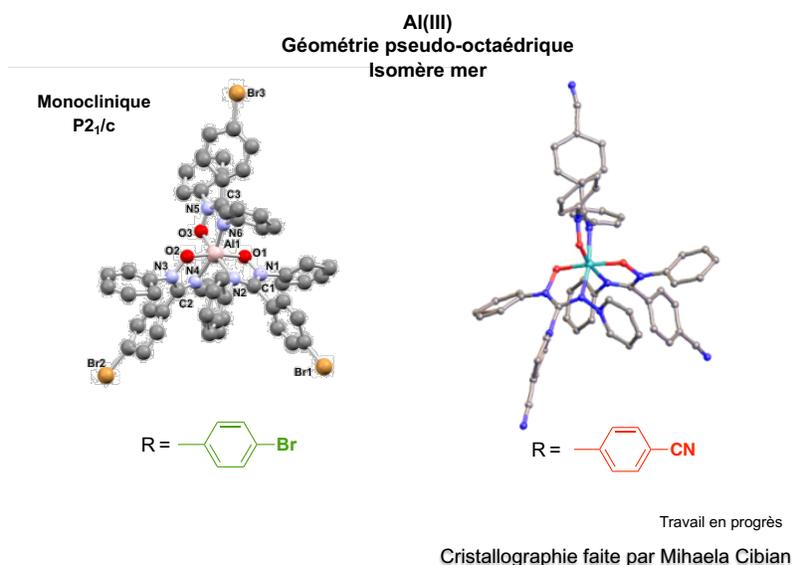
La synthèse de complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  peut donner en théorie des espèces stéréoisomériques (Figure 32). Selon l'arrangement des atomes  $N$  et  $O$  du ligand avec le centre métallique  $\text{Al}$  (III) on peut observer les isomères de géométrie faciale (fac) et méridionale (mer). Ces derniers sont des diastéréoisomères chez les complexes octaédriques. À cause de leur connectivité différente avec le centre métallique, les propriétés physicochimiques de chaque isomère peuvent être distinctes. Pour chaque type de diastéréoisomère fac et mer on retrouve les énantiomères  $\Delta$  (delta) et  $\Lambda$  (lambda). Des énantiomères sont des images miroirs l'une de l'autre qui ne diffèrent que par leurs propriétés d'activité optique à la lumière polarisée.<sup>2b, 8</sup>

### 3.2.2 Caractérisation

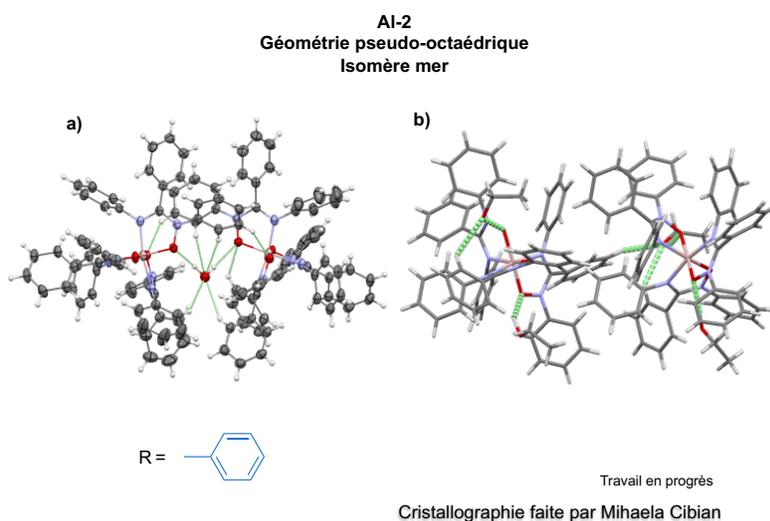
#### Diffraction des rayons X

Les  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  ont une coordination six et forment des complexes pseudo-octaédriques avec les ligands bidentés AMOX. La possibilité de formation de plusieurs types d'isomères ouvre la porte à différentes possibilités d'arrangement cristallin.<sup>9</sup> Ce type de polymorphisme peut être étudié par diffraction de rayons X sur des monocristaux ou sur poudre. Pour le moment, les complexes Al-2, Al-3 et Al-5 ont cristallisé et seulement leur isomère méridional a été observé (Figures 33 et 34). Dans le cas du complexe  $\text{Alq}_3$  l'isomère fac ne peut être obtenu qu'à des

températures très élevées sous vide à partir de l'isomère mer.<sup>9</sup> Toutefois, dans le cas des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  on ne peut pas exclure la présence de l'isomère facial dans la poudre. Des études de diffraction de rayons X sur poudre pourraient aider à déterminer quels isomères sont présents dans la poudre en les comparant leur motif de diffraction avec celui des structures obtenues par diffraction de rayons X sur mono cristal.



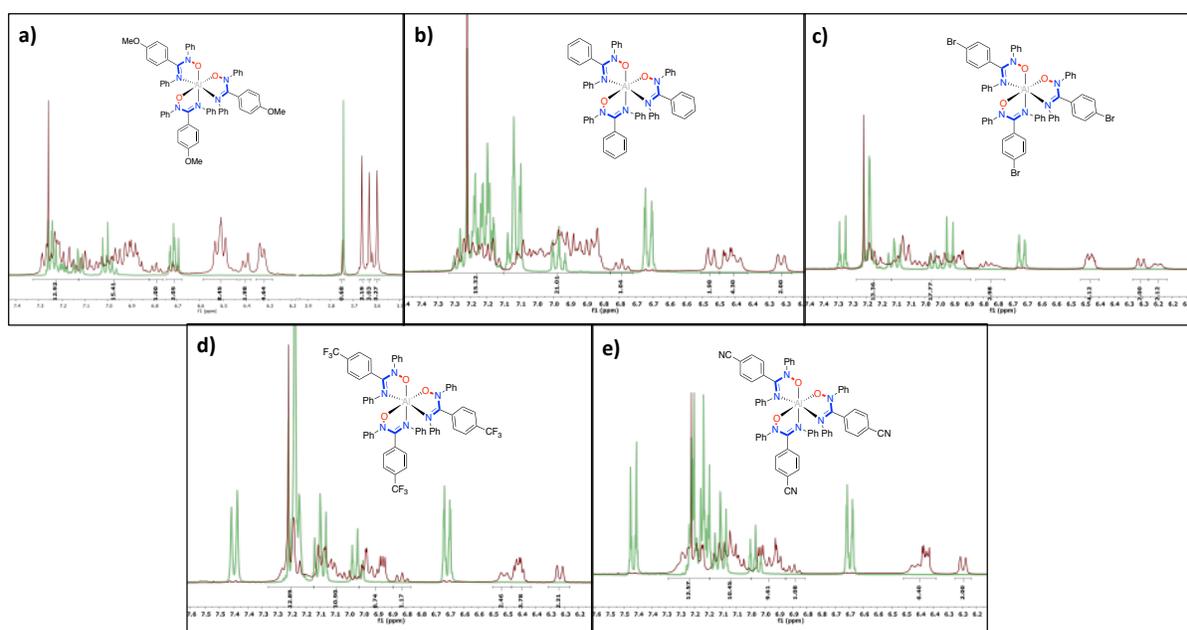
**Figure 33.** Structure de rayons X des complexes Al-3, Al-5.



**Figure 34.** Structures de rayons X du complexe Al-2 solvatées **a)** avec  $\text{H}_2\text{O}$  **b)** avec  $\text{EtOH}$ .

Le polymorphisme peut aussi être obtenu par la présence de molécules de solvant dans la structure du cristal. La Figure 34 montre les structures solvatées du complexe méridional Al-2. La structure en **a)** montre l'interaction avec une demi-molécule d'eau, ce qui rappelle le résultat obtenu par l'analyse élémentaire des molécules. La structure en **b)** montre les interactions supramoléculaires du complexe avec une molécule d'éthanol. Une étude plus approfondie de dites interactions est importante pour mieux comprendre la relation entre structure/morphologie et les propriétés optiques observées.<sup>10</sup>

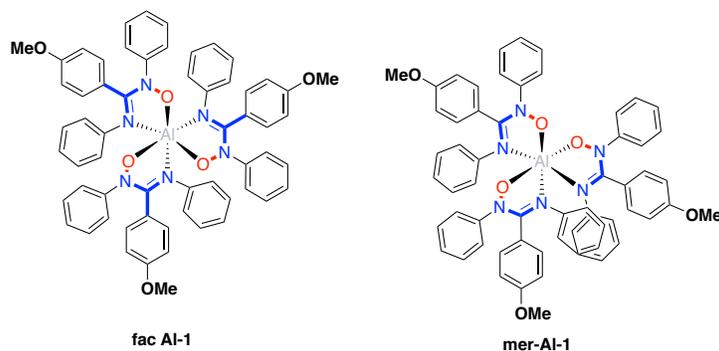
### RMN



**Figure 35.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  (**brun**) comparés au ligand (**vert**) dans du  $\text{CDCl}_3$  enregistrés à 400 MHz. **a)** Al-1, **b)** Al-2, **c)** Al-3, **d)** Al-4 et **e)** Al-5. Spectres complets à la section 6.3.

L'interprétation des spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  est plus difficile que dans le cas des complexes de zinc discutés au chapitre 2. La présence de trois ligands AMOX donne plusieurs multiplets sur la zone aromatique et la différenciation entre les ligands est compliquée. Comme première approche on a décidé de comparer les spectres des complexes à ceux des ligands. Curieusement, on arrive à voir des pics associés au ligand en petite intensité même si les complexes ont été déterminés comme purs par analyse élémentaire.

La deuxième approche a été d'étudier en détail les spectres RMN du complexe Al-1. Ce complexe contient un groupement méthyle qui sort à un déplacement chimique autour de 3,65 ppm. En utilisant ce groupement, il devient plus facile de comprendre les aspects structuraux des complexes à l'étude. Ainsi, on pourrait se servir de la RMN pour déterminer quels sont les possibles isomères en solution.

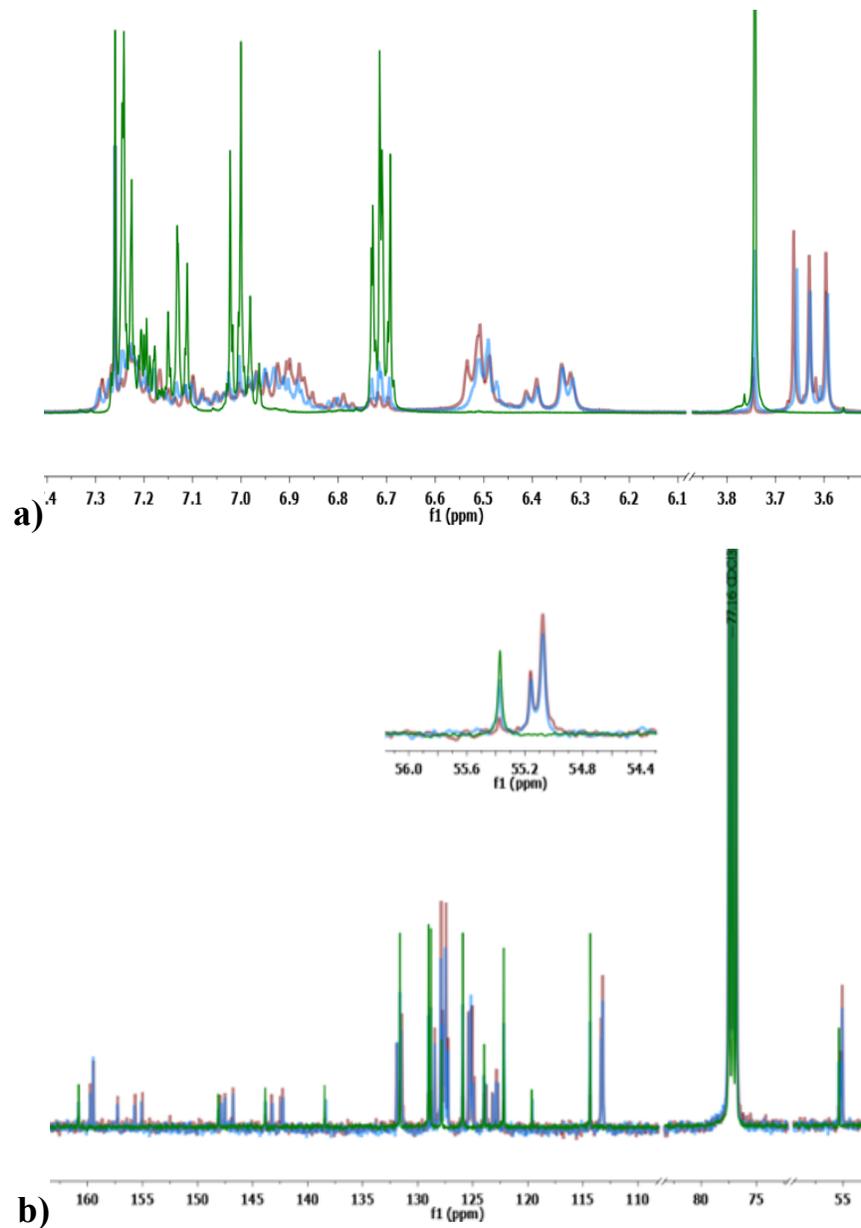


**Figure 36.** Positionnement des ligands AMOX-1 selon isomérisation du complexe Al-1.

Puisque l'on ne s'attend pas à une différence par RMN entre les isomères  $\Delta$  et  $\Lambda$ , les différences structurales devraient résulter des isomères mer et fac. Si l'on analyse le positionnement des ligands AMOX dans chaque type d'isomère du complexe Al-1 présenté à la Figure 36 on peut se rendre compte qu'ils ont des symétries bien distinctes. Dans le cas de l'isomère fac, il possède une symétrie  $C_3$  ce qui veut dire que les trois ligands AMOX-1 sont équivalents. Cependant, dans le cas de l'isomère mer, on observe plutôt une diminution de symétrie à  $C_1$  ce qui veut dire que les ligands sont tous différents chimiquement. Sur le spectre RMN  $^1H$  cela se traduit par une augmentation du nombre de pics lorsque l'on a un isomère méridional plutôt que facial. La symétrie  $C_1$  devrait donc donner des signaux légèrement distincts pour chaque ligand puisqu'ils ne sont pas équivalents et c'est bien ce que l'on voit sur le spectre RMN enregistré pour Al-1. On a donc en solution l'isomère méridional parce que trois signaux méthyle de même intensité sont observés. Puisque toute la famille des complexes  $Al(AMOX)_3$  comporte une grande quantité de signaux dans leurs spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  (Annexe 6.3) on peut considérer que l'isomère méridional est celui qu'on observe en solution.<sup>11</sup>

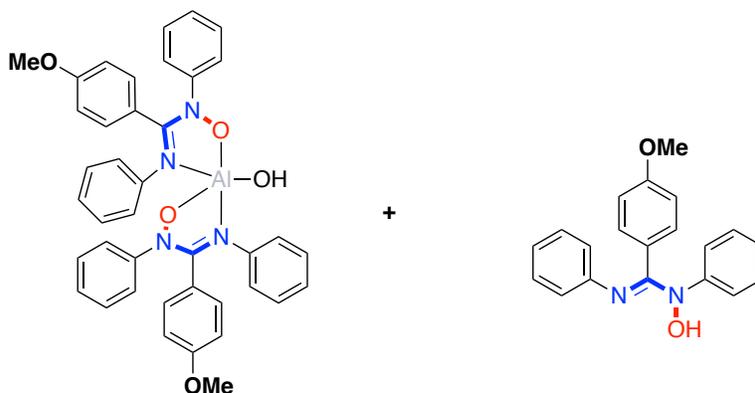
Pour mieux comprendre la présence des signaux sortant au même déplacement chimique que le ligand. On a décidé de considérer une possible hydrolyse du complexe lorsque le solvant

contient de traces d'eau. Pour cette expérience on a ajouté une goutte de D<sub>2</sub>O dans le tube RMN contenant le complexe Al-1 dilué dans du CDCl<sub>3</sub>. Le résultat a été comparé avec la RMN du complexe sans D<sub>2</sub>O et les résultats sont présentés à la Figure 37.



**Figure 37.** Spectres RMN **a)** <sup>1</sup>H et **b)** <sup>13</sup>C du complexe Al-1 (**brun**), Al-1 avec ajout de D<sub>2</sub>O (**bleu**) et du ligand AMOX-1 (**vert**) dans du CDCl<sub>3</sub> enregistrés à 400 MHz.

L'ajout d'eau a pour effet d'augmenter l'intensité des pics associés au ligand sur les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . L'intégration des protons de ces signaux augmentés correspond exactement à l'équivalent d'une molécule de ligand (voir spectres à l'annexe 6.3). Aucun autre changement majeur n'est observé. Avec ces observations, on peut déduire qu'à la suite d'une hydrolyse en solution un des ligands AMOX s'est dissocié du complexe donnant les produits présentés à la Figure 38.



**Figure 38.** Possibles produits de l'hydrolyse du complexe Al-1.

Le même type d'expérience a été réalisé pour le reste de la famille des complexes, cependant ils semblent moins vulnérables à l'hydrolyse que le complexe Al-1. Cette possibilité de décomposition accrue du complexe Al-1 en présence d'eau pourrait aussi expliquer son rendement de réaction plus bas comparativement aux autres. En présence d'eau, le complexe  $\text{Alq}_3$  a un mécanisme de décomposition très semblable à celui observé chez les complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$ . Les dispositifs *OLED* faits à partir de ces complexes devraient alors être encapsulés pour les protéger contre l'humidité.<sup>12</sup>

### **FT-IR**

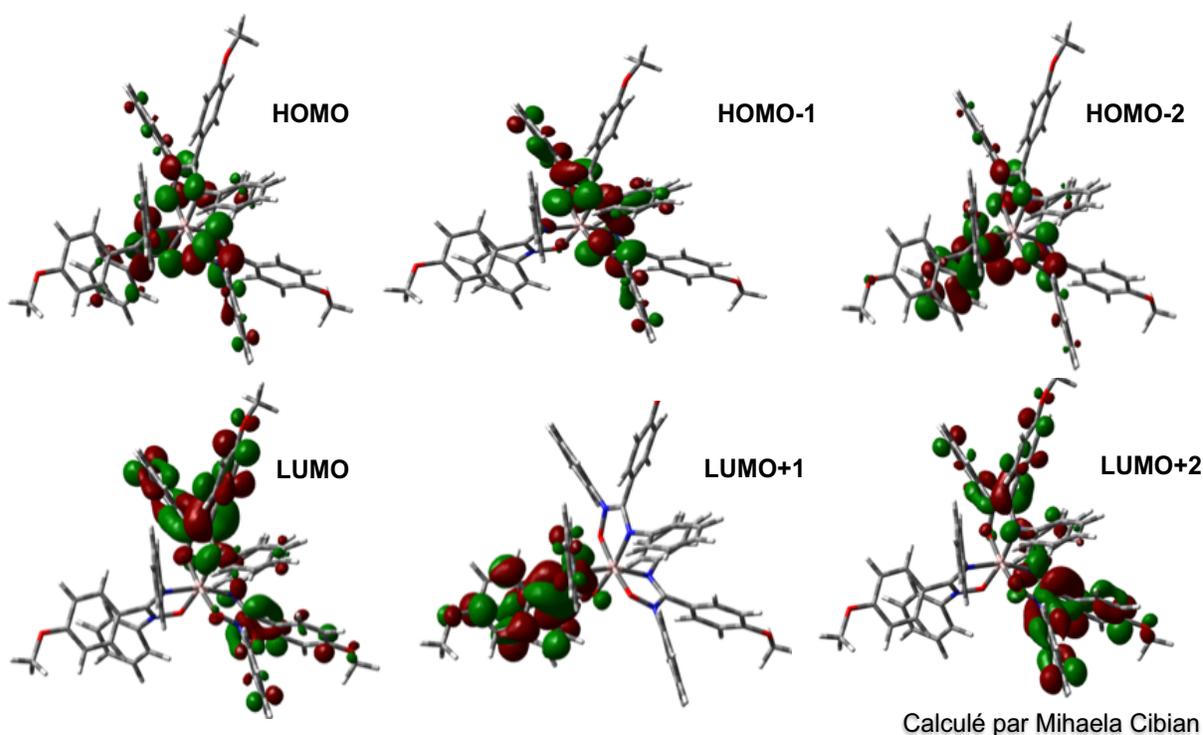
Comme dans le cas des complexes de zinc du chapitre 2, les complexes d'aluminium montrent la diminution de la bande large autour de  $3\,060\text{ cm}^{-1}$  associée à l'élongation OH ce qui est attendu lors de la formation du lien O-Al. La bande à  $1\,550\text{ - }1\,560\text{ cm}^{-1}$  associée aux élongations C=N (amidine) se déplacent vers  $1\,500\text{ - }1\,530\text{ cm}^{-1}$  en devenant plus large et d'une intensité plus importante. Cela pourrait être dû à l'effet combiné des trois ligands AMOX sur le complexe. La bande autour de  $930\text{ - }935\text{ cm}^{-1}$  associée aux élongations N-O est déplacée vers  $965\text{ - }968\text{ cm}^{-1}$  et augmente légèrement d'intensité après la formation des complexes.<sup>13</sup>

### TGA

La température à 5% de décomposition se situe entre 234 et 311°C pour la famille des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$ . Les données de TGA sont présentées à l'annexe 6.7 sauf pour le complexe Al-4 qui n'a pas encore été mesuré. Comme attendu de ce type de complexe, la stabilité thermique est bonne, cependant elle est inférieure à celle du complexe  $\text{Alq}_3$ .<sup>14</sup>

### Propriétés redox et spectroscopiques

Les propriétés électroniques des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  ont été évaluées par des techniques de caractérisation comme la DFT et TDDFT, l'UV-vis, l'électrochimie et l'émission à l'état solide.



**Figure 39.** Positionnement des orbitales moléculaires frontière par DFT pour le complexe Al-2. B3LYP/ 6-31g (d, p), PCM: DCM, Gaussian 16.

La Figure 39 montre le positionnement des orbitales moléculaires frontière sur le complexe méridional Al-1. Ce type de positionnement est observé pour toute la série des complexes d'aluminium étudiés. On remarque aussi que l'énergie des orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 ainsi que celle des orbitales LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 est très proche. La dégénérescence des dites orbitales est due à la coordination du centre métallique avec trois

ligands AMOX de même structure chimique, mais qui ne sont pas équivalents à cause de la symétrie  $C_1$  de l'isomère méridional.

Les orbitales moléculaires frontalières sont à caractère ligand et n'ont pas de contribution appréciable du centre métallique Al(III). Les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 se retrouvent principalement sur les cœurs **O-N-C=N** des trois ligands AMOX avec une petite contribution des *N*-phényles. Les orbitales LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 se situent principalement sur le C-aryle portant le substituant sur chacun des ligands respectivement. Les principales transitions électroniques pour cette famille de ligands sont donc à caractère inter et intra ligand de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Par TDDFT on voit que pour les complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> possèdent trois transitions énergétiques d'une intensité similaire. Ces transitions sont : HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 et HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 (ou HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO). Les valeurs théoriques obtenues par TDDFT suivent de près les résultats expérimentaux des spectres UV-vis comme montré à l'annexe 6.10. Cela nous indique la bonne approximation de la méthode théorique choisie.

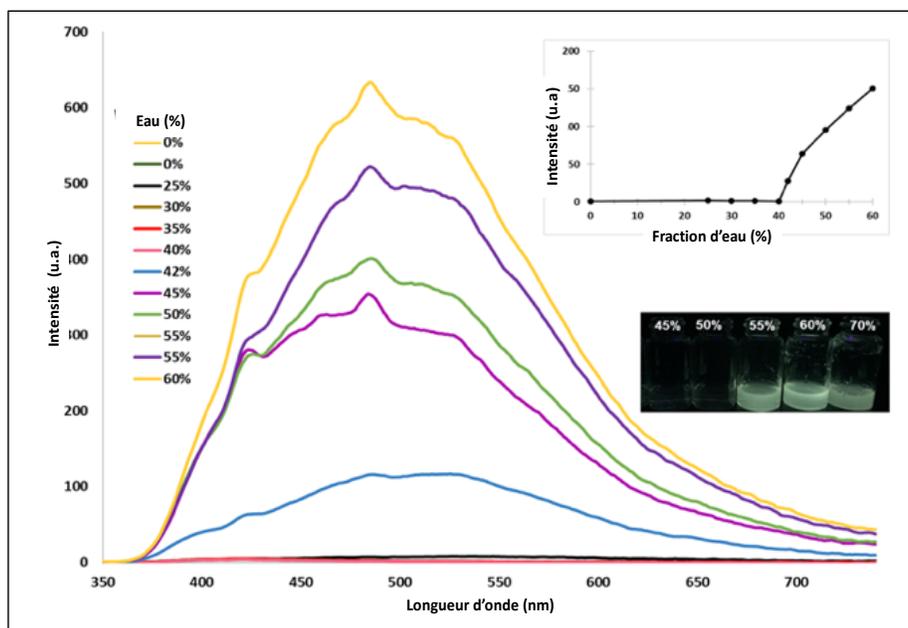
Puisque le substituant sur le C-aryle ne contribue pas aux orbitales HOMO, le niveau d'énergie de cette dernière reste plus ou moins pareil tout le long de la série. Cependant, l'énergie de l'orbitale LUMO se voit grandement affectée par la présence du substituant ce qui permet de changer l'écart d'énergie  $E_g$  des complexes.

**Tableau V.** Données spectroscopiques<sup>[a]</sup>, électrochimiques<sup>[b]</sup> et théoriques <sup>[c]</sup> des complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> à l'étude.

Comp.	Expérimental							Théorique <sup>[c]</sup>			
	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon$ [ $\times 10^2$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$E_{pa}(irr)$ V	$E_{pc}(irr)$ V	HOMO <sup>[d]</sup> eV	LUMO <sup>[e]</sup> eV	LUMO <sup>[f]</sup> eV	$E_g^{[g]}$ ( $\lambda_{abs\_onset}$ ) eV (nm)	$E_g^{[h]}$ (e-chem) eV	HOMO <sup>[i]</sup> eV	LUMO <sup>[j]</sup> eV	$E_g(TD-DFT)^{[k]}$ eV (nm)
Al-1	270 (290), 331(297)	0,79; 1,02; 1,33	- <sup>[l]</sup>	-5,00	-1,79	- <sup>[l]</sup>	3,21 (386)	- <sup>[l]</sup>	-4,92	-1,52	3,41 (364)
Al-2	273 (261), 332 (270)	0,85; 1,35; 1,45	- <sup>[l]</sup>	-5,11	-1,95	- <sup>[l]</sup>	3,16 (393)	- <sup>[l]</sup>	-4,97	-1,64	3,33 (372)
Al-3	274 (322), 340 (239)	0,92; 1,14; 1,27	- <sup>[l]</sup>	-5,13	-2,01	- <sup>[l]</sup>	3,12 (398)	- <sup>[l]</sup>	-5,05	-1,84	3,21 (386)
Al-4	277 (316), 347 (190)	0,84; 1,00; 1,19	- <sup>[l]</sup>	-5,16	-2,16	- <sup>[l]</sup>	3,00 (414)	- <sup>[l]</sup>	-5,09	-2,02	3,08 (403)
Al-5	288 (297), 373 (92)	1,07; 1,40	-1,82	-5,36	-2,45	-2,88	2,91 (442)	2,48	-5,14	-2,43	2,71 (458)

<sup>[a]</sup> Les propriétés spectroscopiques ont été obtenues dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à température pièce; <sup>[b]</sup> Les propriétés électrochimiques ont été évaluées dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec à une concentration de 0.1mM avec [nBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub> comme électrolyte 1mM avec une électrode de carbone vitreux, à une vitesse de balayage de 100 mV/s à température pièce sous une atmosphère de N<sub>2</sub>, du ferrocène a été utilisé comme référence interne; <sup>[c]</sup> Tous les potentiels sont reportés en volt vs. SCE (Fc/Fc<sup>+</sup> vs. SCE a été considéré à 0.46V dans DCM<sup>15</sup>); <sup>[d]</sup> B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[e]</sup> l'énergie de l'orbitale HOMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{HOMO}$  (eV) = -(4.4 +  $E_{ox\_onset}$ ); <sup>[f]</sup> l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{LUMO}$  (eV) =  $E_{HOMO}$  +  $E_g$ ; <sup>[g]</sup> l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{LUMO}$  (eV) = -(4.4 +  $E_{red\_onset}$ ); <sup>[h]</sup>  $E_g$  a été obtenu en utilisant absorption les valeurs onset:  $E_g = 1240/\lambda_{abs\_onset}$ ; <sup>[i]</sup>  $E_g$  a été obtenu en utilisant  $E_g$  (eV) =  $|E_{red\_onset} - E_{ox\_onset}|$ ; <sup>[j]</sup> l'énergie approximative de l'orbitale HOMO a été obtenue par calcul de optimisation DFT, B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[k]</sup> l'énergie approximative de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant  $E_{LUMO}$  (eV) =  $E_{HOMO}$  (DFT) +  $E_g$ (TD-DFT); <sup>[l]</sup>  $E_g$ (TD-DFT) a été calculée par le premier singulet TD-DFT, qui correspond à la transition HOMO-LUMO, B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[m]</sup> Aucun phénomène de réduction n'a pas été observée.

Le Tableau V nous montre que comme dans le cas des complexes de Zn(AMOX)<sub>2</sub> l'orbitale LUMO des complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> est stabilisé par les substituants électroattracteurs et déstabilisé par les substituants électrodonneurs. L'écart  $E_g$  devrait donc être le plus grand dans le cas du complexe Al-1 et le plus petit pour le complexe Al-5. Cette tendance n'est pas seulement observée dans les calculs théoriques, mais aussi par les valeurs expérimentales obtenues par absorption UV-vis et par voltampérométrie cyclique. La stabilisation de l'orbitale LUMO cause un déplacement bathochromique des spectres d'absorbance lorsque le caractère électroattracteur du substituant à la position 4 du C-aryle augmente. La grande stabilisation de LUMO du complexe Al-5 qui comporte le ligand le plus électroattracteur de la série permet l'observation d'une réduction à -1,82 V. Ce complexe est le seul à être réduit dans la fenêtre des potentiels observée. Des analyses électrochimiques plus approfondies n'ont pas été effectuées, car les complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> donnent des processus d'oxydoréduction non réversibles.



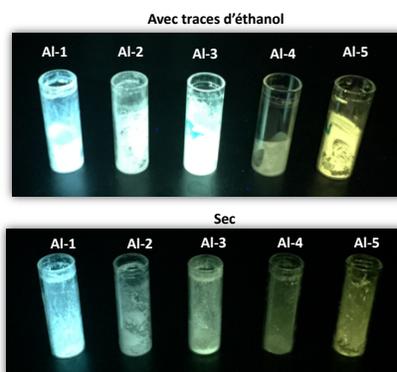
**Figure 40.** Spectres d'émission *AIE* du complexe Al-3 dans un mélange MeOH/eau à différents ratios. Concentration de  $10^{-4}$  M,  $\lambda_{exc}= 310$  nm.

Contrairement aux complexes Alq<sub>3</sub>, cette nouvelle famille de complexes d'aluminium à base de ligands benzamidinates-*N*-oxides sont émissifs à l'état solide. Leur caractéristique *AIE* a été évaluée par l'expérience présentée à la Figure 40. Des solutions de complexe Al-3 dans un mélange de méthanol (solvant) et d'eau (non-solvant) ont été préparées à différents ratios. La concentration de  $10^{-4}$  M était la même pour toutes les solutions. À cette concentration, le complexe n'est pas émissif en solution. La luminescence n'est observée que lorsque le volume ajouté de non-solvant est suffisamment grand pour forcer la formation d'agrégats. Le solide formé par le non-solvant est émissif. L'intensité de l'émission augmente avec la formation d'une quantité plus grande d'agrégats. Également un déplacement hypsochromique du maxima de l'émission est observé en augmentant la polarité du solvant avec un ratio plus élevé d'eau.

Si l'on se fie aux résultats de cette expérience on peut confirmer que les complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> sont une nouvelle famille de luminogènes *AIE*. Cependant, cette famille de complexes semble être aussi faiblement émissifs en solution à une concentration élevée. Cette caractéristique est appelée *aggregation-induced emission enhancement* ou *AIEE*. Dans des futurs travaux, on veut confirmer le caractère *AIEE* de cette famille des complexes. Une expérience d'émission à différente concentration en gardant le volume total de solvant constant et en augmentant la

quantité de complexe ajouté est donc nécessaire. Le but est d'aller vers des concentrations supérieures de  $10^{-4}$  M jusqu'à observer une faible émission sans passer par la formation d'agrégats.

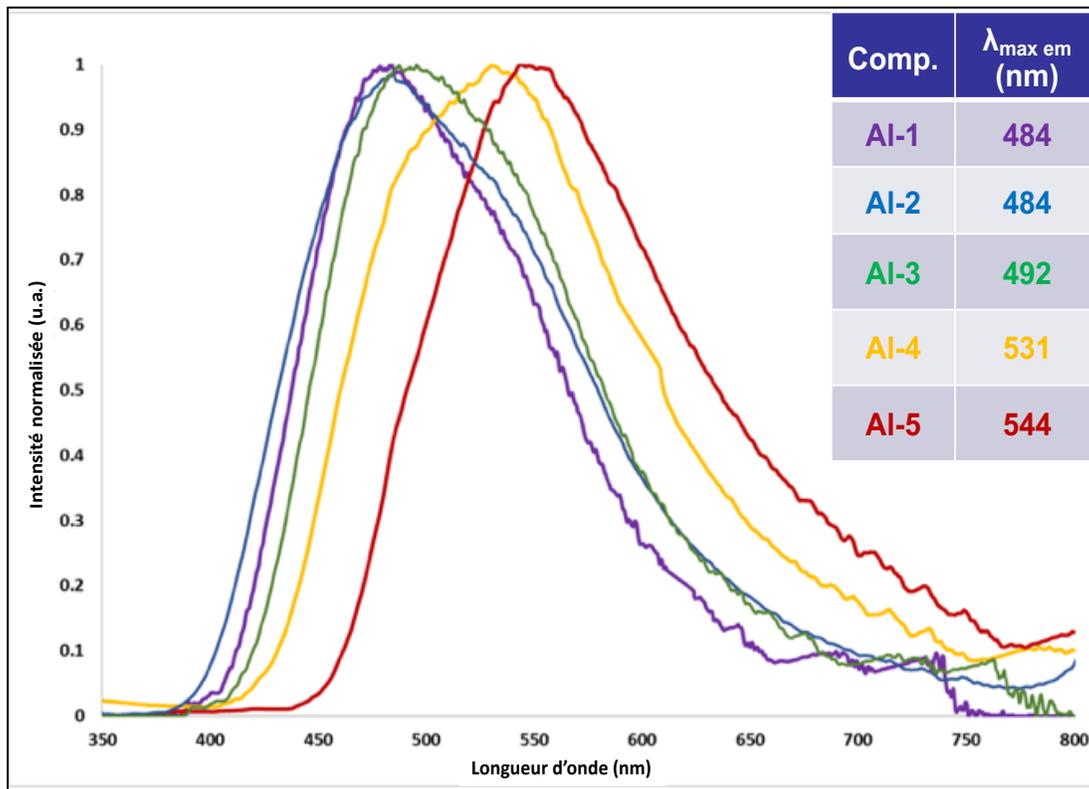
Selon les recherches effectuées dans la littérature, les complexes d'aluminium (III) avec des propriétés *AIE* ne sont pas très connus. La plupart des reports parlent de la possibilité de chélation des ligands avec le cation Al(III) pour sa détection et sa quantification dans les systèmes biologiques. Ces ligands activent leur propriété *AIE* lorsqu'ils détectent les cations Al(III). Ceci grâce à une augmentation la rigidité par des interactions électrostatiques ou de coordination avec le métal. Cependant, puisque ces études sont basées sur la détection chimique par *AIE* aucune caractérisation complète des complexes d'aluminium (III) formés n'a pas été effectuée.<sup>16</sup> On présente donc dans ce mémoire ce que l'on pense être l'un des seules études montrant la caractérisation complète faite sur des complexes *AIE* à base d'aluminium (III).



**Figure 41.** Émission à l'état solide des complexes  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  sous lampe UV.

La Figure 41 montre que l'émission à l'état solide est très affectée par la présence de quelques molécules d'éthanol dans la poudre. Cette particularité a été constatée par la première fois lors de la synthèse du complexe Al-2.<sup>17</sup> Ce dernier a été synthétisé dans l'éthanol et dans du DCM. On a remarqué que la poudre obtenue par la synthèse dans le DCM avait une couleur beige et que son émission à l'état solide était différente que celle de la poudre blanche obtenue dans l'éthanol. On s'est alors demandé si l'utilisation de l'un ou l'autre des solvants lors de la synthèse pouvait avoir un impact quant au type isomère obtenu. À ce jour, cette théorie semble être moins plausible à la suite de l'obtention et de l'analyse par diffraction de rayons X des cristaux de l'isomère méridional obtenus dans les solutions de DCM ou d'éthanol. Toutefois,

ces analyses ont aussi permis d'observer des interactions supramoléculaires dans les structures solvatées entre deux molécules d'éthanol et le complexe Al-2 (voir Figure 34). On a donc évalué quel est l'effet de ces interactions sur les propriétés optiques observées à l'état solide.

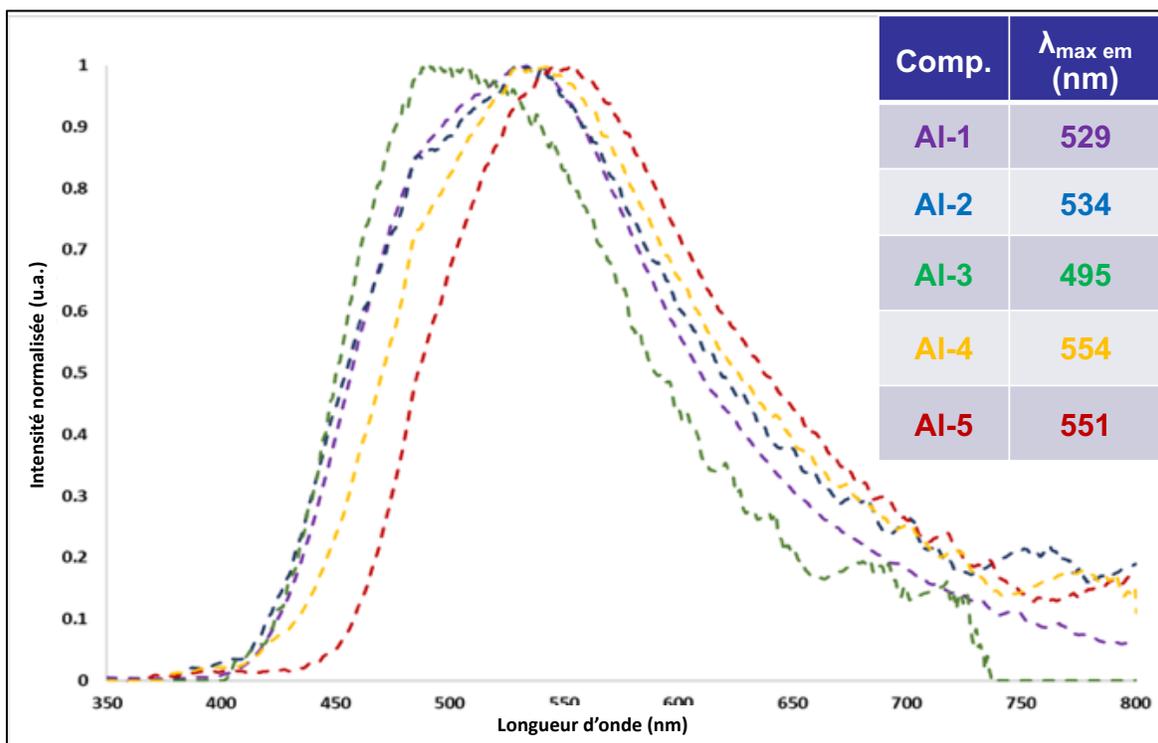


**Figure 42.** Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres de complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> contenant des molécules d'éthanol.  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm.

La Figure 42 montre les spectres d'émission normalisés des poudres des complexes synthétisés dans l'éthanol. Les spectres montrent des bandes très larges d'émission. Ceci comme dans le cas du zinc pourrait être dû à la formation d'excimères ou par une grande de distribution moléculaire dans l'état amorphe surtout lorsque l'on tient en compte tous les types d'isoméries possibles chez ces complexes. L'on peut aussi ajouter que plusieurs types de transitions inter et intramoléculaires sont possibles selon les résultats de DFT/TD-DFT ce qui est un facteur important à l'obtention d'un spectre d'émission aussi large. La tendance trouvée dans les calculs théoriques quant à la diminution de l'écart d'énergie entre HOMO-LUMO semble être valide. En général, les spectres sont décalés vers le rouge avec le caractère électroattracteur du ligand.

Cependant cette différence moins grande pour les complexes Al-1, Al-2 et Al-3 comparativement à Al-4 et Al-5.

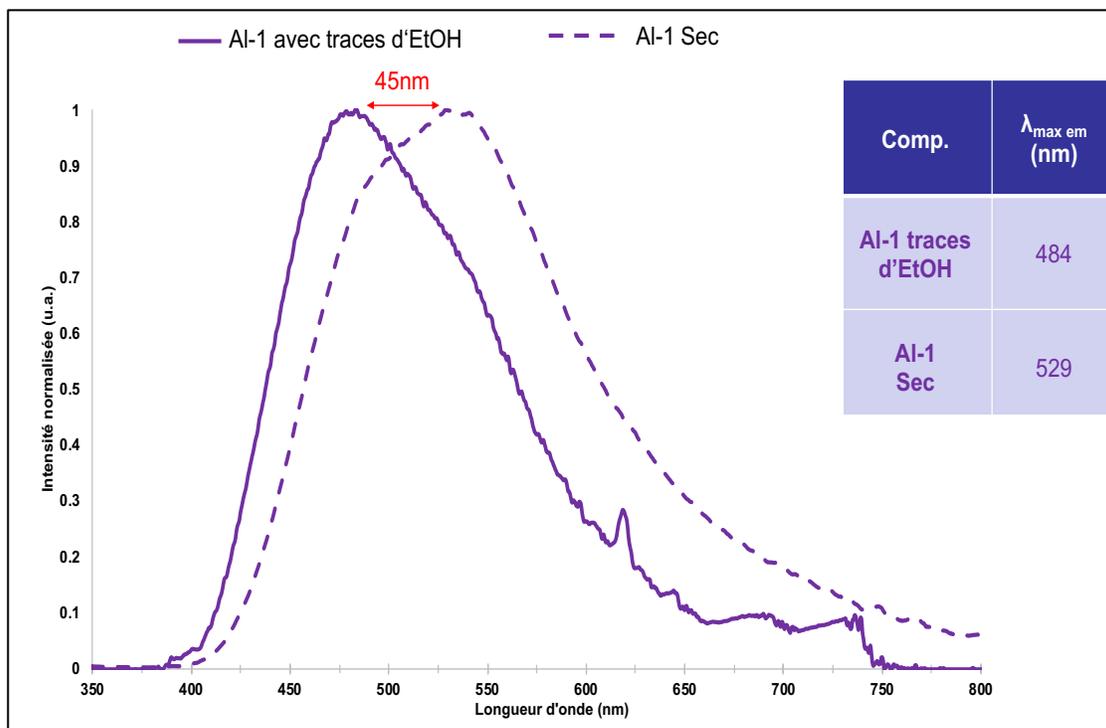
Les poudres obtenues dans l'éthanol ont ensuite été séchées à 50 °C sous vide pendant plusieurs jours. La couleur des poudres est devenue plus foncée à la suite du séchage. Des spectres RMN ont été enregistrés pour confirmer l'absence d'éthanol. Les poudres séchées ont été utilisées pour obtenir les résultats montrés à la Figure 43.



**Figure 43.** Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres de complexes Al(AMOX)<sub>3</sub> secs.  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm.

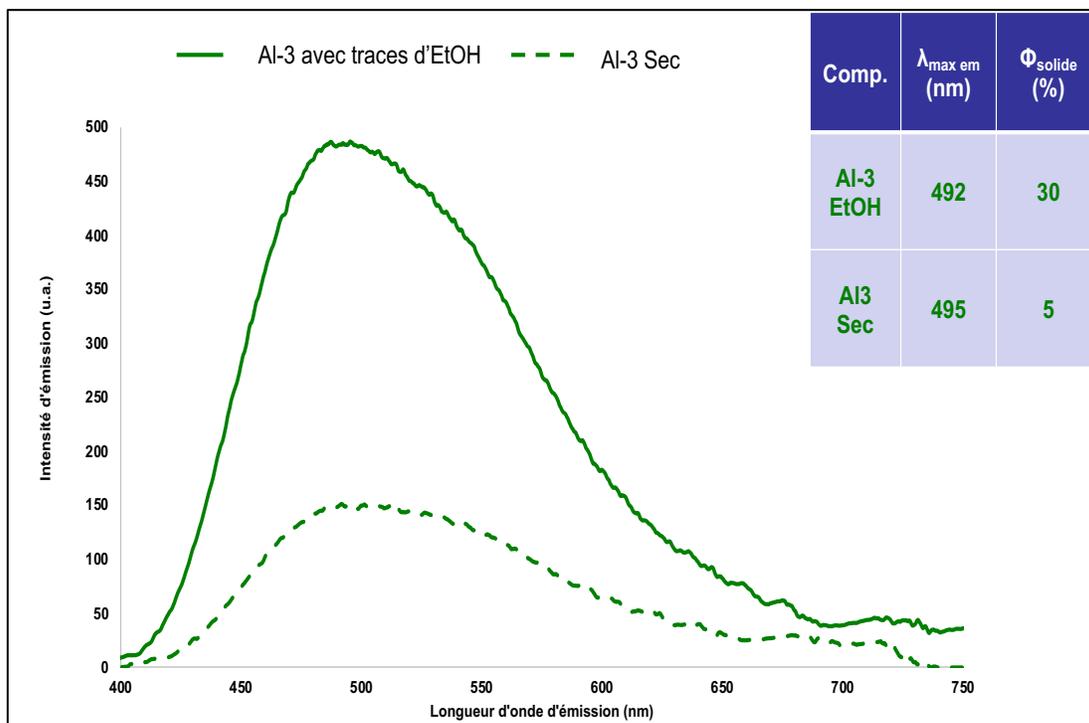
Les spectres d'émission de poudres séchées gardent leur largeur, mais ne suivent plus la tendance d'émission attendue. L'effet électronique du substituant semble moins important en absence d'éthanol. Lorsqu'on compare les Figures 42 et 43, on observe que dans le cas de complexes Al-1 et Al-2 le spectre d'émission est décalé vers le bleu en présence de molécules d'éthanol et vers le rouge quand ils sont secs; la longueur d'onde d'émission des spectres du reste de la série ne montre pas beaucoup de différence en présence ou absence d'éthanol. La

Figure 44 nous montre que dans le cas du complexe Al-1 la différence entre le maxima d'émission de la poudre séchée avec celle contenant des molécules d'éthanol est de 45nm. Cette différence est de 50 nm entre les maxima d'émission observés pour le complexe Al-2. Pour les complexes Al-3, Al-4 et Al-5 il n'y a pas de différence aussi remarquable, mais de façon générale on observe un décalage vers le bleu en présence de molécules d'éthanol dans la poudre. La comparaison des spectres pour chacun des complexes est présentée à la section 6.6.



**Figure 44.** Spectres d'émission normalisés à l'état solide des poudres séchées ou avec des molécules d'éthanol du complexe Al-1.  $\lambda_{exc} = 310$  nm.

Un autre effet important causé par les molécules d'éthanol dans la poudre est l'augmentation du rendement quantique de fluorescence à l'état solide. Pour le complexe Al-3, le  $\Phi_{PL}$  passe de 5% quand la poudre est séchée à 30% en présence de molécules d'éthanol (Figure 45). Le  $\Phi_{PL}$  n'a pas été mesuré sur toute la série, mais l'effet de l'éthanol sur celui-ci peut être aperçu par l'augmentation de l'intensité des spectres d'émission ou en observant l'intensité de la luminescence sous la lampe UV (Figure 41).



**Figure 45.** Spectres d'émission non-normalisés à l'état solide des poudres séchées ou avec des molécules d'éthanol du complexe Al-3.  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm.

Ces résultats pourraient être causés par la rigidification de la structure du complexe par la formation de liaisons de type pont hydrogène avec les molécules d'éthanol à l'état solide. L'émission plus décalée vers le bleu pourrait indiquer que la présence des molécules d'éthanol empêche de façon efficace la formation des interactions d'empilement  $\pi$  dans le solide. Le décalage vers le rouge pourrait aussi être causé par la formation de ponts hydrogènes entre deux molécules d'éthanol et la partie O-N-C=N de deux des ligands (Figure 34). Ces interactions pourraient permettre la stabilisation de l'orbitale HOMO. La diminution d'énergie de cette orbitale augmenterait l'écart  $E_g$  ce qui donnerait une émission plus bleue. Une fois l'éthanol enlevé, le complexe perd cette stabilisation et leur rigidité. Il est aussi probable que les molécules se retrouvent plus proches les unes des autres favorisant l'empilement  $\pi$ . Cela a comme conséquence la diminution de l'intensité d'émission ainsi que le décalage du spectre vers des longueurs d'onde de moins énergie. Une étude plus approfondie de la structure des cristaux obtenus avec l'éthanol pour le complexe Al-2 permettra d'avoir une meilleure

compréhension de l'impact des interactions supramoléculaires entre le solvant et le complexe sur le spectre d'émission à l'état solide.

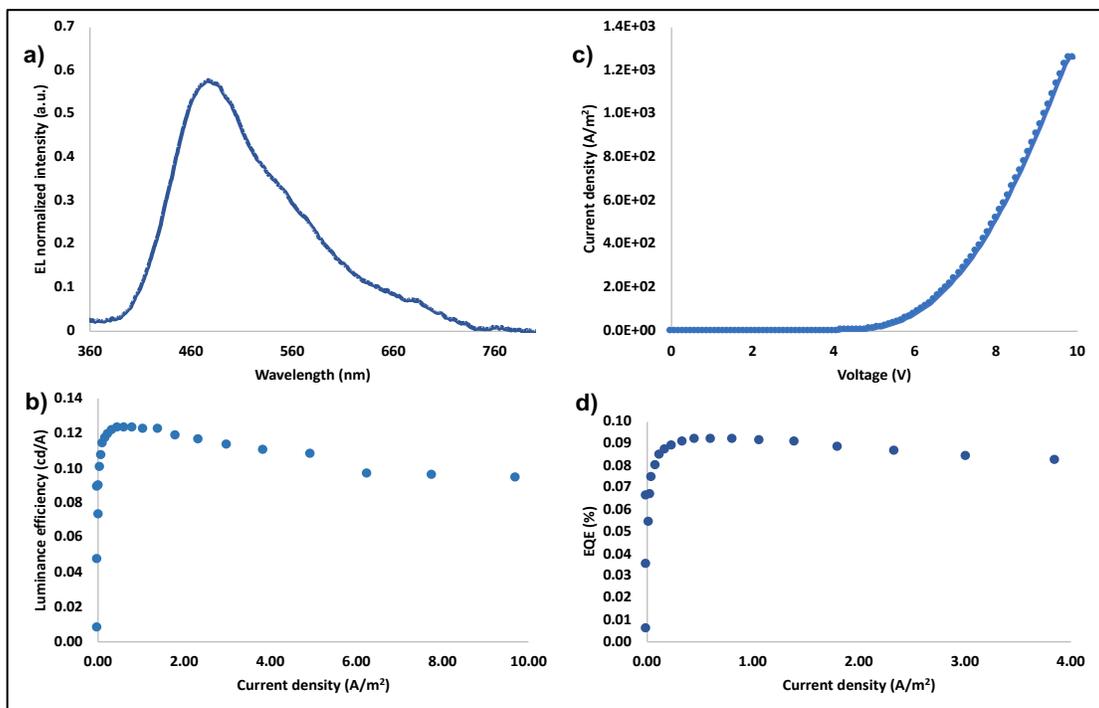
### 3.3 Application *OLED*

#### 3.3.1 Fabrication du dispositif

Des dispositifs *OLED* utilisant les complexes Al-1, Al-2, Al-4 et Al-5 ont été fabriquées par le groupe du professeur Bolink à l'Université de Valence en Espagne. Les dispositifs ont été fabriqués par la méthode de déposition par solution. La couche d'émission a été déposée à l'aide d'une solution de complexe dans du chlorobenzène. La structure des dispositifs est la suivante : ITO/PEDOT:PSS/VNPB (30 nm)/**Film brut Al(AMOX)<sub>3</sub> (40 nm)**/BmPyPhB (40 nm)/Ba. Les dispositifs faits à partir du complexe Al-1 n'étaient pas très stables et leurs propriétés d'électroluminescence n'ont pas été mesurées en détail. Ce manque de stabilité pourrait être causé par la facile hydrolyse de ce complexe en présence d'eau. Le dispositif avec le complexe Al-2 a été celui donnant les meilleurs résultats et c'est le seul pour lequel toute la caractérisation a été faite, de ce fait il est le seul qu'on présentera dans ce mémoire.

#### 3.3.2 Propriétés d'électroluminescence

La caractérisation du dispositif *OLED* avec un film brut du complexe Al-2 est présentée à la Figure 46. Son spectre d'électroluminescence est légèrement moins large et décalé vers le bleu comparativement à son spectre de photoluminescence. Ces effets peuvent être associées aux effets de microcavité dans le dispositif expliqués au chapitre 2.<sup>18</sup> Néanmoins, il est intéressant de remarquer que la longueur d'onde maximale à 476 nm d'émission est plus proche de l'émission de la poudre avec des molécules d'éthanol que celle de la poudre séchée. Les coordonnées de chromaticité n'ont pas été mesurées pour ce dispositif.



**Figure 46.** a) Spectre d'électroluminescence b) Efficacité de luminance vs densité de courant c) Densité de courant vs voltage appliqué. d) Efficacité quantique externe vs densité de courant.

L'efficacité de luminance est de 0.12 Cd/m<sup>2</sup> et l'efficacité quantique externe du dispositif est de 0.12%. Ces valeurs sont très faibles comparativement aux *OLEDs* faits à base du complexe Alq<sub>3</sub>.<sup>6</sup>Néanmoins, il est important de mentionner qu'au moment de la fabrication des dispositifs la caractérisation complète de complexes n'avait pas été effectuée. Les Al(AMOX)<sub>3</sub> ont alors été traitées comme des complexes analogues à l'Alq<sub>3</sub>. Aujourd'hui, on comprend que les deux types de complexes ont des propriétés photo-physiques très différentes et de ce fait ils ne peuvent pas être considérés comme analogues. On propose donc une amélioration à la structure du dispositif en tenant en compte leur possible utilisation comme *WOLED* et d'adapter les matériaux utilisés en conséquence. Aussi, l'effet causé par l'interaction avec l'éthanol pourrait être mis à profit du dispositif pour augmenter son efficacité. Pour s'y prendre, on propose l'utilisation d'une molécule co-hôte ou d'une matrice polymérique contenant des groupements alkyle alcool à courte chaîne pour simuler l'effet de l'éthanol sur la structure.

### 3.4 Conclusion

Une nouvelle famille de complexes d'aluminium avec des ligands benzamidinates-*N*-oxides a été synthétisée et caractérisée. Ces complexes sont hygroscopiques comme démontré par l'analyse élémentaire. En solution, ils sont sensibles à l'hydrolyse particulièrement le complexe Al-1. Les études structurales ont été faites par diffraction de rayons X, par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Les calculs théoriques ont aussi permis de déterminer que le positionnement des orbitales moléculaires frontière. Ces dernières se situent sur les ligands et de ce fait les transitions électroniques observées sont de type inter et intraligand  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Trois types de transitions importantes sont observées par TDDFT à cause la dégénérescence des orbitales moléculaires frontière. L'orbitale HOMO a une énergie semblable pour toute la famille de complexes à l'étude pour ce chapitre, car le substituant sur le ligand AMOX n'a pas d'effet sur celle-ci. Cependant l'orbitale LUMO est très affectée par le caractère électrodonneur/électroattracteur du ligand AMOX. L'écart d'énergie  $E_g$  peut donc être ajusté en changeant le substituant sur le ligand. Cet effet est aussi observé dans les valeurs expérimentales obtenues par UV-vis et électrochimie.

Le caractère *AIE* des complexes a été prouvé, mais leur particularité à faire de l'*AIEE* (faible émission en solution et forte à l'état solide) reste à être déterminée. Ces complexes sont d'un grand intérêt, car peu luminogènes *AIE* à base de complexes d'aluminium (III) ont été reportés dans la littérature. Les spectres d'émission à l'état solide des complexes sont très larges recouvrant presque tout le domaine du visible. La longueur d'onde d'émission des complexes change lorsque les poudres des complexes contiennent des molécules d'éthanol. Dans ce dernier cas, l'émission est décalée vers le bleu et le rendement quantique de photoluminescence augmente. La rigidification de la structure, la diminution de l'empilement  $\pi$  dans la poudre et la possible stabilisation de l'orbitale HOMO causée par la présence d'une molécule d'éthanol dans la structure du complexe pourraient expliquer les propriétés optiques observées. En absence d'éthanol le spectre d'émission des poudres ne semble pas être uniquement déterminé par les facteurs électroniques du substituant sur le ligand AMOX tel que prédit par les calculs théoriques et les valeurs expérimentales de l'écart d'énergie  $E_g$ .

La morphologie de la poudre semble donc avoir un grand impact sur la luminescence observée. Des mesures de diffraction de poudre en présence et en absence d'éthanol devraient être effectuées pour avoir une meilleure idée de la morphologie des solides à l'étude.

On a présenté la caractérisation d'un dispositif *OLED* contenant un film brut du complexe Al-2 comme couche d'émission. Les spectres d'électroluminescence sont moins larges et leur émission est plus bleue que dans les spectres de photoluminescence mesurés sur la poudre. La caractérisation de l'efficacité du dispositif a montré des résultats très faibles. Néanmoins, de futurs dispositifs seront fabriqués en choisissant des matériaux plus adaptés pour les *WOLED* et en essayant d'augmenter le rendement quantique des complexes en incorporant une co-hôte ou matrice dans la couche d'émission capable de simuler les interactions formées entre l'éthanol et le complexe dans la poudre.

### 3.5 Bibliographie

1. (a) Lyle, J. P.; Granger, D. A.; Sanders, R. E., Aluminum Alloys. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005; (b) Downs, A. J., *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*. Springer Netherlands: 1993.
2. (a) <http://recycling.world-aluminium.org/review/sustainability/> (accessed 28-08-2018); (b) Housecroft, C. E., *Chimie Inorganique*. 3e ed.; De Boeck: Bruxelles, 2010.
3. Klotz\*, K.; Weistenhöfer\*, W.; Neff, F.; Hartwig, A.; van Thriel, C.; Drexler, H., The Health Effects of Aluminum Exposure. *Dtsch Ärztebl int* **2017**, *114* (39), 653-659.
4. (a) Fischer, R. A.; Weib, J., Coordination Chemistry of Aluminum, Gallium, and Indium at Transition Metals. *Angew Chem Int Ed* **1999**, *38* (19), 2830-2850; (b) Wang, G.; He, Y.; Wang, L., Effect of the Ligand on the Properties of Emitting Materials: Pentacoordinated 8-Hydroxyquinoline Aluminum Complexes. *Mater Lett* **2008**, *62* (17-18), 2611-2614.
5. Wang, S., Luminescence and Electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) Complexes with Nitrogen Donors. *Coord Chem Rev* **2001**, *215* (1), 79-98.
6. Bizzarri, C.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Volz, D.; Bräse, S., Sustainable Metal Complexes for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Coord Chem Rev* **2017**.
7. Pérez-Bolívar, C.; Takizawa, S.-y.; Nishimura, G.; Montes, V. A.; Anzenbacher, P., High-Efficiency Tris(8-Hydroxyquinoline)Aluminum (Alq3) Complexes for Organic White-Light-Emitting Diodes and Solid-State Lighting. *Chem - Eur J* **2011**, *17* (33), 9076-9082.
8. (a) Ehnbohm, A.; Ghosh, S. K.; Lewis, K. G.; Gladysz, J. A., Octahedral Werner Complexes with Substituted Ethylenediamine Ligands: A Stereochemical Primer for a Historic Series of Compounds Now Emerging as a Modern Family of Catalysts. *Chem Soc Rev* **2016**, *45* (24), 6799-6811; (b) Lima, C. F. R. A. C.; Taveira, R. J. S.; Costa, J. C. S.; Fernandes, A. M.; Melo, A.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F., Understanding M-Ligand Bonding and Mer-/Fac-Isomerism in Tris(8-Hydroxyquinolate) Metallic Complexes. *Phys Chem Chem Phys* **2016**, *18* (24), 16555-16565.

9. Katakura, R.; Koide, Y., Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-Hydroxyquinolate)Aluminum (Alq<sub>3</sub>). *Inorg Chem* **2006**, *45* (15), 5730-5732.
10. (a) Fujii, I.; Hirayama, N.; Ohtani, J.; Kodama, K., Crystal Structure of Tris(8-Quinololato)Aluminum(III)- Ethyl Acetate(1/0.5). *Analytical Sciences* **1996**, *12* (1), 153-154; (b) Wang, Y. Y.; Ren, Y.; Liu, J.; Zhang, C. Q.; Xia, S. Q.; Tao, X. T., Crystal Growth, Structure and Optical Properties of Solvated Crystalline Tris(8-Hydroxyquinoline)Aluminum(III)(Alq<sub>3</sub>). *Dyes Pigm* **2016**, *133*, 9-15.
11. Costa, J. C. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Santos, L. M. N. B. F., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes: Understanding the Crystal and Molecular Stability of the Tris(8-Hydroxyquinolines) of Al, Ga, and In. *J Phys Chem C* **2014**, *118* (38), 21762-21769.
12. Papadimitrakopoulos, F.; Zhang, X. M.; Thomsen, D. L.; Higginson, K. A., A Chemical Failure Mechanism for Aluminum(III) 8-Hydroxyquinoline Light-Emitting Devices. *Chem Mater* **1996**, *8* (7), 1363-1365.
13. (a) Alvi, R. R. Studies on Separation and Estimation of Transition Metals in Geological Materials Using Some N-Hydroxyamidines. Ravishankar Shukla University, 2006; (b) Sajila, M. H., Ir Spectra, Magnetic and Thermal Studies of Copper (II) Complex of N-Hydroxy-N-(4-Chloro) Phenyl N'(4-Fluoro) Phenyl Benzamidine Hydrochloride. *Mater Sci Res India* **2014**, *11* (1), 63-65.
14. Chen, C. H.; Shi, J., Metal Chelates as Emitting Materials for Organic Electroluminescence. *Coord Chem Rev* **1998**, *171*, 161-174.
15. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem Rev* **1996**, *96* (2), 877-910.
16. Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem Rev* **2015**, *115* (21), 11718-11940.
17. Cibian, M., *Des Complexes Métalliques Avec Des Ligands Hydroxyamidines / Amidines Oxydes (AMOXs) : Synthèse, Caractérisation Et Investigation De Leurs Applications*. Université de Montréal: Montréal, 2015.

18. Bulović, V.; Khalfin, V. B.; Gu, G.; Burrows, P. E.; Garbuzov, D. Z.; Forrest, S. R., Weak Microcavity Effects in Organic Light-Emitting Devices. *Phys Rev B* **1998**, *58* (7), 3730-3740.

# Chapitre 4 : Composés de bore tétracoordonés à base de ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides - Synthèse, caractérisation et application *OLED*.

## 4.1 Introduction

Le bore est un élément du bloc 13 du tableau périodique. Il est considéré comme un métalloïde contrairement au zinc et à l'aluminium présentés au chapitre 2 et 3. Cela veut dire que ce composé exhibe des caractéristiques communes aux métaux et aux non-métaux. De ce fait, le bore possède une chimie très riche qui permet une utilisation industrielle diversifiée allant des borosilicates pour la fabrication de verres, du borax comme produit de nettoyage ou du bore pur comme dopant dans les matériaux semi-conducteurs. Même si le bore n'est pas un élément très abondant, il peut être facilement retrouvé dans la nature, car il est un essentiel aux organismes biologiques.<sup>1</sup>

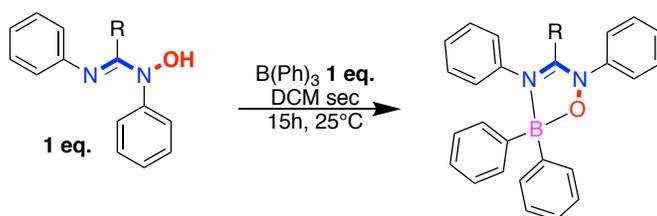
On retrouve les composés organiques à base de bore (complexes de bore) dans son état d'oxydation +3, gagnant ainsi la configuration électronique [He]. Habituellement, cela permet la formation de complexes de coordination trois et de géométrie trigonale, mais d'autres géométries ont aussi été observées ( $B_2H_6$ ,  $BF_4^-$ ). Le caractère d'acide de Lewis du centre B(III) est aussi fort à cause son orbitale atomique vide. Lorsque celle-ci accepte des électrons venant d'un ligand chélate possédant des atomes donneurs d'électrons  $\pi$  une coordination quatre de géométrie tétraédrique est possible. Ceci permet la formation de liaisons avec un fort caractère de liaison de valence, ainsi que formation d'un cycle étendu de délocalisation électronique avec le ligand donnant à ce dernier plus de rigidité structurelle. Les composés de bore tétracoordonés possèdent donc une stabilité accrue comparativement aux composés tricoordonés.<sup>2</sup>

Dans les dernières années, ce type de complexe de bore a éveillé l'intérêt des scientifiques par ses propriétés photo-physiques pouvant être mises à profit dans les applications électroniques. Le complexe le plus connu de ce type est le BODIPY qui est très utilisé dans des applications biotechnologiques. Cependant, à cause des effets *ACQ*, des dérivées *AIE* sont activement recherchés.<sup>3</sup>

La coordination des ligands N,O AMOX au centre cationique B(III) est présentée pour la première fois dans ce mémoire. En plus de montrer la synthèse et caractérisation générale, on explore en détail la relation entre la morphologie et les propriétés optiques observées chez cette nouvelle famille de composés.

## 4.2 Résultats et discussion

### 4.2.1 Synthèse



**Figure 47.** Synthèse des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>.

Pour développer cette nouvelle famille de complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>, la méthode de synthèse utilisée est similaire à celle déjà reportée pour le complexe de biphenyl(8-hydroxyquinoléine) de bore(III).<sup>4</sup> On utilise du triphénylborane (BPh<sub>3</sub>) comme précurseur de bore (III). La synthèse a été faite dans du DCM sec sans base ajoutée à température de la pièce (Figure 47). Cette réaction peut facilement être suivie par chromatographie sur couche mince avec mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle à un ratio de 7:3 comme éluant contrairement aux synthèses des complexes de zinc (II) et aluminium (III). Ceci est possible, car le produit a une très forte émission sous la lampe UV à 365 nm. Par RMN <sup>1</sup>H on peut observer que du benzène est libéré dans la réaction suite à la complexation du bore avec le ligand chélate AMOX. Le BPh<sub>3</sub> est un composé très sensible à l'humidité et à l'air et il se décompose facilement dans le DCM. Les rendements de réaction obtenus sont bons, cependant ils pourraient être améliorés par l'utilisation d'un solvant donnant une meilleure stabilité au précurseur de bore tel que le THF (Tableau VI). Les solides obtenus après purification sont des poudres blanches ou jaune très pâle. Les complexes ont tous passé l'analyse élémentaire, ils sont résistants à l'air et possèdent une excellente solubilité dans du DCM, du CHCl<sub>3</sub>, de l'hexane, de l'EtOH, du MeOH et de l'acétate d'éthyle.

**Tableau VI.** Rendements isolés de la synthèse des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>.

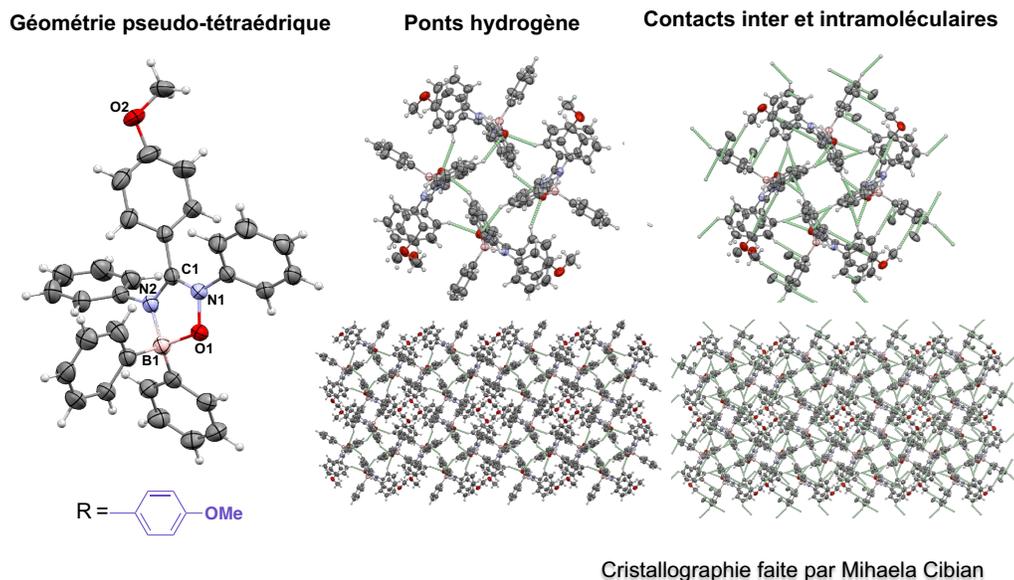
Comp.	R	Rendement (%)
B-1		53
B-2		46
B-3		54
B-4		59
B-5		43

## 4.2.2 Caractérisation

### TGA et DSC

Les complexes de bore obtenus sont très stables thermiquement. Leurs températures à 5 % de décomposition se situent autour de 260 °C. Cette stabilité thermique a déjà été vue pour les complexes BqR<sub>2</sub> où R est un groupement aryle.<sup>4a</sup> Les analyses calorimétriques par DSC (Annexe 6.7) ont permis de déterminer un changement de phase lors du premier cycle de chauffe. Le solide obtenu après analyse DSC avait un aspect fondu et jaunâtre. Des analyses par RMN ont par la suite confirmé la non-décomposition chimique du complexe.

## Diffraction de rayons X

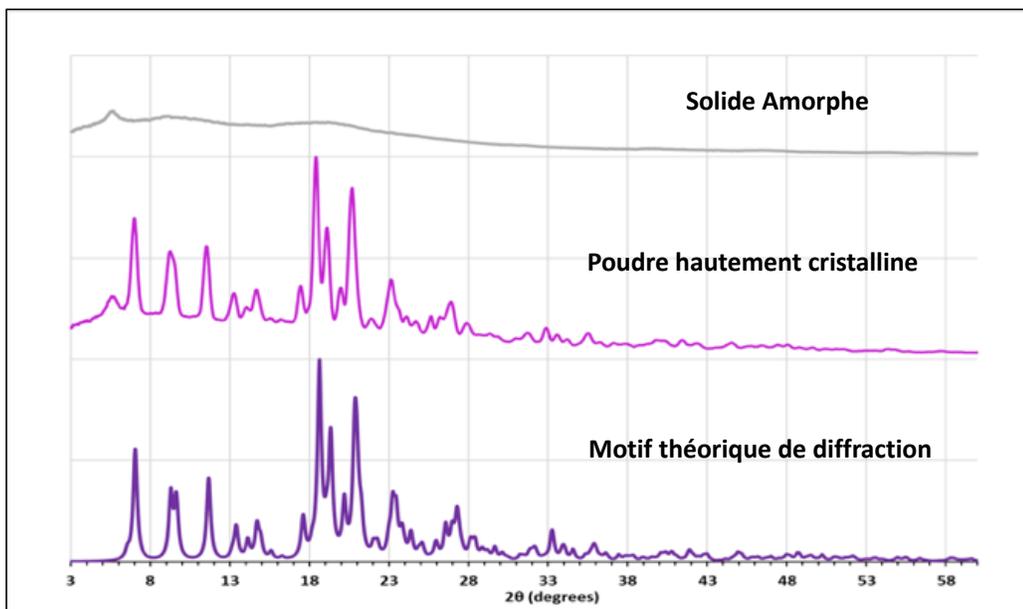


**Figure 48.** Structure de rayons X du complexe B-1 et les interactions électrostatiques dans le réseau cristallin.

Plusieurs essais de cristallisation ont été effectués pour cette nouvelle famille de complexes, cependant en absence d'un peu de chaleur il n'est pas possible d'obtenir des cristaux de qualité pour la diffraction de rayons X. Jusqu'à aujourd'hui tous les cristaux analysés ont été formés en quelques minutes dans du DCM ou DCM/hexane à une température de 50 °C.

À la Figure 48, on montre la structure de rayons X obtenue pour le complexe B-1. Il présente une géométrie pseudo-tétraédrique avec les cycles aromatiques très torsadés. Ce type de structure a aussi été observée pour les complexes B-2, B-3 et B-5 pour lesquels les cristaux ont également été analysés. À la même Figure, on voit dans le motif du réseau cristallin de B-1 la formation de plusieurs interactions inter et intramoléculaires de type électrostatique. Les interactions de type pont hydrogène C-H(sp<sup>2</sup>)-O forment une première substructure composée de quatre complexes de bore. Il est intéressant de noter que les complexes B-1 et B-3 appartenant au même groupe d'espace (I4<sub>1</sub>/a) ont le même type d'arrangement cristallin en forme de tétramère. Cette substructure est absente dans le réseau cristallin des complexes B-2 et B-5 qui appartiennent à des groupes d'espace différents. On remarque aussi que pour le complexe B-1 le réseau est stabilisé par plusieurs contacts C-H(sp<sup>2</sup>)- $\pi$  et que peu d'interactions  $\pi$ - $\pi$  sont

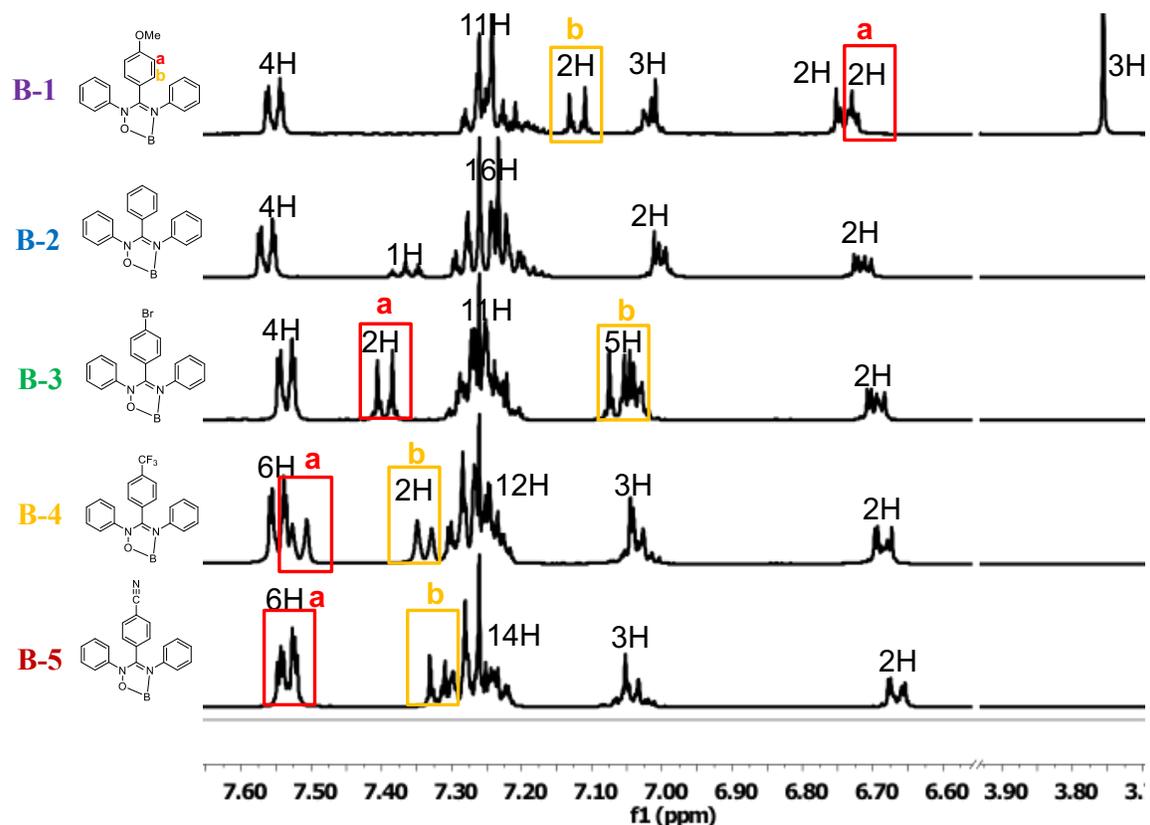
présentes dans le cristal. Cette caractéristique est commune aux complexes B-1, B-2, B-3 et B-5. Puisque des cristaux de qualité pour diffraction de rayons X ont été obtenus pour B-4, ce type d'analyse structurale pourra éventuellement être faite sur lui. En utilisant cette méthode, on pourra associer les caractéristiques structurales/morphologiques des cristaux obtenus aux propriétés de photoluminescence observée.



**Figure 49.** Comparaison du motif de diffraction de poudre par rayons X du complexe B-1.

Les analyses de diffraction de rayons X sur poudre ont permis d'identifier tous les solides obtenus après la réaction comme ayant une morphologie cristalline (voir annexe 6.9). À la Figure 49, on peut voir que le motif de diffraction de poudre du complexe B-1 est hautement défini et qu'il ressemble à celui obtenu à partir du motif théorique du cristal. Ceci confirme le haut taux de cristallinité dans la poudre. Pour mieux comprendre les observations faites par DSC, la poudre du complexe B-1 a été chauffée à 170 °C dans le but de confirmer les changements morphologiques imposés sur le solide par la température. Le solide fondu a ensuite été refroidi très rapidement dans un congélateur à -80 °C. Le solide obtenu avait l'aspect d'un verre jaune. De cette façon, on a réussi à préserver l'état amorphe du solide ce qui a été confirmé par la perte de détails du motif de diffraction de poudre (Figure 49).

## RMN



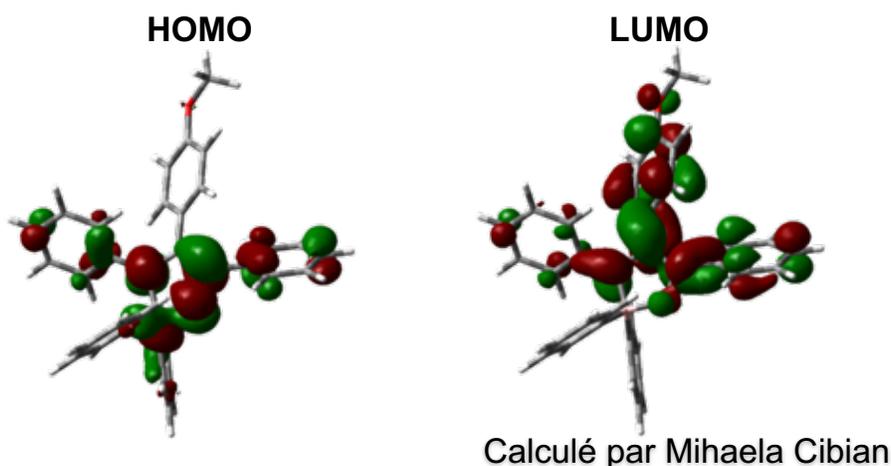
**Figure 50.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{B}(\text{AMOX})\text{Ph}_2$  dans du  $\text{CDCl}_3$  enregistré à 400 MHz.

L'attribution des protons dans la  $\text{H}_a$  et  $\text{H}_b$  a été faite de façon analogue à l'analyse des spectres RMN chez les complexes de zinc du chapitre 2. Les spectres RMN COSY et NOESY du complexe B-1 ont permis d'attribuer le signal aux protons  $\text{H}_a$  en utilisant leur couplage avec le groupement Me du ligand AMOX-1. Par la suite, le signal couplant le plus fortement avec  $\text{H}_a$  a été attribué aux protons  $\text{H}_b$ . En utilisant les mêmes techniques RMN, l'attribution des protons des autres complexes a été faite en sachant que les protons  $\text{H}_a$  seront déblindés le long de la série à cause du caractère plus électroattracteur des autres ligands. Une étude plus approfondie des spectres devra être faite pour essayer d'attribuer les signaux correspondants aux deux phényles sur le bore.

## FT-IR

La diminution de la bande large associée aux élongations OH chez le ligand disparaît à la formation des complexes de bore comme attendu à la suite de la formation de la liaison O-B. Les complexes de B(AMOX)Ph<sub>2</sub> ne montrent pas des changements majeurs pour la bande associée aux élongations N-O comme c'était le cas chez les complexes de zinc et aluminium. Toutefois, la bande associée aux élongations C=N diminue d'énergie d'au moins 40-60 cm<sup>-1</sup> comparativement au ligand libre.

**Propriétés redox et spectroscopiques**



**Figure 51.** Positionnement des orbitales moléculaires frontière par DFT pour le complexe B-2. B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: DCM, Gaussian 16.

Par DFT l'orbitale HOMO se retrouve principalement sur la partie O-N-C=N du ligand et sur les N-phényles. Aussi, on peut observer une contribution non négligeable sur HOMO venant des groupements phényle attachés directement sur le centre cationique de B(III). La contribution venant du centre B(III) est très petite et comparable à celle des centres métalliques des complexes de zinc et aluminium. L'orbitale LUMO de son côté se place principalement sur le C-aryle substitué dans le ligand, cependant on peut aussi voir une petite contribution venant des N-phényles. Chez les complexes de bore à l'étude les transitions les plus probables sont celles venant directement de HOMO vers LUMO (voir TD-DFT à l'annexe 6.10). Cela implique une combinaison des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  intramoléculaires dans le ligand AMOX avec une petite possibilité de transitions intermoléculaires provenant du transfert de charge des groupements phényle sur le bore vers le ligand AMOX. Ce type de transitions sont communément observés

chez les complexes tétracoordonnés de bore (III) avec des ligands bidentés.<sup>5</sup> En théorie ce type de complexe devrait donc permettre un facile ajustement des propriétés d'émission en changeant le type de substituant sur le C-aryle du ligand.

Les valeurs théoriques nous montrent donc une stabilisation de l'orbitale LUMO avec l'ajout d'un substituant électroattracteur (Tableau VII). Selon les calculs, l'orbitale HOMO devrait avoir une énergie similaire pour tous les complexes de bore puisqu'elle ne comporte pas de contribution venant du C-aryle du ligand. Contrairement aux résultats de TDDFT, les maxima d'absorbance des spectres UV-vis de complexes dans le DCM montrent peu de différence entre les cinq complexes. On voit le déplacement bathochromique de l'absorbance en augmentant le caractère électroattracteur du complexe, mais celui-ci est moins grand que suggéré par les calculs théoriques.

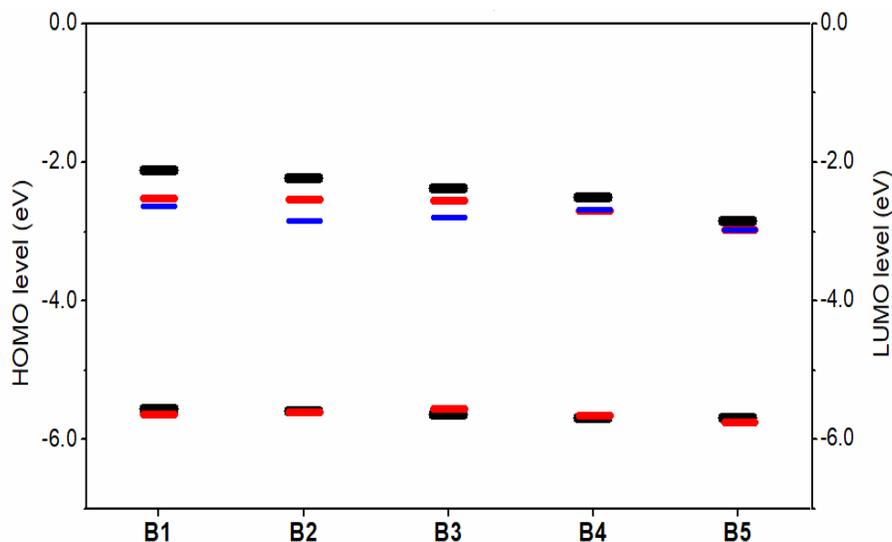
**Tableau VII.** Données spectroscopiques<sup>[a]</sup>, électrochimiques<sup>[b]</sup> et théoriques<sup>[c]</sup> des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> à l'étude.

Comp	Expérimental							Théorique <sup>[c]</sup>			
	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon$ [ $\times 10^2$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$E_{pa}$ (irr) V	$E_{pc}$ (irr) V	HOMO <sup>[d]</sup> eV	LUMO <sup>[e]</sup> eV	LUMO <sup>[f]</sup> eV	$E_g$ <sup>[g]</sup> ( $\lambda_{abs\_onset}$ ) eV (nm)	$E_g$ <sup>[h]</sup> (e-chem) eV	HOMO <sup>[i]</sup> eV	LUMO <sup>[j]</sup> eV	$E_g$ (TD-DFT) <sup>[k]</sup> eV (nm)
B-1	264 (137), 341 (106)	1,41	-1,95	-5,64	-2,52	-2,63	3,12 (397)	3,01	-5,55	-2,12	3,43 (361)
B-2	268 (107), 341 (119)	1,35	-1,79	-5,61	-2,54	-2,84	3,07 (403)	2,77	-5,58	-2,23	3,36 (369)
B-3	262 (143), 347 (80)	1,32	-1,78	-5,56	-2,55	-2,79	3,01 (412)	2,77	-5,63	-2,38	3,25 (381)
B-4	264 (113), 352 (75)	1,42	-1,95	-5,65	-2,70	-2,68	2,95 (420)	2,97	-5,65	-2,51	3,14 (395)
B-5	283 (126), 369 (53)	1,48	-1,83	-5,75	-2,97	-2,98	2,78 (446)	2,77	-5,68	-2,85	2,84 (437)

<sup>[a]</sup> Les propriétés spectroscopiques ont été obtenues dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à température pièce; <sup>[b]</sup> Les propriétés électrochimiques ont été évaluées dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec à une concentration de 0.1mM avec [nBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub> comme électrolyte 1mM avec une électrode de carbone vitreux, à une vitesse de balayage de 100 mV/s à température pièce sous une atmosphère de N<sub>2</sub>, du ferrocène a été utilisé comme référence interne; <sup>[c]</sup> Tous les potentiels sont reportés en volt vs. SCE (Fc/Fc<sup>+</sup> vs. SCE a été considéré à 0.46V dans DCM<sup>6</sup>); <sup>[d]</sup> B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>[e]</sup> l'énergie de l'orbitale HOMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{HOMO}$  (eV) = -(4.4 +  $E_{ox\_onset}$ ); <sup>[f]</sup> l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{LUMO}$  (eV) =  $E_{HOMO}$  +  $E_g$ ; <sup>[g]</sup> l'énergie de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant l'équation:  $E_{LUMO}$  (eV) = -(4.4 +  $E_{red\_onset}$ ) <sup>[h]</sup>  $E_g$  a été obtenu en utilisant absorption les valeurs *onset*:  $E_g = 1240/\lambda_{abs\_onset}$ ; <sup>[i]</sup>  $E_g$  a été obtenu en utilisant  $E_g$  (eV) =  $|E_{red\_onset} - E_{ox\_onset}|$ ; <sup>[j]</sup> l'énergie approximative de l'orbitale HOMO a été obtenue par calcul de optimisation DFT, B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[k]</sup> l'énergie approximative de l'orbitale LUMO a été déterminée en utilisant  $E_{LUMO}$  (eV) =  $E_{HOMO}$  (DFT) +  $E_g$ (TD-DFT); <sup>[l]</sup>  $E_g$ (TD-DFT) a été calculée par le premier singulet TD-DFT, qui correspond à la transition HOMO-LUMO, B3LYP/ 6-31g(d, p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>[m]</sup> Aucun phénomène de réduction n'a pas été observée.

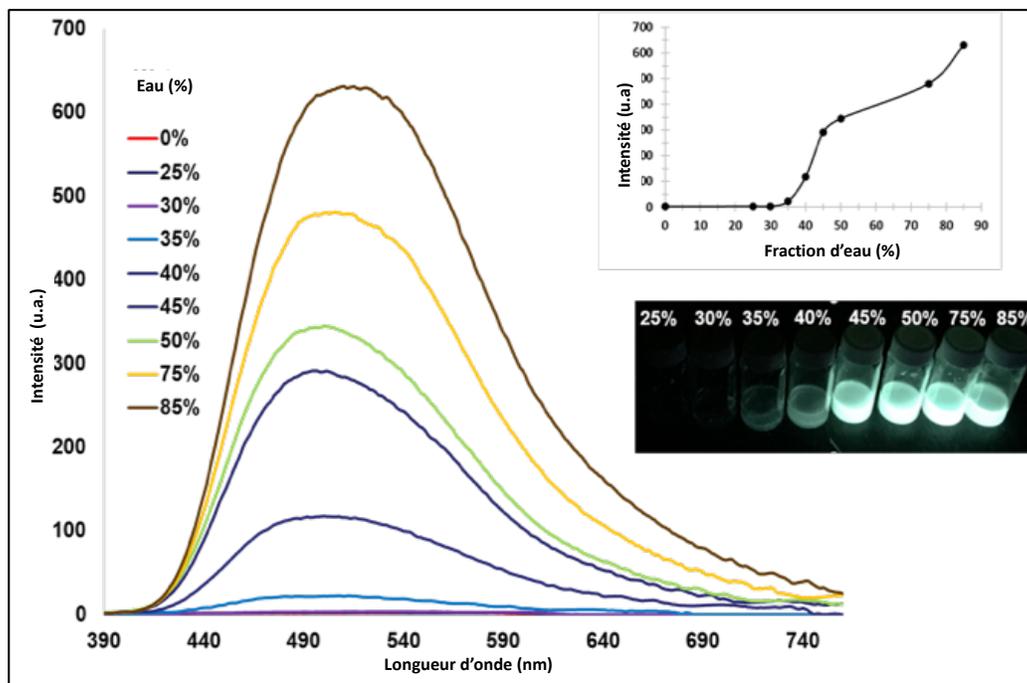
Les complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> subissent de processus redox non réversibles. L'oxydation *onset* des complexes a été utilisée pour la détermination de l'énergie de l'orbitale HOMO pour ensuite déduire LUMO en utilisant aussi l'écart  $E_{g\text{-optique}}$  trouvé par UV-vis. Contrairement aux complexes de zinc et d'aluminium, un processus de réduction est observé pour tous les complexes. Ceci permet la détermination de l'orbitale LUMO par une méthode électrochimique. On peut alors pour la première fois comparer trois méthodes de détermination de l'énergie de l'orbitale moléculaire frontière LUMO.

On peut voir cette comparaison plus clairement à la Figure 52. Si l'on compare l'énergie de l'orbitale LUMO trouvée expérimentalement avec celle trouvée par les calculs DFT/TD-DFT on peut voir deux différences majeures. La première différence est la surévaluation de l'énergie de LUMO par DFT. Ceci est relié au fait que la certitude sur la valeur de LUMO est moins bonne par DFT à cause de l'absence d'électrons sur cette orbitale. Donc pour avoir une meilleure approximation on utilise plutôt l'écart  $E_{g\text{ théorique}}$  trouvé par TD-DFT pour évaluer l'énergie de LUMO. Même si cette méthode est plus proche de la vraie valeur il reste que l'énergie de cette orbitale est légèrement surestimé par cette méthode.<sup>7</sup> La deuxième différence vient du fait que l'effet du substituant sur le spectre d'absorbance UV-vis des complexes est moins fort que prévu par les calculs de TDDFT. Cette différence est observée plus spécifiquement parce qu'on se sert du  $E_{g\text{-optique}}$  trouvé par UV-vis qui n'est pas très différent entre tous les complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> à l'étude.



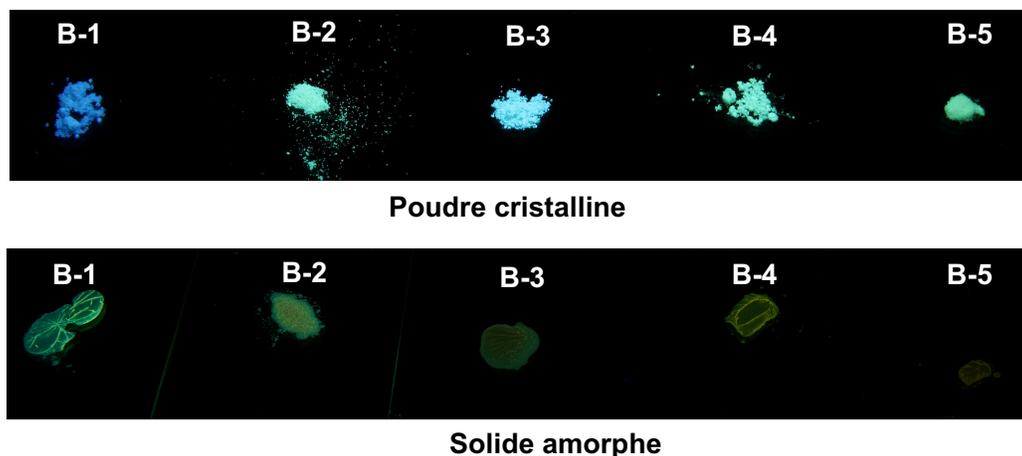
**Figure 52.** Comparaison de l'énergie des orbitales moléculaires frontière des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>. Valeurs théoriques (**noir**), valeurs expérimentales par absorption UV-vis et voltampérométrie cyclique (**rouge**) et valeurs expérimentales uniquement par voltampérométrie cyclique (**bleu**).

Si l'on compare maintenant l'énergie de l'orbitale LUMO obtenue en utilisant la réduction *onset* par voltampérométrie cyclique des complexes avec celle des autres méthodes utilisées on voit que les résultats sont très différents. La tendance attendue quant à l'énergie de LUMO n'est pas du tout conservée en utilisant uniquement la méthode électrochimique. Pour s'assurer que les valeurs de réductions obtenues pour les complexes sont exactes, une nouvelle analyse par électrochimie s'impose. Néanmoins, on sait que l'évaluation de LUMO par électrochimie est moins précise que celle trouvée à l'aide d'écart optique par UV-vis. Par UV-vis on regarde la transition d'un électron provenant de l'orbitale moléculaire HOMO vers LUMO. Par électrochimie, on oblige le complexe à accepter un électron qui ne provient pas d'une transition quelconque. L'évaluation de l'énergie de LUMO par ces deux méthodes n'est pas la même, car on utilise deux phénomènes totalement différents.<sup>7</sup>



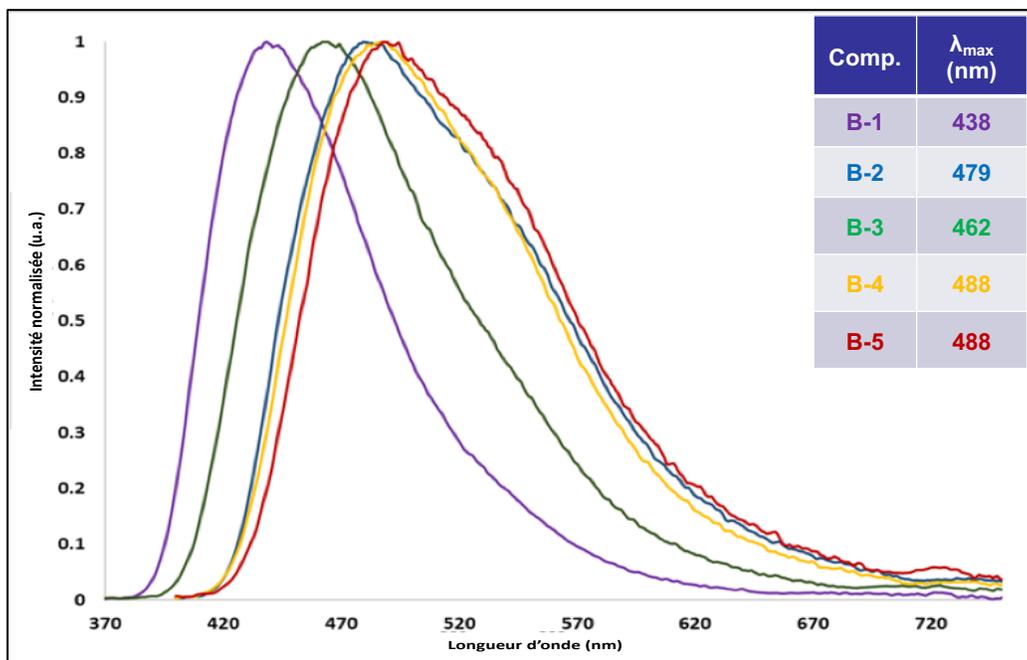
**Figure 53.** Spectres d'émission *AIE* du complexe B-2 dans un mélange MeOH/eau à différents ratios. Concentration de  $10^{-4}$  M,  $\lambda_{exc}=360$  nm.

Les complexes de bore sont émissifs à l'état solide. Leur caractéristique *AIE* a donc été étudiée par l'expérience présentée à la Figure 53. Le complexe B-2 est fortement soluble dans le méthanol et il n'est pas soluble dans l'eau. L'expérience a donc été faite dans un mélange de ces solvants à différents ratios tout en gardant la même concentration de complexe. En solution, aucune émission n'a été enregistrée, cependant à partir d'un ajout de 35% d'eau la formation d'un précipité est déclenchée et l'on observe de la luminescence. On obtient plus d'agrégats en augmentant le ratio d'eau dans le mélange ce qui permet d'observer une augmentation de l'intensité d'émission. Un déplacement bathochromique du maxima d'émission est observé à grande concentration d'agrégats. Ce changement d'émission pourrait être expliqué par le fait qu'à un ratio élevé d'eau, les molécules ont moins liberté pour s'organiser adoptant ainsi un état amorphe (précipitation rapide). L'effet contraire serait donc que à petit ratio d'eau les agrégats formés ont assez de liberté pour prendre une morphologie plus cristalline (précipitation lente).

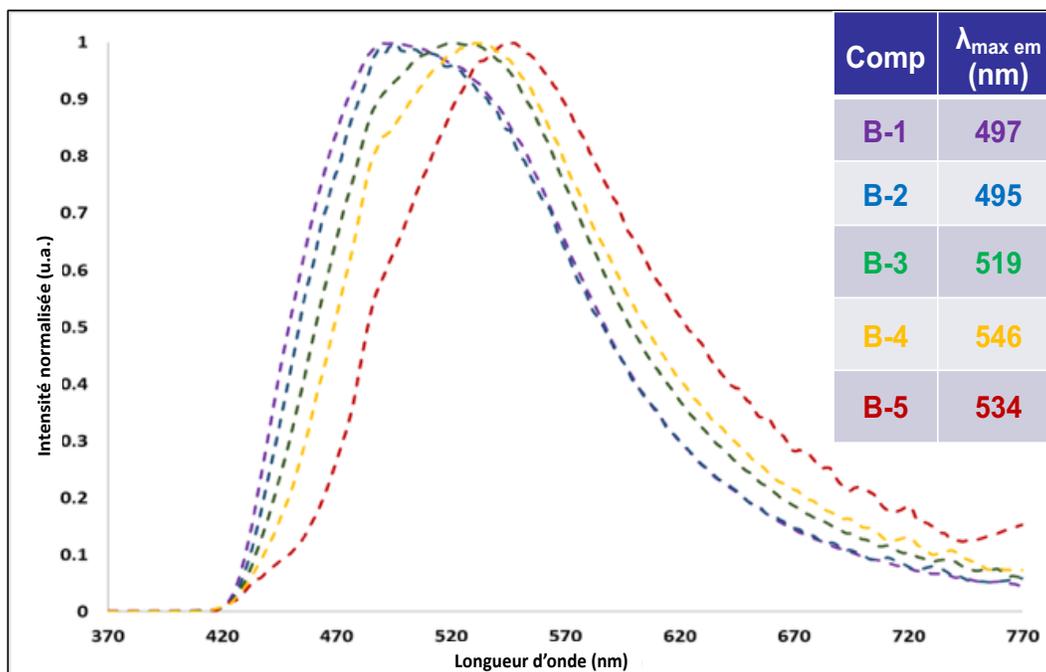


**Figure 54.** Émission à l'état solide des complexes  $B(AMOX)Ph_2$  sous lampe UV.

En regardant la poudre cristalline des complexes sous la lampe UV et en comparant avec leur équivalent amorphe (obtenu par fonte et refroidissement rapide) on a pu déterminer que la propriété *AIE* est présente dans les deux morphologies. Malgré cela, l'émission observée pour les deux morphologies est différente comme montré à la Figure 54. Les solides cristallins semblent avoir une émission plus bleue et plus intense que celle des solides amorphes. Pour confirmer ces observations, des spectres d'émission de poudre cristalline ont été enregistrés et comparés aux spectres d'émission obtenus pour des films amorphes. Les films ont été préparés par la déposition par gouttes sur un substrat de quartz d'une solution de DCM contenant le complexe. La préparation de ces films était nécessaire comme une alternative aux solides amorphes faits par fonte et refroidissement rapide parce que pour préparer ces derniers il faut une grande quantité de poudre.



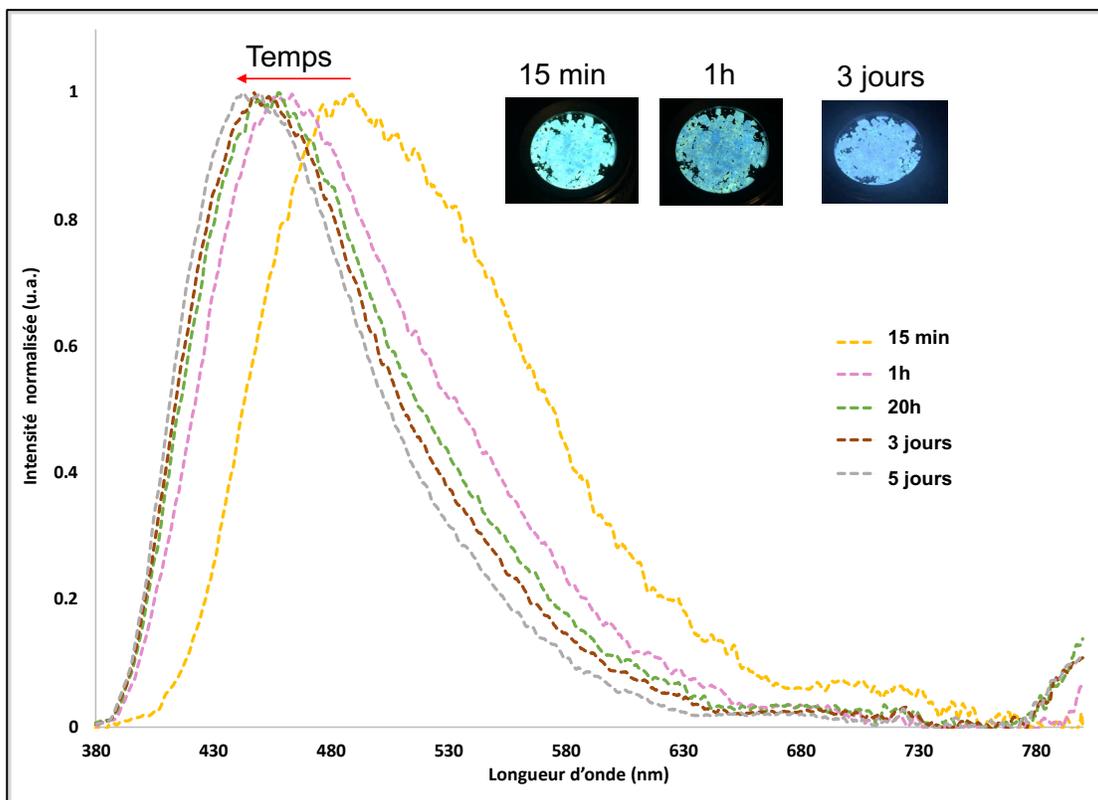
**Figure 55.** Spectres normalisés d'émission à l'état solide des poudres cristallines des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>.  $\lambda_{\text{exc}} = 360$  nm.



**Figure 56.** Spectres normalisés d'émission à l'état solide des films amorphes de complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>.  $\lambda_{\text{exc}} = 360$  nm.

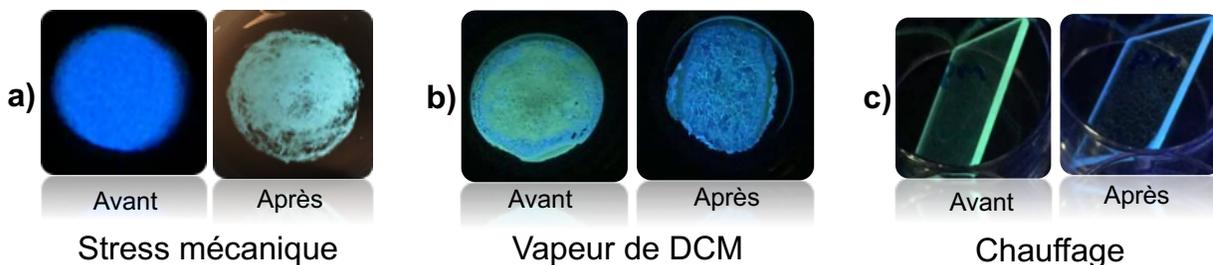
En comparant les spectres aux Figures 55 et 56, on peut voir qu'effectivement l'émission des poudres cristallines est plus étroite et qu'elle est décalée vers le bleu comparativement à celle des films amorphes. Dans le cas du complexe B-1 cette différence est proche de 60 nm, ce qui change la couleur d'émission de bleu profond à vert. Un autre effet très remarquable est l'influence de la morphologie sur les propriétés d'émission complexe B-3. Ce dernier dans l'état cristallin possède une émission plus bleue que celle du complexe B-2. Toutefois, ceci change à l'état amorphe et l'émission de B-3 est décalée vers le rouge comparativement à B-2 amorphe. En laissant de côté l'émission des complexes B-1 et B-3 le maxima d'émission et l'allure des courbes des complexes B-2, B-4 et B-5 sont très semblables dans leur morphologie cristalline. Dans l'état amorphe l'émission de B-1 et B-2 est similaire et celle de B-3, B-4 et B-5 semble subir un effet plus remarquable des facteurs électroniques imposés par le substituant sur le ligand.

Le rendement quantique de photoluminescence à l'état solide des poudres cristallines est très fort allant de 19% pour B-5 à 54% pour B-3. Celui du complexe B-1 passe de 34% à l'état cristallin à 4% à l'état amorphe. Ces mesures n'ont pas encore été effectuées pour tous les solides amorphes des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub>. Cependant, on voit une diminution de l'intensité d'émission lors de l'enregistrement des spectres des films amorphes, et ce pour toute la série.



**Figure 57.** Spectres normalisés d'émission à l'état solide d'une poudre dans un état amorphe instable du complexe B-1.  $\lambda_{exc} = 360$  nm.

Une poudre amorphe du complexe B-1 a été préparée en forçant la précipitation d'une solution de complexe dans le méthanol avec de l'eau froide. Le spectre de la poudre a été enregistré 15 min après sa préparation. On peut voir à la Figure 57 que l'émission de cette poudre est verte avec un spectre très large. Cette émission ressemble considérablement à celle du film amorphe. Par ailleurs, on peut déduire que l'état amorphe n'est pas stable aux conditions ambiantes, car après une heure l'émission change à une couleur bleue ciel/vert soit un mélange des contributions de l'émission amorphe et de l'émission cristalline. Trois jours après, l'émission est complètement bleue profond comme celle des poudres cristallines.



**Figure 58.** Réponse du complexe B-1 aux stimuli physiques externes **a)** Mécanochromisme, **b)** Vapochromisme et **c)** Thermochromisme.

Des observations faites sur cette série de complexes ont permis de déterminer qu'ils possèdent des propriétés de mécanochromisme, de vapochromisme et de thermochromisme. Cet effet est particulièrement important pour les complexes B-1 et B-3 pour lesquels le changement de la longueur d'onde d'émission selon la morphologie est plus remarquable à l'œil. À la Figure 58 **a)** on peut voir que l'émission de la poudre cristalline dans un mortier change de bleu profond à vert à la suite d'un stress mécanique appliqué par le pilon (broyage). L'image en 58 **b)** montre un film amorphe créé par déposition par gouttes d'une solution de complexe. Le film a été ensuite exposé à un courant d'azote. Après quelques minutes, le film finit par devenir cristallin donnant une émission bleue. Lorsque ce dernier est exposé aux vapeurs de DCM ou de chloroforme, il retrouve son émission verte. L'image en 58 **c)** montre un film formé par évaporation thermique. Le film obtenu par cette méthode donne l'émission verte associée à l'état amorphe. Lorsque le film est chauffé dans un four pendant 3 jours à 90 °C l'émission change à bleu profond.

L'application d'un stress mécanique sur la poudre cristalline force les molécules à se rapprocher et à former un état amorphe. Le courant d'azote enlève l'excédent de solvant utilisé pour déposition du film ce qui permet d'obtenir une morphologie cristalline. Le film est capable retrouver l'état amorphe lorsqu'il est exposé à une atmosphère saturée en solvant chloriné. Le film amorphe fabriqué par évaporation thermique permet un changement vers une morphologie cristalline à l'aide de l'énergie apporté par la chaleur du four. Ce que ces trois expériences ont en commun est le fait qu'on altère la morphologie initiale du solide par des facteurs externes en changeant ainsi les propriétés de luminescence. Ce type de changements ont été reportés dans la littérature pour d'autres luminogènes *AIE* incluant d'autres complexes de bore et permet

d'envisager leur utilisation comme senseurs aux stimuli mécanique, chimique ou thermique.<sup>2b</sup>

8

Le phénomène *CIEE* (*Crystallization-induced emission enhancement*) est une catégorie de l'*AIE* et elle est derrière le changement de l'émission selon la morphologie du solide. Un luminogène *CIEE* on doit avoir dans son état cristallin une émission décalée vers le bleu et une augmentation de son rendement quantique de photoluminescence comparativement à son état amorphe. Puisque ces deux conditions sont observées chez les complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> à l'étude, on peut dire que cette série de complexes est une nouvelle famille de luminogènes *CIEE*.

Habituellement, l'état cristallin est connu pour être un état condensé où les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont très fortes ce qui cause un déplacement bathochromique de l'émission tout en favorisant la formation d'excimères et une diminution du  $\Phi_{PL}$ . Les molécules possédant ce type d'arrangement cristallin ont des meilleures propriétés de photoluminescence si leur solide est amorphe. Cet effet est similaire au phénomène de *ACQ* en solution.

Pour obtenir des caractéristiques *CIEE* il faut avoir un réseau cristallin rigide contenant peu d'interactions  $\pi$ - $\pi$ . Pour empêcher ce type d'interaction, il faut que la structure cristalline de la molécule possède des cycles aromatiques torsadés. La rigidité de son côté peut être augmentée par la formation de plusieurs interactions électrostatiques inter et intra moléculaires. Ces interactions peuvent être de type C-H- $\pi$ , C-H-O, C-H-X (X=halogène), C-H-N, etc. En empêchant l'empilement  $\pi$  à l'état cristallin l'émission est plus bleue. Aussi, en augmentant la rigidité du réseau il y a moins de pertes d'énergie reliée aux mouvements moléculaires et changements de géométrie à l'état excité ce qui permet d'augmenter l'intensité d'émission ( $\Phi_{PL}$  élevé). Lorsqu'un luminogène *CIEE* est obligé à passer dans un état amorphe ses propriétés de photoluminescence sont moins bonnes à cause du rapprochement des cycles aromatiques et une probabilité plus grande de la formation d'excimères. Ceci donne un spectre avec une émission plus large et décalée vers le rouge.<sup>8g, 9</sup>

Les analyses de diffraction de rayons X sur monocristal des complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> ont dévoilé le même type d'interactions et de géométrie que ceux attendus pour les luminogènes *CIEE*. On démontre ainsi l'importance et l'effet de morphologie des solides sur les propriétés optiques dont l'*AIE* chez cette nouvelle famille de complexes de bore (III).

## 4.3 Application *OLED*

### 4.3.1 Fabrication du dispositif

La luminescence de couleur bleu profond du complexe B-1 est la plus intéressante de la série. Les pigments aussi bleus sont d'habitude difficiles à obtenir.<sup>10</sup> Pour essayer de comprendre le comportement de ce complexe quatre dispositifs *OLED* ont été fabriqués par le groupe du professeur Kena-Cohen du département de génie physique à la Polytechnique de Montréal. Les dispositifs A et B sont faits à partir d'un film brut du complexe B-1. La différence principale entre les deux vient de leur méthode de fabrication. Le dispositif A a été fabriqué par évaporation thermique sous vide. Le dispositif B a été fait par déposition par spin coating d'une solution de complexe B-1 dans du dichlorobenzène. Quant aux dispositifs C et D ils ont été faits avec des films dopés à 1% et 5% de B-1 dans du mCP par évaporation thermique sous vide. Le mCP est un matériel utilisé comme co-hôte dans la fabrication de dispositifs utilisant des pigments possédant un grand écart  $E_g$ . Tous les matériaux choisis sont utilisés dans la fabrication des *OLEDs* à lumière bleue. La structure des dispositifs est la suivante :

Dispositif **A**:

ITO(125 nm)\HAT-CN (10 nm)\TAPC (40 nm)\mCP (10 nm)\ **Film brut de B-1 (20 nm)** \B3PYMPM (40 nm)\LiF (1 nm)\Al.

Dispositif **B**:

ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/**Film brut de B-1(40 nm)**/TPBi (30 nm)/LiF (1nm)/Al (100nm).

Dispositif **C**:

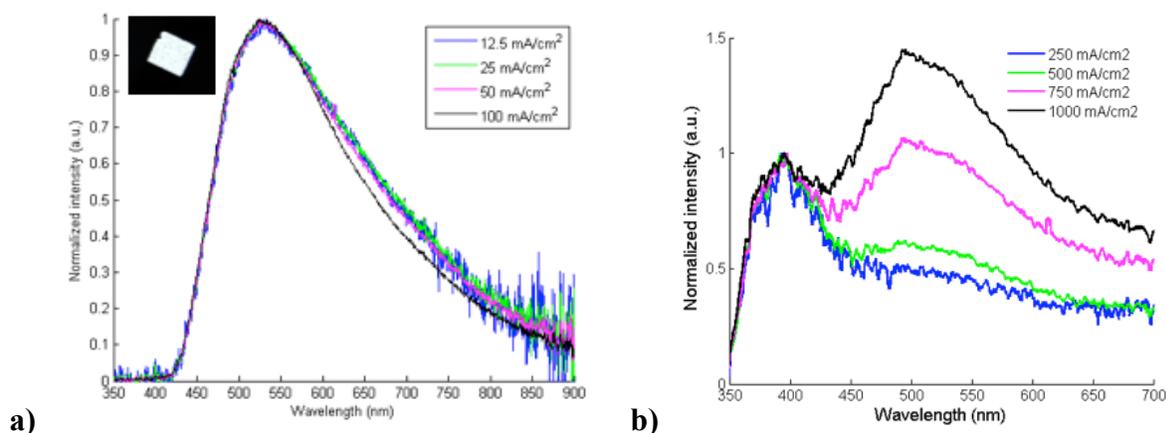
ITO(125 nm)\HAT-CN (10 nm)\TAPC (40 nm)\mCP (10 nm)\**mCP:B-1(1wt%)(20 nm)**\B3PYMPM (40 nm)\LiF (1 nm)\Al.

Dispositif **D**:

ITO(125 nm)\HAT-CN (10 nm)\TAPC (40 nm)\mCP (10 nm)\**mCP:B-1(5wt%)(20 nm)**\B3PYMPM (40 nm)\LiF (1 nm)\Al.

### 4.3.2 Propriétés d'électroluminescence

Tous les résultats de la caractérisation des dispositifs *OLED* fabriqués est donné à l'annexe 6.11 à la fin de ce mémoire.



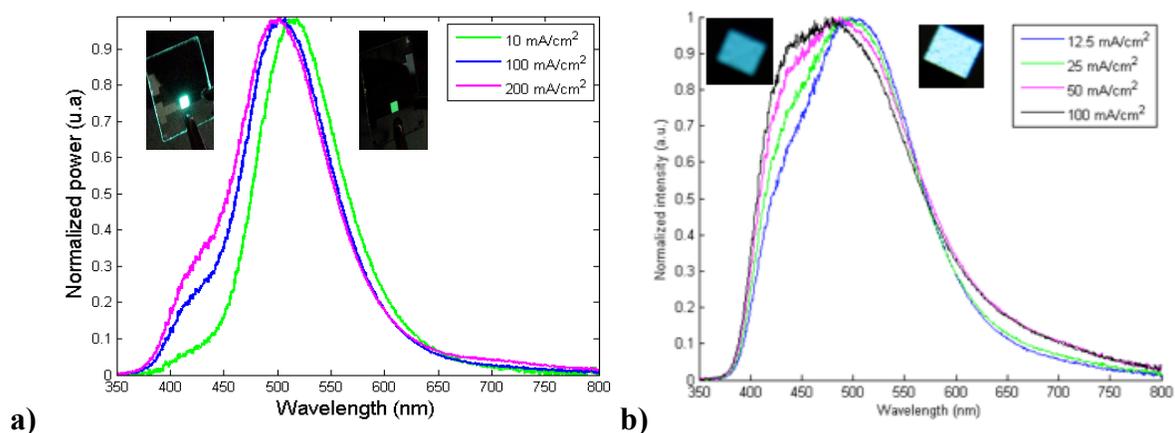
**Figure 59.** Spectres d'électroluminescence à différentes densités de courant dans **a)** dispositif A et **b)** dispositif B.

À la Figure 59, on peut voir le spectre d'électroluminescence des dispositifs A et B soumis à des densités de courant différentes. Les deux dispositifs sont faits à partir d'une couche brute de complexe. Le dispositif fabriqué par la méthode d'évaporation thermique sous vide a un spectre d'électroluminescence très large et donne une émission presque blanche. L'émission reste sensiblement pareille lorsque l'on change la densité de courant appliqué. Les films formés par la méthode d'évaporation thermique sous vide sont amorphes et uniformes.<sup>11</sup> On remarque donc les similitudes entre le spectre d'électroluminescence obtenue pour cette *OLED* avec le spectre de photoluminescence des films amorphes. L'émission est large et décalée vers le rouge ce qui est commun dans l'état amorphe de cette famille de complexes. L'efficacité quantique externe du dispositif varie entre 0,6 et 0,9%. Le dispositif s'est aussi montré très instable perdant leur efficacité rapidement avec le voltage appliqué. Même si l'émission blanche de ce dispositif est intéressante elle ne pourrait pas être maintenue à long terme à cause de l'instabilité de l'état amorphe chez cette famille de complexes.

Le dispositif B de son côté a un spectre d'électroluminescence fortement dépendant de la densité de courant appliqué. Lorsque cette dernière est peu élevée, on voit une émission bleu profond

avec un maxima proche de 400 nm. Lorsque la densité de courant est augmentée, on continue à observer la bande d'émission à 400 nm, cependant on voit aussi l'apparition d'une bande d'émission large avec un maxima proche de 525 nm. La combinaison de ces deux bandes donne une émission blanche à de hautes densités de courant. L'efficacité quantique externe du dispositif est plus petite que 0,02%. Ceci donne une émission très faible et instable. Le film brut a été déposé par spin coating à l'aide d'une solution de dichlorobenzène. Le film a subi un processus de recuit pour enlever les molécules de solvant restantes. Lors de ce processus, il est possible que des domaines cristallins se soient formés sur le film. Ce dernier pourrait donc ne pas être homogène et contenir un mélange des états amorphes et cristallins.<sup>11</sup> Ceci pourrait expliquer le spectre d'électroluminescence observé. Ce dispositif semble donc avoir une émission obtenue par le mélange de l'émission de l'état cristallin avec celle de l'état amorphe du film. La perte de l'efficacité du dispositif B pourrait aussi être due à la formation d'un film de morphologie hétérogène comparativement au dispositif A qui est amorphe et uniforme.

L'efficacité du dispositif est directement liée à la mobilité des charges dans les différentes couches. À l'intérieur d'un cristal, la structure organisée des molécules permet une meilleure mobilité de charges que dans l'état amorphe. Malgré cela, l'apparition de plusieurs domaines cristallins à la suite du processus de recuit empêche la bonne communication à l'intérieur du dispositif, car ils augmentent l'hétérogénéité et discontinuité des films.<sup>12</sup> Puisque les caractéristiques optiques qui nous intéressent sont celles observées dans les poudres cristallines on doit essayer de trouver un moyen de les retrouver sans encourager formation des cristaux. On a donc opté par la formation des films dopés plutôt que des films bruts. En utilisant cette méthode, on peut empêcher la formation des cristaux et on pourrait contrôler les propriétés de chromaticité en changeant le pourcentage de dopage ainsi que le type de matrice.<sup>12</sup> Le but est de faire des dispositifs avec une couche d'émission avec une molécule co-hôte par la méthode d'évaporation thermique sous vide et des dispositifs faits par solution avec une matrice polymérique pour évaluer les différences sur leurs propriétés d'électroluminescence.



**Figure 60.** Spectres d'électroluminescence à différentes densités de courant dans **a)** dispositif C et **b)** dispositif D.

Pour l'instant seulement les dispositifs C et D ont été fabriqués. Ils ont été faits par la méthode d'évaporation thermique sous vide avec une molécule co-hôte de mCP à des pourcentages de dopage de 1% et 5% respectivement. Leurs spectres d'électroluminescence présentés à la Figure 60 montrent un décalage vers le bleu de leur émission en augmentant la densité de courant appliqué sur le dispositif. Le spectre du dispositif D donne une émission plus bleue et large que celle du dispositif C. Cependant, la couleur d'émission bleu profond n'a pas encore été obtenue. La fabrication d'un dispositif avec un pourcentage de dopage plus grand que 5% pourrait permettre d'obtenir ce résultat. Les dispositifs C et D ont des efficacités quantiques externes entre 1,2% et 1,5%. Ces efficacités se retrouvent dans la marge attendue pour les *OLED* faits à partir de pigments fluorescents.<sup>13</sup> Il est aussi important de mentionner que la stabilité des dispositifs C et D est remarquablement supérieure à celle des dispositifs A et B. Pour mieux comprendre les changements sur les spectres d'électroluminescence des dispositifs C et D, plus d'investigations devront être faites.

Prochainement, on espère fabriquer trois nouveaux dispositifs *OLED* par solution à 1%, 5% et 10% de dopage dans une matrice polymérique de PVK. On espère ainsi obtenir une *OLED* performante avec l'émission bleu profond.

## 4.4 Conclusion

Une nouvelle série de complexes B(AMOX)Ph<sub>2</sub> a été synthétisée et caractérisée avec succès. Les analyses de diffraction de rayons X ont permis de confirmer la formation de complexes de bore de coordination 4 avec une géométrie pseudo-tétraédrique. Ces complexes sont des petites molécules qui cristallisent bien avec la chaleur formant un réseau cristallin rigide stabilisé par plusieurs interactions électrostatiques. Les études de diffraction de rayons X sur poudre ont montré que les poudres obtenues après la synthèse ont toutes un haut taux de cristallinité.

Les analyses de DFT ont permis de trouver l'emplacement des orbitales moléculaires frontière. L'orbitale HOMO n'est pas affecté par le substituant puisqu'elle se retrouve sur le cœur O-N-C=N et le *N*-phényles du ligand AMOX. Ce qui permet d'avoir un niveau d'énergie HOMO semblable pour toute la série des complexes. Cependant, le substituant sur le C-aryle a une grande influence sur LUMO. On peut donc moduler l'énergie de LUMO en changeant le caractère électrodonneur/électroattracteur du substituant. Cependant, même si les résultats expérimentaux suivent de façon générale la tendance trouvée par DFT/TDDFT, l'effet du substituant n'est pas aussi important que prévu. Tous les complexes ont montré un événement de réduction non réversible. On a pu s'en servir pour comparer la valeur de LUMO trouvé à l'aide du potentiel de réduction *onset* avec la valeur de LUMO trouvé par une combinaison des techniques d'UV-vis et d'électrochimie.

On a aussi prouvé les propriétés de *AIE* de cette famille de complexes. On a trouvé plus spécifiquement qu'ils sont capables de *CIEE*. Cela veut dire que les propriétés de photoluminescence observée sont directement liées à la morphologie des molécules. À l'état cristallin, l'émission est plus intense et plus bleue qu'à l'état amorphe. Ceci est causé par les interactions inter et inter et intramoléculaires possibles dans le réseau cristallin des complexes. Une grande quantité d'interactions électrostatiques rigidifient la structure du cristal en favorisant une augmentation du  $\Phi_{\text{PL}}$ . Aussi peu des interactions  $\pi$ - $\pi$  sont observées dans le cristal. Ceci permet l'obtention d'un spectre d'émission avec un déplacement hypsochromique comparativement à l'état amorphe ou la probabilité d'interactions de ce type augmente lorsque l'on force les molécules à se rapprocher. Cette famille de complexes exhibe aussi des propriétés de mécanochromisme, de vapochromisme et de thermochromisme qui pourraient être utilisées

pour le développement de senseurs de réponse aux stimuli. L'état amorphe a été prouvé comme instable aux conditions ambiantes.

On a décidé d'utiliser le complexe B-1 pour la fabrication des dispositifs *OLEDs*, car sa couleur d'émission bleu profond est très intéressante pour l'industrie. On a aussi remarqué que la méthode de fabrication utilisée pour la formation des couches a une grande influence sur la morphologie des films obtenus et par conséquent sur les propriétés d'électroluminescence observées. Les films bruts de B-1 donnent une émission blanchâtre et leur efficacité et leur stabilité est diminuée. Pour empêcher la formation des cristaux et essayer d'obtenir l'émission bleue en même temps, on a fabriqué des *OLED* avec des films dopés. Les résultats obtenus pour ce type d'*OLED* sont meilleurs et l'émission est plus bleue que pour les *OLED* avec le film brut. D'autres essais d'*OLED* sont à venir.

## 4.5 Bibliographie

1. (a) Housecroft, C. E., *Chimie Inorganique*. 3e ed.; De Boeck: Bruxelles, 2010; (b) Uluisik, I.; Karakaya, H. C.; Koc, A., The Importance of Boron in Biological Systems. *J Trace Elem Med Biol* **2018**, *45*, 156-162.
2. (a) **Pombeiro, A. J. L.**, Advances in Luminescent Tetracoordinate Organoboron Compounds. In *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*, 1st ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2013; (b) Tanaka, K.; Chujo, Y., Luminescent Organoboron Element-Blocks Exhibiting AIE Properties. In *Aggregation-Induced Emission: Materials and Applications Volume 1*, American Chemical Society: 2016; Vol. 1226, pp 157-174.
3. Gomez-Duran, C. F. A.; Hu, R.; Feng, G.; Li, T.; Bu, F.; Arseneault, M.; Liu, B.; Peña-Cabrera, E.; Tang, B. Z., Effect of AIE Substituents on the Fluorescence of Tetraphenylethene-Containing Bodipy Derivatives. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (28), 15168-15176.
4. (a) Wu, Q.; Esteghamatian, M.; Hu, N.-X.; Popovic, Z.; Enright, G.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Wang, S., Synthesis, Structure, and Electroluminescence of BR2q (R = Et, Ph, 2-Naphthyl and Q = 8-Hydroxyquinolato). *Chem Mater* **2000**, *12* (1), 79-83; (b) Cui, Y.; Liu, Q.-D.; Bai, D.-R.; Jia, W.-L.; Tao, Y.; Wang, S., Organoboron Compounds with an 8-Hydroxyquinolato Chelate and Its Derivatives: Substituent Effects on Structures and Luminescence. *Inorg Chem* **2005**, *44* (3), 601-609.
5. Li, D.; Zhang, H.; Wang, Y., Four-Coordinate Organoboron Compounds for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (21), 8416-8433.
6. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem Rev* **1996**, *96* (2), 877-910.
7. Bredas, J.-L., Mind the Gap! *Mater Horiz* **2014**, *1* (1), 17-19.
8. (a) Mukherjee, S.; Thilagar, P., Stimuli and Shape Responsive 'Boron-Containing' Luminescent Organic Materials. *J Mater Chem C* **2016**, *4* (14), 2647-2662; (b) Zhu, H.; Huang, J.; Kong, L.; Tian, Y.; Yang, J., Branched Triphenylamine Luminophores: Aggregation-Induced Fluorescence Emission, and Tunable near-Infrared Solid-State Fluorescence Characteristics Via External Mechanical Stimuli. *Dyes Pigm* **2018**, *151*,

- 140-148; (c) Qi, Y.; Wang, Y.; Yu, Y.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Du, G.; Qi, Y., High-Contrast Mechanochromism and Polymorphism-Dependent Fluorescence of Difluoroboron-Diketonate Complexes Based on the Effects of AIEE and Halogen. *RSC Adv* **2016**, *6* (40), 33755-33762; (d) Galer, P.; Korošec, R. C.; Vidmar, M.; Šket, B., Crystal Structures and Emission Properties of the BF<sub>2</sub> Complex 1-Phenyl-3-(3,5-Dimethoxyphenyl)-Propane-1,3-Dione: Multiple Chromisms, Aggregation- or Crystallization-Induced Emission, and the Self-Assembly Effect. *JACS* **2014**, *136* (20), 7383-7394; (e) Yoshii, R.; Hirose, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y., Boron Diiminate with Aggregation-Induced Emission and Crystallization-Induced Emission-Enhancement Characteristics. *Chem - Eur J* **2014**, *20* (27), 8320-8324; (f) Wang, L.; Wang, K.; Zou, B.; Ye, K.; Zhang, H.; Wang, Y., Luminescent Chromism of Boron Diketonate Crystals: Distinct Responses to Different Stresses. *Adv Mater* **2015**, *27* (18), 2918-2922; (g) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem Rev* **2015**, *115* (21), 11718-11940.
9. (a) Qin, A.; Tang, B. Z., Crystallization-Induced Emission Enhancement. In *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications, Volumes 1 and 2*, John Wiley & Sons: 2014; (b) Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Li, Z.; Sun, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z., Switching the Light Emission of (4-Biphenyl)Phenyldibenzofulvene by Morphological Modulation: Crystallization-Induced Emission Enhancement. *Chem Commun* **2007**, (1), 40-42.
  10. Tiwari, A.; Wang, R.; Wei, B., Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes: From Fluorophores to Phosphors for High-Efficiency Devices. In *Advanced Surface Engineering Materials*, 1st ed.; Wiley-Scrivene: 2016.
  11. Yook, K. S.; Lee, J. Y., Small Molecule Host Materials for Solution Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater* **2014**, *26* (25), 4218-4233.
  12. McCulloch, I., Rolling out Organic Electronics. *Nat Mater* **2005**, *4*, 583.
  13. (a) Pu, Y.-J.; Nakata, G.; Satoh, F.; Sasabe, H.; Yokoyama, D.; Kido, J., Optimizing the Charge Balance of Fluorescent Organic Light-Emitting Devices to Achieve High External Quantum Efficiency Beyond the Conventional Upper Limit. *Adv Mater* **2012**,

24 (13), 1765-1770; (b) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.,  
Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light-Emitting Device.  
*J Appl Phys* **2001**, *90* (10), 5048-5051.

## Chapitre 5 : Conclusion générale

### 5.1 Dernières remarques

Dans ce projet de maîtrise, trois familles de complexes avec des ligands AMOX ont été synthétisées et caractérisées pour la première fois. On a utilisé une série de ligands *N,N'*-diphénylbenzamidines-*N*-oxides ayant des substituants avec un caractère électro-donneur/électroattracteur différent. On a évalué l'effet électronique du substituant par des calculs théoriques DFT/TD-DFT et on l'a comparé avec les valeurs expérimentales obtenues par une combinaison des techniques UV-vis et l'électrochimie. De façon générale, les orbitales moléculaires frontière des trois familles des complexes à l'étude se retrouvent principalement sur le ligand AMOX avec une contribution négligeable du centre cationique. L'orbitale HOMO se retrouve principalement sur le cœur O-N-C=N du ligand et l'orbitale LUMO se retrouve quant à elle sur le C-aryle comportant le substituant. HOMO ne varie donc pas beaucoup dans une même famille de complexes toutefois LUMO peut être modulé par l'ajout des substituants sur le C-aryle. Les valeurs expérimentales trouvées pour l'orbitale LUMO chez les complexes de Zn (II) et Al (III) suivent plus fidèlement les valeurs théoriques que dans le cas des complexes de B(III).

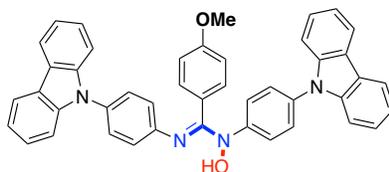
On a pu démontrer qu'avec une même série de ligands on est capable d'obtenir de pigments avec des caractéristiques très différentes. L'utilisation comme blocs de construction des ligands AMOX et des centres métalliques électroniquement inertes a permis le développement de complexes aux propriétés structurales et photo-physiques très différentes. On a été en mesure de mieux comprendre comment les interactions à l'état solide entre les différentes molécules peuvent avoir un grand impact sur la luminescence des complexes.

Tous les complexes à l'étude ont des propriétés *AIE*, ainsi que d'autres propriétés d'émission très intéressantes qui pourraient être mises à profit dans les applications *OLED* à lumière blanche et à lumière bleue. Malgré cela, leur utilisation comme pigments est limitée par leur propriété de fluorescence qui n'a pas permis l'obtention des dispositifs efficaces. On propose donc ici deux voies à suivre pour l'obtention des dispositifs plus performants sans l'utilisation des

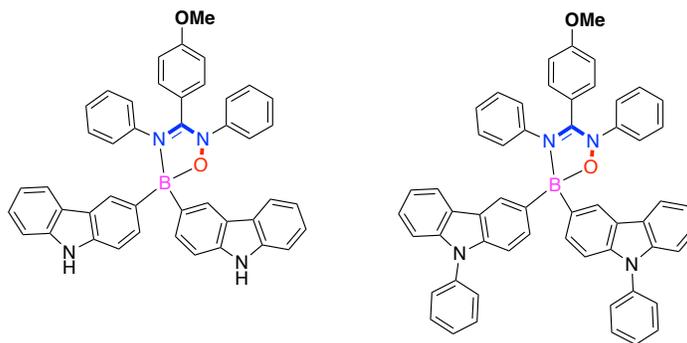
métaux moins abondants : Le développement des complexes *TADF* à base de ligands AMOX et l'adaptation des méthodes de fabrication des dispositifs *OLEDs* à base de luminogènes *AIE*.

## 5.2 Perspectives

### 5.2.1 Développement des complexes *TADF* à base de ligands AMOX



Possible ligand *TADF* pour complexes de Zn(II) Al(III) et B(III)



Complexes de bore avec des groupements carbazole pour *TADF*

**Figure 61.** Possibles complexes *TADF* à base de ligands AMOX.

Les molécules *TADF* doivent être capables d'avoir dans leur structure une partie donneuse D et une partie accepteuse A de façon que leurs orbitales HOMO et LUMO se retrouvent à des endroits différents. La communication orbitale entre D et A est souvent restreinte par une séparation structurelle (torsion) créant ainsi deux parties distinctes sur la molécule.<sup>1</sup> Cette séparation des orbitales diminue l'écart entre les états singulet et triplet à l'état excité (Figure 10, Chapitre 1). Un petit écart permet la conversion intersystème inverse (RISC) rapide à température pièce caractéristique des pigments *TADF*.<sup>2</sup> Il existe quelques groupements reconnus pour avoir ce type d'effet donneur et qui sont couramment utilisés lors du design des molécules *TADF*. Un de ces groupements est le carbazole.<sup>3</sup> Pour obtenir des pigments *TADF* à l'aide des ligands AMOX on propose les modifications présentées à la Figure 61. Le groupement OMe est

conservé, car de façon générale les propriétés photo-physiques sont plus intéressantes avec les substituants électrodonneurs sur le C-aryle du ligand AMOX. Le groupement carbazole à la position 4 des *N*-phényles pourrait jouer le rôle de donneur D et le C-aryle comportant le substituant OMe celui d'accepteur D. Habituellement, l'orbitale HOMO se retrouve sur le cœur O-N-C=N des ligands avec une plus petite contribution venant des *N*-phényles. La présence du carbazole pourrait augmenter la contribution de ce dernier sur HOMO. Des calculs DFT et TDDFT s'imposent pour mieux prédire l'effet de ce groupement sur HOMO.

Pour les complexes de bore (III) une autre modification est possible. On propose de changer les groupements phényles liés directement sur le bore par des groupements carbazole ou des dérivés de carbazole. Cette approche a déjà été utilisée avec succès dans la littérature pour la formation de complexes de bore *TADF*.<sup>4</sup>

On espère par ces approches d'obtenir un effet combiné des caractéristiques *TADF* et *AIE*. Cependant, il est possible que les deux effets rentrent en compétition et de finalement n'observer que l'un des deux à l'état solide. Si ces méthodes fonctionnent, on pourrait utiliser ces nouveaux pigments *TADF/AIE* pour la fabrication de dispositifs hautement performants.<sup>5</sup>

### **5.2.2 Adaptation des méthodes de fabrication des dispositifs *OLEDs* à base de luminogènes *AIE***

Un des plus grands problèmes qu'on a rencontrés lors de la réalisation de ce projet est le manque d'expertise dans la fabrication des dispositifs à base de luminogènes *AIE*. On ne peut pas fabriquer des dispositifs *OLED* avec ce type de pigment sans tenir compte qu'il se comporte de façon différente à celle des pigments habituellement utilisés. Comme on l'a démontré, les caractéristiques *AIE* sont fortement dépendantes de la morphologie des solides. On doit donc considérer comment la technique de fabrication choisie peut affecter la morphologie des films et quelles seront les possibles conséquences sur les propriétés d'émission.

Par exemple, pour les dispositifs fabriqués par solution avec le complexe Zn-D3 présentés au chapitre 2 on voit que les meilleurs résultats sont obtenus avec le film ayant plus bas pourcentage de dopage. Cette observation paraît contradictoire lorsque l'on prend en considération que ce complexe est capable d'*AIE*. On s'attendrait donc à avoir de meilleures propriétés avec les

dispositifs fabriqués avec un pourcentage de dopage plus élevé. Cependant, cela n'est pas une contradiction puisque les films formés par la méthode de fabrication par solution sont d'une morphologie complètement différente à celle de la poudre pour laquelle les propriétés *AIE* ont été observées. L'arrangement moléculaire des films formés par solution est souvent peu dense. L'évaporation du solvant peut aussi former des imperfections (ex : *pin holes*) ce qui cause un manque de continuité et de communication dans le film.<sup>6</sup> La poudre amorphe de Zn-D3 ne présente donc pas le même type de distribution ou d'arrangement des molécules que dans le film. On parle donc de deux états d'agrégation de solide bien distincts pouvant avoir des caractéristiques *AIE* différentes. On propose donc l'utilisation de films bruts fabriqués par la technique d'évaporation thermique sous vide pour améliorer les propriétés d'électroluminescence des dispositifs *WOLED* à base de complexes de zinc et d'aluminium avec des ligands AMOX. On recommande ceci, car il est connu que les films fabriqués par cette méthode sont amorphes, uniformes et reproductibles.<sup>7</sup> Ces caractéristiques pourraient aider à obtenir une meilleure similitude avec la morphologie dans la poudre et d'obtenir une couleur d'émission blanche plus proche des coordonnées  $x, y$  (0.33, 0.33).

Dans le cas des complexes de bore, le phénomène de *CIEE* fait en sorte de diminuer l'intérêt de la formation des films bruts amorphes. Ce type de film donne de dispositifs instables, peu efficaces et avec une émission très décalée vers le rouge. On devrait alors opter pour la fabrication de films dopés à un pourcentage de dopant optimisé pour l'émission de la lumière bleue sans passer par la formation de cristaux.<sup>8</sup> dans ce cas-ci, la méthode de fabrication pourrait être par évaporation thermique sous vide avec une petite molécule co-hôte ou par solution à l'aide d'une matrice de polymère.

Une autre utilisation pour ce type de matériel pourrait être dans les *single-crystal OLED*. Ce type d'*OLED* est d'un grand intérêt, car il permettrait l'obtention de dispositifs très flexibles ayant une haute mobilité de charges à cause du réseau cristallin organisé. Pour le moment, les difficultés reliés à la fabrication d'un tel dispositif limitent leur utilisation. Toutefois, cette technologie est très récente et elle commence à éveiller l'intérêt des scientifiques. Des développements majeurs sont donc à prévoir.<sup>9</sup>

Pour déterminer si la méthode de fabrication du dispositif est adaptée aux besoins du pigment *AIE* choisi les étapes 1 à 8 devraient être suivies :

1. Évaluation des propriétés *AIE* des complexes et détermination des sous-catégories *AIE* (ex : *CIEE*).
2. Détermination de la stabilité chimique et morphologique des complexes.
3. Évaluation de l'impact sur les propriétés de luminescence à l'état solide des facteurs tels que la structure, la morphologie et les interactions supramoléculaires.
4. Détermination des propriétés d'émission qui veulent être transposées dans le dispositif *OLED*.
5. Détermination de la meilleure méthode de fabrication (évaporation thermique ou solution, film brut ou dopé) en commençant par étudier les propriétés de morphologie par AFM et de photo luminescence (PL) sur des films minces avant de fabriquer le dispositif complet.
6. Utiliser la méthode de fabrication qui a donné les meilleurs résultats pour les films minces et choisir la structure du dispositif qui permettra d'obtenir la meilleure efficacité pour la couleur d'émission visée.
7. Compléter la caractérisation du dispositif.
8. Optimiser le dispositif en utilisant les résultats de la caractérisation.

Ces étapes sont très importantes pour l'obtention de dispositifs *OLED* performants à base luminogènes *AIE*. En les suivant, on pourra avoir une meilleure compréhension des facteurs ayant un fort impact sur les propriétés d'électroluminescence.

### 5.3 Bibliographie

1. Xian-Kai, C.; Youichi, T.; Yuma, I.; Cheng, Z.; Chihaya, A.; Jean-Luc, B., A New Design Strategy for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Emitters: From Twisted to Planar Structures. *Adv Mater* **2017**, *29* (46), 1702767.
2. Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P., Recent Advances in Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials. *Chem Soc Rev* **2017**, *46* (3), 915-1016.
3. Wex, B.; Kaafarani, B. R., Perspective on Carbazole-Based Organic Compounds as Emitters and Hosts in TADF Applications. *J Mater Chem C* **2017**, *5* (34), 8622-8653.
4. Bell, B. M.; Clark, T. P.; De Vries, T. S.; Lai, Y.; Laitar, D. S.; Gallagher, T. J.; Jeon, J.-H.; Kearns, K. L.; McIntire, T.; Mukhopadhyay, S.; Na, H.-Y.; Paine, T. D.; Rachford, A. A., Boron-Based TADF Emitters with Improved OLED Device Efficiency Roll-Off and Long Lifetime. *Dyes Pigm* **2017**, *141*, 83-92.
5. Nie, H.; Huang, J.; Zhao, Z.; Tang, B. Z., Aggregation-Induced Emission Luminogens (AIEgens) for Non-Doped Organic Light-Emitting Diodes. In *Aggregation-Induced Emission: Materials and Applications Volume 2*, American Chemical Society: 2016; Vol. 1227, pp 173-198.
6. Duan, L.; Hou, L.; Lee, T.-W.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y., Solution Processable Small Molecules for Organic Light-Emitting Diodes. *J Mater Chem* **2010**, *20* (31), 6392-6407.
7. (a) Karlicek, R.; Sun, C.-C.; Zissis, G.; Ma, R., *Handbook of Advanced Lighting Technology*. Springer International Publishing: 2017; (b) Zhao, F.; Ma, D., Approaches to High Performance White Organic Light-Emitting Diodes for General Lighting. *Mater Chem Front* **2017**; (c) Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A., Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of Mer-Tris(8-Hydroxyquinoline)Aluminum(II). *JACS* **2000**, *122* (21), 5147-5157.
8. McCulloch, I., Rolling out Organic Electronics. *Nat Mater* **2005**, *4*, 583.
9. (a) Ran, D.; Jing, F.; Xu-Lin, Z.; Wei, Z.; Hong-Hua, F.; Yue-Feng, L.; Qi-Dai, C.; Hai-Yu, W.; Hong-Bo, S., Fabrication and Characterization of Organic Single Crystal-Based

Light-Emitting Devices with Improved Contact between the Metallic Electrodes and Crystal. *Adv Funct Mater* **2014**, *24* (45), 7085-7092; (b) Ding, R.; Feng, J.; Zhou, W.; Zhang, X.-L.; Fang, H.-H.; Yang, T.; Wang, H.-Y.; Hotta, S.; Sun, H.-B., Intrinsic Polarization and Tunable Color of Electroluminescence from Organic Single Crystal-Based Light-Emitting Devices. *Sci Rep* **2015**, *5*, 12445; (c) Nakanotani, H.; Adachi, C., Organic Light-Emitting Diodes Containing Multilayers of Organic Single Crystals. *Appl Phys Lett* **2010**, *96* (5), 053301; (d) Xu, R.-P.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X., Recent Advances in Flexible Organic Light-Emitting Diodes. *J Mater Chem C* **2016**, *4* (39), 9116-9142.

## **Chapitre 6 : Annexes**

### **6.1 Procédures expérimentales générales**

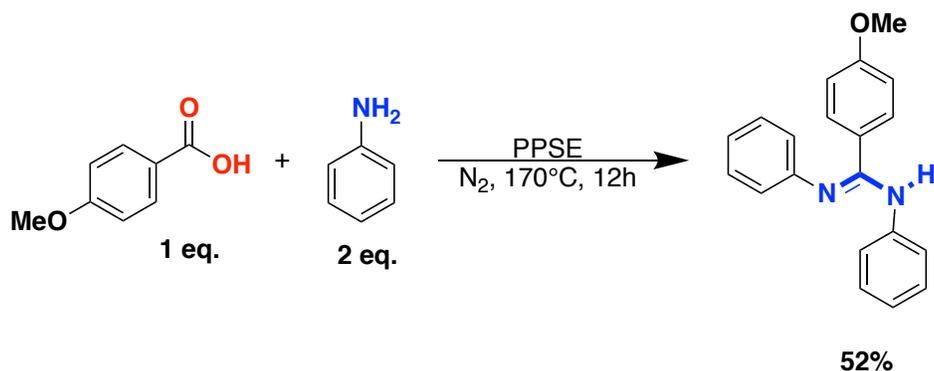
<b>Synthesis</b>	Solvents and reagents were obtained from commercial sources (VWR, Fisher Scientific, Lancaster, Alfa Aesar, Acros Organics and Sigma Aldrich) and they were used without further purification. Only aniline was distilled before being used. Thin films were made from solutions of DCM on cleaned glass substrates (2.50 cm x 2.50 cm) with a SCS spin coater G3P-8 at 1000 rpm. Glass substrates were cleaned with a sonicating bath in three different solutions (pH 7 detergent, distilled water and isopropanol) and dried in an oven at 190°C overnight.
<b>NMR</b>	NMR spectra were recorded on a Bruker AV400 Spectrometer at 400 MHz for <sup>1</sup> H NMR and at 100 MHz for <sup>13</sup> C NMR at room temperature in CDCl <sub>3</sub> or DMSO-d <sub>6</sub> . Chemical shifts (δ) are reported in part per million (ppm) relative to TMS, using the residual solvent protons (7.26 ppm and 2.50 ppm) and the carbon resonance of the solvent (77.16 ppm and 36.52 ppm) as reference.
<b>FT-IR</b>	IR spectra were recorded using an ATR sampler on a Spectrum Two Perkin Elmer FT-IR Spectrometer, ranging from 375 to 4000 cm <sup>-1</sup> . Relative intensities are given after the wavenumber as vs = very strong, s= strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder, br = broad.
<b>Elemental analysis</b>	The microanalyses were done by the Elemental Analysis Service at Université de Montréal.
<b>Calorimetric analysis</b>	Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out on a TGA2950 thermogravimetric analyzer (TA Instruments) under N <sub>2</sub> atmosphere, in the 25-600°C temperature range, at a heating rate of 10°C/ min. Differential scanning calorimetry analysis (DSC) were performed on TA Instruments Q1000 at a heating rate of 10°C/ min. Both TGA and DSC data were processed in Advantage Universal Analysis Software v5.524.
<b>UV-Vis</b>	Absorbance spectra of solutions of 10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-6</sup> M in DCM (spectroscopic grade) were measured at r.t. on a Cary 5000i UV-Vis-NIR Spectrophotometer.
<b>Φ<sub>PL</sub></b>	Quantum yield was determined for solid state samples by the absolute direct and indirect method, using a FLS920 and FLS922 Spectrometers (Edinburgh Instruments) equipped with an integrating sphere.

<b>Emission</b>	Solid state luminescence spectra were obtained using a Perkin Elmer LS55 fluorescence spectrometer. Aggregation-induced emission experiments were made in a mixture of methanol/water or DCM/hexane (spectroscopic or HPLC grade) with a concentration of $10^{-4}$ M.
<b>Electrochemistry</b>	Electrochemical measurements were carried out in dry and nitrogen-purged distilled DCM at room temperature with a BioLogic-SP50 and BioLogic-SP150 potentiostat-galvanostat interfaced to a PC on which was installed the EC-lab software. A conventional three-compartment electrolytic cell was used; the working electrode was a glassy carbon electrode (3mm diameter) which was polished with 0.05 $\mu\text{m}$ alumina paste before each measurement, the counter electrode was a Pt wire, and the pseudo-reference electrode was a silver wire. The reference was set using an internal 1 mM ferrocene/ferrocinium sample at 0.46 V vs. SCE in DCM. The concentration of the compounds was about 1 mM and tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF <sub>6</sub> ) was used as supporting electrolyte and its concentration was 0.10 M. Cyclic voltammograms were obtained at scan rates of 50, 100 or 200 mV/s.
<b>Powder X-ray diffraction</b>	The X-ray diffraction patterns were done by the X-ray diffraction laboratory service at the Université de Montréal. The measures were done on a Bruker D8/Discover diffractometer set in $\theta/\theta$ geometry and equipped with a sealed-Copper fine focus source (wavelength $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) and a two-dimensional multiwire "HI-Star" gas chamber detector. The samples were measured in transmission mode. For each sample, a set of two 2D frames were measured using an acquisition time of 30 minutes per frame, with the detector setting angle set at $17^\circ$ and $22^\circ$ $2\theta$ . The two 2D frames were integrated to produce the standard 1D diffraction pattern in the $3^\circ$ - $60^\circ$ $2\theta$ range and with step-angle of $0.01^\circ$ . For each sample, a small amount of powder was deposited on a Kapton sample holder optically aligned using a laser and a video microscope. A pattern was recorded for the Kapton sample Holder for the background correction.
<b>Crystals X-ray diffraction</b>	Data collection was done by PhD candidate Olivier Schott and structural analysis by Mihaela Cibian PhD. The complete experimental procedure is described in appendix 8.
<b>DFT/TDDFT</b>	Théoretical calculations were done by Mihaela Cibian PhD. The complete experimental procedure is described in appendix 10.

## **6.2 Feuilles de synthèse et caractérisation**

**Name:** 4-Methoxy-*N,N'*-diphenylbenzamidine

**Code:** AM-1



**Experimental Procedure**

AM-1 was obtained by condensation of 4-methoxybenzoic acid 98% (3.78 g, 24.84 mmol) and aniline (4.54 mL, 49.69 mmol) in polyphosphoric acid trimethylsilyl ester (PPSE), at 170 °C under N<sub>2</sub>. The reaction was left for 45 min. At the end a basic treatment with NaOH (2M, 250 mL) was needed to quench remaining PPSE. A beige solid was formed, filtered and then recovered in DCM to be dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was evaporated to dryness with rotary evaporator under vacuum. For the purification, the solid was triturated with anhydrous ethanol in a sonicating bath and filtered. The purified product was a white solid (3.90 g, 12.89 mmol, 52%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.07 (s, 1H), 7.96 – 7.70 (m, 2H), 7.37 – 6.45 (m, 12H), 3.72 (s, 3H).

**Elemental Analysis**

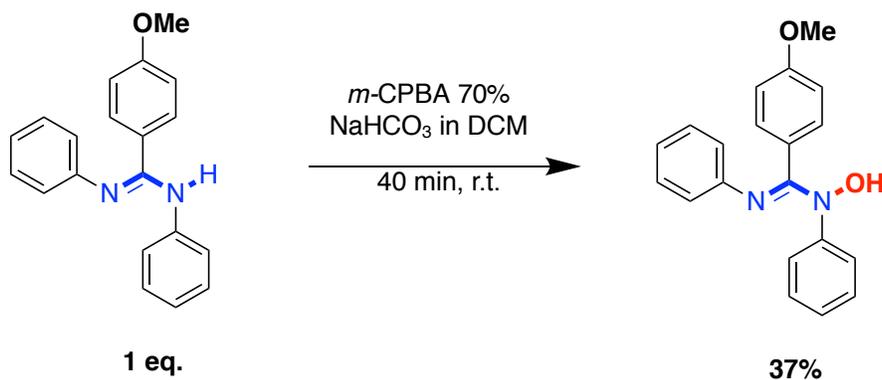
*Calc. (%)* for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O: C 79.44, H 6.00, N 9.26 ; *found*: C 79.41, H 6.06, N 9.31.

**References**

Modified synthesis from reference 1

**Name:** 4-methoxy-*N,N'*-diphenylbenzamidinium *N*-oxide

**Code:** AMOX-1



**Experimental Procedure**

In a round-bottomed flask, a solution of the compound AM-1 (1.66 g, 5.49 mmol) in DCM (150 mL) was prepared at room temperature in open air. After complete dissolution, solid NaHCO<sub>3</sub> (2.31 g, 27.45 mmol) was added. The solution was stirred for 5 min before adding solid *meta*-chloro-peroxybenzoic acid 70% (*m*-CPBA) (1.49 g, 6.04 mmol). The reaction mixture was then stirred for 40 min. After filtering NaCO<sub>3</sub>, the remaining solution was transferred into a separatory funnel. It was washed with NaOH (2M) (3x40 mL), NaCl brine (3x40 mL) and finally with distilled water (3x40 mL). The organic phase was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub> and then filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. A brown solid was obtained, which was further purified by recrystallization in ethyl acetate/hexane. The final purified product of AMOX-1 was a pale-yellow powder (0.65 g, 2.04 mmol, 37%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.27 (d, *J* = 5 Hz, 4H), 7.19 – 7.05 (m, 5H), 6.88 – 6.82 (m, 1H), 6.79 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.68 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 3.69 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 159.6, 151.5, 144.5, 143.9, 131.4, 128.4 (2C), 126.0, 124.4, 122.0, 121.5, 113.5 (2C), 55.1.

**FT-IR**

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3098 w, 3063 w, 2961 w, 2934 w, 2835 w, 1611 m, 1597 m, 1563 s, 1475 m, 1462 m, 1295 m, 1252 s, 1203 s, 1146 s, 1062 m, 1028 m, 934 m, 835 m, 754 s, 697 s, 599 m, 565 m.

**Elemental Analysis**

*Calc.* (%) for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 75.45, H 5.70, N 8.80 ; *found*: C 75.40, H 5.65, N 8.81.

**UV-visible**

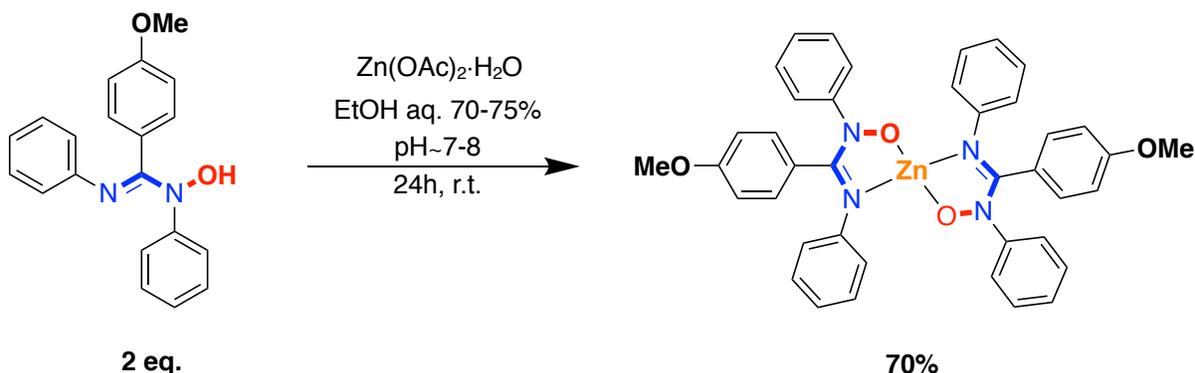
$\lambda_{max}$  = 267 nm,  $\epsilon$  = 13 300 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

$\lambda_{max} = 333 \text{ nm}, \epsilon = 11\,500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$

**References**      Synthesis inspired by reference 2

Name: Zinc(II), bis(4-methoxy-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

Code: Zn-1



### Experimental Procedure

**Solution A:** Zinc acetate dihydrate (0.17g, 0.78 mmol) was dissolved in 21 mL of distilled water, giving a transparent solution at pH 5-6 (pH paper). A white suspension formed after the addition of 2 drops of NaOH (2 M) to reach pH 7-8. More water was added for a total of 36 mL, but the white suspension remained.

**Solution B:** In a round bottom flask, a solution of AMOX-1 (0.50 g, 1.57 mmol) in 80 mL anhydrous ethanol was prepared and sonicated to obtain a clear light-yellow solution.

Solution A was quickly added to Solution B and a beige solid started to form. After 24h of stirring at room temperature, the precipitate was filtered and washed with water. It was then recovered in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by recrystallisation in DCM and cold hexane followed by a trituration in ethyl acetate. A pure beige powder was obtained (0.38 g, 0.54 mmol, 70%).

X-Ray quality crystals were obtained from a solution of 1 mg of Zn-1 in a mixture 2:8 of DCM/hexane for a total of 5 mL at r.t.

### NMR

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.14 (d, *J* = 4 Hz, 4H), 7.09 – 7.00 (m, 3H), 6.91 – 6.83 (m, 3H), 6.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.59 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 3.68 (s, 3H).

### FT-IR

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3072 w, 2955 w, 2840 w, 1608 m, 1485 s, 1462 s, 1292 m, 1254 s, 1216 s, 1043 m, 961 m, 757 s, 691 s, 594 m, 508 m, 494 w

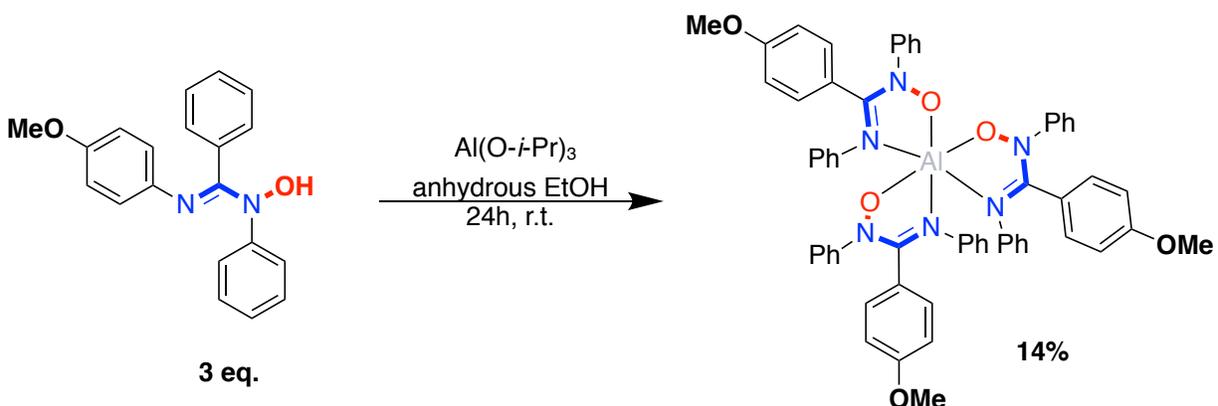
### Elemental Analysis

Calc. (%) for C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Zn: C 68.62, H 4.89, N 8.00 ; found: C 68.29, H 4.79, N 7.93.

<b>TGA</b>	$T_d = 255^\circ\text{C}$
<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max} \text{ (sh)} = 257 \text{ nm}, \epsilon = 26\,600 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 329 \text{ nm}, \epsilon = 24\,300 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	1% in solid state (powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 556 \text{ nm}$ in solid state (powder)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +0.96 V (irr.), +1.02 V (irr), +1.20 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 3.22 \text{ eV}$ (385 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.72 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.12 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -1.90 \text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 3.33 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -4.91 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -1.58 \text{ eV}$
<b>References</b>	Modified synthesis from reference 3

**Name:** Aluminum(III), tris(4-methoxy-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

**Code:** Al-1



**Experimental Procedure**

In a round bottomed flask, a solution of AMOX-1 (0.56 g, 1.76 mmol) in 30 mL anhydrous ethanol was prepared and sonicated to obtain a clear light-yellow solution. Aluminum *isopropoxide* (0.12 g, 0.59 mmol) was added but not completely dissolved. After 24h of stirring at room temperature a brownish suspension was obtained. The reaction was then stopped, and the precipitate filtered. The solid was dissolved in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and then filtered again. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by a trituration in ethyl acetate for a total reaction yield of 14 % (0.08 g, 0.08 mmol) of a pure beige powder.

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.13 (m, 13H), 7.13 – 6.82 (m, 15H), 6.79 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.75 – 6.68 (m, 2H), 6.59 – 6.44 (m, 8H), 6.40 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 6.33 (d, *J* = 7 Hz, 5H), 3.75 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.60 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.6 (2C), 157.2, 155.6, 155.0, 152.5, 147.9, 147.5, 146.8, 143.83, 143.3, 142.4 (2C), 131.6 (3C), 129.0, 128.8, 128.4, 127.5 (6C), 125.9, 125.3 (2C), 125.1 (3C), 124.9 (2C), 123.9 (3C), 123.2, 122.6 (4C), 114.3, 113.3 (2C), 55.2 (3C).

**FT-IR**

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3061 w, 2935 w, 2835 w, 1606 m, 1578 m, 1516 s, 1297 m, 1253 m, 1224 m, 1074 w, 1034 m, 1020 m, 966 m, 838 m, 768 m, 692 s, 513 m, 460 m.

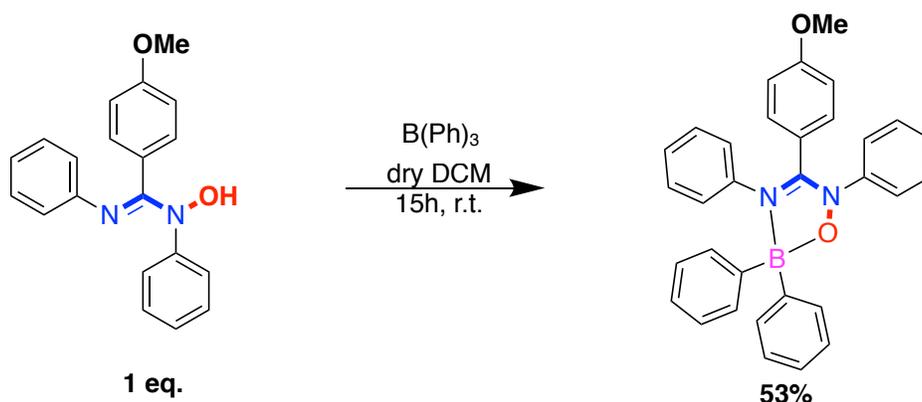
**Elemental Analysis**

*Calc. (%)* for C<sub>66</sub>H<sub>51</sub>AlN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O: C 72.28, H 5.36, N 8.43 ; *found*: C 72.46, H 5.32, N 8.41.

<b>TGA</b>	$T_d = 234^\circ\text{C}$
<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max}(\text{sh}) = 270 \text{ nm}, \epsilon = 29\,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 331 \text{ nm}, \epsilon = 29\,700 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	14% in solid state (powder with molecules of EtOH) 8% in solid state (dried powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 484 \text{ nm}$ in solid state (powder with molecules of EtOH) $\lambda_{\text{em}} = 529 \text{ nm}$ in solid state (dried powder)
<b>E-chem</b> (vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +0.79 V (irr.), +1.02 V (irr), +1.33 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}}(\lambda_{\text{onset}}) = 3.21 \text{ eV}$ (386 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.60 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.00 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -1.79 \text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 3.41 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -4.92 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -1.52 \text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 4

**Name:** Diphenyl (4-methoxy-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )boron

**Code:** B-1



**Experimental Procedure**

The ligand AMOX-1 (0.30 g, 0.95 mmol) was dissolved in dry DCM (6.0 mL). Solid triphenylborane (0.23 g, 0.95 mmol) was added and the reaction was stirred for 15h at room temperature. At the end of the reaction the solvent was evaporated to dryness and a brown solid was obtained. The purification process was in two steps. First, the compound was passed through a silica gel column with a mixture of (8:2) hexane and ethyl acetate as eluent to remove traces of residual AMOX-1. Secondly, after evaporation of the solvent, the solid was triturated with ethyl acetate in a sonicating bath. The purified product of B-1, a white solid, was then recuperated by filtration. The final yield of the reaction was 53% (0.24 g, 0.50 mmol).

X-Ray quality crystals were obtained from DCM/hexane in an oven at 50°C.

**NMR**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.57 – 7.53 (m, 4H), 7.29 – 7.27 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.27 – 7.24 (m, 6H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 7.14 – 7.10 (m, 2H), 7.04 – 6.99 (m, 3H), 6.76 – 6.71 (m, 4H), 3.76 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.7, 154.0, 139.7 (2C), 133.3, 131.7, 128.7 (2C), 127.3 (2C), 126.6 (2C), 125.8, 124.1, 117.0, 114.6, 55.4.

**FT-IR**

(ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 w, 3003 w, 2838 w, 1610 m, 1578 m, 1520 s, 1480 m, 1305 m, 1259 m, 1225 m, 1029 m, 1019 m, 932 m, 839 m, 693 s, 607 m, 527 m.

**Elemental Analysis**

*Calc.* (%) for  $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{O}_2$ : C 79.68, H 5.64, N 5.81 ; *found*: C 79.64, H 5.65, N 5.78.

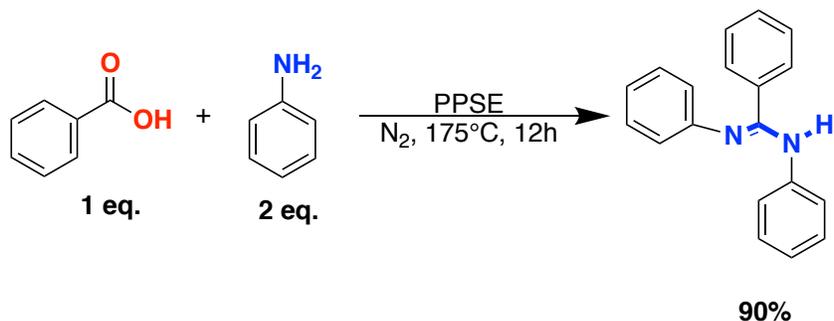
**TGA**

$T_d = 281^\circ\text{C}$

<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max}$ (sh) = 264 nm, $\epsilon = 13\,700\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 341\text{ nm}$ , $\epsilon = 10\,800\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	34 % in solid state (crystalline powder) 4% in solid state (amorphous solid)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 360\text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 438\text{ nm}$ in solid state (crystalline powder) $\lambda_{\text{em}} = 497\text{ nm}$ in solid state (amorphous solid)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.41 V (irr); Reduction: -1.95 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g\text{ optic}}(\lambda_{\text{onset}}) = 3.12\text{ eV}$ (397 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +1.24\text{ V}$ $E_{\text{red\_onset}} = -1.77\text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.64\text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.52\text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 3.43\text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.55\text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.12\text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 5

**Name:** *N,N'*-Diphenylbenzamidine

**Code:** AM-2



**Experimental  
Procedure**

AM-2 was obtained by condensation of benzoic acid, 99.5% (4.49 g, 36.77 mmol) and distilled aniline (6.70 mL, 73.53 mmol) in polyphosphoric acid trimethylsilyl ester (PPSE), at 175 °C under N<sub>2</sub>. The reaction was left for 12h and at the end a basic treatment with NaOH (1M, 860 mL) was needed to quench remaining PPSE. A brown/beige solid was formed and filtered. For the purification by recrystallization the solid was dissolved in anhydrous ethanol and precipitated again with distilled water. The final beige solid was dried in a 50°C oven for 24h (9.04 g, 33.19 mmol, 90%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.18 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.34 – 7.16 (m, 7H), 7.10 - 6.90 (m, 3H), 6.75 (s, 1H), 6.57 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

**Elemental  
Analysis**

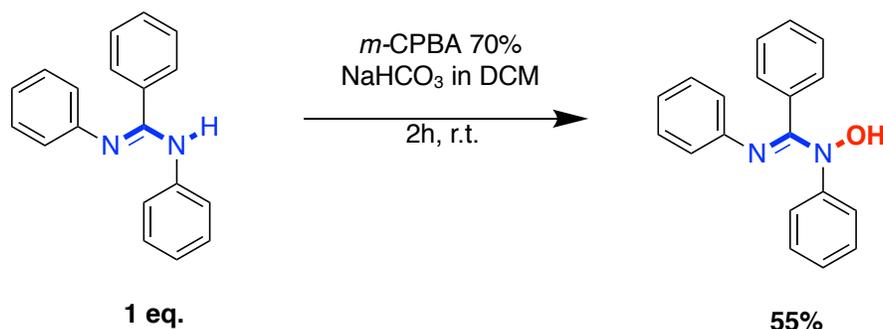
*Calc. (%)* for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: C 83.79, H 5.92, N 10.29 ; *found*: C 83.50, H 6.09, N 10.30.

**References**

Modified synthesis from reference 1

Name : *N,N'*-diphenylbenzamidine *N*-oxide

Code: AMOX-2



**Experimental Procedure**

A solution of the compound AM-2 (5.00 g, 18.36 mmol) in DCM (500 mL) was prepared at room temperature in open air. After complete dissolution, solid NaHCO<sub>3</sub> (7.71 g, 91.80 mmol) was added. The solution was stirred for 5 min before adding solid *meta*-chloro-peroxybenzoic acid 70% (*m*-CPBA) (4.97 g, 20.19 mmol). The reaction mixture was then stirred for 2h. After filtration of NaCO<sub>3</sub> the remaining solution was transferred into a separatory funnel. It was washed with NaOH (2M) (3x30 mL), NaCl brine (3x30 mL) and finally with distilled water (3x30 mL). The organic phase was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>, and then filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. A brown solid was obtained, further purified by recrystallization in DCM/hexane. The final purified product of AMOX-2 was a beige powder (2.90 g, 10.05 mmol, 55%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7.35 – 7.17 (m, 9H), 7.17 – 7.09 (m, 1H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 6.86 – 6.80 (m, 1H), 6.66 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

**FT-IR**

ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3099 w, 3058 w, 1595 m, 1563 m, 1474 m, 1203 s, 1144 s, 1064 m, 938 m, 748 m, 718, 693 s, 525 m.

**UV-visible**

$\lambda_{max}$  = 267 nm,  $\epsilon$  = 6 820 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

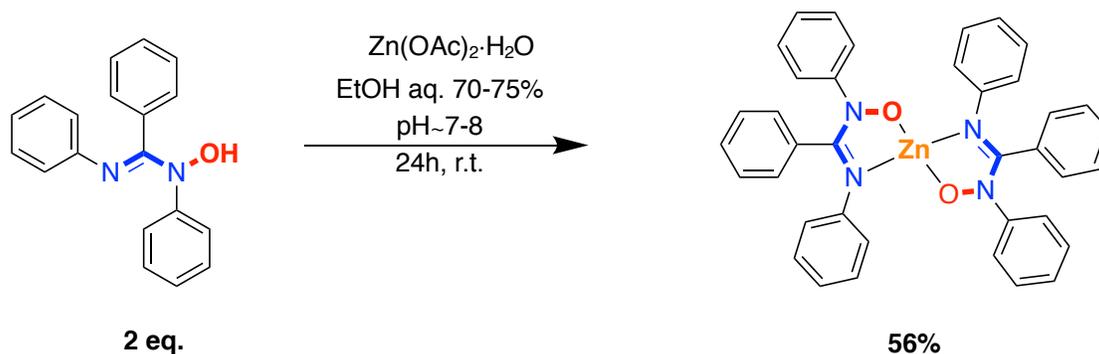
$\lambda_{max}$  = 337 nm,  $\epsilon$  = 6 800 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

**References**

Synthesis inspired by reference 2

**Name:** Zinc(II), bis(*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

**Code:** Zn-2



**Experimental  
Procedure**

Solution A: Zinc acetate dihydrate (0.19 g, 0.86 mmol) was dissolved in 23 mL of distilled water giving a transparent solution at pH 5-6 (pH paper). A white suspension formed after the addition of one drop of NaOH (1M) to reach pH 7.

Solution B: In a round bottom flask, a solution of AMOX-2 (0.50 g, 1.73 mmol) in 65 mL anhydrous ethanol was prepared and stirred to obtain a clear light-orange solution.

Solution A was quickly added to Solution B and a beige solid started to form. After 24h of stirring, the precipitate was filtrated and washed with water. It was then recovered in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by recrystallisation in DCM and hexane for a total reaction yield of 56 % (0.31 g, 0.48 mmol) of a pure beige powder.

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.17 – 7.10 (m, 6H), 7.09 – 7.01 (m, 4H), 6.98 – 6.96 (m, 2H), 6.87 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 6.71 – 6.69 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.3, 147.0, 143.5, 131.0, 130.4, 129.2, 128.3 (3C), 126.6 (2C), 125.2, 122.8.

**FT-IR**

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3058 w, 1594 m, 1488 s, 1462 m, 1316 w, 1215 m, 1043 m, 962 m, 787 m, 757 s, 694 s, 613 m, 491 m.

**Elemental  
Analysis**

*Calc. (%)* for C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn: C 71.31, H 4.72, N 8.75 ; *found*: C 70.86, H 4.67, N 8.65.

**TGA**

T<sub>d</sub> = 250°C

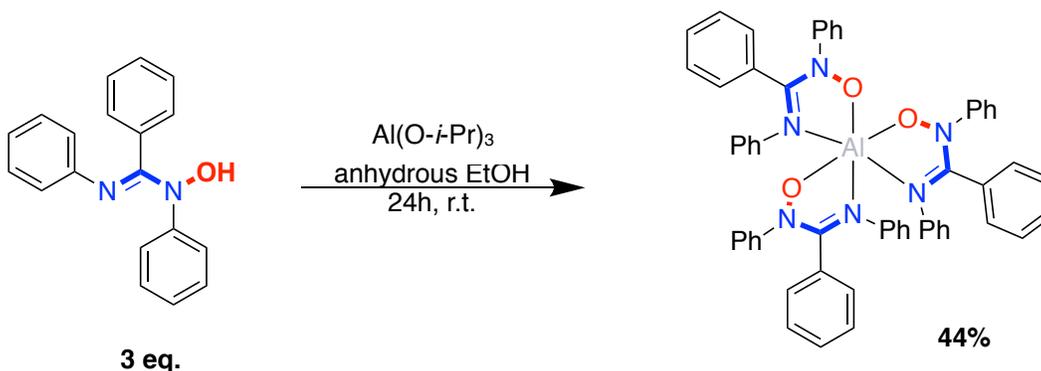
**UV-visible**

λ<sub>max</sub> (sh) = 264 nm, ε = 47 500 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>  
λ<sub>max</sub> = 331 nm, ε = 50 700 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	2 % in solid state (powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$ in solid state (powder)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +0.95 V (irr.), +1.08 V (irr), +1.54 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 3.14 \text{ eV}$ (395 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.83 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.23 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.09 \text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 3.27 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -4.98 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -1.71 \text{ eV}$
<b>References</b>	Modified synthesis from reference 3

**Name:** Aluminum(III), tris(*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

**Code:** Al-2



**Experimental Procedure**

In a round bottomed flask, a solution of AMOX-2 (0.51 g, 1.76 mmol) was prepared in 24 mL of dried DCM to obtain a clear light-yellow solution. Aluminium *isopropoxide* (0.12 g, 0.59 mmol) was added and completely dissolved. After 24h of stirring at reflux A cloudy brownish solution was obtained. The reaction was stopped and evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by a trituration in ethyl acetate. The total reaction yield was of 44% (0.23 g, 0.26 mmol) of a pure light-yellow powder.

X-Ray quality crystals were obtained from DCM or EtOH under refrigeration.

**NMR**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.31 – 7.15 (m, 15H), 7.15 – 6.83 (m, 21H), 6.79 (t,  $J = 7$  Hz, 1H), 6.55 – 6.50 (m, 2H), 6.50 – 6.41 (m, 4H), 6.31 (d,  $J = 8$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.5, 156.7, 156.0, 155.4, 147.9, 147.6, 146.8, 143.3, 142.4 (2C), 132.0, 131.4, 131.0, 130.5 (3C), 129.2 (2C), 128.4 (6C), 127.7 (4C), 126.2, 125.5 (3C), 124.2, 123.2 (2C), 122.5.

**FT-IR**

(ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 w, 1596 w, 1581 m, 1525 s, 1505 s, 1487 s, 1466 m, 1321 w, 1220 m, 1021 m, 967 m, 761 s, 693 s, 507 m.

**Elemental Analysis**

*Calc. (%)* for  $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{AlN}_6\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : C 75.48, H 5.22, N 9.27 ; *found*: C 76.01, H 5.18, N 9.32.

**TGA**

$T_d = 306$  °C

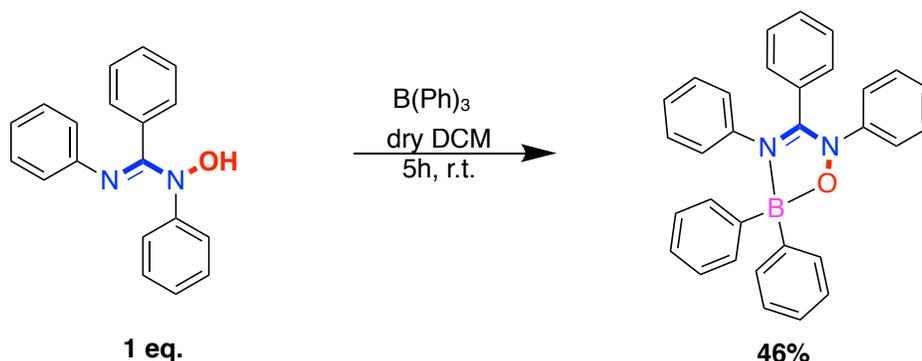
**UV-visible**

$\lambda_{max} = 273$  nm,  $\epsilon = 19\,600$   $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$   
 $\lambda_{max} = 333$  nm,  $\epsilon = 21\,800$   $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$

<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	7 % in solid state (powder with molecules of EtOH) 4 % in solid state (dried powder) 3 % in solid state (dry crystals)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 484 \text{ nm}$ in solid state (powder with molecules of EtOH) $\lambda_{\text{em}} = 529 \text{ nm}$ in solid state (dried powder) $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$ in solid state (dried crystals)
<b>E-chem</b> <b>(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +0.90 V (q.rev.), +1.40 V (irr), +1.50 V (irr).
<b>Experimental</b> <b>frontier</b> <b>molecular</b> <b>orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 3.16 \text{ eV}$ (393 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.71 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.11 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.09 \text{ eV}$
<b>Theoretical</b> <b>frontier</b> <b>molecular</b> <b>orbitals</b>	$E_g = 3.33 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -4.97 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -1.64 \text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 4

**Name:** Diphenyl (*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )boron

**Code:** B-2



**Experimental Procedure**

The ligand AMOX-2 (0.19 g, 0.66 mmol) was dissolved in dry DCM (5.0 mL). Solid triphenylborane (0.16 g, 0.66 mmol) was added and the reaction was stirred for 5h at room temperature. At the end of the reaction the solvent was evaporated to dryness and a brown solid was obtained. The purification process was in two steps. First, the compound was passed through a silica gel column with a mixture of (7:3) hexane and ethyl acetate as eluent to remove traces of residual AMOX-2. Secondly, after evaporation of the solvent, the solid was triturated with hexane in a sonicating bath. The purified product of B-2, a beige solid, was then recuperated by filtration. The final yield of the reaction was 46% (0.14 g, 0.31 mmol).

X-Ray quality crystals were obtained from DCM/hexane in an oven at 50°C.

**NMR**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 – 7.54 (m, 4H), 7.39 – 7.34 (m, 1H), 7.29 (m, 1H), 7.29 – 7.27 (m, 2H), 7.27 – 7.25 (m, 3H), 7.25 – 7.23 (m, 5H), 7.23 – 7.21 (m, 3H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.75 – 6.69 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.0, 139.6, 138.2, 133.3, 131.4, 129.9, 129.0 (2C), 128.5, 127.5, 127.1 (2C), 126.4, 126.0, 125.5, 124.1.

**FT-IR**

(ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 w, 1582 m, 1514 s, 1476 m, 1338 w, 1222 m, 1141 m, 1075, 931 m, 875 m, 742 s, 696 s, 527 m.

**Elemental Analysis**

*Calc.* (%) for  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{O}$ : C 82.31, H 5.57, N 6.19; *found*: C 82.05, H 5.88, N 5.96

**TGA/DSC  
UV-visible**

$T_d = 249^\circ\text{C}$ ;  $T_g = 51^\circ\text{C}$

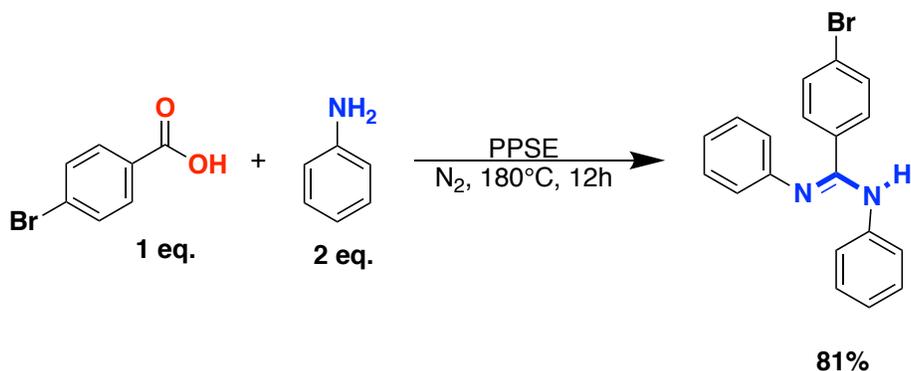
$\lambda_{max}$  (sh) = 268 nm,  $\epsilon = 10\,700\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$

$\lambda_{max} = 341\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 11\,900\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$

<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	50% in solid state (crystalline powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 479 \text{ nm}$ in solid state (crystalline powder) $\lambda_{\text{em}} = 495 \text{ nm}$ in solid state (amorphous solid)
<b>E-chem</b> <b>(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.35 V (irr); Reduction: -1.79 V (irr)
<b>Experimental</b> <b>frontier</b> <b>molecular</b> <b>orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 3.07 \text{ eV}$ (403 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +1.21 \text{ V}$ $E_{\text{red\_onset}} = -1.56 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.61 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.54 \text{ eV}$
<b>Theoretical</b> <b>frontier</b> <b>molecular</b> <b>orbitals</b>	$E_g = 3.36 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.58 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.23 \text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 5

Name: 4-Bromo-*N,N'*-diphenylbenzamidine

Code: AM-3



**Experimental Procedure**

AM-3 was obtained by condensation of 4-bromobenzoic acid, 98% (5.00 g, 24.87 mmol) and aniline (4.54 mL, 49.75 mmol) in polyphosphoric acid trimethylsilyl ester (PPSE), at 180 °C under N<sub>2</sub>. The reaction was left for 12h and at the end a basic treatment with NaOH (2M, 200 mL) was needed to quench remaining PPSE. A beige/brown solid was formed, filtered and then recovered in DCM to be dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. For the purification, the solid was triturated with anhydrous ethanol in a sonicating bath and filtered. The final beige solid was dried in a 50°C oven for 1 week (7.04 g, 20.04 mmol, 81%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.25 (s, 1H), 8.00 – 7.65 (m, 2H), 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.38 – 6.44 (m, 10H).

**Elemental Analysis**

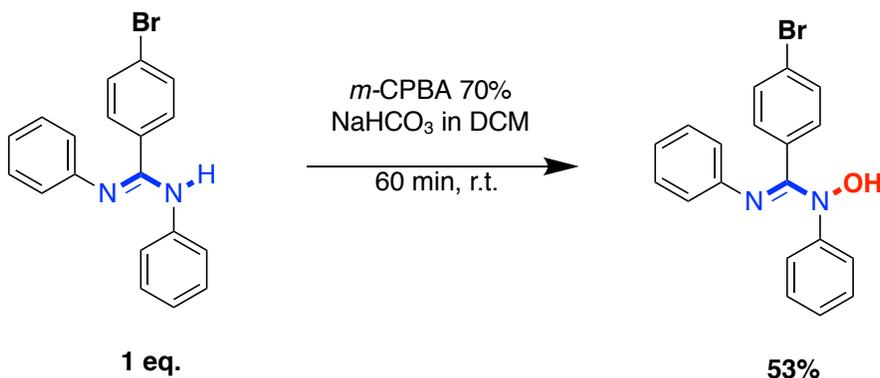
*Calc.* (%) for C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O: C 63.35, H 4.48, N 7.78 ; *found*: C 63.31, H 4.26, N 7.36.

**References**

Modified synthesis from reference 1

Name: 4-Bromo-*N,N'*-diphenylbenzamidine *N*-oxide

Code: AMOX-3



**Experimental Procedure**

A solution of the compound AM-3 (2.50 g, 7.12 mmol) in DCM (100 mL) was prepared at room temperature in open air and after complete dissolution, solid NaCO<sub>3</sub> (2.99 g, 35.59 mmol) was added. The solution was stirred for 5 min before adding solid *meta*-chloro-peroxybenzoic acid 70% (*m*-CPBA) (1.93 g, 7.83 mmol). The reaction mixture was then stirred for 60 min. After filtration of NaCO<sub>3</sub> the remaining solution was transferred into a separatory funnel. It was washed with NaOH (2M) (3x40 mL), NaCl brine (3x40 mL) and finally with distilled water (3x40 mL). The organic phase was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>, and then filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. A yellow/brown solid was obtained, further purified by trituration in ethyl acetate. The final purified product of AMOX-3 was a pale-yellow powder (1.39 g, 3.78 mmol, 53%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.44 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.29 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.19 – 7.11 (m, 3H), 7.08 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.84 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.65 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 153.0, 145.5, 131.7, 131.1, 130.4, 128.4 (2C), 125.8, 123.8, 122.5, 122.1, 121.7.

**FT-IR**

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3112 br, 3054 m, 1592 m, 1570 s, 1556 s, 1505 s, 1472 s, 1202 s, 1144 s, 1069 s, 1014 m, 934 s, 828 s, 750 s, 739 s, 695 s, 527 m, 494 m.

**Elemental Analysis**

*Calc.* (%) for C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O: C 62.14, H 4.12, N 7.63 ; *found*: C 61.95, H 3.73, N 7.54.

**TGA**

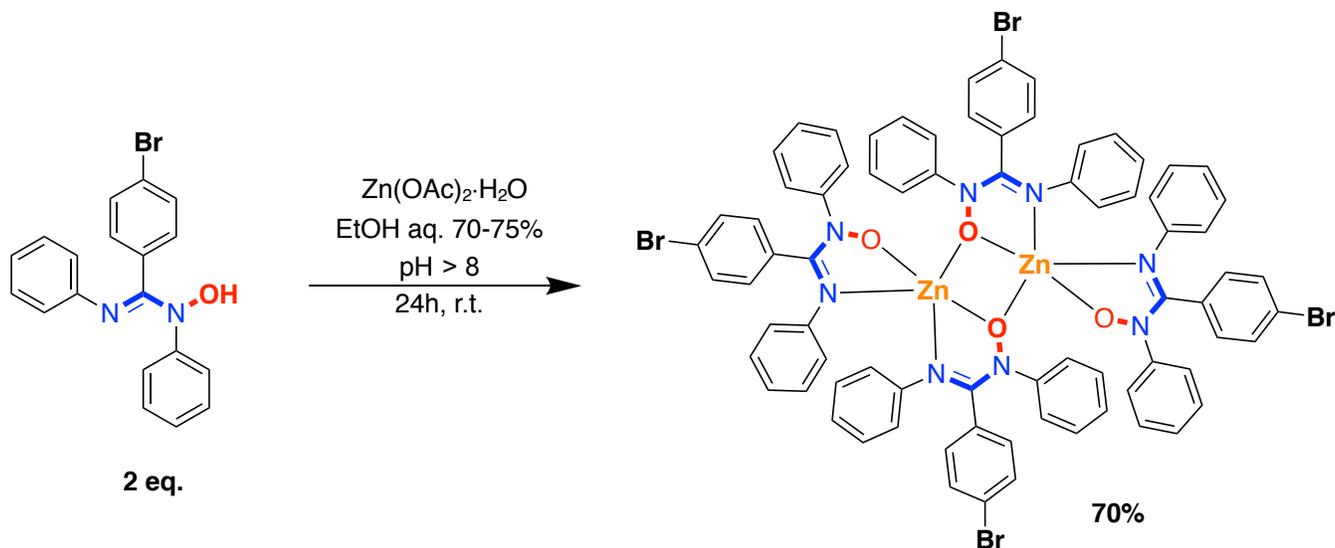
T<sub>d</sub> = 196°C

**UV-visible**       $\lambda_{max} \text{ (sh)} = 267 \text{ nm}, \epsilon = 8\,460 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$   
 $\lambda_{max} = 345 \text{ nm}, \epsilon = 5\,950 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$

**References**      Synthesis inspired by reference 2

**Name:** Bis[ $\mu$ -(4-bromo-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O: \kappa O$ )] bis[4-bromo-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ ]dizinc(II, II)

**Code:** Zn-D3



### Experimental Procedure

Solution A: In a round bottomed flask, zinc acetate dihydrate (0.63 g, 0.79 mmol) was dissolved in 20 mL of distilled water and 6 mL of anhydrous ethanol giving a transparent solution. A white suspension formed after the addition of some drops of KOH (1M) to reach pH 7.5 (pH paper). More water was added (10 mL), but the white suspension remained.

Solution B: A solution of AMOX-3 (0.58 g, 1.58 mmol) in 65 mL anhydrous ethanol was prepared and KOH (1M) was added until a clear orange solution was obtained.

Solution B was added to Solution A and a beige precipitate started to form. After 24h of stirring at room temperature, a few millilitres of water were added, and the reaction was left in refrigeration for 2h. The precipitate was then recovered in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by recrystallisation with DCM and hexane inside the freezer for 3 days. The total reaction yield of 70 % (0.44 g, 0.55 mmol) of a pure light-yellow powder.

X-Ray quality crystals were obtained from a solution of 1 mg of Zn-3 in a mixture 5:5 of DCM:hexane for a total of 5 mL at -10°C.

### NMR

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.20 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.18 – 7.09 (m, 5H), 7.05 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.90 (t,  $J = 7$  Hz, 1H), 6.82 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.67 (d,  $J = 7$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  154.9, 147.6, 143.7, 132.2 (2C), 131.1 (2C), 130.9, 128.3 (2C), 128.0 (2C), 126.1, 126.0 (2C), 124.8 (2C), 122.2, 121.8.

**FT-IR** (ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3074 br, 2923 w, 1592 m, 1488 s, 1460 m, 1319 m, 1215 s, 1148 m, 1015 m, 961 m, 828 s, 741 m, 695 s, 673, 610 m, 493 m, 464 m.

**Elemental Analysis** *Calc.* (%) for  $\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{Br}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}_2$ : C 57.21, H 3.54, N 7.02 ; *found*: C 57.26, H 3.48, N 6.95.

**TGA**  $T_d = 243^\circ\text{C}$

**UV-visible**  $\lambda_{max}$  (sh) = 240 nm,  $\epsilon = 70\,700\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$   
 $\lambda_{max}$  (sh) = 276 nm,  $\epsilon = 49\,300\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$   
 $\lambda_{max} = 336\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 38\,800\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$

**$\Phi_{\text{PL}}$**  2 % in solid state

**Emission**  $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$   
 $\lambda_{\text{em}} = 556\text{ nm}$  in solid state (powder)

**E-chem (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )** (in 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> in DCM; scan rate is  $100\text{ mV s}^{-1}$ )  
Oxidation: +0.97 V (irr), +1.16 V (irr).

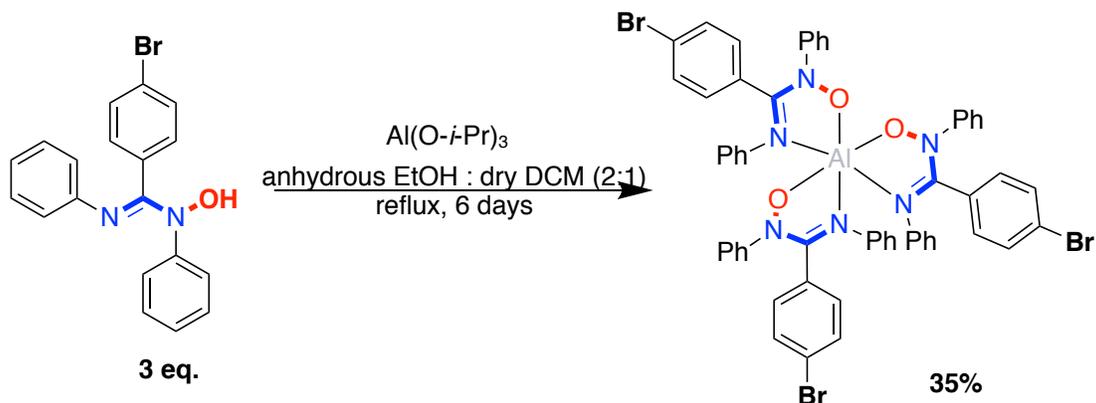
**Experimental frontier molecular orbitals**  $E_{g\text{ optic}}(\lambda_{\text{onset}}) = 3.06\text{ eV}$  (405 nm)  
 $E_{\text{ox\_onset}} = +0.85\text{ V}$   
 $E_{\text{HOMO}} = -5.25\text{ eV}$   
 $E_{\text{LUMO}} = -2.19\text{ eV}$

**Theoretical frontier molecular orbitals**  $E_g = 3.19\text{ eV}$   
 $E_{\text{HOMO}} = -5.08\text{ eV}$   
 $E_{\text{LUMO}} = -1.89\text{ eV}$

**References** The complex was published in reference 3

Name: Aluminum(III), tris(4-bromo-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

Code: Al-3



### Experimental Procedure

Solution A: In a round bottomed flask, a solution of AMOX-3 (0.39 g, 1.11 mmol) was prepared in a mixture of 15 mL of anhydrous ethanol and 15 mL of dried DCM to obtain a clear light-yellow solution.

Solution B: Aluminium *isopropoxide* (0.075 g, 0.37 mmol) was added to 15 mL of anhydrous ethanol but not completely dissolved (clouded cloudy solution).

Solution B was added to Solution A. The reaction was stirred and refluxed at 50°C for 6 days. At the end a clouded brownish solution was obtained. The reaction was stopped and evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by a trituration in DCM followed by a trituration in ethanol. The total reaction yield was of 35% (0.14 g, 0.13 mmol) of a pure light-yellow powder.

X-Ray quality crystals obtained in a mixture of DCM:hexane at r.t.

### NMR

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 – 7.17 (m, 13H), 7.16 – 6.89 (m, 18H), 6.87 – 6.77 (m, 3H), 6.51 – 6.45 (m, 4H), 6.31 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6. (d,  $J = 8$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156.2, 154.7, 154.0, 147.3, 146.9, 146.1, 142.63, 141.7 (2C), 132.0, 131.3 (3C), 130.5, 129.8, 129.5, 128.1 (3C), 127.6 (3C), 127.33, 125.5 (4C), 124.3, 123.2 (5C).

### FT-IR

(ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 w, 1594 w, 1569 s, 1532 s, 1506 s, 1488 s, 1463 m, 1222 m, 1014 m, 967 s, 762 s, 693 s, 508 m.

### Elemental Analysis

*Calc.* (%) for  $\text{C}_{57}\text{H}_{42}\text{AlBr}_3\text{N}_6\text{O}_3$ : C 60.82, H 3.76, N 7.47; *found*: C 60.54, H 3.83, N 7.37.

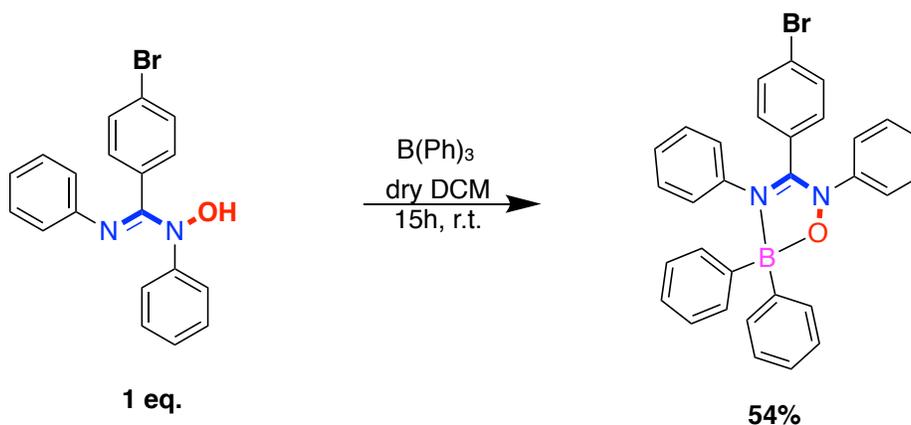
### TGA

$T_d = 273^\circ\text{C}$

<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max}$ (sh) = 274 nm, $\epsilon$ = 32 200 cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> $\lambda_{max}$ = 340 nm, $\epsilon$ = 23 900 cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>
<b><math>\Phi_{PL}</math></b>	28% in solid state (powder with molecules of EtOH) 4% in solid state (dried powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{exc}$ = 310 nm $\lambda_{em}$ = 492 nm in solid state (powder with molecules of EtOH) $\lambda_{em}$ = 495 nm in solid state (dried powder)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +0.92 V (irr.), +1.14 V (irr), +1.27 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g\ optic}(\lambda_{onset})$ = 3.12 eV (398 nm) $E_{ox\_onset}$ = +0.73 V $E_{HOMO}$ = -5.13 eV $E_{LUMO}$ = -2.01 eV
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g$ = 3.21 eV $E_{HOMO}$ = -5.05 eV $E_{LUMO}$ = - 1.84 eV
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 4

**Name:** Diphenyl (4-bromo-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )boron

**Code:** B-3



**Experimental Procedure**

The ligand AMOX-3 (0.35 g, 0.95 mmol) was dissolved in dry DCM (5.0 mL). Solid triphenylborane (0.23 g, 0.95 mmol) was added and the reaction was stirred for 15h at room temperature. At the end of the reaction the solvent was evaporated to dryness and a brown solid was obtained. The purification process was in two steps. First, the compound was passed through a silica gel column with a mixture of (8:2) hexane and ethyl acetate as eluent to remove traces of residual AMOX-3. Secondly, after evaporation of the solvent, the solid was triturated with hexane in a sonicating bath. The purified product of B-3, a white solid, was then recuperated by filtration. The final yield of the reaction was 54% (0.27 g, 0.51 mmol).

X-Ray quality crystals were obtained from DCM:hexane in an oven at 50°C.

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.58 – 7.50 (m, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.31 – 7.19 (m, 12H), 7.09 – 7.00 (m, 5H), 6.73 – 6.66 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.1, 139.3, 138.0, 133.3, 132.5, 131.4, 129.2, 128.7, 127.9, 127.2, 127.0, 126.3 (3C), 124.4.

**FT-IR**

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3065 w, 1593 m, 1525 s, 1471 m, 1299 m, 1223 m, 1029 m, 931 m, 904 m, 840 m, 764 s, 746 s, 729 s, 699 s, 624 m, 607 m.

**Elemental Analysis**

*Calc. (%)* for C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>BBrN<sub>2</sub>O: C 70.09, H 4.55, N 5.27; *found*: C 70.29, H 4.62, N 5.12

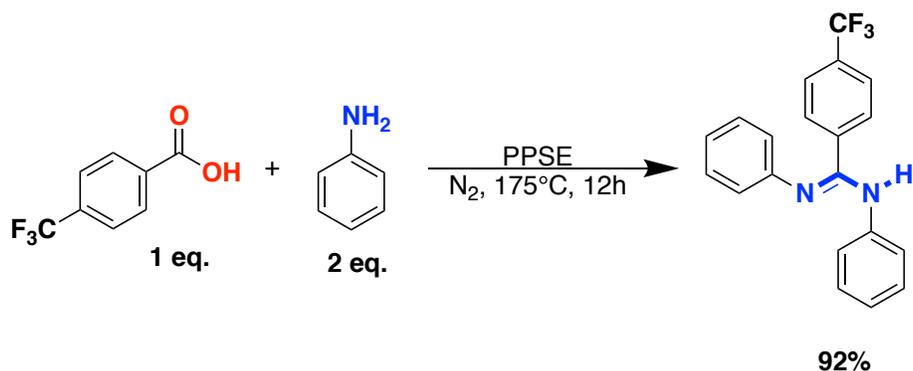
**TGA**

T<sub>d</sub> = 265°C

<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max}$ (sh) = 262 nm, $\epsilon$ = 14 300 cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> $\lambda_{max}$ = 347 nm, $\epsilon$ = 8 000 cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>
<b><math>\Phi_{PL}</math></b>	54 % in solid state (crystalline powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{exc}$ = 360 nm $\lambda_{em}$ = 462 nm in solid state (crystalline powder) $\lambda_{em}$ = 519 nm in solid state (amorphous solid)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.32 V (irr); Reduction: -1.78 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g\ optic}(\lambda_{onset})$ = 3.01 eV (412 nm) $E_{ox\_onset}$ = +1.16 V $E_{red\_onset}$ = -1.61 V $E_{HOMO}$ = -5.56 eV $E_{LUMO}$ = -2.55 eV
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g$ = 3.25 eV $E_{HOMO}$ = -5.63 eV $E_{LUMO}$ = -2.38 eV
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 5

**Name:** 4-trifluoromethyl-*N,N'*-diphenylbenzamidine

**Code:** AM-4



**Experimental  
Procedure**

AM-4 was obtained by condensation of 4-trifluoromethylbenzoic acid, 98% (5.59 g, 29.40 mmol) and distilled aniline (5.37 mL, 58.80 mmol) in polyphosphoric acid trimethylsilyl ester (PPSE), at 175 °C under N<sub>2</sub>. The reaction was left for 12h and at the end a basic treatment with NaOH (1M, 500 mL) was needed to quench remaining PPSE. A yellow/brown solid was formed and filtered. For the purification by recrystallization the solid was dissolved in anhydrous ethanol and precipitated again with distilled water. The final pale-yellow solid was dry in a 50°C oven for 24h (9.22 g, 27.09 mmol, 92%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.29 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.33 – 7.24 (m, 2H), 7.10 – 6.94 (m, 3H), 6.82 – 6.73 (m, 1H), 6.60 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

**Elemental  
Analysis**

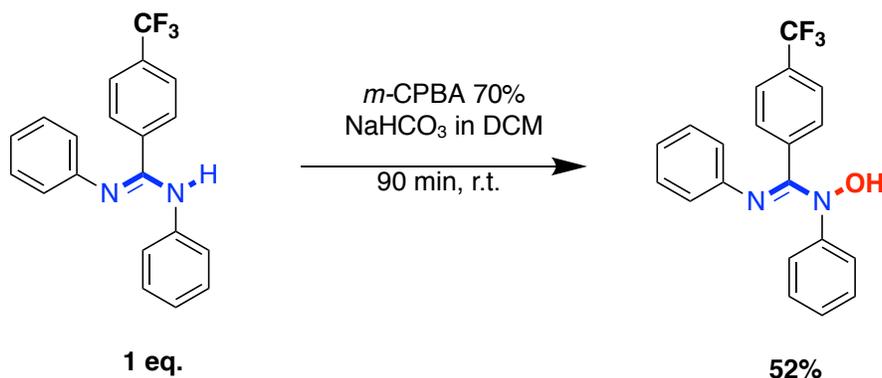
*Calc.* (%) for C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: C 70.58, H 4.44, N 8.23 ; *found*: C 70.53, H 4.41, N 8.23.

**References**

Modified synthesis from reference 1

Name: 4- trifluoromethyl -*N,N'*-diphenylbenzamidine *N*- oxide

Code: AMOX-4



**Experimental Procedure**

A solution of the compound AM-4 (3.42 g, 10.05 mmol) in DCM (275 mL) was prepared at room temperature in open air. After complete dissolution, solid NaCO<sub>3</sub> (4.22 g, 50.25 mmol) was added. The solution was stirred for 5 min before adding solid *meta*-chloro-peroxybenzoic acid 70% (*m*-CPBA) (2.72 g, 11.05 mmol). The reaction mixture was then stirred for 90 min. After filtration of NaCO<sub>3</sub> the remaining solution was transferred into a separatory funnel. It was washed with NaOH (2M) (3x30 mL), NaCl brine (3x30 mL) and finally with distilled water (3x30 mL). The organic phase was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>, and then filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. A yellow/brown solid was obtained, further purified by recrystallization in ethyl acetate/hexane. The final purified product of AMOX-4 was a yellow powder (1.88 g, 5.28 mmol, 52%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ .61 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 7.31 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.14 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.07 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.82 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.64 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 154.8, 147.1, 144.8, 136.7, 131.3, 129.3 (2C), 126.2 (2C), 125.7, 124.2, 123.0, 122.6.

**FT-IR**

IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3100 br, 3059 w, 1596 m, 1563 m, 1476 m, 1328 s, 1124 s, 1066 s, 1019 m, 936 m, 844 s, 751 s, 694 s, 495 m.

**Elemental Analysis**

*Calc.* (%) for C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O: C 67.41, H 4.24, N 7.86 ; *found*: C 67.15, H 4.14, N 7.84.

**UV-visible**

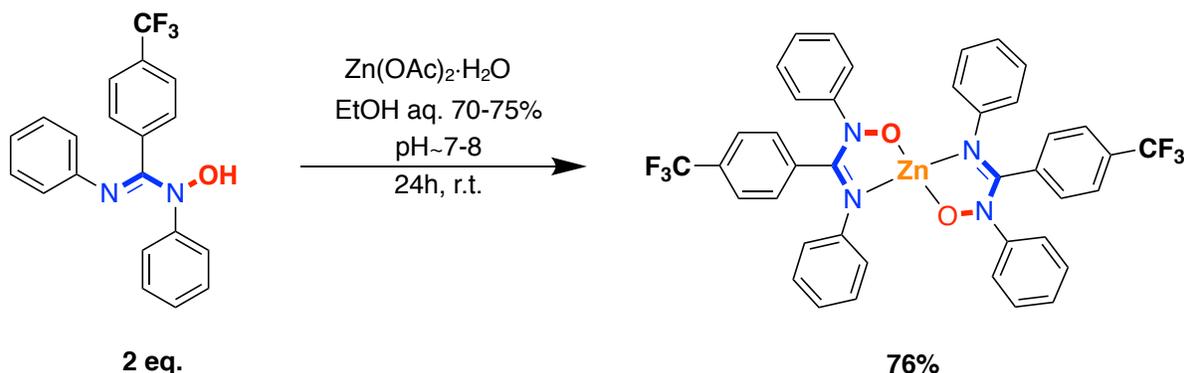
$\lambda_{max}$  = 272 nm,  $\epsilon$  = 1 090 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>  
 $\lambda_{max}$  = 355 nm,  $\epsilon$  = 7 290 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

## References

Synthesis inspired by reference 2

Name: Zinc(II), bis(4- trifluoromethyl -*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

Code: Zn-4



### Experimental Procedure

Solution A: Zinc acetate dihydrate (0.15 g, 0.70 mmol) was diluted in 20 mL of distilled water giving a transparent solution at pH 5-6 (pH paper). A white suspension formed after the addition of 2 drops of NaOH 1 M to reach pH 7.

Solution B: In a round bottom flask, a solution of AMOX-4 (0.50 g, 1.40 mmol) in 65 mL anhydrous ethanol was prepared and sonicated to obtain a clear yellow solution.

Solution A was quickly added to Solution B and a yellowish solid started to form. After 24h of stirring, the precipitate was filtrated and washed with water. It was then recovered in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by recrystallisation in DCM and hexane for a total reaction yield of 76 % (0.41 g, 0.53 mmol) of a pure light-yellow powder.

### NMR

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.20 – 7.14 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 5H), 7.06 – 7.01 (m, 2H), 6.92 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 6.67 (d, *J* = 7 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.5, 142.9, 134.6, 131.0 (3C), 128.7 (2C), 127.3, 126.5, 125.2 (2C), 125.0 (2C), 123.3, 122.2, 29.8.

### FT-IR

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3065 w, 1594 m, 1493 s, 1465 m, 1334 s, 1215 m, 1118 s, 1069 m, 1020 m, 963 m, 845 s, 767 m, 750 m, 696 s, 614 m, 493 m.

### Elemental Analysis

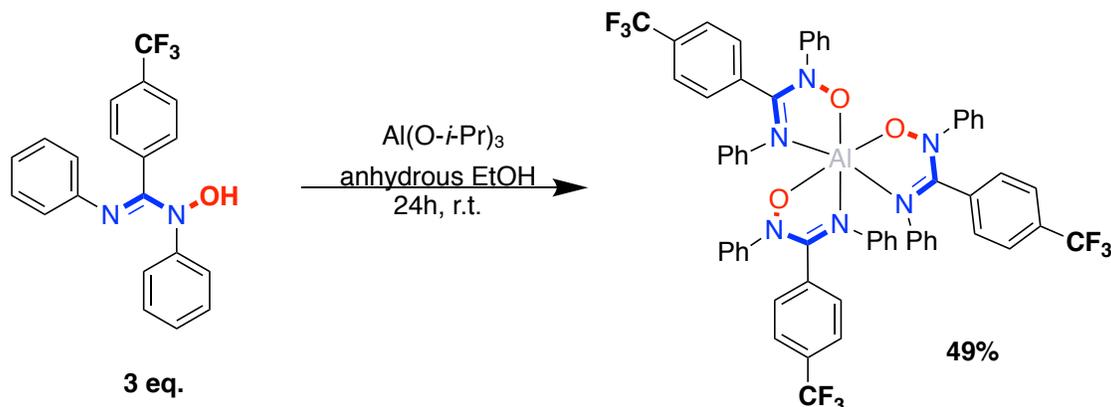
*Calc. (%)* for C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn: C 61.91, H 3.64, N 7.22 ; *found*: C 61.89, H 3.67, N 7.22.

### TGA

T<sub>d</sub> = 257 °C

<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max} = 273 \text{ nm}$ , $\epsilon = 53\,700 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 344 \text{ nm}$ , $\epsilon = 35\,600 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	< 1% in solid state
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ in solid state (powder)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.06 V (irr.), +1.25 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 3.00 \text{ eV}$ (413 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.91 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.31 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.31 \text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 3.05 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.11 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.06 \text{ eV}$
<b>References</b>	Modified synthesis from reference 3

**Name:** Aluminum(III), tris(4-trifluoromethyl-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )  
**Code:** Al-4



**Experimental Procedure**

In a round bottomed flask, a solution of AMOX-4 (0.50 g, 1.41 mmol, 3 eq.) in 40 mL anhydrous ethanol was prepared and sonicated to obtain a clear light-yellow solution. Aluminium *isopropoxide* (0.96 g, 0.47 mmol) was added but not completely dissolved. After 24h of stirring a cloudy yellow solution was obtained. The reaction was stopped and the precipitated filtrated. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. The solid was dissolved in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and then filtrated again. Purification was done by a trituration in ethyl acetate. The total reaction yield was of 49% (0.25 g, 0.23 mmol) of a pure yellow-white powder.

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.17 (m, 13H), 7.17 – 7.01 (m, 11H), 7.01 – 6.90 (m, 9H), 6.86 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.48 – 6.42 (m, 4H), 6.32 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.1, 154.7, 154.0, 147.3, 146.9, 146.1, 142.6, 141.7 (2C), 135.5, 134.8, 134.5, 131.1 (2C), 130.7, 128.4 (2C), 128.0 (2C), 127.5 (2C), 126.4 (3C), 125.5 (7C), 124.7, 123.4, 123.7.

**FT-IR**

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3062 w, 1581 m, 1537 s, 1512 s, 1489 s, 1467 m, 1324 s, 1124 s, 1109 s, 1066 s, 1020 m, 969 m, 847 s, 765 m, 694 s, 508 m.

**Elemental Analysis**

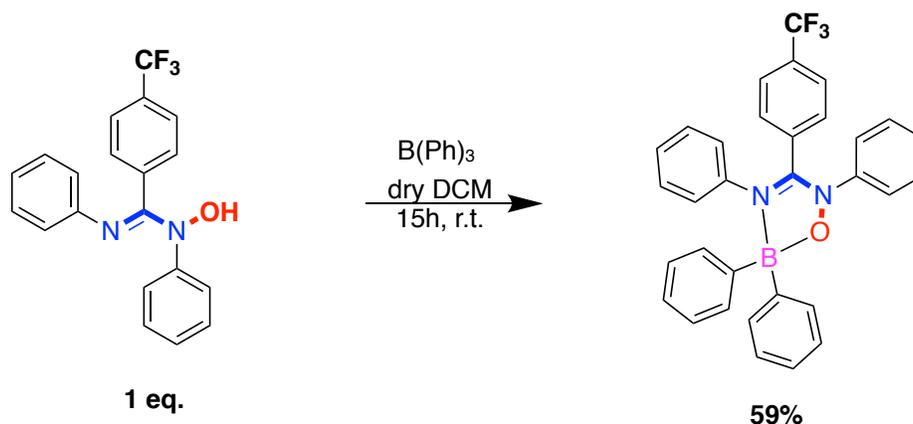
Calc. (%) for C<sub>60</sub>H<sub>42</sub>AlF<sub>9</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>·0.5 H<sub>2</sub>O: C 65.40, H 3.93, N 7.63 ; *found*: C 65.18, H 3.87, N 7.59.

**UV-visible**

$\lambda_{max}$  = 277 nm,  $\epsilon$  = 31 600 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>  
 $\lambda_{max}$  = 347 nm,  $\epsilon$  = 19 000 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	2% in solid state (dried powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 531 \text{ nm}$ in solid state (powder with molecules of EtOH) $\lambda_{\text{em}} = 554 \text{ nm}$ in solid state (dried powder)
<b>E-chem</b> (vs. Fc/Fc <sup>+</sup> )	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +0.84 V (irr.), +1.00 V (irr), +1.19 V (irr).
<b>Experimental</b> <b>frontier</b> <b>molecular</b> <b>orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 3.00 \text{ eV}$ (414 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.76 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.16 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.16 \text{ eV}$
<b>Theoretical</b> <b>frontier</b> <b>molecular</b> <b>orbitals</b>	$E_g = 3.08 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.09 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.02 \text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 4

**Name:** Diphenyl (4-trifluoromethyl-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )boron  
**Code:** B-4



**Experimental Procedure**

The ligand AMOX-4 (0.34 g, 0.95 mmol) was dissolved in dry DCM (30 mL). Solid triphenylborane (0.23 g, 0.95 mmol) was added and the reaction was stirred for 15h at room temperature. At the end of the reaction the solvent was evaporated to dryness and a brown solid was obtained. The purification process was in two steps. First, the compound was passed through a silica gel column with a mixture of (8:2) hexane and ethyl acetate as eluent to remove traces of residual AMOX-4. Secondly, after evaporation of the solvent, the solid was triturated with hexane in a sonicating bath. The purified product of B-4, a pale-yellow solid, was then recuperated by filtration. The final yield of the reaction was 59% (0.29 g, 0.56 mmol).

X-Ray quality crystals were obtained from DCM/hexane in an oven at 50 °C.

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 – 7.49 (m, 6H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.32 – 7.20 (m, 12H), 7.07 – 6.99 (m, 3H), 6.72 – 6.63 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.6, 139.0, 137.7, 133.2, 130.5, 129.3, 128.8, 128.3, 127.3, 126.9, 126.5 (2C), 124.5, 121.9.

**FT-IR**

IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3070 w, 3007 w, 1581 m, 1539 s, 1488 m, 1321 s, 1220 m, 1130 s, 1064 m, 1033 m, 931 m, 840 m, 742 s, 698 s, 538 m.

**Elemental Analysis**

*Calc. (%)* for C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O: C 73.86, H 4.65, N 5.38 ; *found*: C 73.83, H 4.58, N 5.33

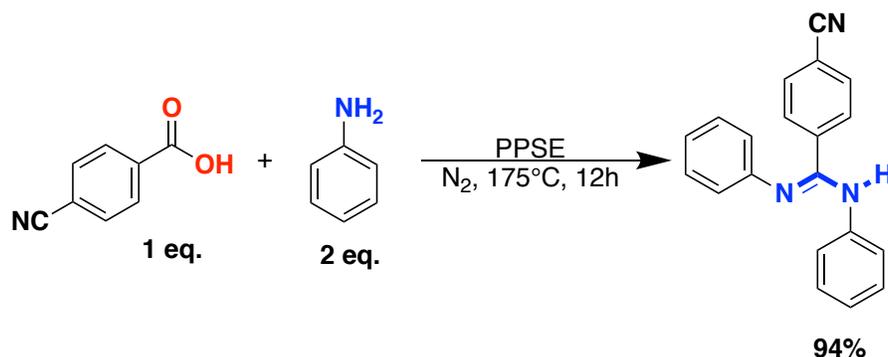
**TGA**

T<sub>d</sub> = 250°C

<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max}$ (sh) = 264 nm, $\epsilon = 11\,300\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 352\text{ nm}$ , $\epsilon = 7\,500\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{PL}</math></b>	25 % in solid state (crystalline powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$ $\lambda_{em} = 488\text{ nm}$ in solid state (crystalline powder) $\lambda_{em} = 546\text{ nm}$ in solid state (amorphous solid)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.42 V (irr); Reduction: -1.95 V (irr)
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g\text{ optic}}(\lambda_{onset}) = 2.95\text{ eV}$ (420 nm) $E_{ox\_onset} = +1.25\text{ V}$ $E_{red\_onset} = -1.72\text{ V}$ $E_{HOMO} = -5.65\text{ eV}$ $E_{LUMO} = -2.70\text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 3.14\text{ eV}$ $E_{HOMO} = -5.65\text{ eV}$ $E_{LUMO} = -2.51\text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 5

**Name:** 4-cyano-*N,N'*-diphenylbenzamidine

**Code:** AM-5



**Experimental Procedure**

AM-5 was obtained by condensation of 4-cyanobenzoic acid, 99% (3.70 g, 25.14 mmol) and distilled aniline (4.60 mL, 50.29 mmol) in polyphosphoric acid trimethylsilyl ester (PPSE), at 175 °C under N<sub>2</sub>. The reaction was left for 12h and at the end a basic treatment with NaOH (1M, 500 mL) was needed to quench remaining PPSE. A yellowish solid was formed, filtered and then recovered in DCM to be dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. For the purification by recrystallization the solid was dissolved in ethyl acetate and precipitated with hexane. The purified product of AM-5 was a pale-yellow powder (7.02 g, 23.60 mmol, 94%).

**NMR**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.33 (s, 1H), 7.93 – 7.75 (m, 4H), 7.49 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.36 – 7.18 (m, 2H), 7.11 – 6.93 (m, 3H), 6.85 – 6.70 (m, 1H), 6.65 – 6.50 (m, 2H).

**Elemental Analysis**

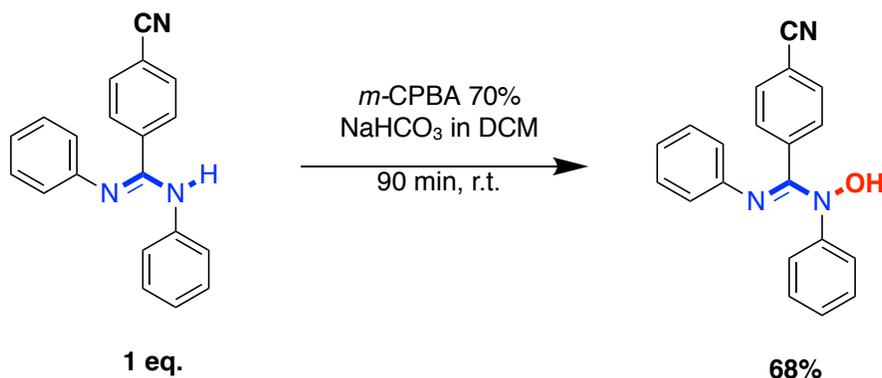
*Calc. (%)* for C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O: C 78.41, H 5.26, N 13.72; *found*: C 78.23, H 5.34, N 13.64.

**References**

Modified synthesis from reference 1

Name: 4-cyano-*N,N'*-diphenylbenzamidine *N*-oxide

Code: AMOX-5



### Experimental Procedure

A solution of the compound AM-5 (3.00 g, 10.09 mmol) in DCM (275 mL) was prepared at room temperature in open air and after complete dissolution, solid NaCO<sub>3</sub> (4.24 g, 50.45 mmol) was added. The solution was stirred for 5 min before adding solid meta-chloro-peroxybenzoic acid 70% (*m*-CPBA) (2.73 g, 11.09 mmol). The reaction mixture was then stirred for 90 min. After filtration of NaCO<sub>3</sub> the remaining solution was transferred into a separatory funnel. It was washed with NaOH (2M) (3x30 mL), NaCl brine (3x30 mL) and finally with distilled water (3x30 mL). The organic phase was dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub> and then filtered. Filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. A yellow/brown solid was obtained, further purified by trituration in ethyl acetate. The final purified product of AMOX-5 was a yellow powder (2.16 g, 6.89 mmol, 68%).

### NMR

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 4H), 7.31 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.15 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.07 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.83 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 153.5, 146.0, 143.8, 136.5, 131.9, 130.5, 128.5 (2C), 125.7, 123.4, 122.2, 121.8, 118.2, 111.4.

### FT-IR

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3096 w, 3071 w, 2232 m, 1595 m, 1565 s, 1474 m, 1199 m, 1143 s, 1062 s, 1029 w, 935 m, 839 s, 750 s, 696 s, 554 m, 501 m.

### Elemental Analysis

*Calc.* (%) for C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O: C 76.66, H 4.82, N 13.41; *found*: C 76.54, H 4.78, N 13.43.

### UV-visible

$\lambda_{max}$  = 278 nm,  $\epsilon$  = 1 350 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

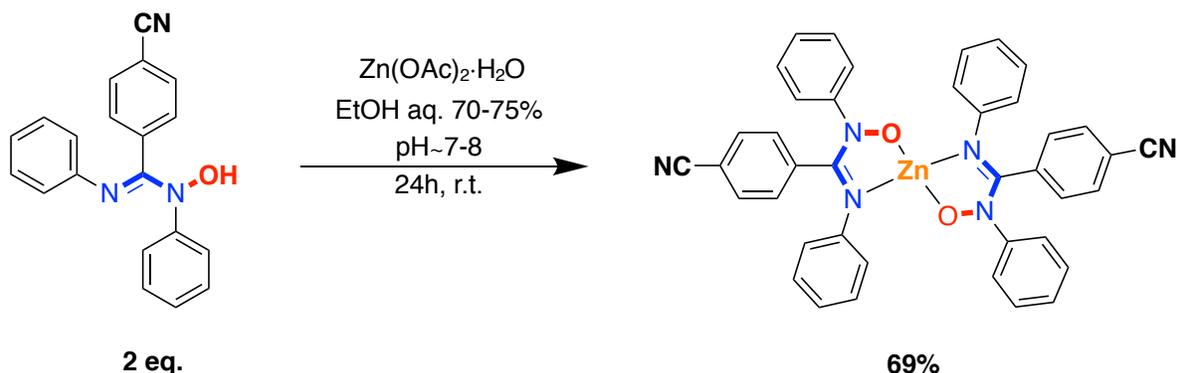
$\lambda_{max}$  = 378 nm,  $\epsilon$  = 4 900 cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>

## References

Synthesis inspired by reference 2

Name: Zinc(II), bis(4-cyano-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

Code: Zn-5



### Experimental Procedure

**Solution A:** Zinc acetate dihydrate (0.18 g, 0.80 mmol) was dissolved in 20 mL of distilled water giving a transparent solution at pH 5-6 (pH paper). A white suspension formed after the addition of 2 drops of NaOH (1M) to reach pH 7.

**Solution B:** In a round bottom flask, a solution of AMOX-4 (0.50 g, 1.60 mmol) in 65 mL anhydrous ethanol was prepared and sonicated to obtain a clear yellow solution.

Solution A was quickly added to Solution B and a yellowish solid started to form. After 24h of stirring at room temperature, the precipitate was filtrated and washed with water. It was then recovered in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and filtered. Filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. Purification was done by recrystallisation in DCM and hexane for a total reaction yield of 69 % (0.38 g, 0.55 mmol) of a pure yellow powder.

X-Ray quality crystals were obtained from a solution of 1 mg of Zn-5 in a mixture 3:7 of DCM/hexane for a total of 5 mL at r.t.

### NMR

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.15 (m, 3H), 7.05 (m, 6H), 6.92 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 6.64 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.3, 146.4, 142.9, 136.0, 132.1, 131.3, 129.0 (2C), 127.7, 126.7, 125.3, 123.8, 118.3, 113.2, 30.1.

### FT-IR

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3058 w, 2233 m, 1593 w, 1490 s, 1462 m, 1311 m, 1214 m, 1044 m, 1023 m, 963 m, 840 m, 757 m, 698 m, 612 m, 419 w.

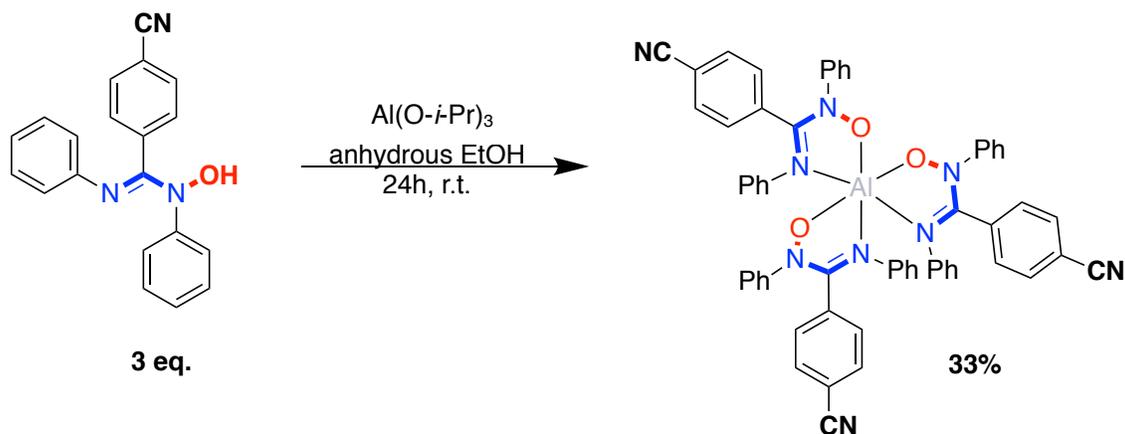
### Elemental Analysis

Calc. (%) for C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Zn: C 69.62, H 4.09, N 12.18 ; found: C 69.63, H 4.05, N 12.23.

<b>TGA</b>	$T_d = 257\text{ }^\circ\text{C}$
<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max} = 284\text{ nm}, \epsilon = 764\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 365\text{ nm}, \epsilon = 239\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{PL}</math></b>	<1% in solid state
<b>Emission</b>	$\lambda_{exc} = 350\text{ nm}$ $\lambda_{em} = 570\text{ nm}$ in solid state (powder)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.13 V (irr.), +1.29 V (irr); Reduction: -1.80 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g\text{ optic}}(\lambda_{onset}) = 2.85\text{ eV}$ (435 nm) $E_{ox\_onset} = +0.90\text{ V}$ $E_{HOMO} = -5.30\text{ eV}$ $E_{LUMO} = -2.45\text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 2.76\text{ eV}$ $E_{HOMO} = -5.20\text{ eV}$ $E_{LUMO} = -2.44\text{ eV}$
<b>References</b>	Modified synthesis from reference 3

**Name:** Aluminum(III), tris(4-cyano-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )

**Code:** Al-5



### Experimental Procedure

In a round bottomed flask, a solution of AMOX-5 (0.50 g, 1.62 mmol) in 40 mL anhydrous ethanol was prepared and sonicated to obtain a clear yellow solution. Aluminium *isopropoxide* (0.11 g, 0.54 mmol) was added but not completely dissolved. After 24h of stirring at room temperature a cloudy yellow solution was obtained. The reaction was stopped and the precipitated filtrated. The filtrate was evaporated to dryness with a rotary evaporator under vacuum. The solid was dissolved in DCM, dried with MgSO<sub>4</sub> and then filtrated again. Purification was done by a trituration in ethyl acetate. The total reaction yield was of 33% (0.17 g, 0.18 mmol) of a pure yellow powder.

X-Ray quality crystals were obtained from CDCl<sub>3</sub> at r.t.

### NMR

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.26 (s, 13H), 7.20 – 7.04 (m, 10H), 7.06 – 6.91 (m, 10H), 6.92 – 6.86 (m, 1H), 6.51 – 6.39 (m, 6H), 6.30 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.4, 154.1, 153.4, 146.8, 146.4, 145.6, 142.2 (2C), 141.1 (2C), 136.1, 135.5, 135.2, 131.7 (2C), 131.09, 130.0 (2C), 128.2 (2C), 127.8, 127.2, 126.7, 126.5 (2C), 125.6 (3C), 124.8, 123.8 (2C), 118.1 (3C), 112.7 (3C).

### FT-IR

(ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3061 w, 2935 w, 2835 w, 1606 m, 1578 m, 1516 s, 1297 m, 1253 m, 1224 m, 1074 w, 1034 m, 1020 m, 966 m, 838 m, 768 m, 692 s, 513 m, 460 m.

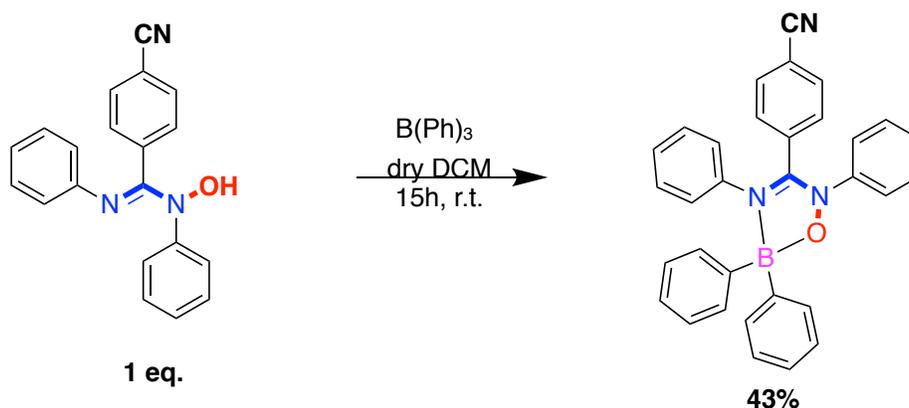
### TGA

T<sub>d</sub> = 311°C

<b>UV-visible</b>	$\lambda_{max} = 288 \text{ nm}$ , $\epsilon = 30\,200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ $\lambda_{max} = 373 \text{ nm}$ , $\epsilon = 9\,200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
<b><math>\Phi_{\text{PL}}</math></b>	3 % in solid state (dried powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$ in solid state (powder with molecules of EtOH) $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$ in solid state (dried powder)
<b>E-chem</b> (vs. Fc/Fc <sup>+</sup> )	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.07 V (irr.), +1.40 V (irr); Reduction: -1.82 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{\text{onset}}) = 2.81 \text{ eV}$ (442 nm) $E_{\text{ox\_onset}} = +0.96 \text{ V}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.36 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.55 \text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 2.71 \text{ eV}$ $E_{\text{HOMO}} = -5.14 \text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -2.43 \text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 4

**Name:** Diphenyl (4-cyano-*N,N'*-diphenylbenzamidinate-*N*-oxide- $\kappa N, \kappa O$ )boron

**Code:** B-5



**Experimental Procedure**

The ligand AMOX-5 (0.18 g, 0.58 mmol) was dissolved in dry DCM (6.0 mL). Solid triphenylborane (0.14 g, 0.58 mmol) was added and the reaction was stirred for 15h at room temperature. At the end of the reaction the solvent was evaporated to dryness and a brown solid was obtained. The purification process was in two steps. First, the compound was passed through a silica gel column with a mixture of (8:2) hexane and ethyl acetate as eluent to remove traces of residual AMOX-5. Secondly, after evaporation of the solvent, the solid was recrystallized with ethyl acetate/hexane. The purified product of B-5, a yellow solid, was then recuperated by filtration. The final yield of the reaction was 43% (0.12 g, 0.25 mmol).

X-Ray quality crystals were obtained DCM/hexane in an oven at 50 °C.

**NMR**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56 – 7.50 (m, 6H), 7.34 – 7.21 (m, 14H), 7.09 – 6.99 (m, 3H), 6.69 – 6.64 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.2, 138.8, 137.5, 133.2, 132.7, 130.7, 130.1, 129.4, 128.9, 128.5, 127.3, 126.7 (3C), 124.5, 117.4, 115.3.

**FT-IR**

(ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3068 w, 3001 w, 2230 w, 1586 w, 1568 m, 1527 s, 1489 m, 1314 w, 1017 m, 999 m, 930 m, 837 m, 743 s, 704 s, 692 s, 556 m, 507 m.

**Elemental Analysis**

*Calc.* (%) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}$ : C 80.51, H 5.07, N 8.80 ; *found*: C 80.22, H 5.09, N 8.70

**TGA**

$T_d = 261^\circ\text{C}$

**UV-visible**

$\lambda_{max}$  (sh) = 283 nm,  $\epsilon = 12\,600\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$

$\lambda_{max} = 369 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5\,300 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$

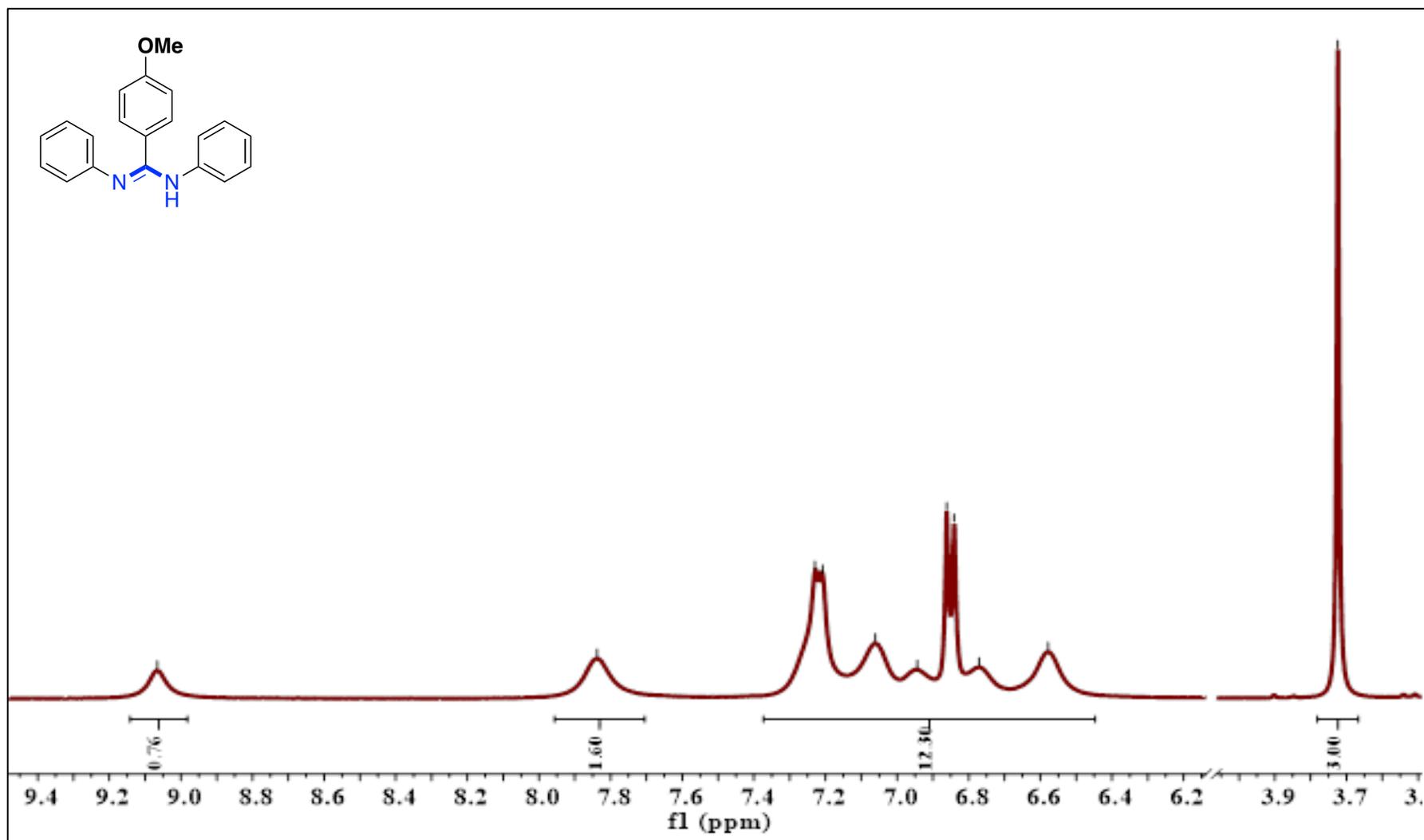
<b><math>\Phi_{PL}</math></b>	19 % in solid state (crystalline powder)
<b>Emission</b>	$\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 488 \text{ nm}$ in solid state (crystalline powder) $\lambda_{em} = 534 \text{ nm}$ in solid state (amorphous solid)
<b>E-chem (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</b>	(in 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> in DCM; scan rate is 100 mV s <sup>-1</sup> ) Oxidation: +1.48 V (irr); Reduction: -1.83 V (irr).
<b>Experimental frontier molecular orbitals</b>	$E_{g \text{ optic}} (\lambda_{onset}) = 2.78 \text{ eV}$ (446 nm) $E_{ox\_onset} = +1.35 \text{ V}$ $E_{red\_onset} = -1.42 \text{ V}$ $E_{HOMO} = -5.75 \text{ eV}$ $E_{LUMO} = -2.97 \text{ eV}$
<b>Theoretical frontier molecular orbitals</b>	$E_g = 2.84 \text{ eV}$ $E_{HOMO} = -5.68 \text{ eV}$ $E_{LUMO} = -2.85 \text{ eV}$
<b>References</b>	Synthesis inspired by reference 5

## REFERENCES:

1. (a) Lopez, S.; Restrepo, J.; Salazar, J., Polyphosphoric Acid Trimethylsilylester: A Useful Reagent for Organic Synthesis. *J Chem Res* **2007**, (9), 497-502; (b) Shin-ichi, O.; Amane, M.; Masa-aki, K.; Yoshio, I., Synthesis of Amides and Amidines by Reaction of Carboxylic Acids and Amines in the Presence of Polyphosphoric Acid Trimethylsilyl Ester (PPSE). *Bull Chem Soc Jpn* **1986**, 59 (7), 2171-2177; (c) Ogata, S.; Mochizuki, A.; Kakimoto, M.; Imai, Y., Cheminform Abstract: Synthesis of Amides and Amidines by Reaction of Carboxylic Acids and Amines in the Presence of Polyphosphoric Acid Trimethylsilyl Ester (PPSE). *Chem Informationsdienst* **1986**, 17 (49).
2. Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; Hanan, G. S., Facile Synthesis of Hydroxyformamidines by the N-Oxidation of Their Corresponding Formamidines. *Synlett* **2011**, 2011 (03), 405-409.
3. Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; Ferreira, J. G.; Hanan, G. S., The Relationship between Structure and Properties in Zn(II) Complexes of Bulky N,N'-Diarylformamidinate N-Oxides. *Eur J Inorg Chem* **2016**, 2016 (1), 177-185.
4. Pérez-Bolívar, C.; Takizawa, S.-y.; Nishimura, G.; Montes, V. A.; Anzenbacher, P., High-Efficiency Tris(8-Hydroxyquinoline)Aluminum (Alq3) Complexes for Organic White-Light-Emitting Diodes and Solid-State Lighting. *Chem - Eur J* **2011**, 17 (33), 9076-9082.
5. (a) Wu, Q.; Esteghamatian, M.; Hu, N.-X.; Popovic, Z.; Enright, G.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Wang, S., Synthesis, Structure, and Electroluminescence of BR2q (R = Et, Ph, 2-Naphthyl and Q = 8-Hydroxyquinolato). *Chem Mater* **2000**, 12 (1), 79-83; (b) Singh, Y. P.; Rupani, P.; Singh, A.; Rai, A. K.; Mehrotra, R. C.; Rogers, R. D.; Atwood, J. L., Synthesis and IR, UV, NMR (1h and 11b), and Mass Spectral Studies of New Beta-Ketoamine Complexes of Boron: Crystal and Molecular Structure of OC6H4OBOC(R)CHC(R')NR'' (R = p-C6H4, R' = C6H5, R'' = CH3). *Inorg Chem* **1986**, 25 (17), 3076-3081; (c) Ahmet, K.; Ismail, K.; Mustafa, D.; Ismail, O.; Halil, K. İ.; Ataman, G., Synthesis and Characterization of the Hemi-Salen Ligands and Their Triboron Complexes: Spectroscopy and Examination of Anticancer Properties. *Chem Biodiversity* **2018**, 15 (1), e1700428.

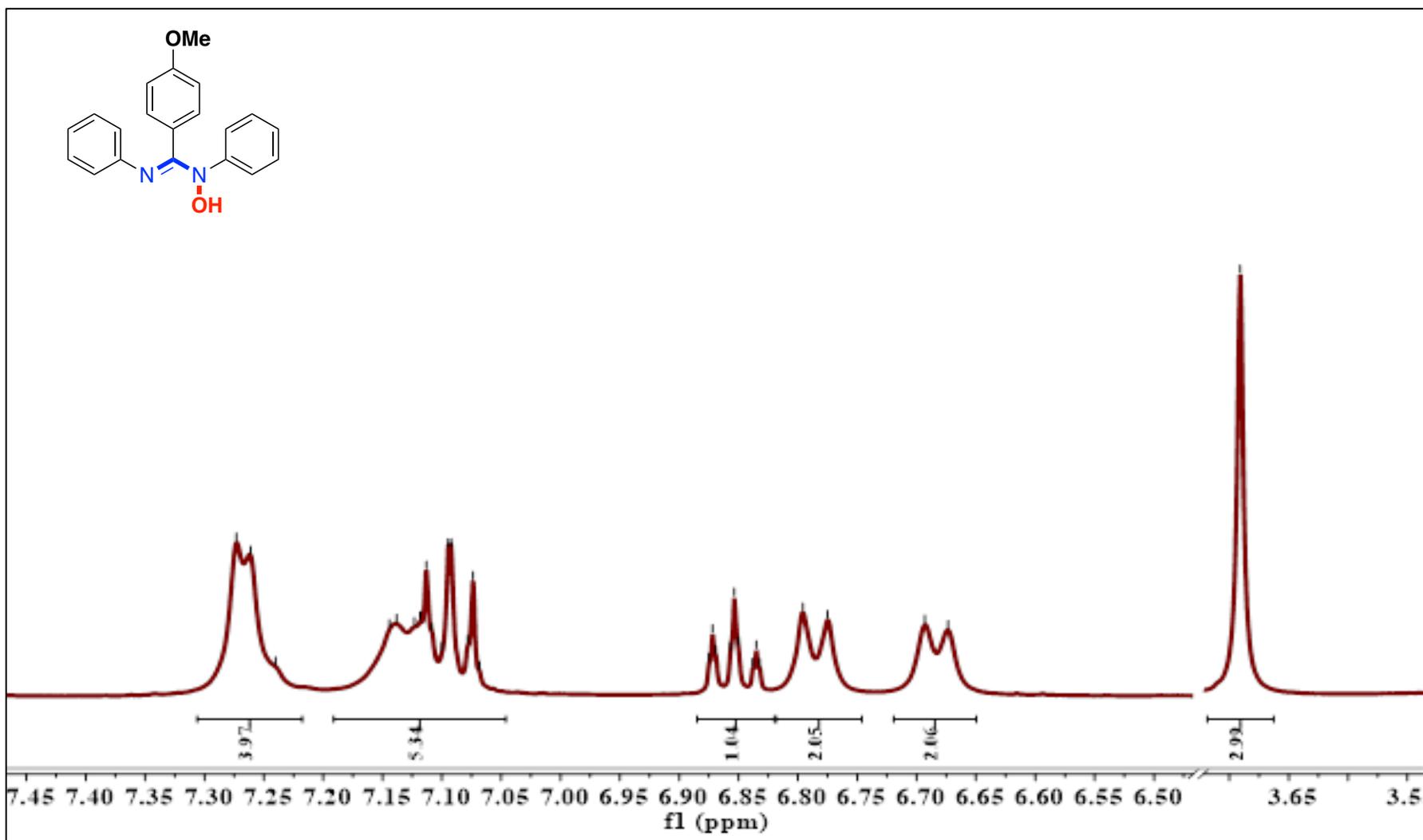
## 6.3 Spectres RMN

AM-1



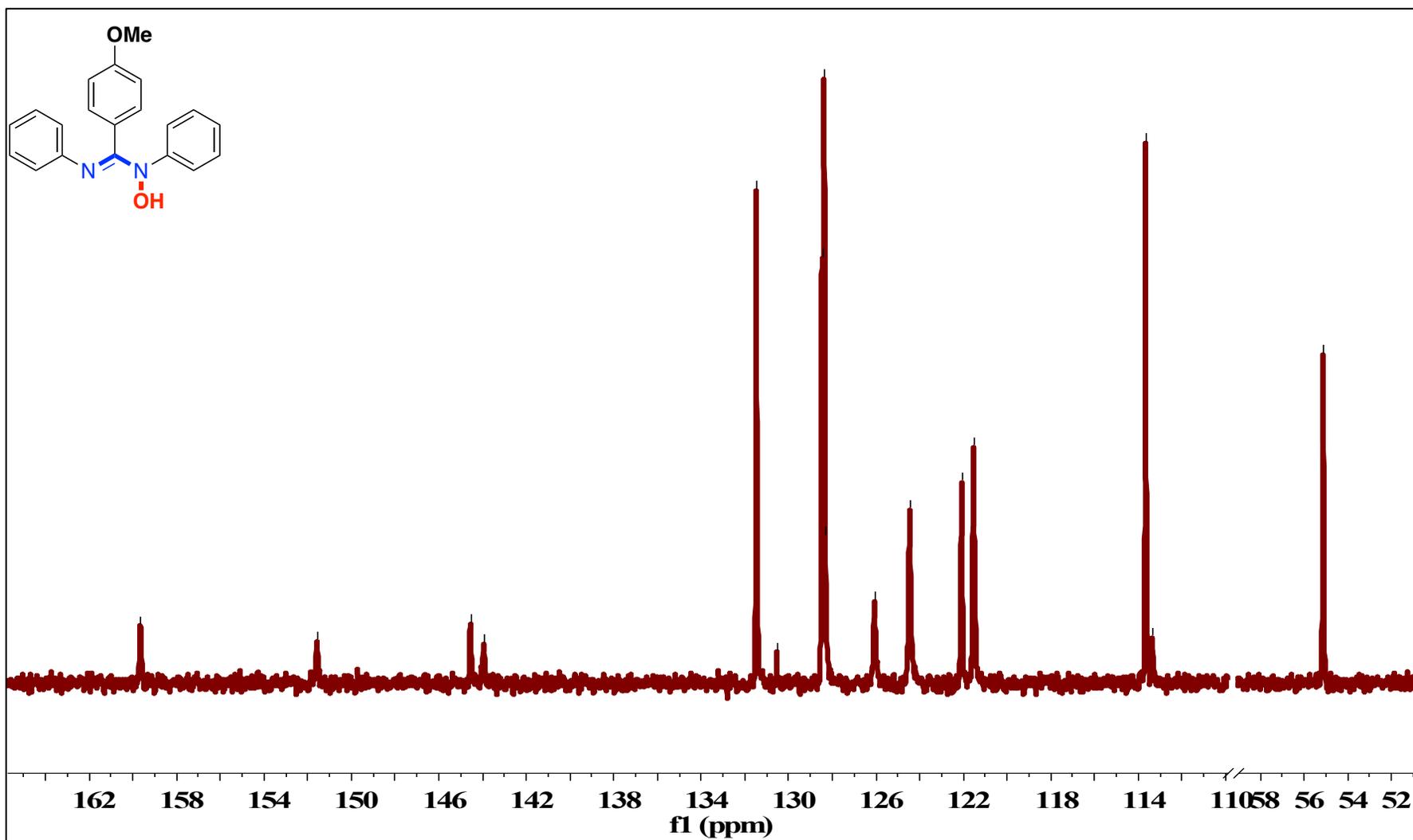
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.07 (s, 1H), 7.96 – 7.70 (m, 2H), 7.37 – 6.45 (m, 12H), 3.72 (s, 3H).

AMOX-1



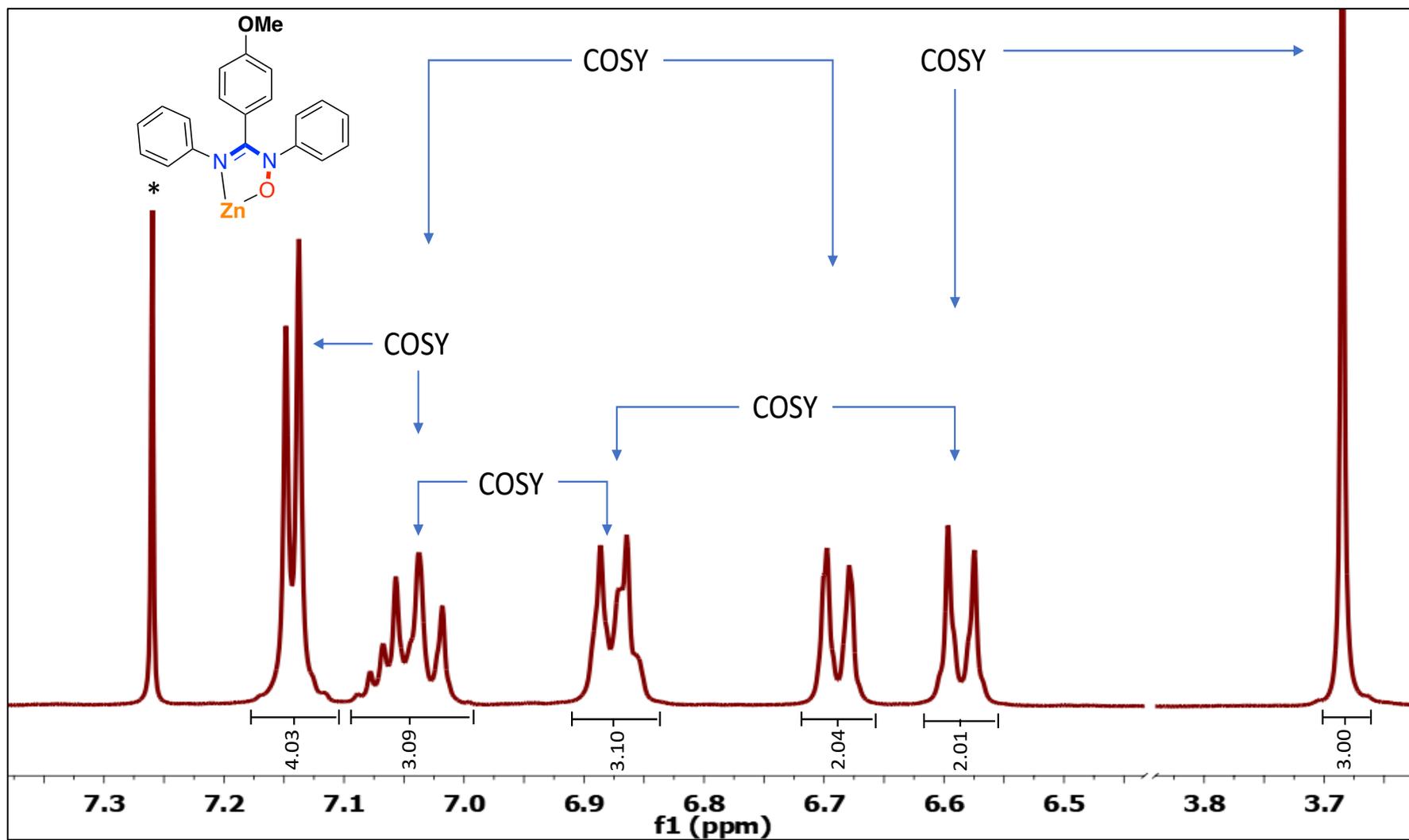
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.27 (d, *J* = 5 Hz, 4H), 7.19 – 7.05 (m, 5H), 6.88 – 6.82 (m, 1H), 6.79 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.68 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 3.69 (s, 3H).

AMOX-1



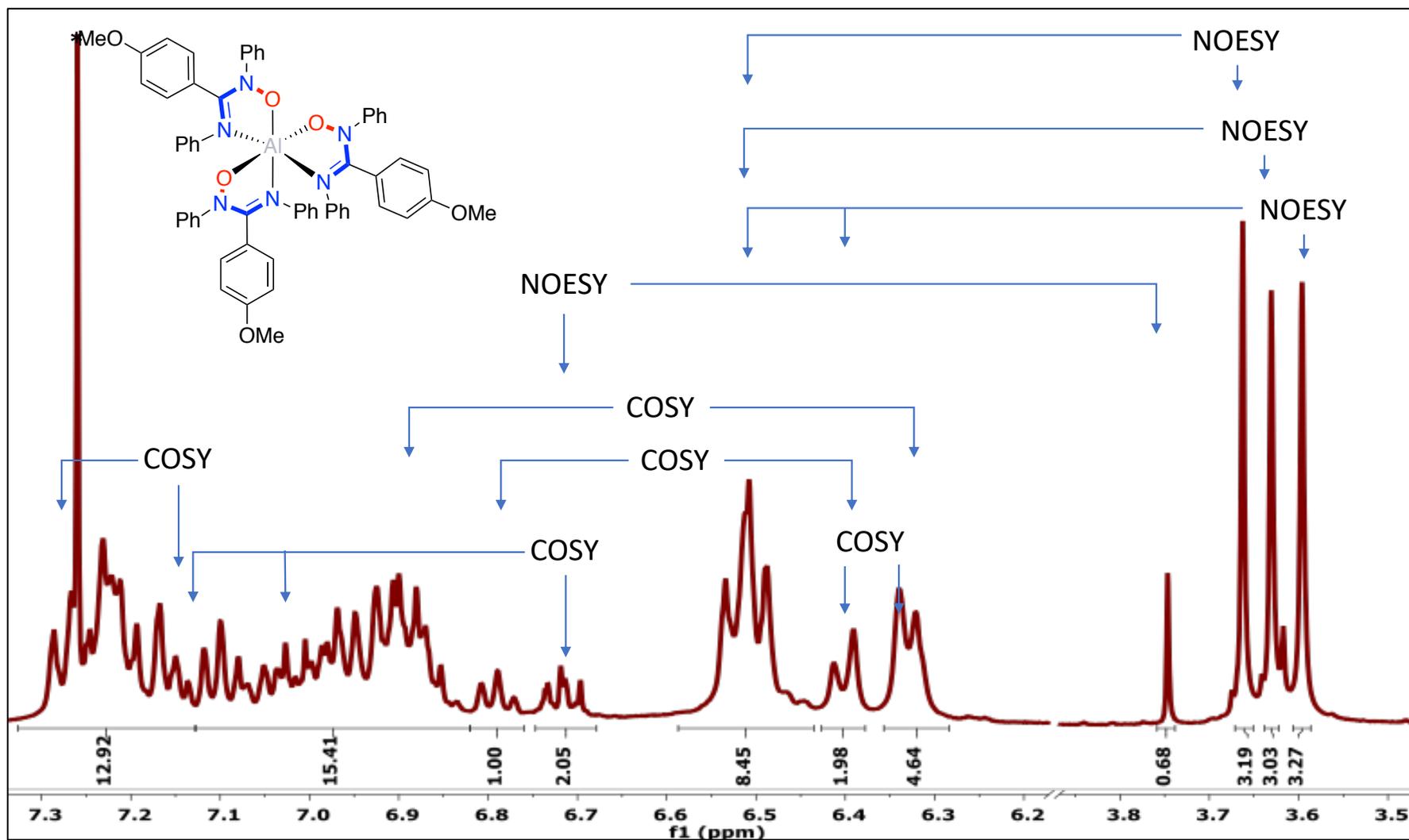
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 159.6, 151.5, 144.5, 143.9, 131.4, 128.4 (2C), 126.0, 124.4, 122.0, 121.5, 113.5 (2C), 55.1.

## Zn-1



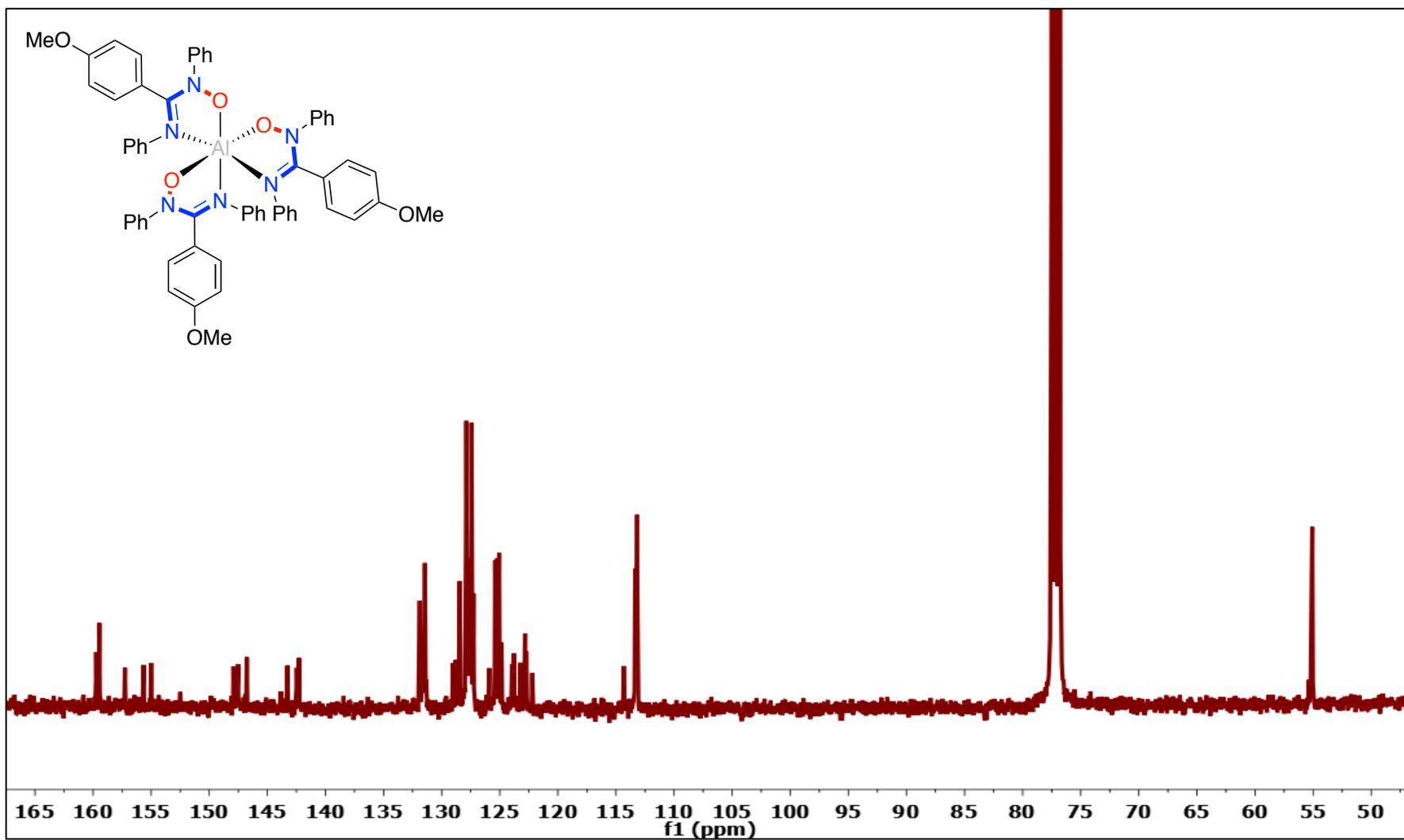
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.14 (d, *J* = 4 Hz, 4H), 7.09 – 7.00 (m, 3H), 6.91 – 6.83 (m, 3H), 6.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.59 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 3.68 (s, 3H).

Al-1



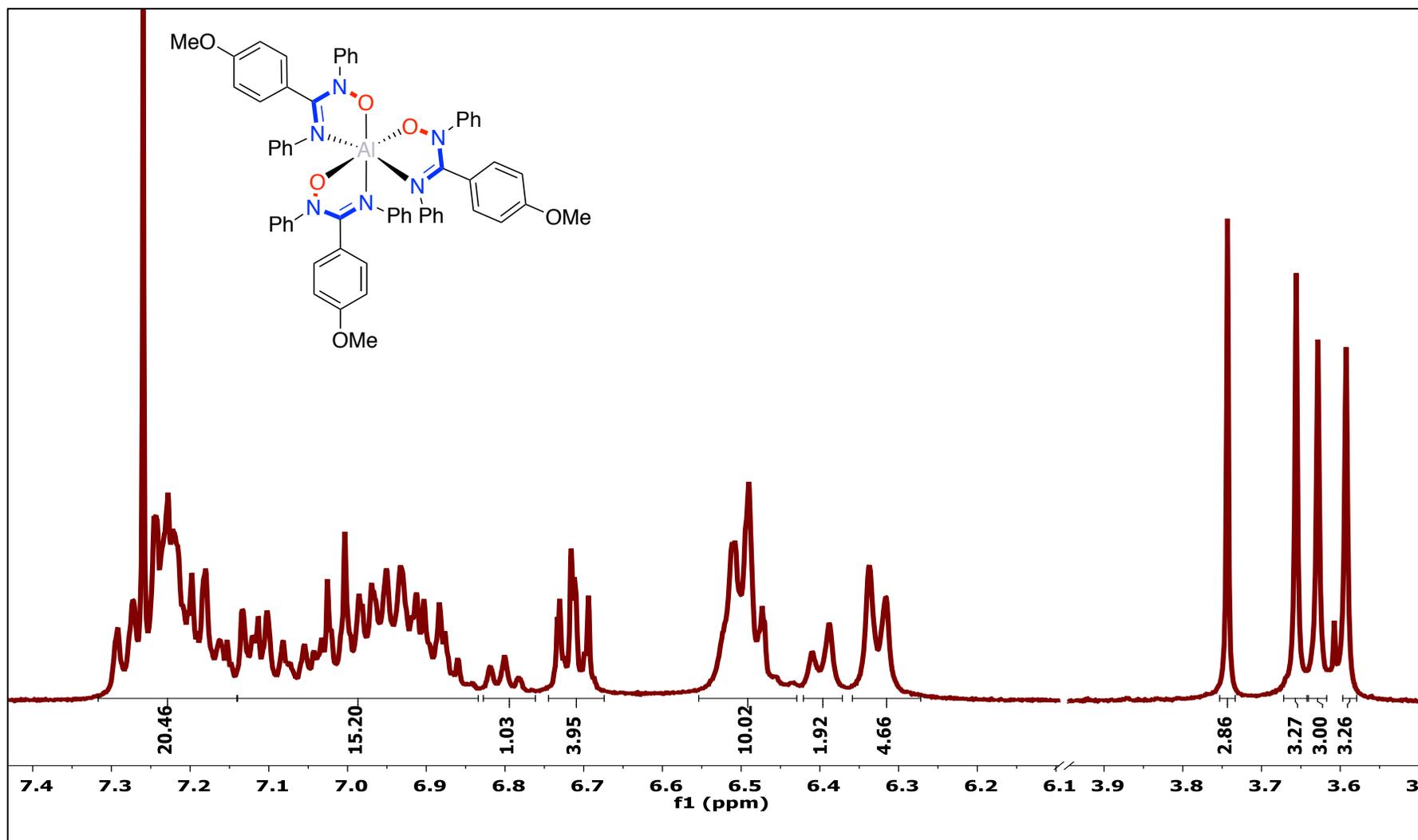
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.13 (m, 13H), 7.13 – 6.82 (m, 15H), 6.79 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.75 – 6.68 (m, 2H), 6.59 – 6.44 (m, 8H), 6.40 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 6.33 (d, *J* = 7 Hz, 5H), 3.75 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.60 (s, 3H).

Al-1



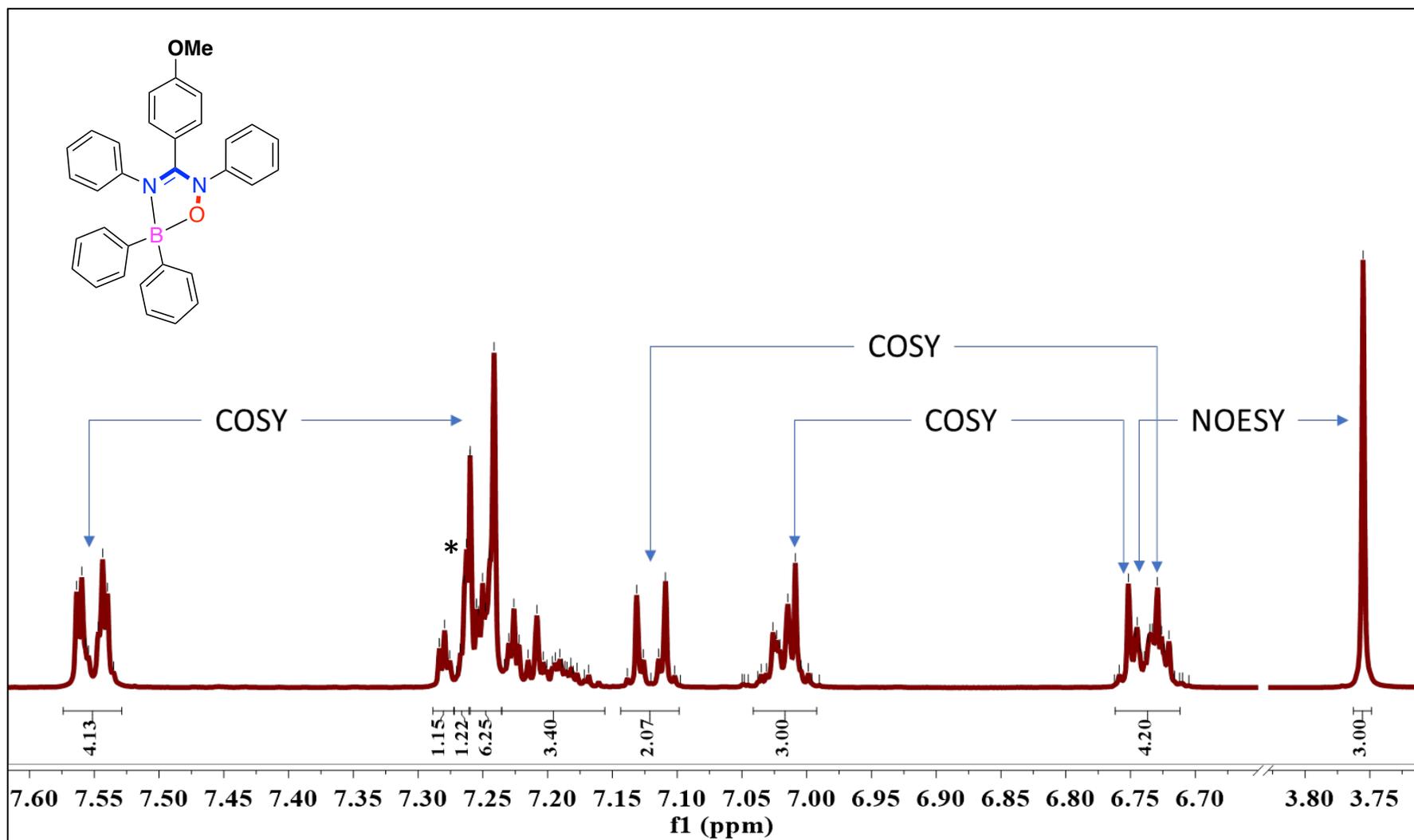
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.6 (2C), 157.2, 155.6, 155.0, 152.5, 147.9, 147.5, 146.8, 143.83, 143.3, 142.4 (2C), 131.6 (3C), 129.0, 128.8, 128.4, 127.5 (6C), 125.9, 125.3 (2C), 125.1 (3C), 124.9 (2C), 123.9 (3C), 123.2, 122.6 (4C), 114.3, 113.3 (2C), 55.2 (3C).

Al-1 + D<sub>2</sub>O



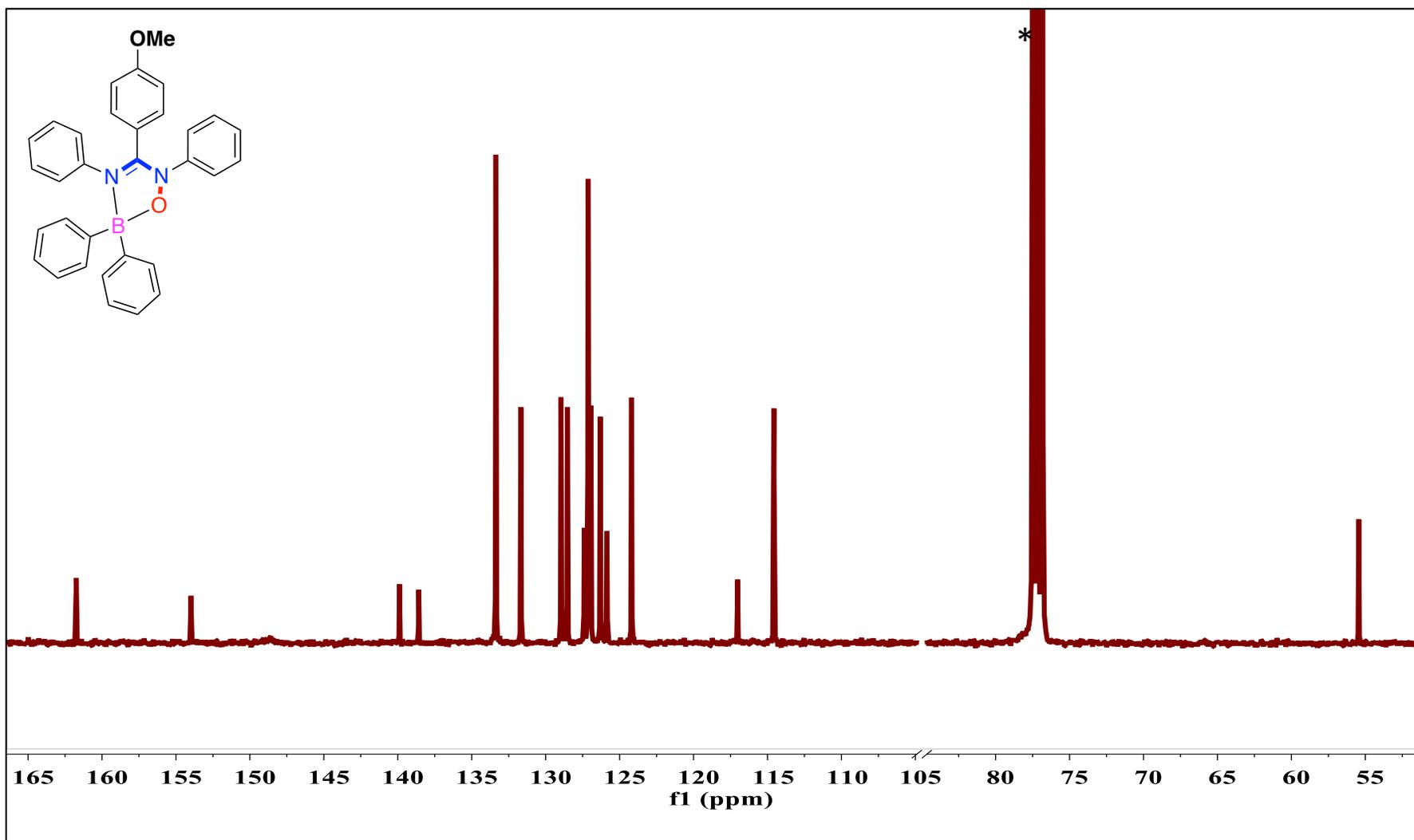
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32 – 7.14 (m, 20H), 7.14 – 6.83 (m, 15H), 6.80 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.74 – 6.67 (m, 4H), 6.55 – 6.43 (m, 10H), 6.40 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 6.33 (d, *J* = 8 Hz, 5H), 3.74 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.59 (s, 3H).

B-1



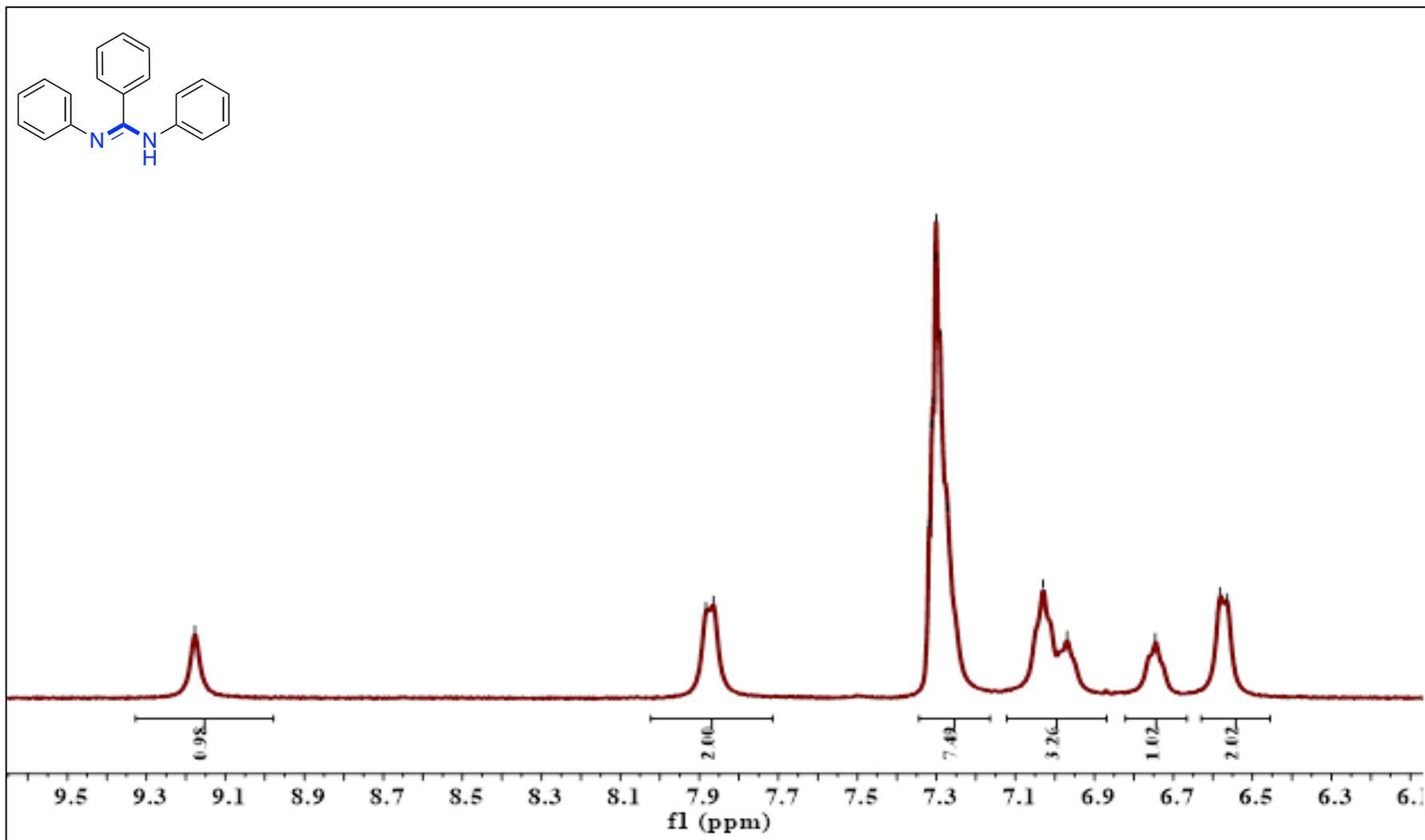
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.57 – 7.53 (m, 4H), 7.29 – 7.27 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.27 – 7.24 (m, 6H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 7.14 – 7.10 (m, 2H), 7.04 – 6.99 (m, 3H), 6.76 – 6.71 (m, 4H), 3.76 (s, 3H).

B-1



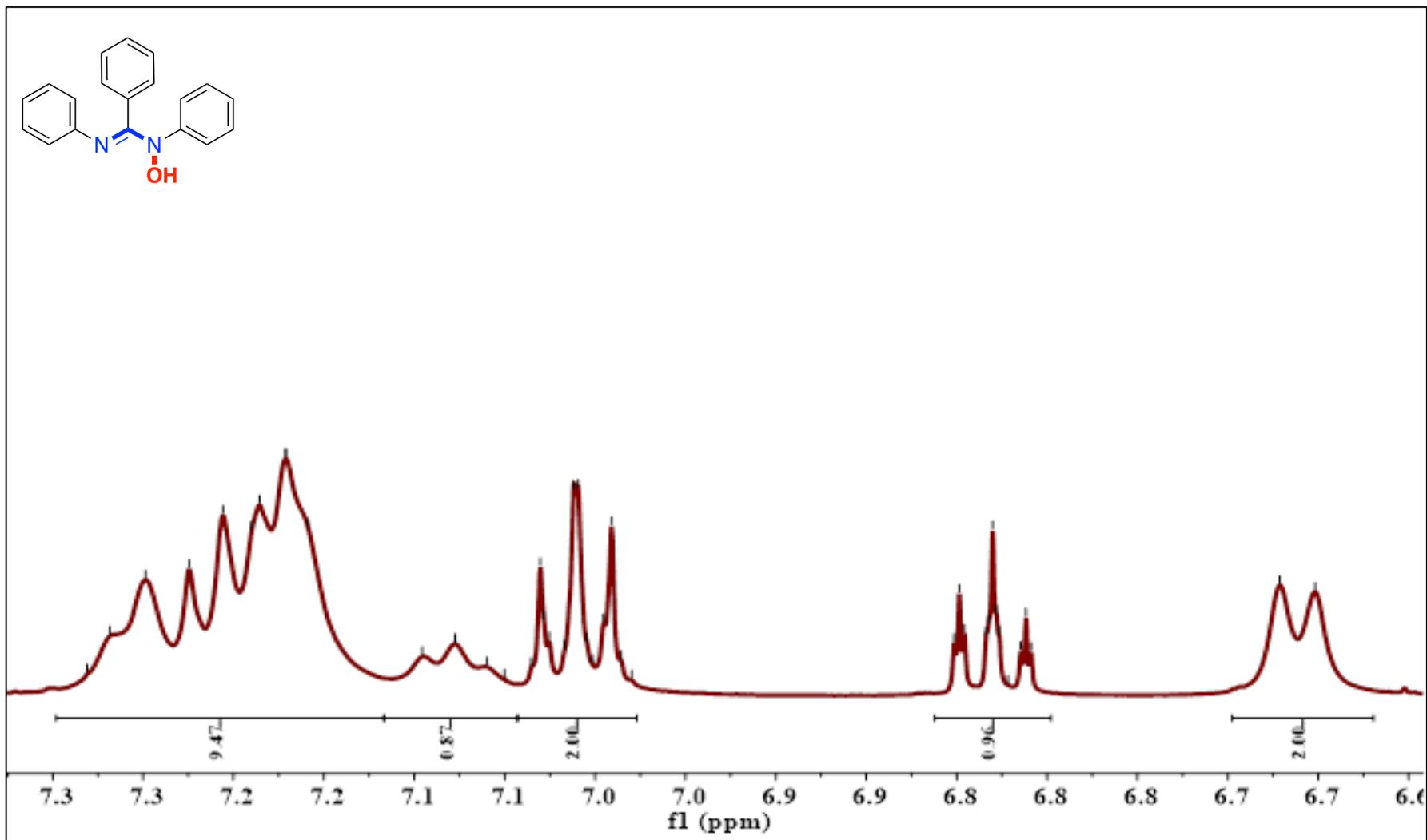
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.7, 154.0, 139.7 (2C), 133.3, 131.7, 128.7 (2C), 127.3 (2C), 126.6 (2C), 125.8, 124.1, 117.0, 114.6, 55.4.

## AM-2



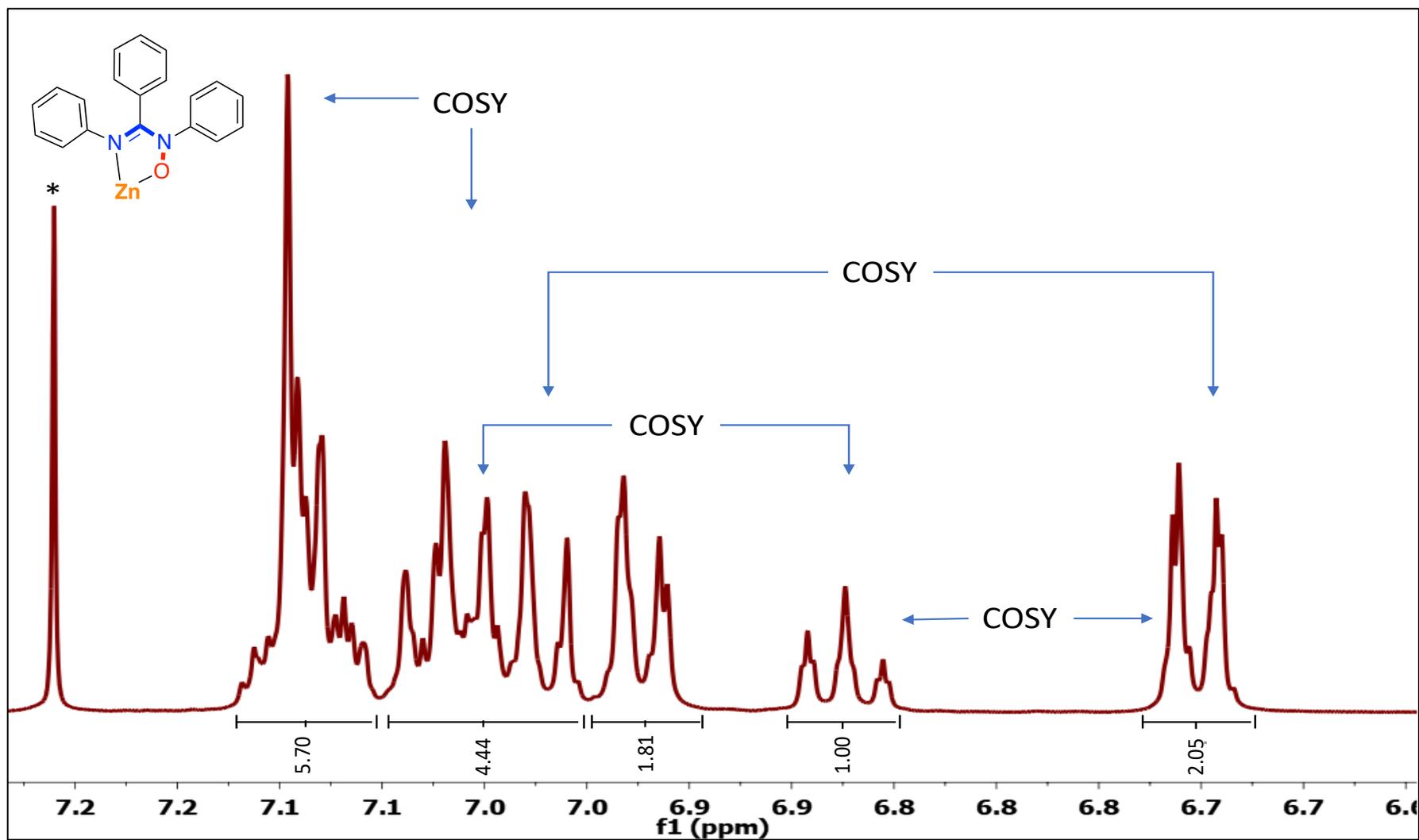
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.18 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.34 – 7.16 (m, 7H), 7.10 - 6.90 (m, 3H), 6.75 (s, 1H), 6.57 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

AMOX-2



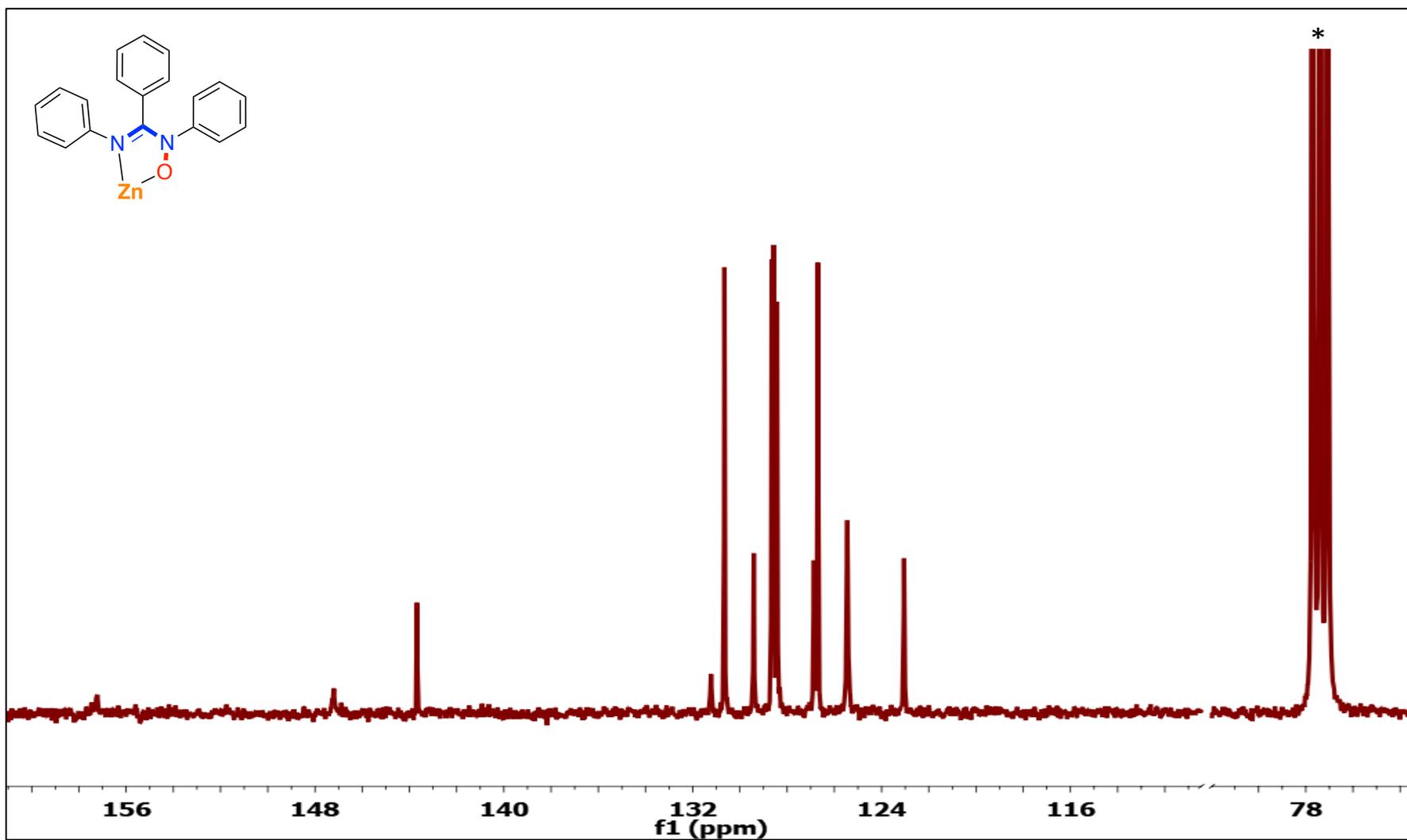
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.35 – 7.17 (m, 9H), 7.17 – 7.09 (m, 1H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 6.86 – 6.80 (m, 1H), 6.66 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

## Zn-2

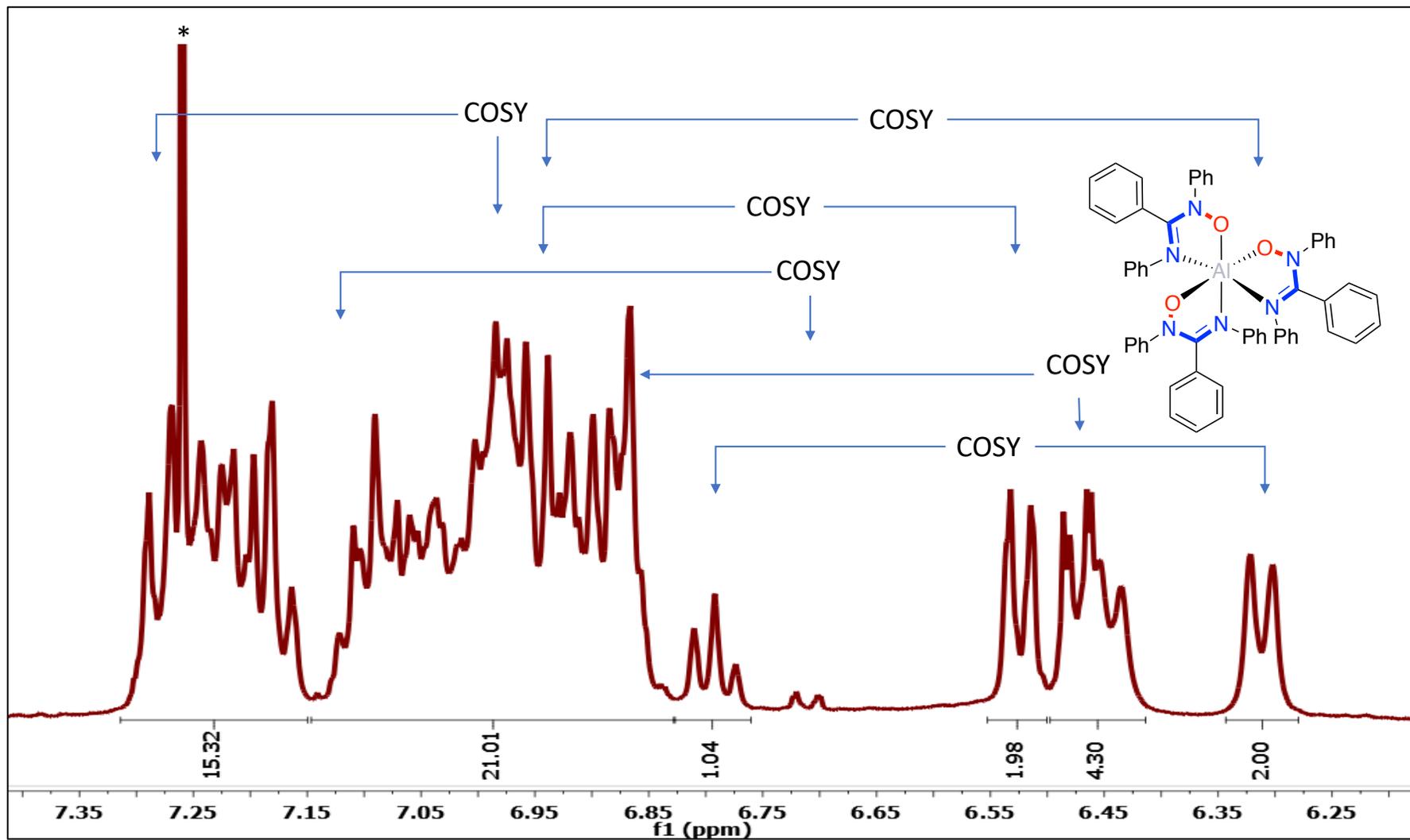


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.17 – 7.10 (m, 6H), 7.09 – 7.01 (m, 4H), 6.98 – 6.96 (m, 2H), 6.87 (t,  $J = 8$  Hz, 1H), 6.71 – 6.69 (m, 2H).

Zn-2

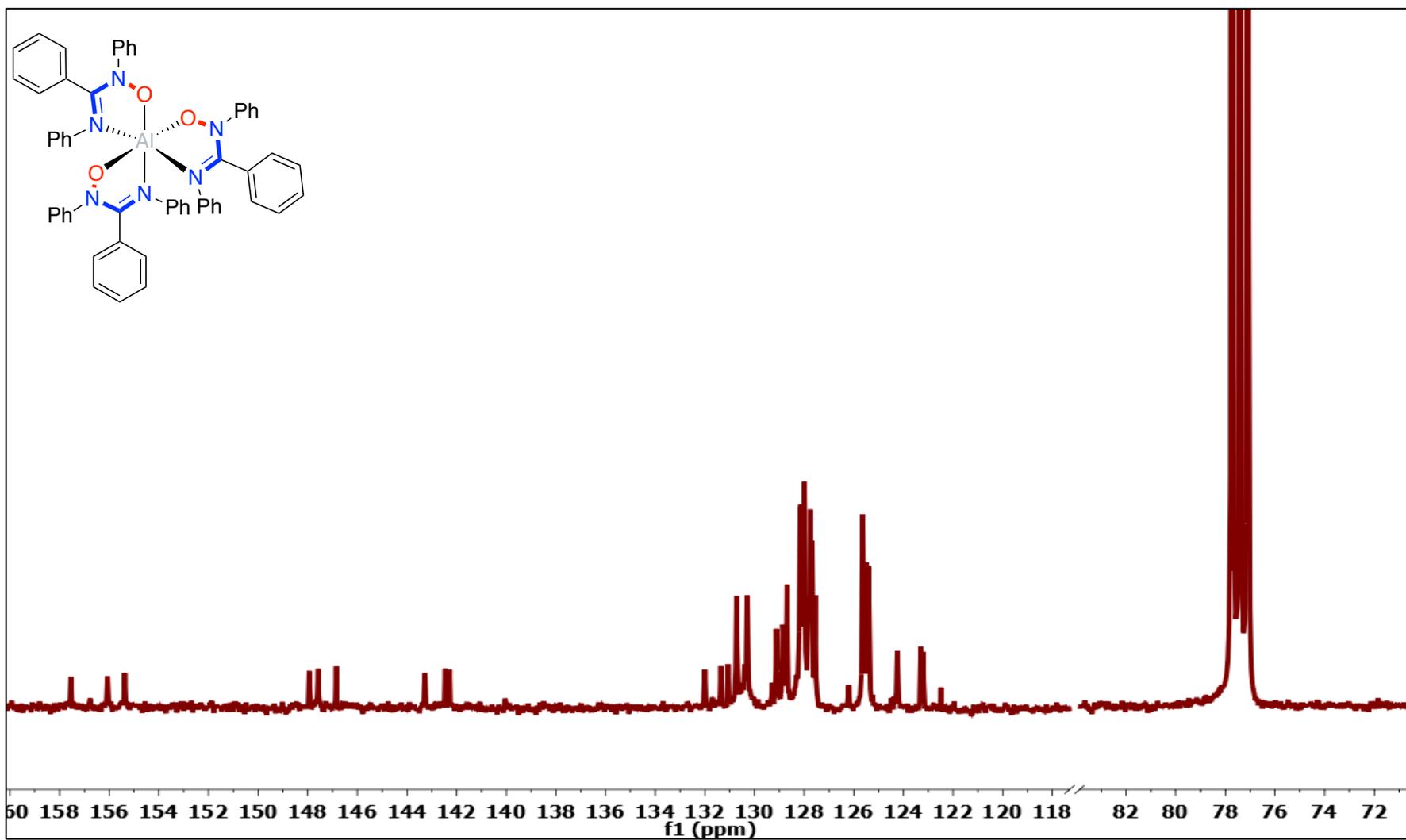


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.3, 147.0, 143.5, 131.0, 130.4, 129.2, 128.3 (3C), 126.6 (2C), 125.2, 122.8.



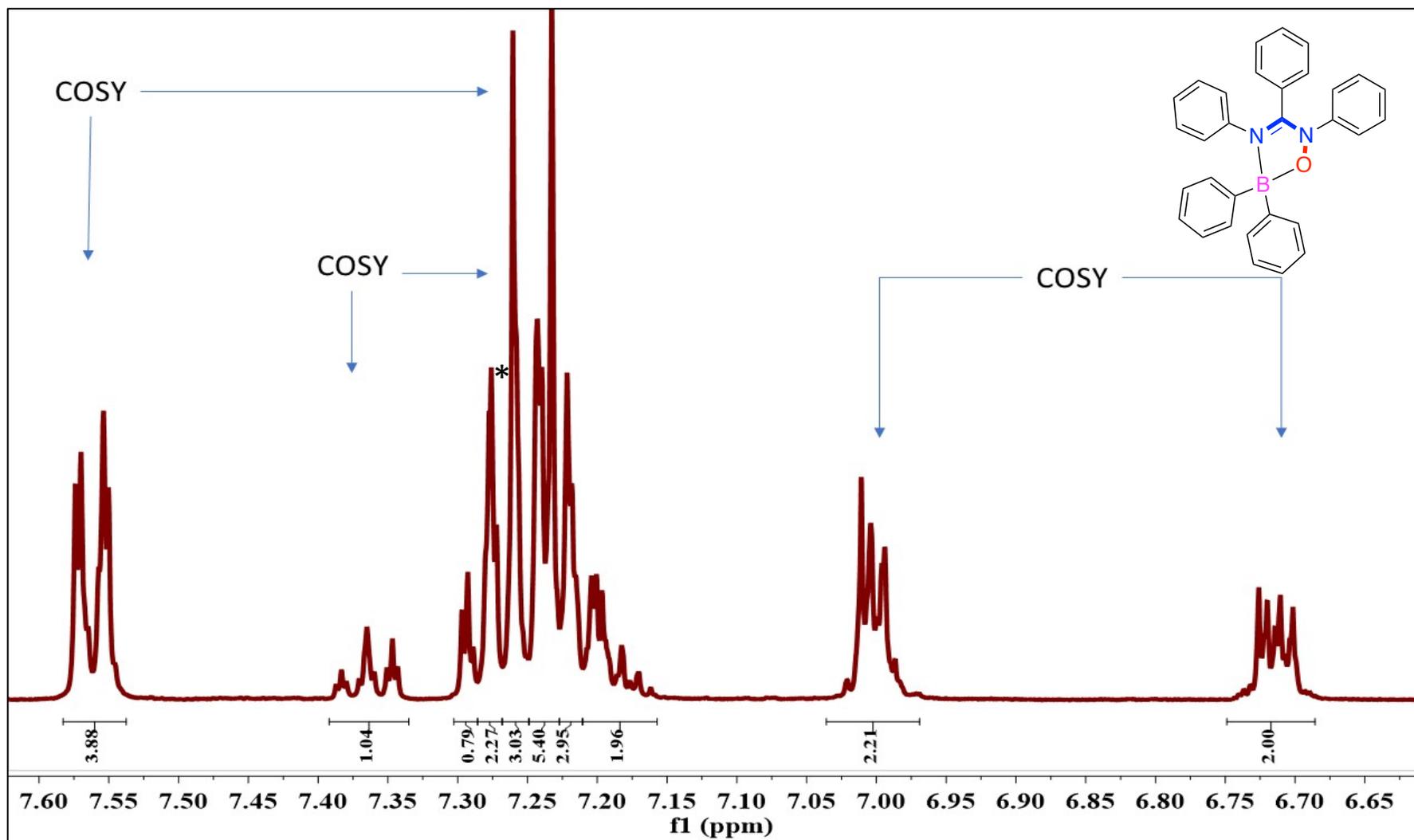
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.31 – 7.15 (m, 15H), 7.15 – 6.83 (m, 21H), 6.79 (t,  $J = 7$  Hz, 1H), 6.55 – 6.50 (m, 2H), 6.50 – 6.41 (m, 4H), 6.31 (d,  $J = 8$  Hz, 2H).

Al-2



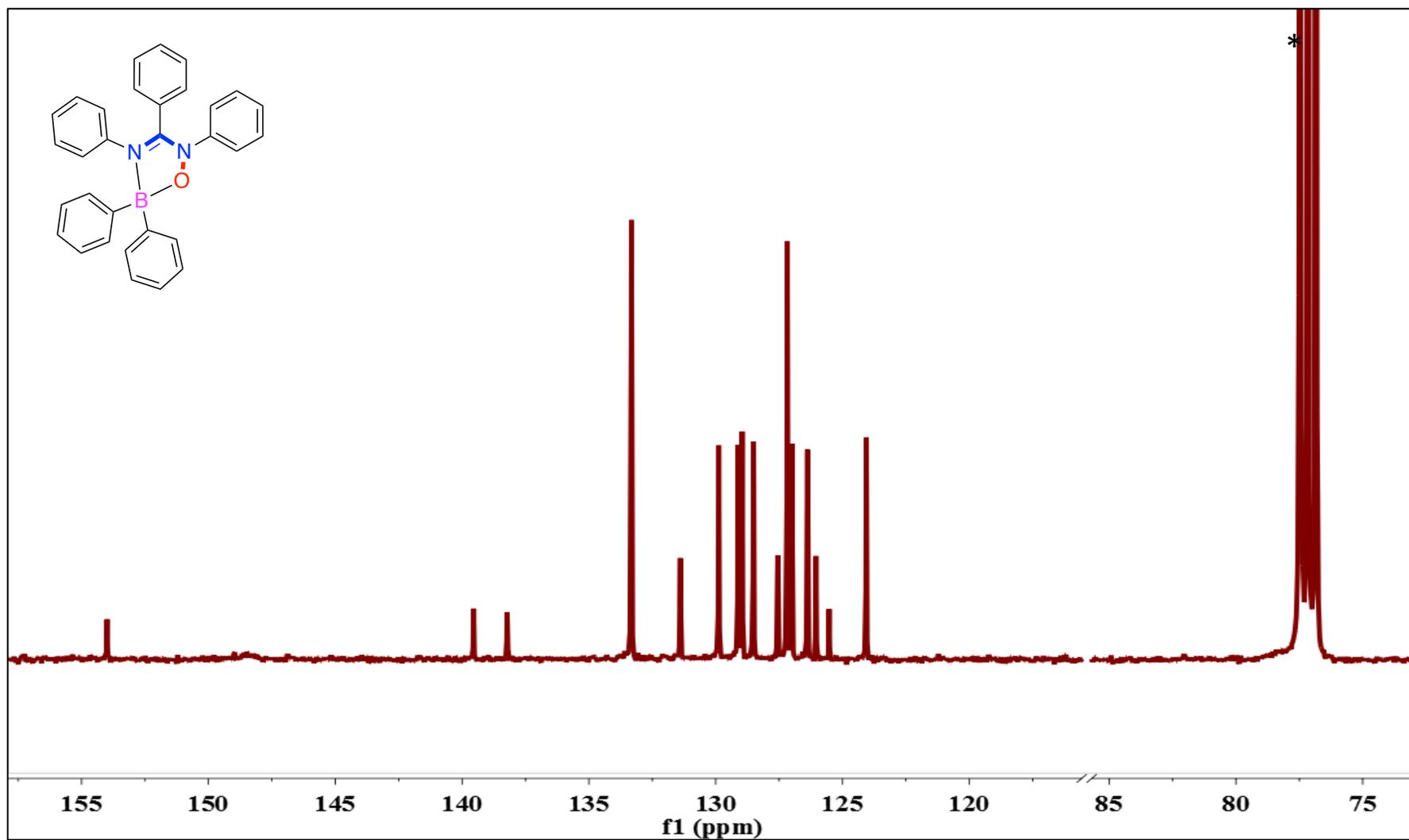
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.5, 156.7, 156.0, 155.4, 147.9, 147.6, 146.8, 143.3, 142.4 (2C), 132.0, 131.4, 131.0, 130.5 (3C), 129.2 (2C), 128.4 (6C), 127.7 (4C), 126.2, 125.5 (3C), 124.2, 123.2 (2C), 122.5.

B-2



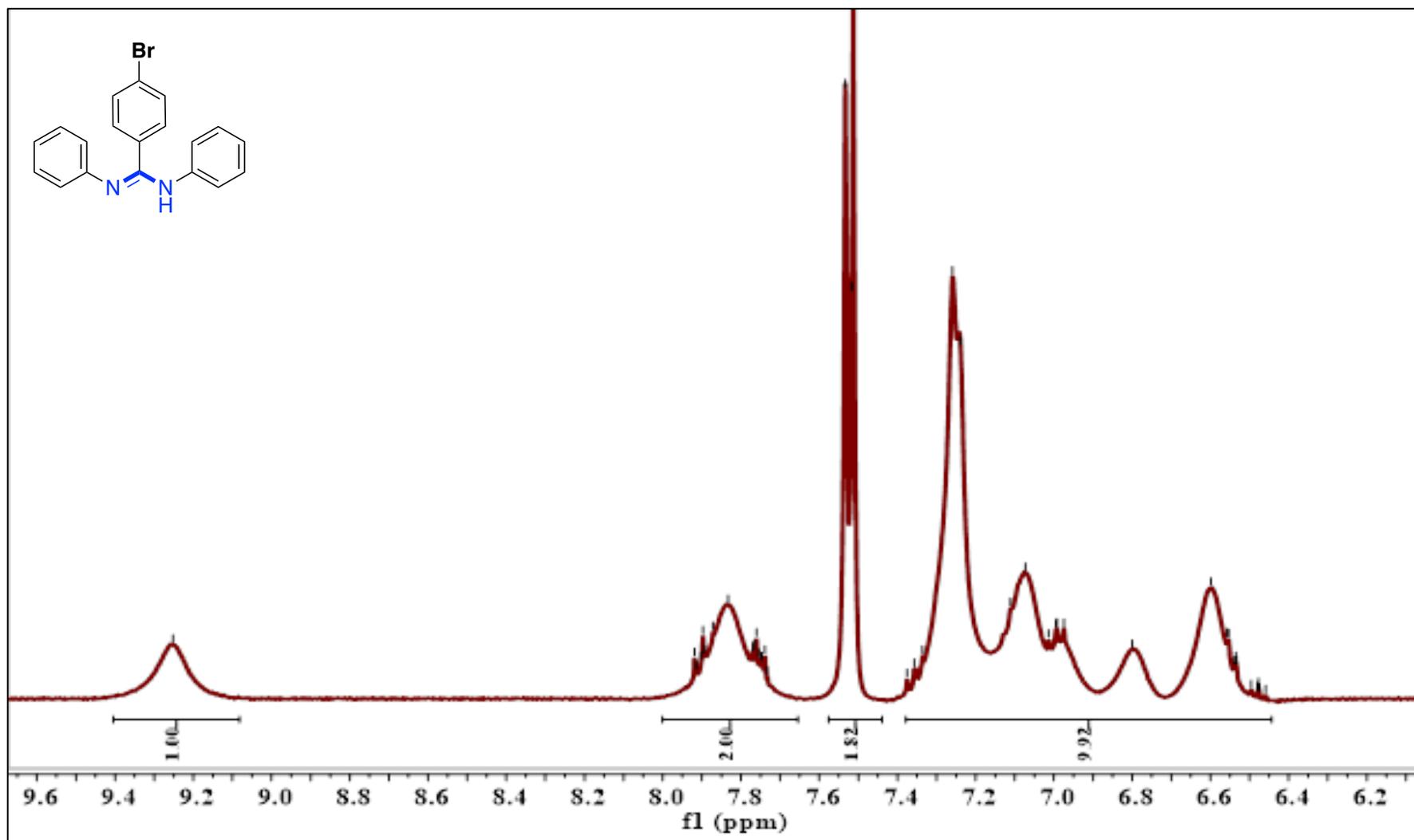
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.58 – 7.54 (m, 4H), 7.39 – 7.34 (m, 1H), 7.29 (m, 1H), 7.29 – 7.27 (m, 2H), 7.27 – 7.25 (m, 3H), 7.25 – 7.23 (m, 5H), 7.23 – 7.21 (m, 3H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.75 – 6.69 (m, 2H).

B-2



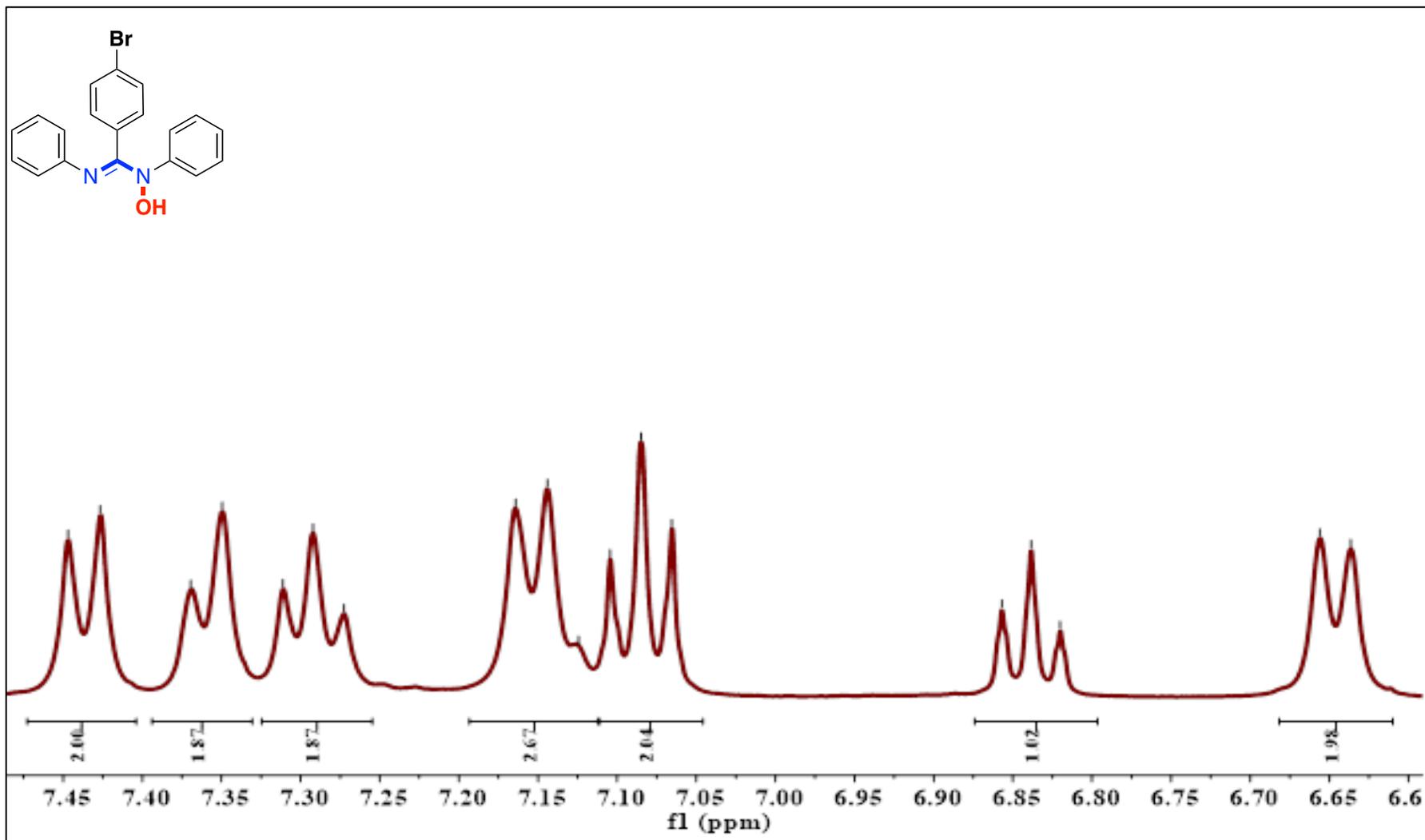
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154.0, 139.6, 138.2, 133.3, 131.4, 129.9, 129.0 (2C), 128.5, 127.5, 127.1 (2C), 126.4, 126.0, 125.5, 124.1.

## AM-3



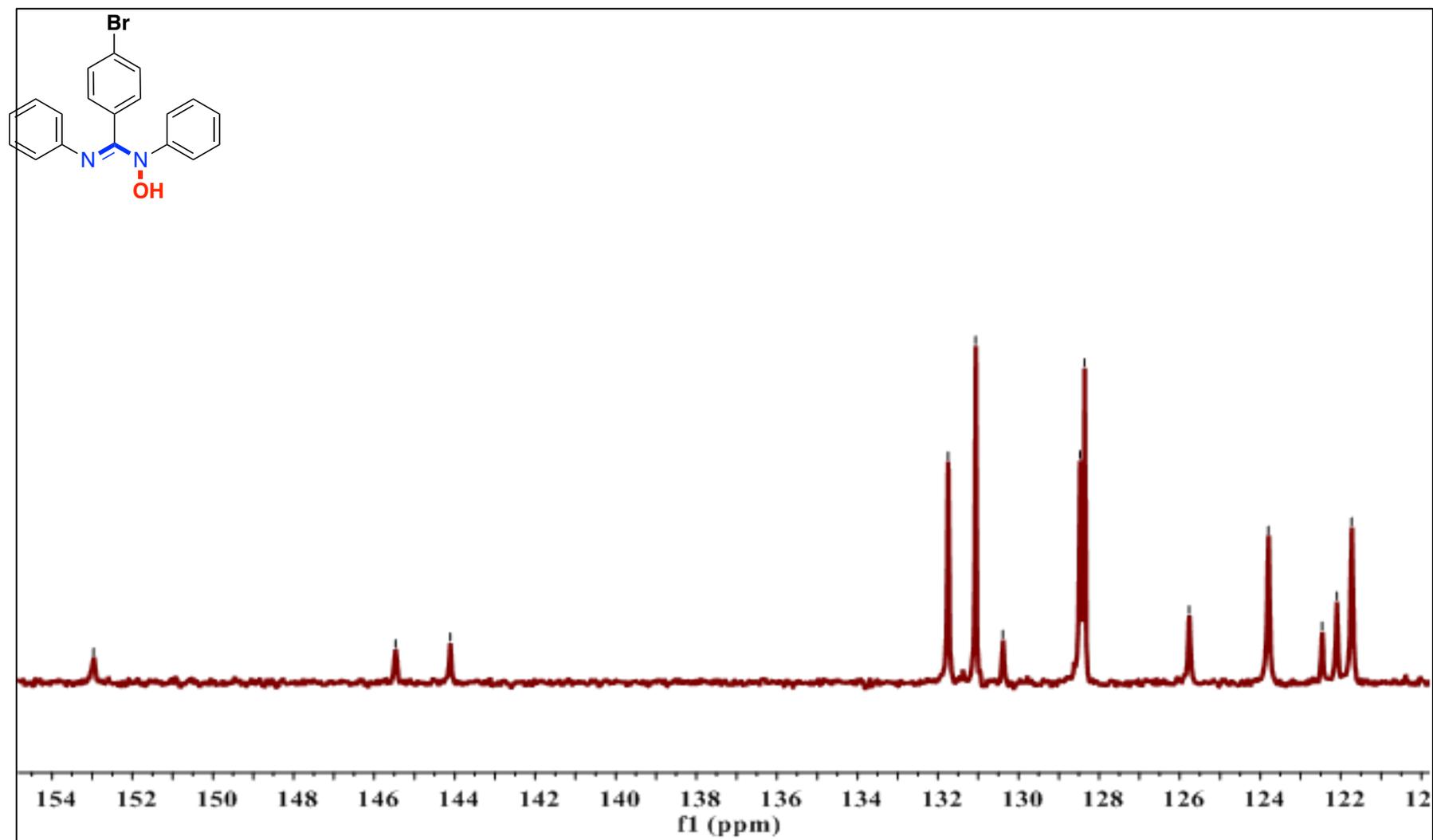
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.25 (s, 1H), 8.00 – 7.65 (m, 2H), 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.38 – 6.44 (m, 10H).

AMOX-3



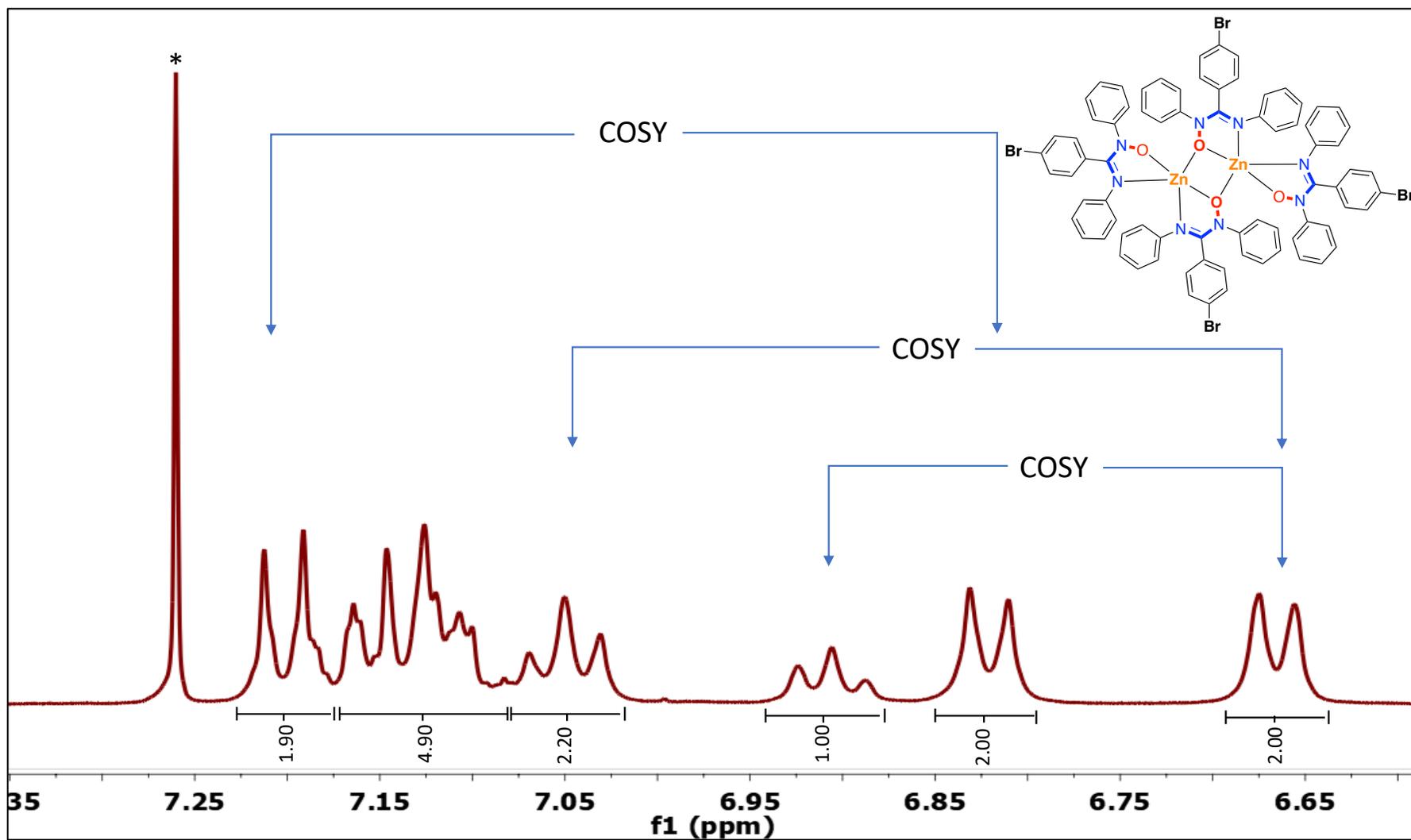
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.44 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7.36 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7.29 (t,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7.19 – 7.11 (m, 3H), 7.08 (t,  $J$  = 8 Hz, 2H), 6.84 (t,  $J$  = 7 Hz, 1H), 6.65 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H).

AMOX-3

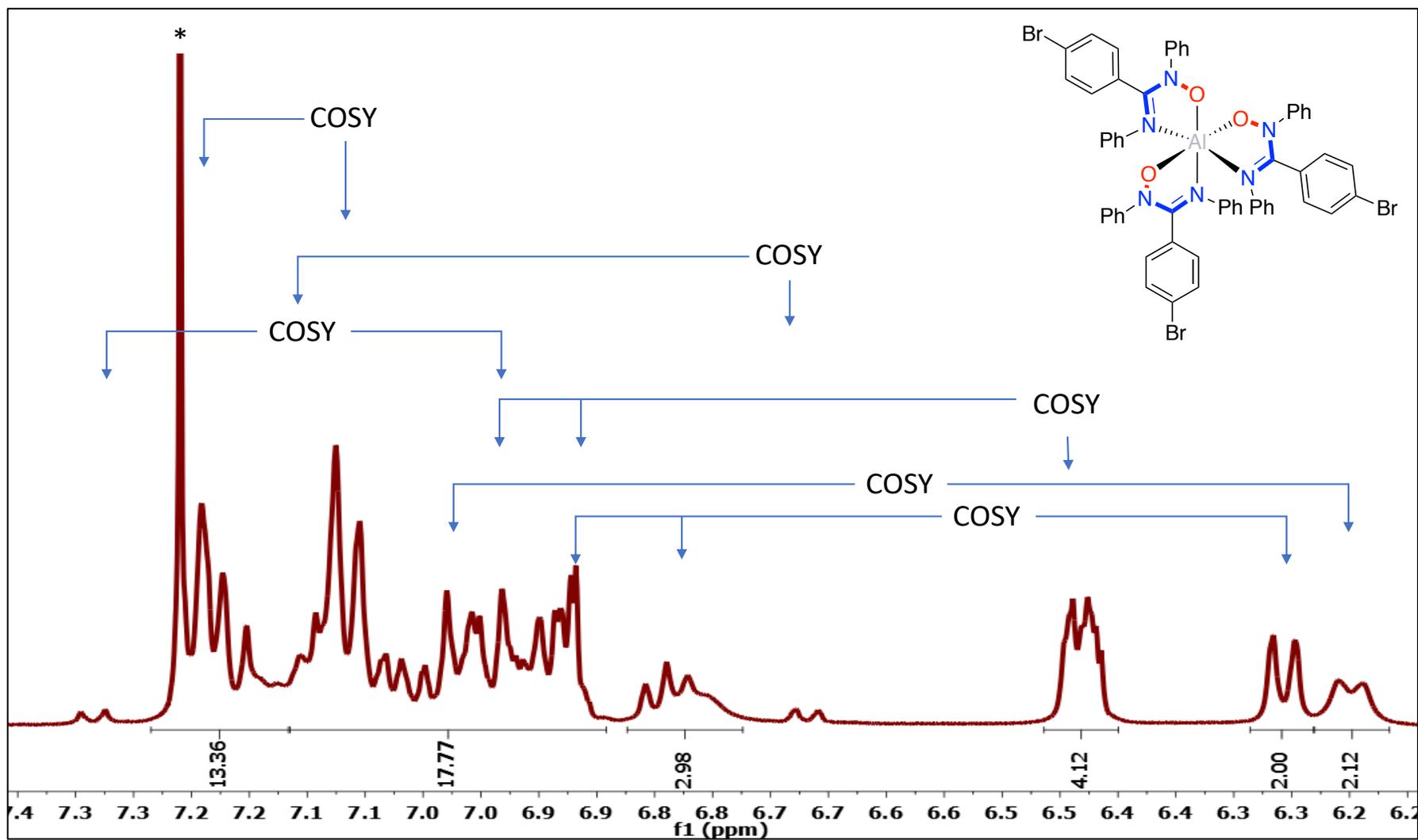


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 153.0, 145.5, 131.7, 131.1, 130.4, 128.4 (2C), 125.8, 123.8, 122.5, 122.1, 121.7.

Zn-D3

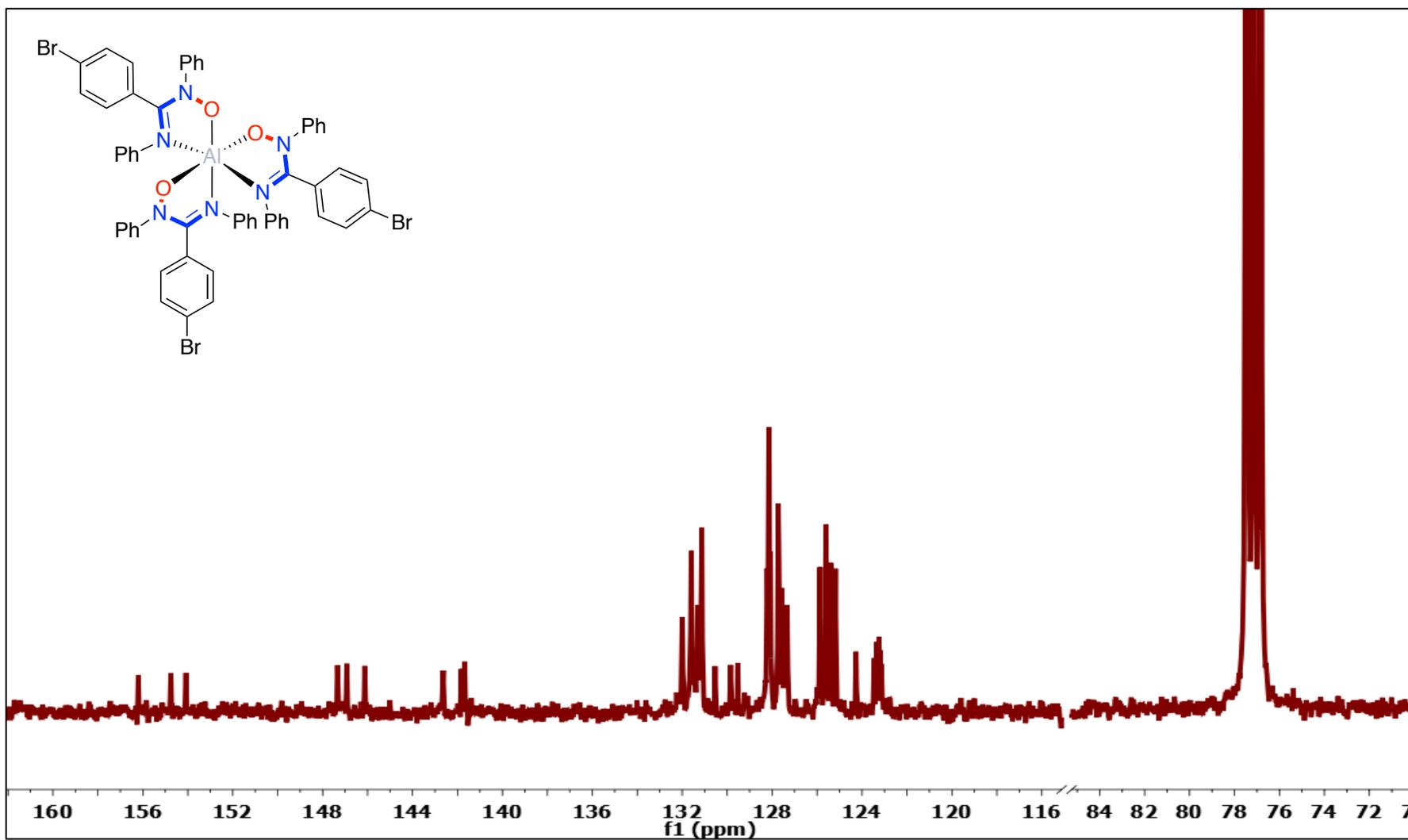


<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.20 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.18 – 7.09 (m, 5H), 7.05 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.90 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.82 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.67 (d, *J* = 7 Hz, 1H).



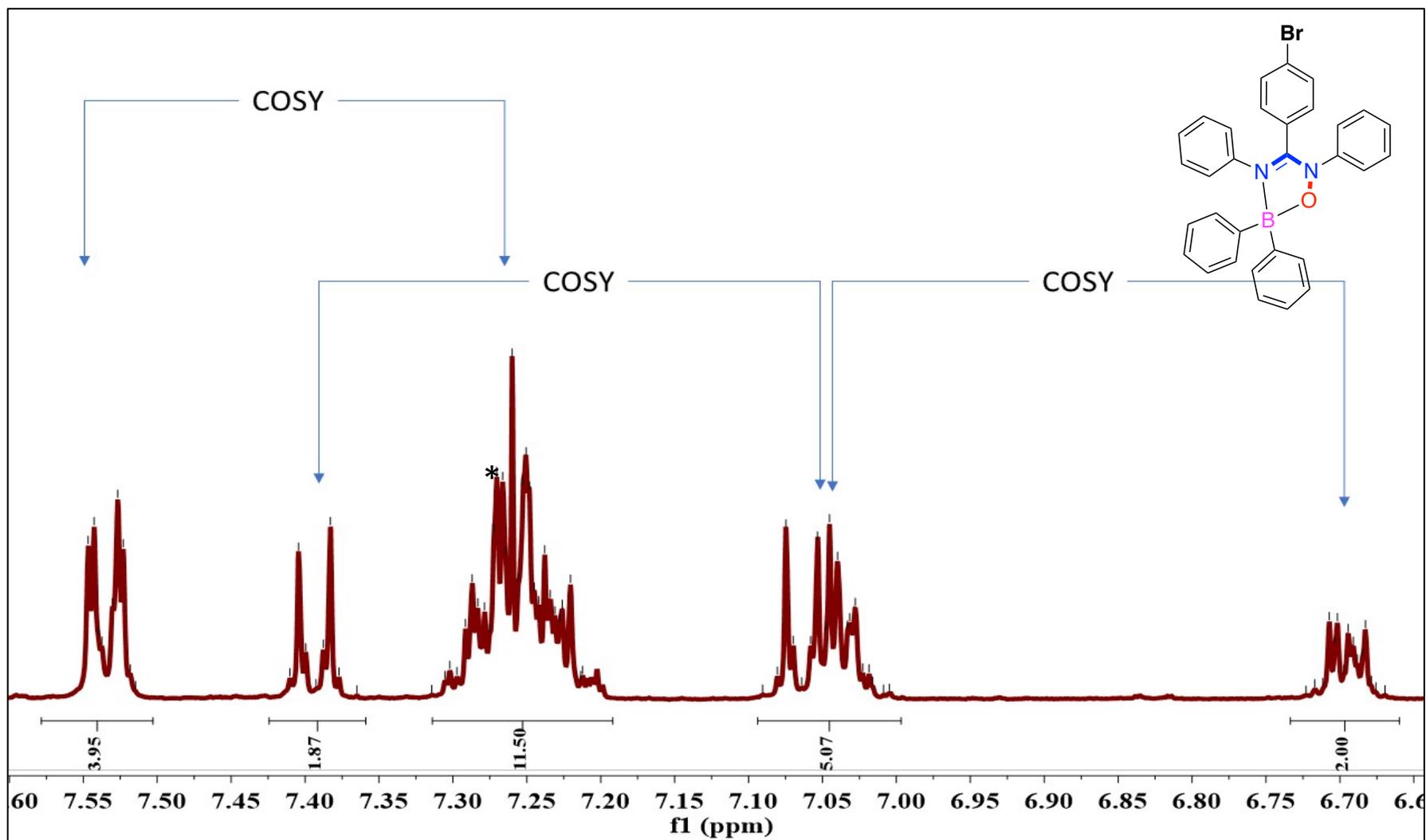
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.28 – 7.17 (m, 13H), 7.16 – 6.89 (m, 18H), 6.87 – 6.77 (m, 3H), 6.51 – 6.45 (m, 4H), 6.31 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6. (d, *J* = 8 Hz, 2H).

Al-3



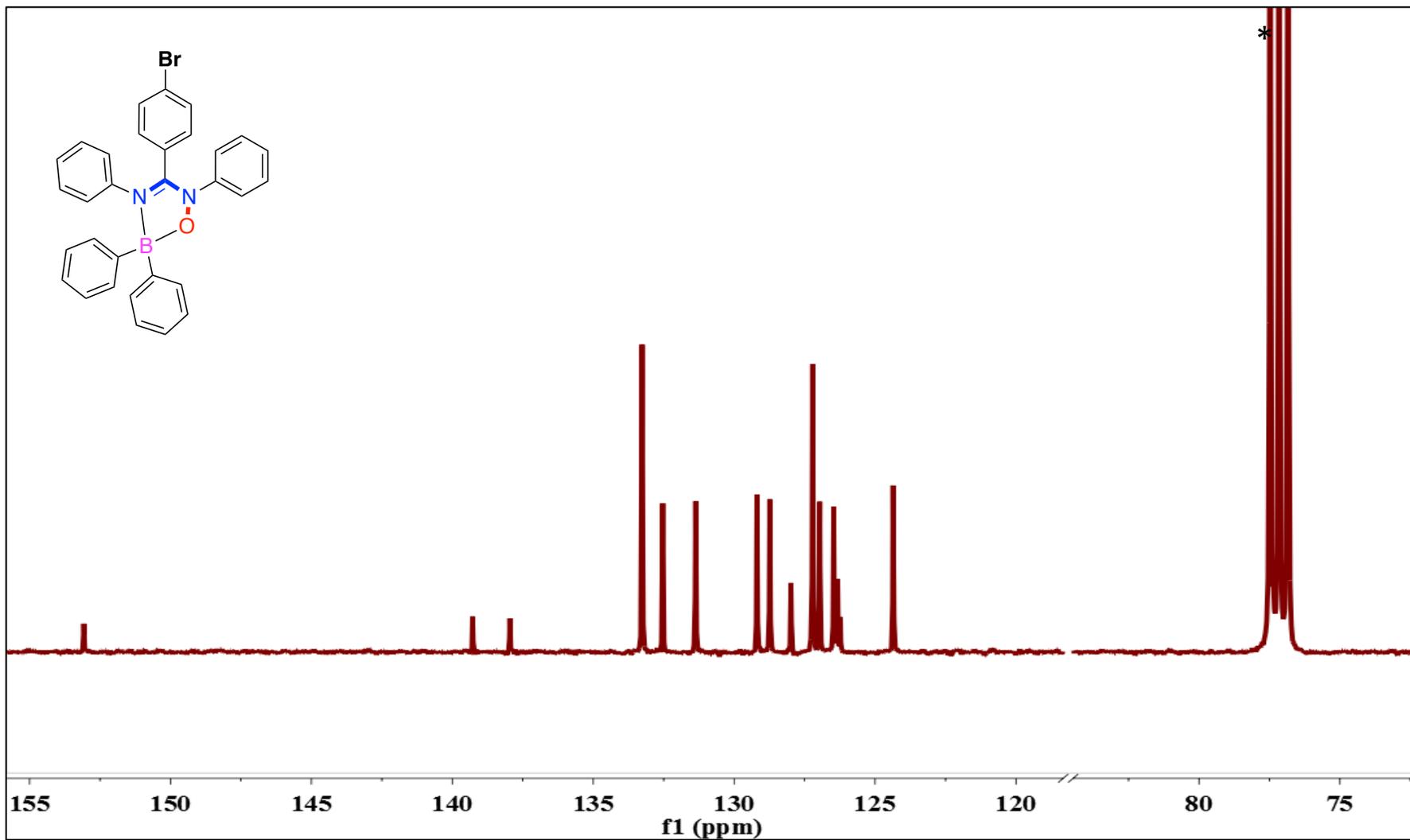
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.2, 154.7, 154.0, 147.3, 146.9, 146.1, 142.63, 141.7 (2C), 132.0, 131.3 (3C), 130.5, 129.8, 129.5, 128.1 (3C), 127.6 (3C), 127.33, 125.5 (4C), 124.3, 123.2 (5C).

B-3



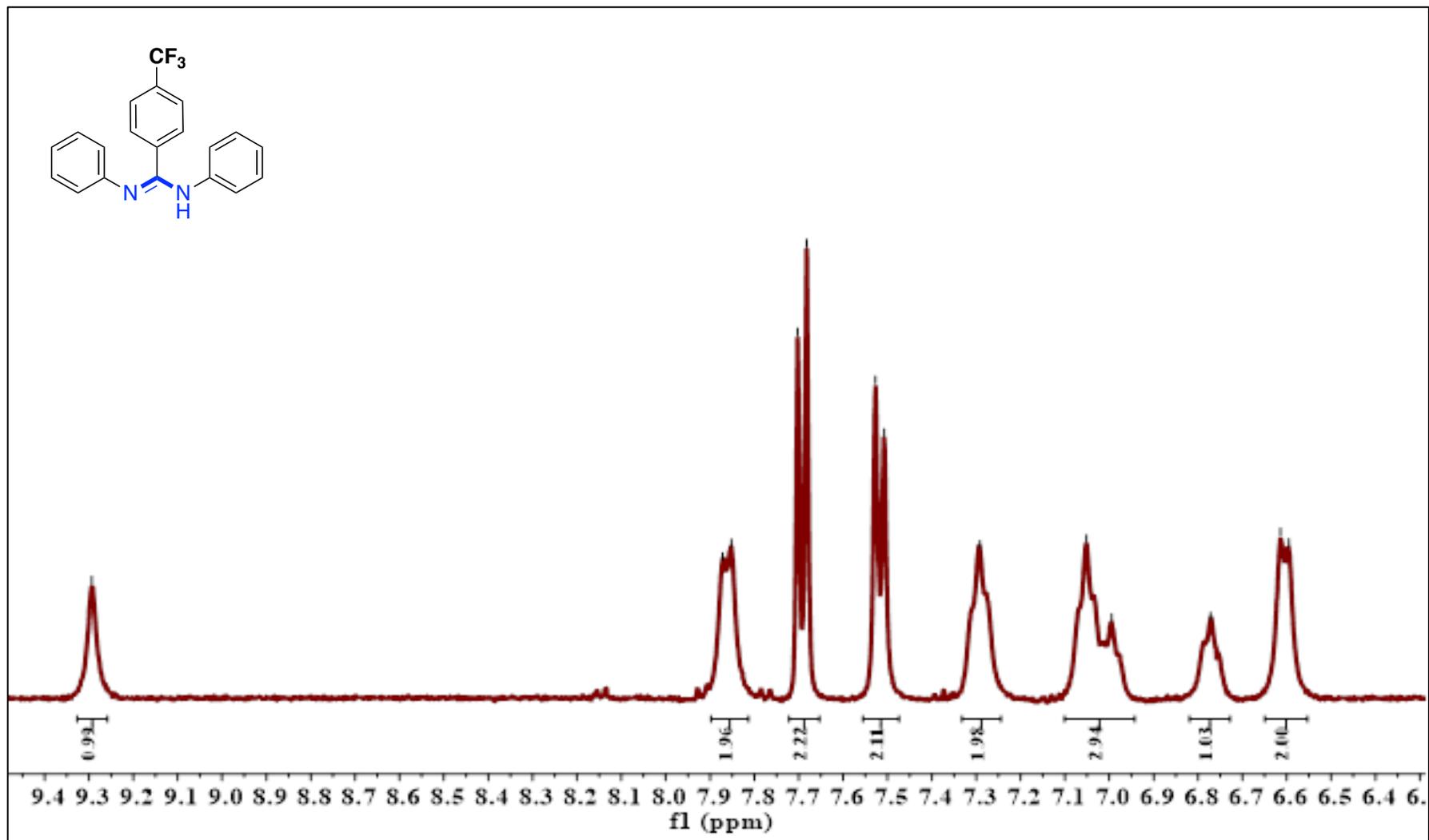
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.58 – 7.50 (m, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.31 – 7.19 (m, 12H), 7.09 – 7.00 (m, 5H), 6.73 – 6.66 (m, 2H).

B-3



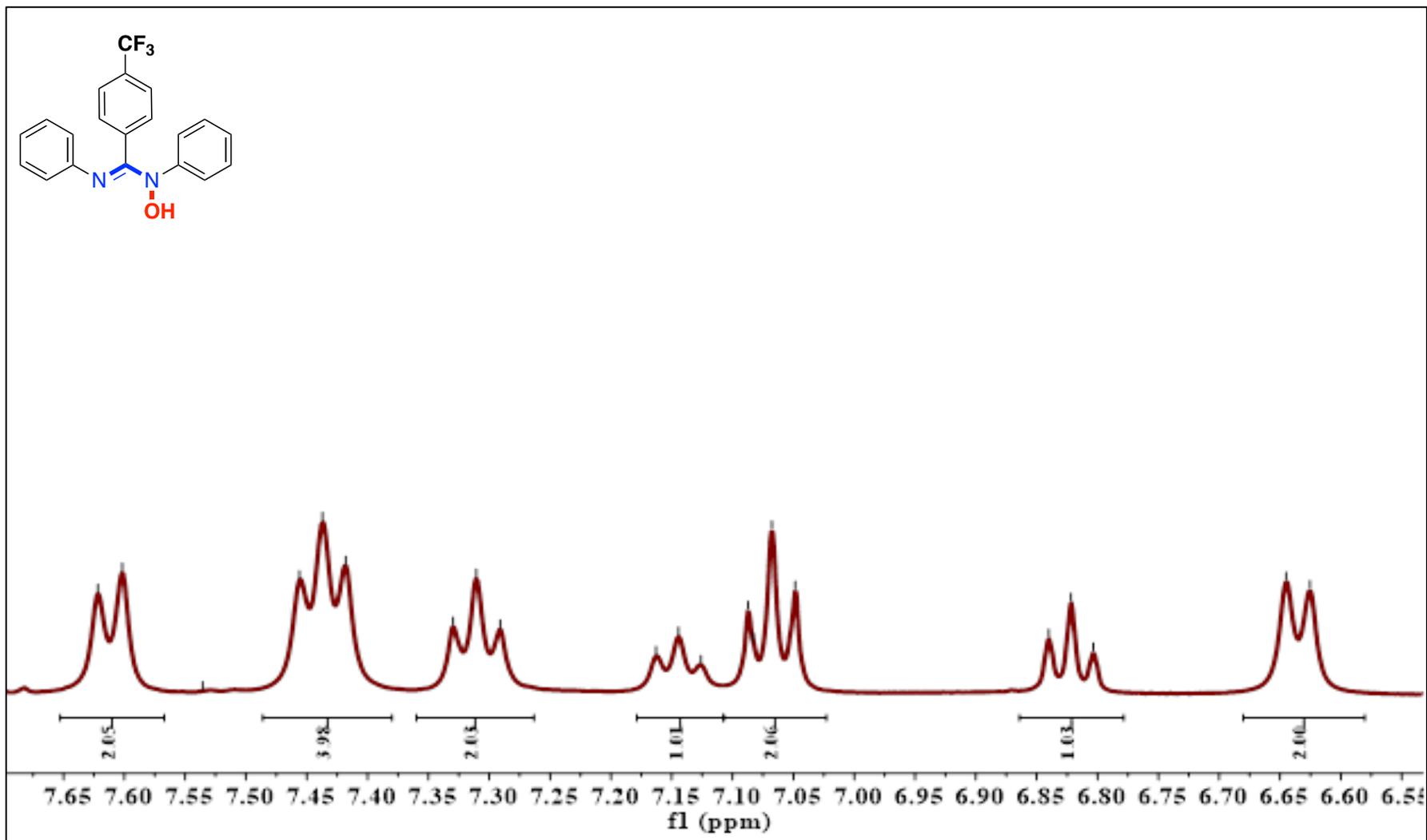
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.1, 139.3, 138.0, 133.3, 132.5, 131.4, 129.2, 128.7, 127.9, 127.2, 127.0, 126.3 (3C), 124.4.

## AM-4



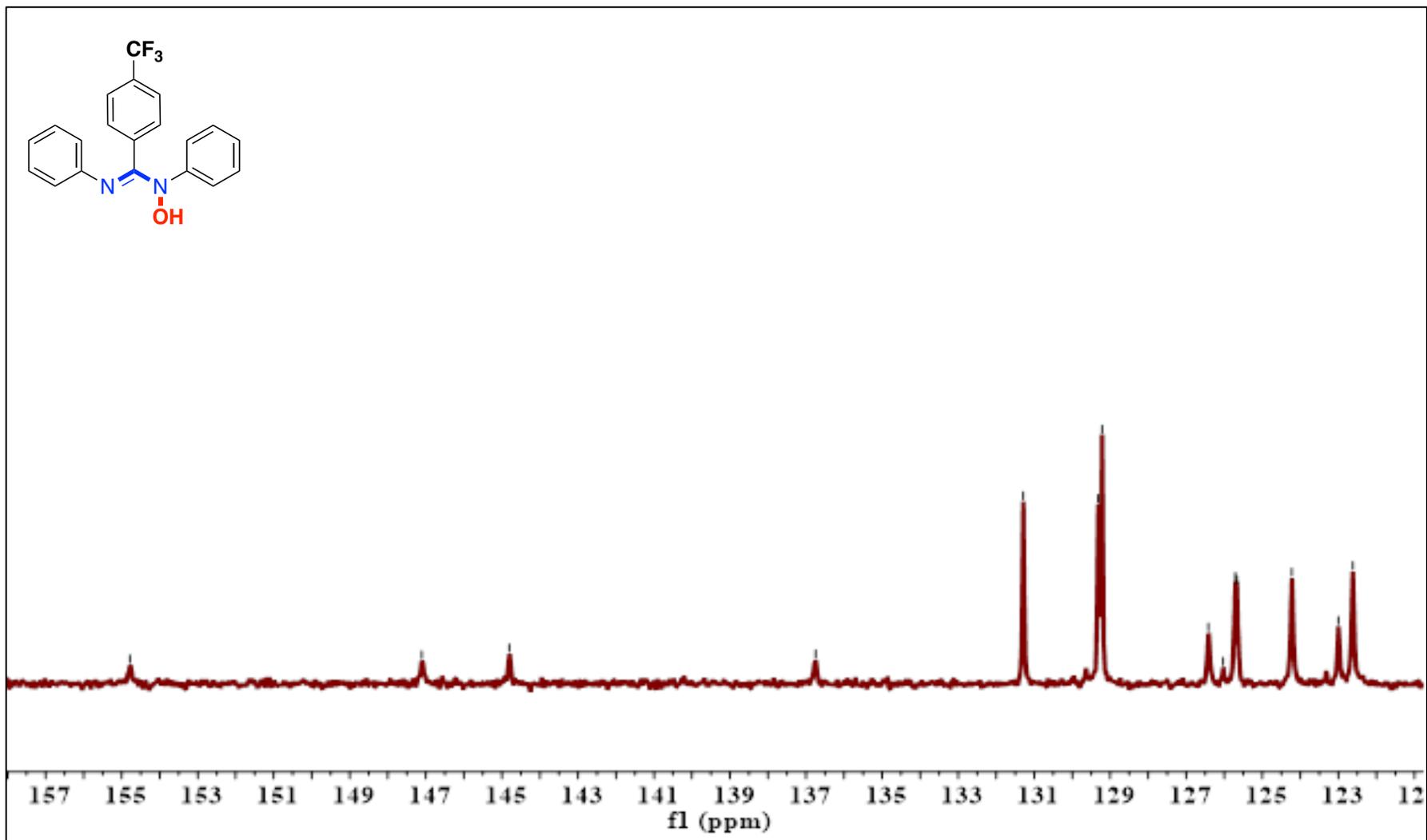
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.29 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.33 – 7.24 (m, 2H), 7.10 – 6.94 (m, 3H), 6.82 – 6.73 (m, 1H), 6.60 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

AMOX-4



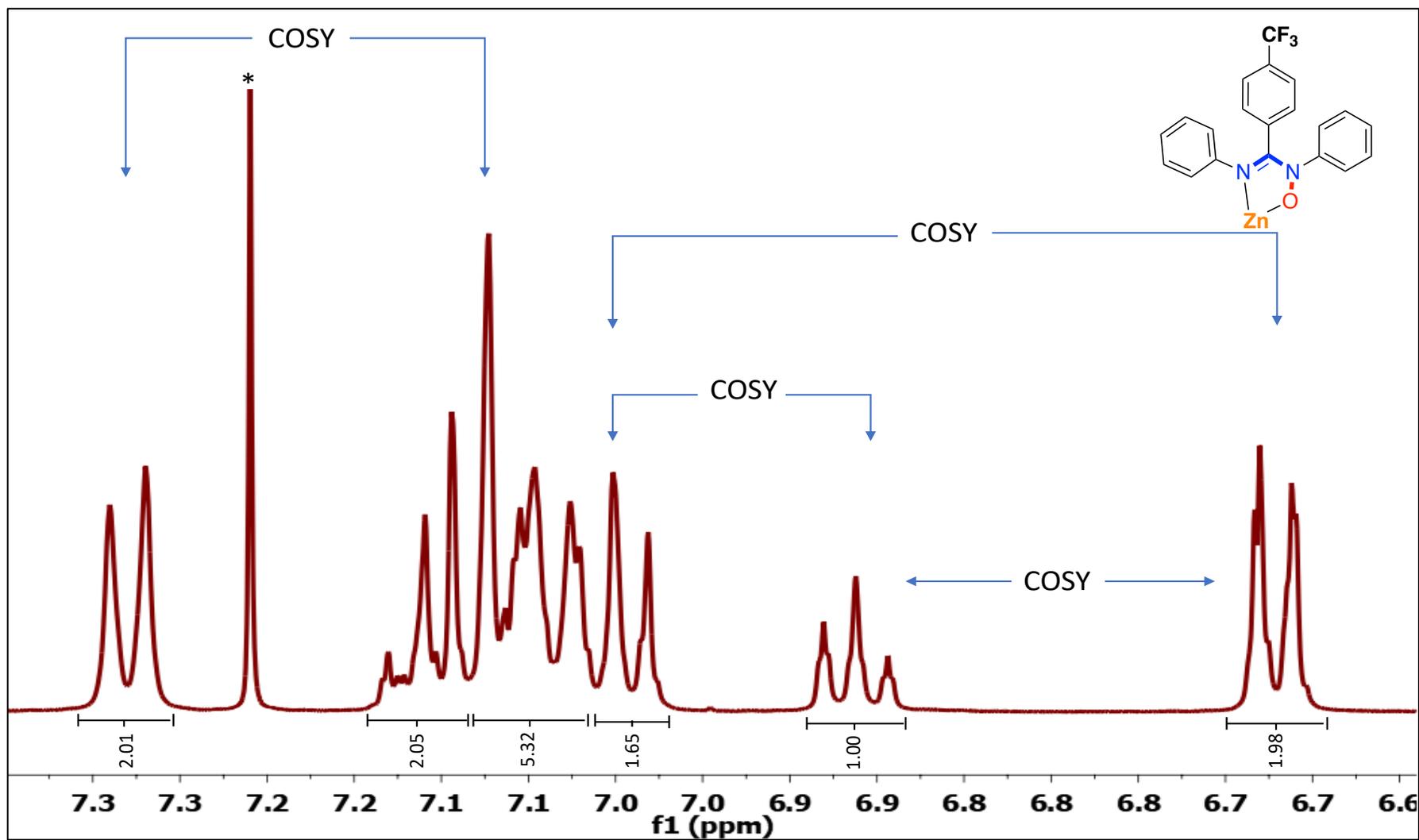
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.61 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 7.31 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.14 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.07 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.82 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.64 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

AMOX-4



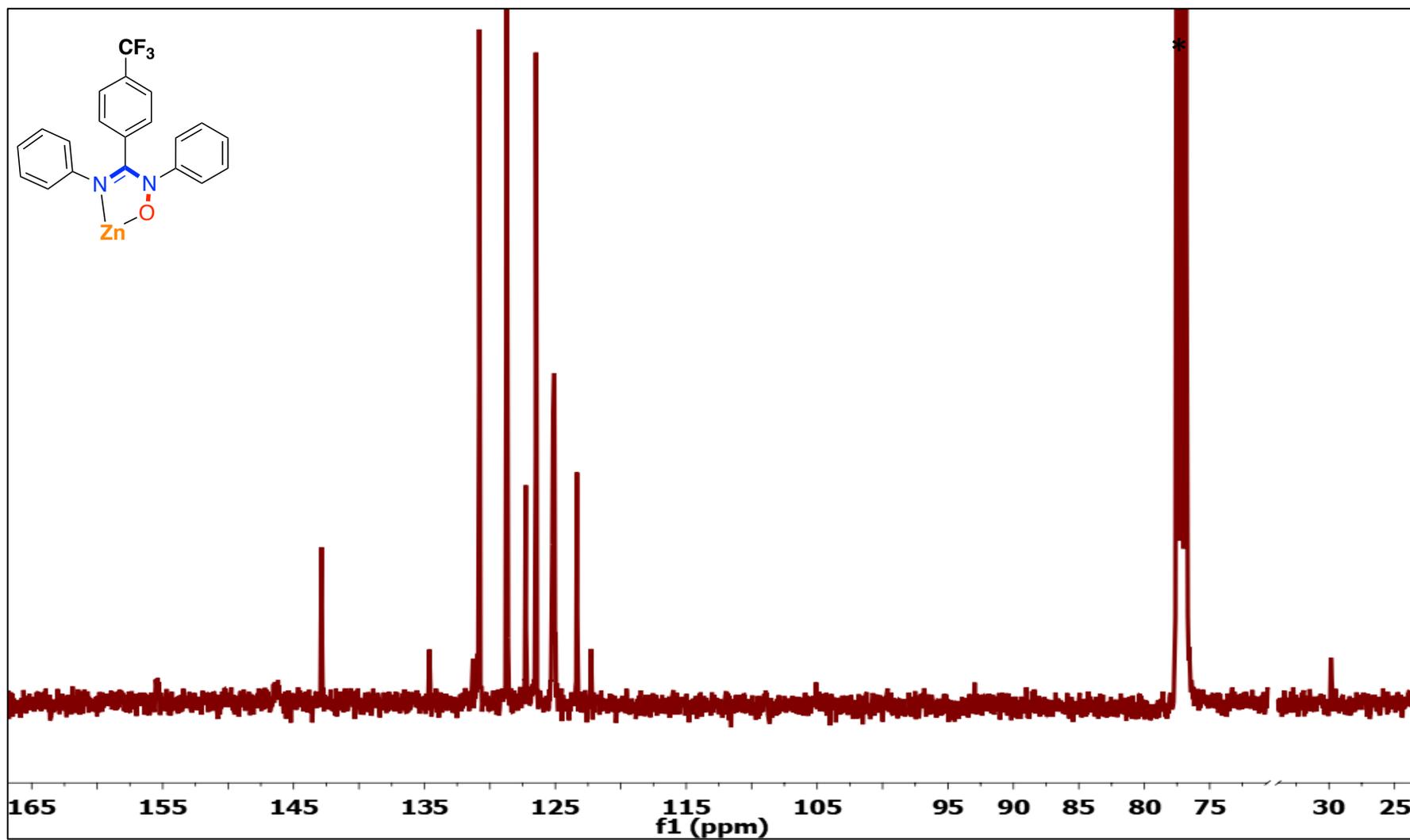
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  154.8, 147.1, 144.8, 136.7, 131.3, 129.3 (2C), 126.2 (2C), 125.7, 124.2, 123.0, 122.6.

## Zn-4



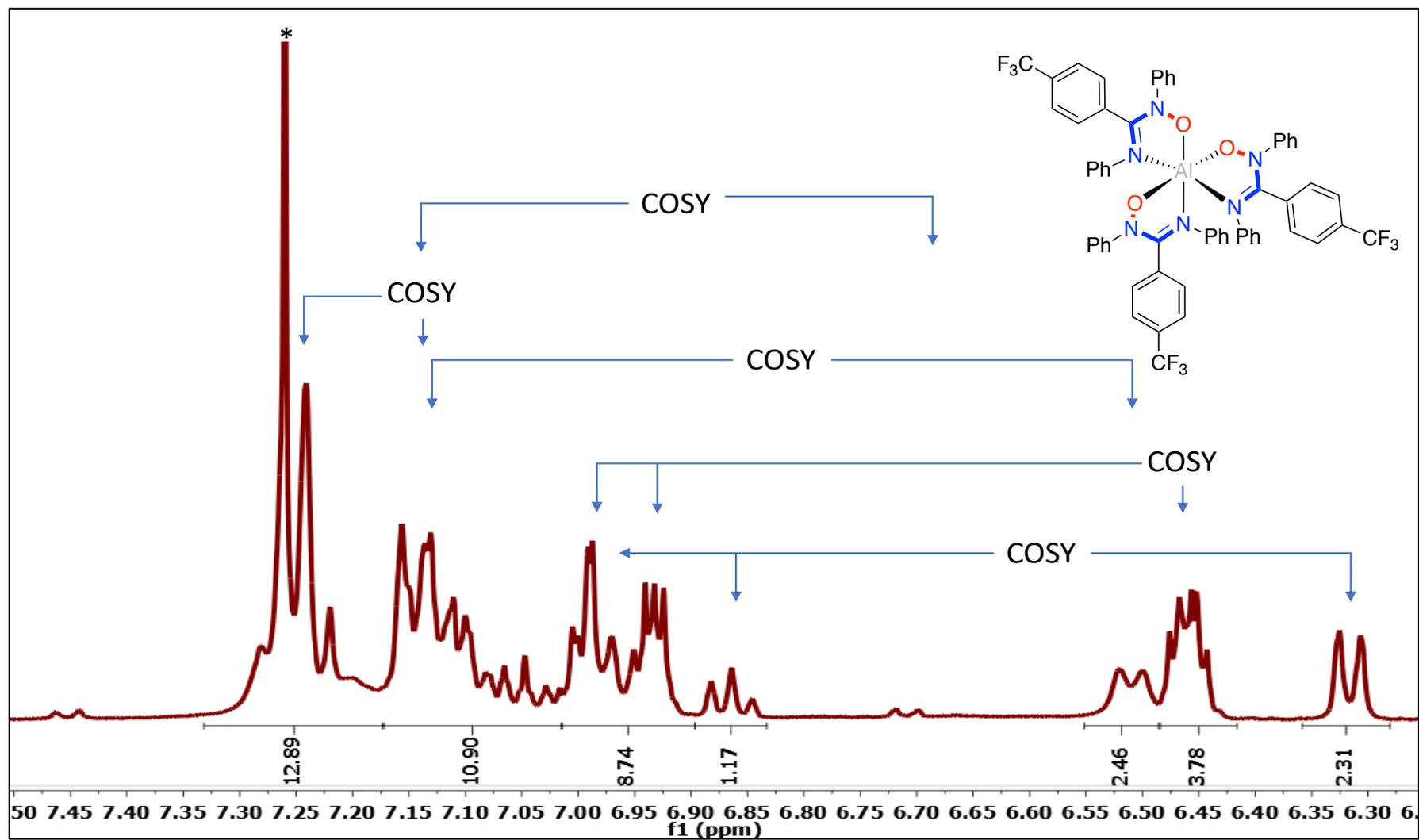
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.20 – 7.14 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 5H), 7.06 – 7.01 (m, 2H), 6.92 (t,  $J = 8$  Hz, 1H), 6.67 (d,  $J = 7$  Hz, 2H).

Zn-4



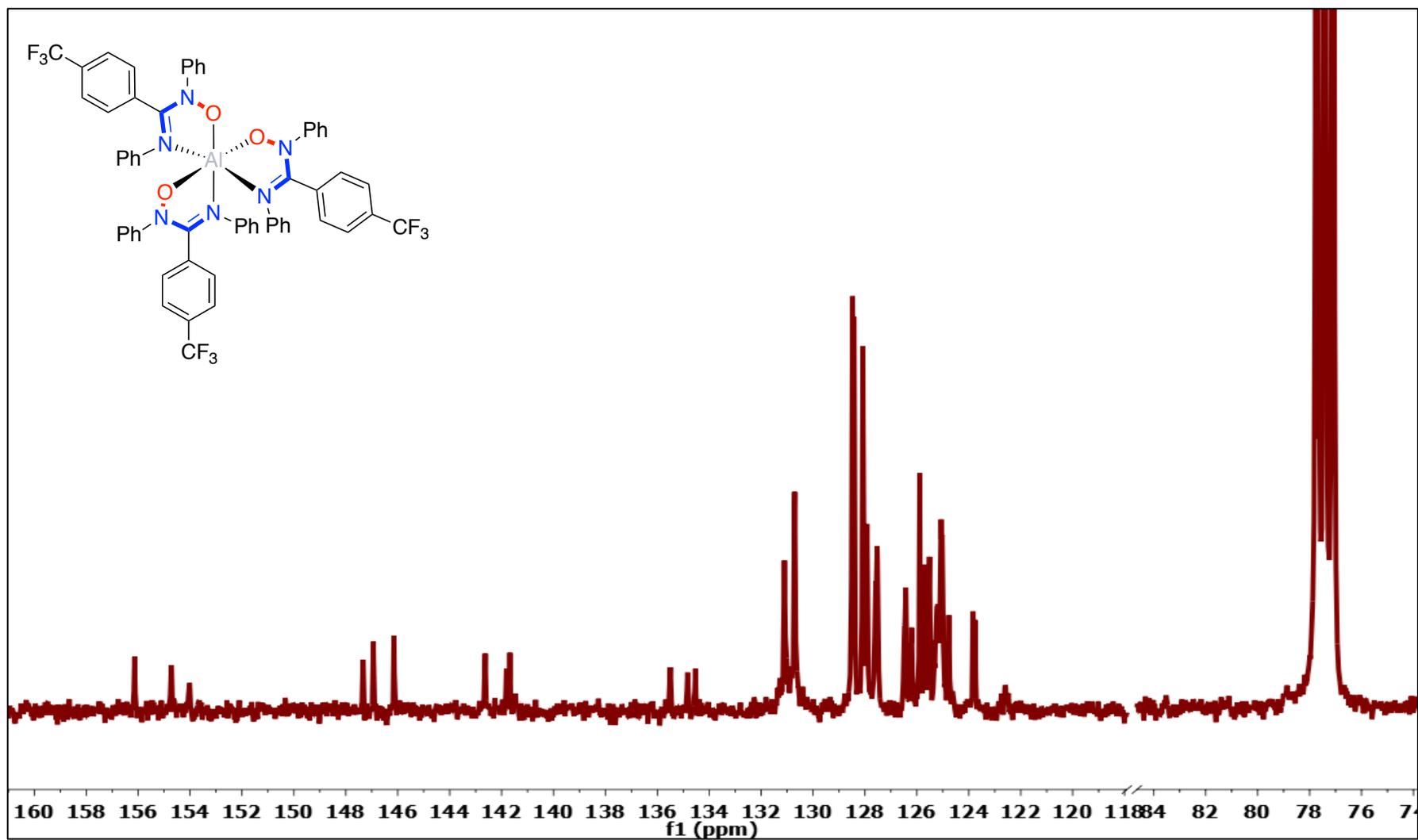
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.5, 142.9, 134.6, 131.0 (3C), 128.7 (2C), 127.3, 126.5, 125.2 (2C), 125.0 (2C), 123.3, 122.2, 29.8.

Al-4



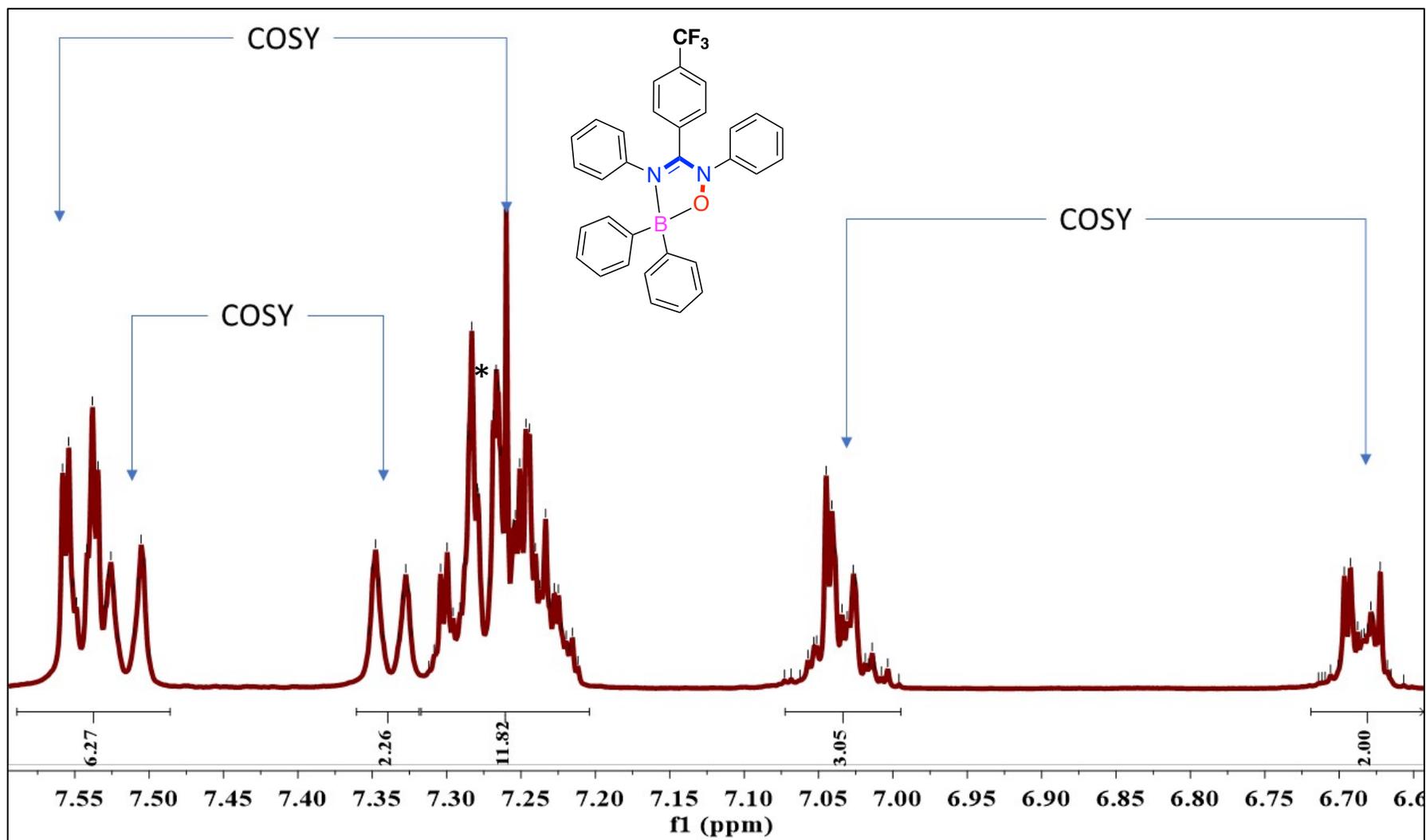
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 – 7.17 (m, 13H), 7.17 – 7.01 (m, 11H), 7.01 – 6.90 (m, 9H), 6.86 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.48 – 6.42 (m, 4H), 6.32 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

## Al-4



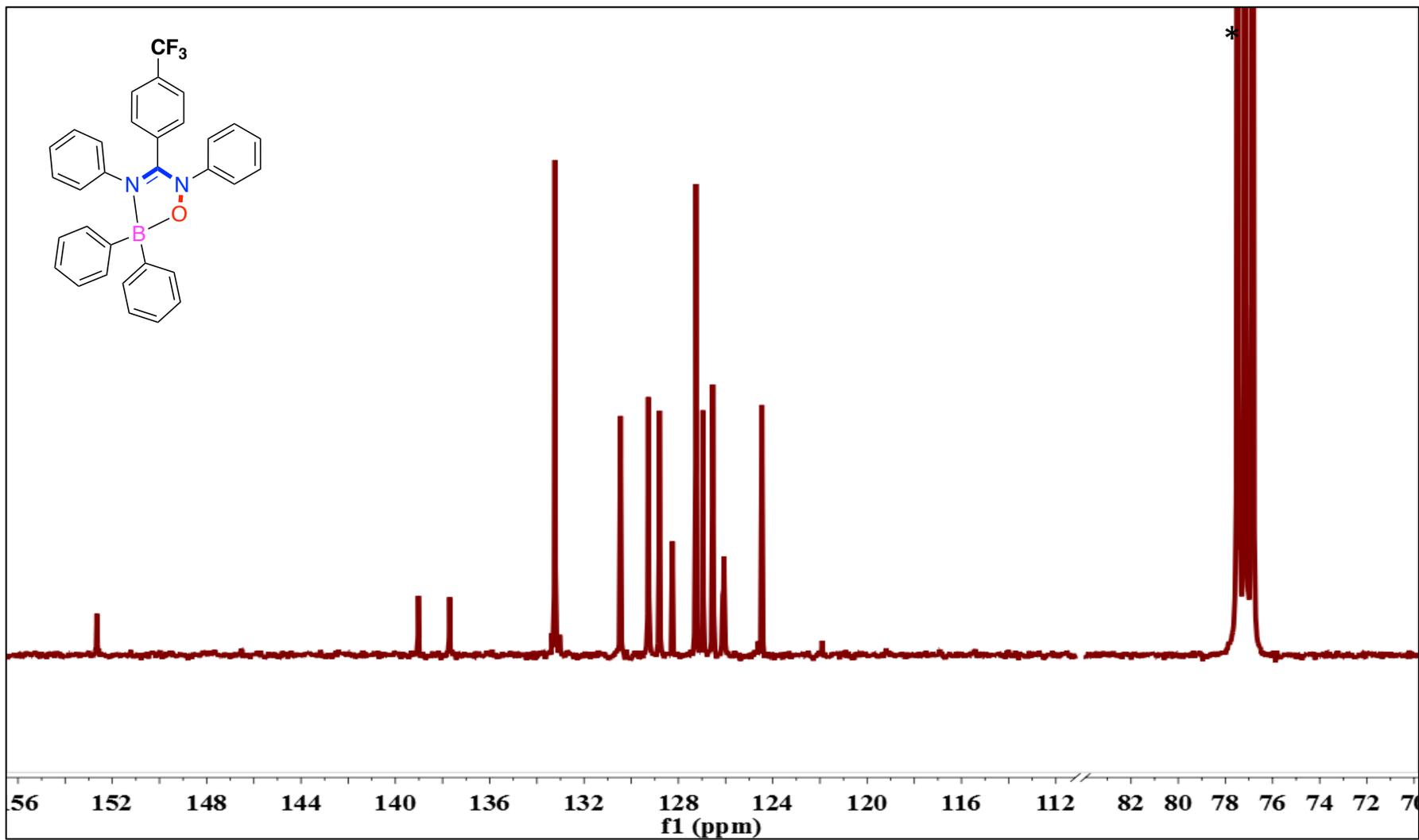
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.1, 154.7, 154.0, 147.3, 146.9, 146.1, 142.6, 141.7 (2C), 135.5, 134.8, 134.5, 131.1 (2C), 130.7, 128.4 (2C), 128.0 (2C), 127.5 (2C), 126.4 (3C), 125.5 (7C), 124.7, 123.4, 123.7.

B-4



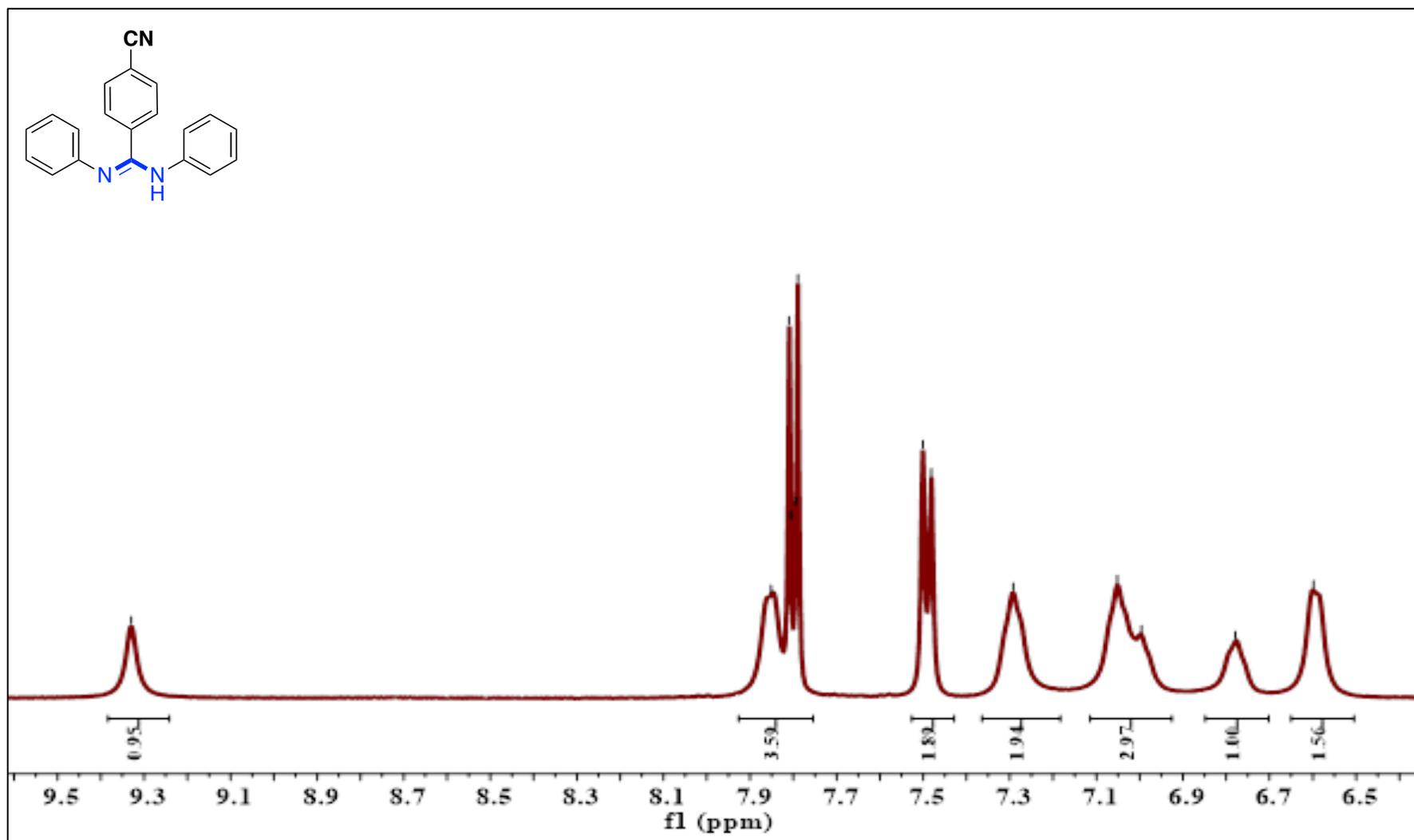
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59–7.49 (m, 6H), 7.36–7.32 (m, 2H), 7.32–7.20 (m, 12H), 7.07–6.99 (m, 3H), 6.72–6.63 (m, 2H).

B-4



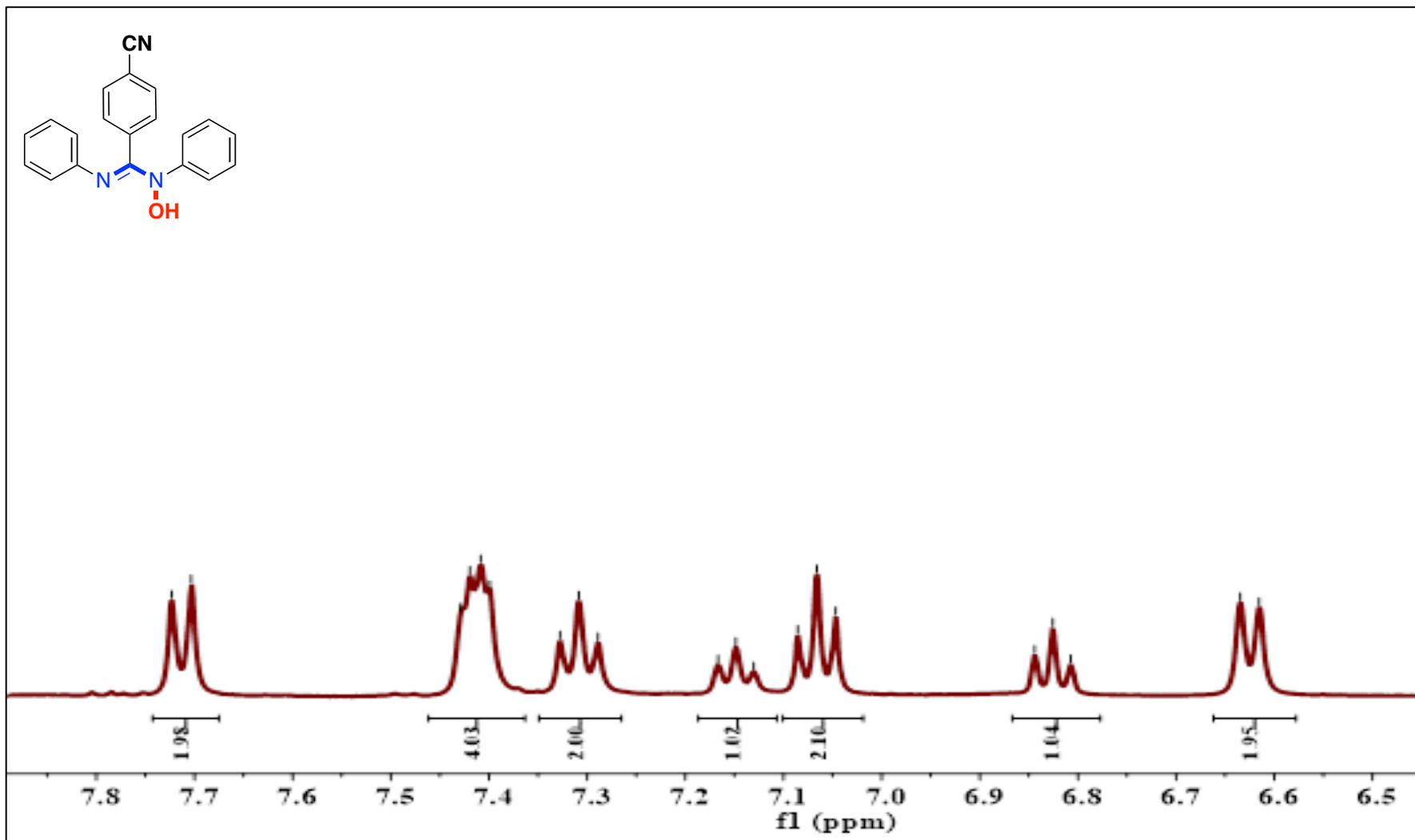
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.6, 139.0, 137.7, 133.2, 130.5, 129.3, 128.8, 128.3, 127.3, 126.9, 126.5 (2C), 124.5, 121.9.

AM-5



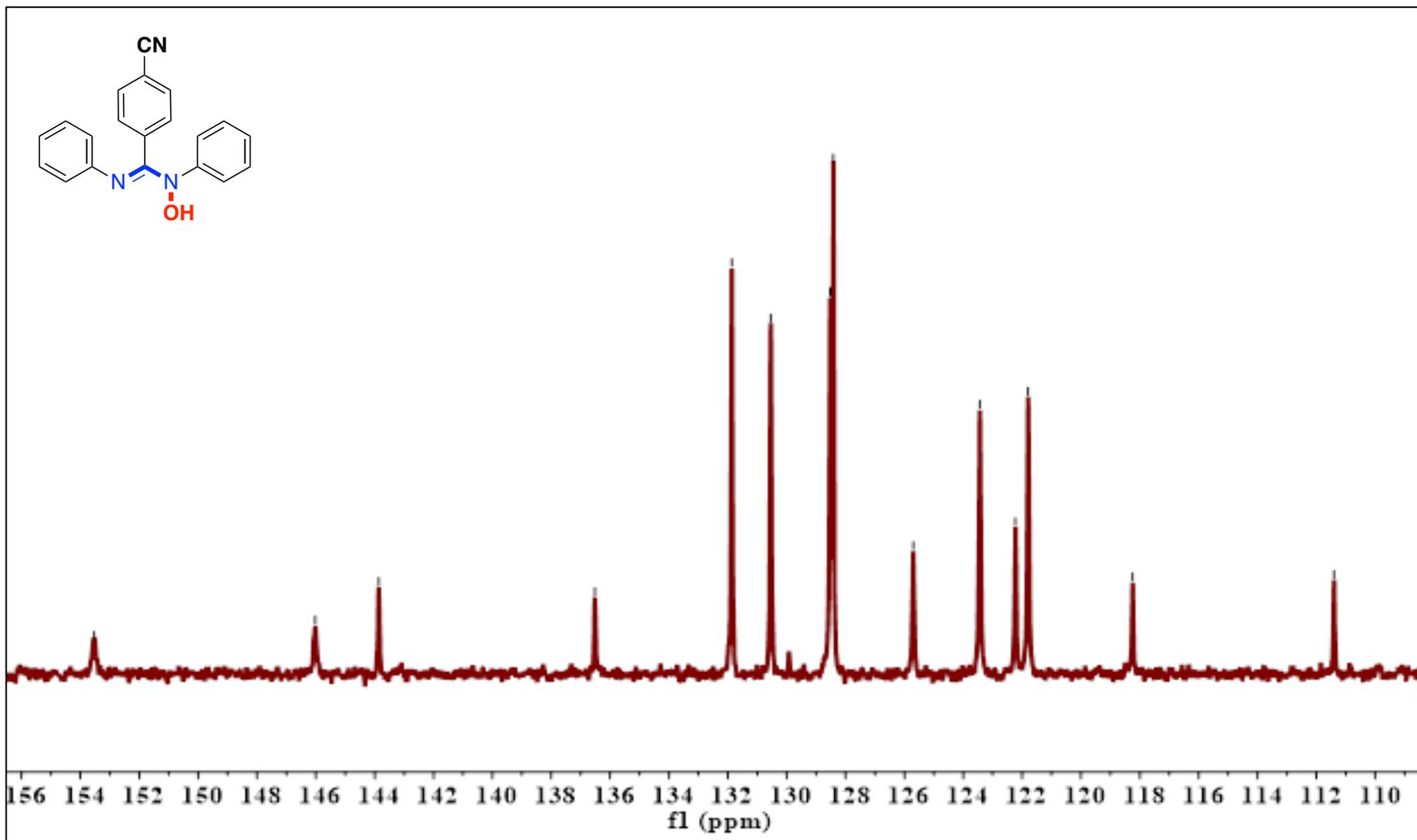
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.33 (s, 1H), 7.93 – 7.75 (m, 4H), 7.49 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.36 – 7.18 (m, 2H), 7.11 – 6.93 (m, 3H), 6.85 – 6.70 (m, 1H), 6.65 – 6.50 (m, 2H).

AMOX-5



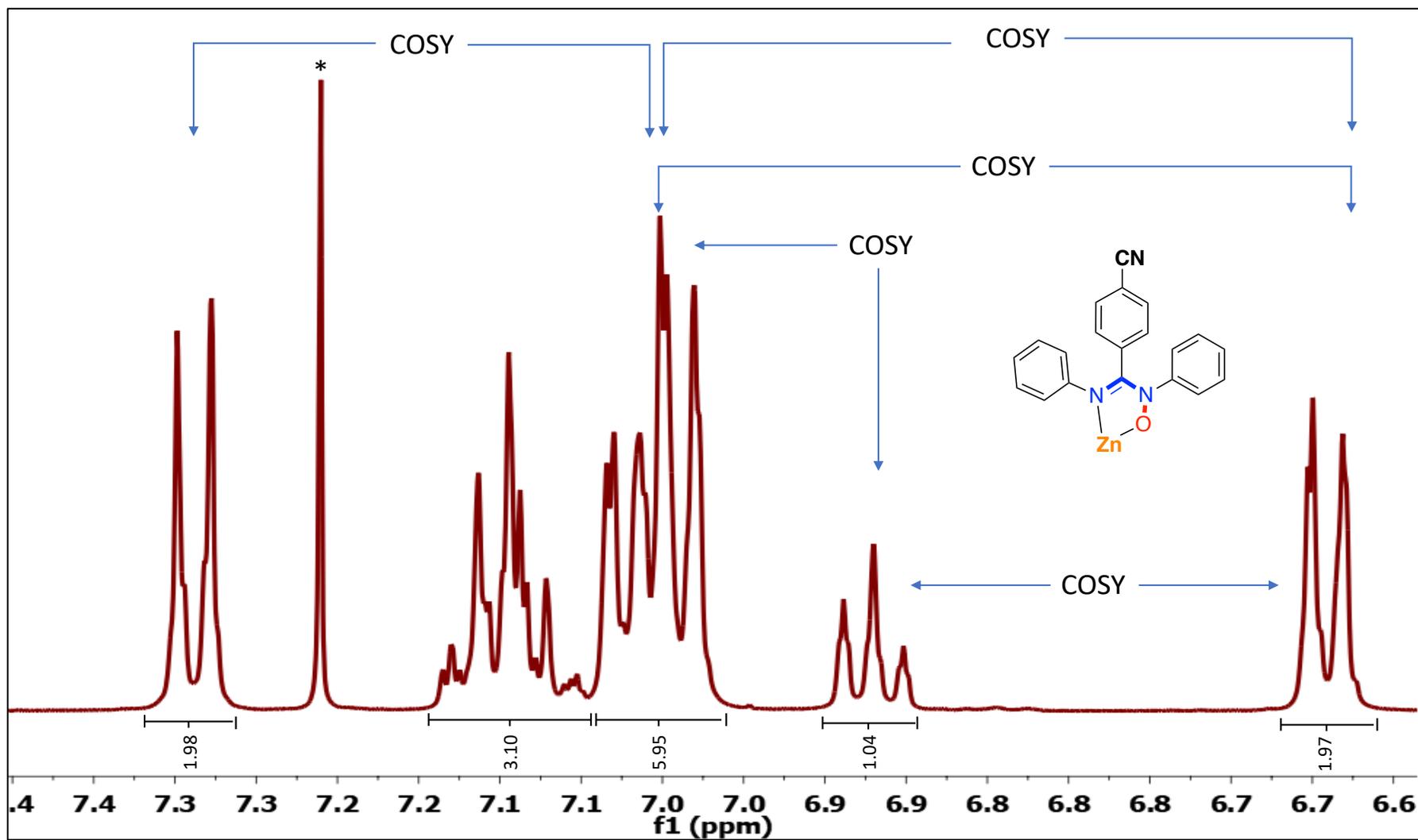
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 4H), 7.31 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.15 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.07 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.83 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 8 Hz, 2H).

AMOX-5



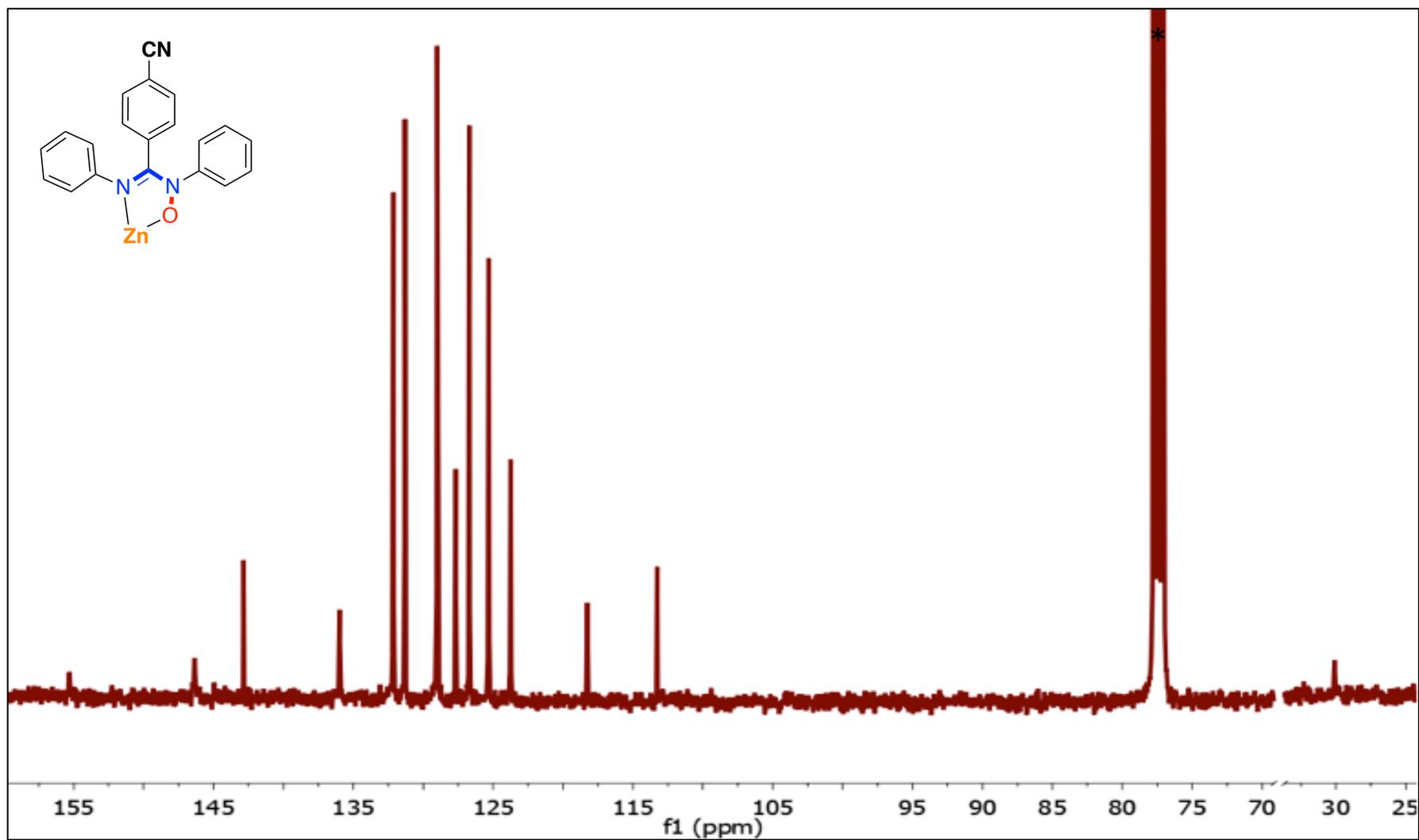
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 153.5, 146.0, 143.8, 136.5, 131.9, 130.5, 128.5 (2C), 125.7, 123.4, 122.2, 121.8, 118.2, 111.4.

## Zn-5



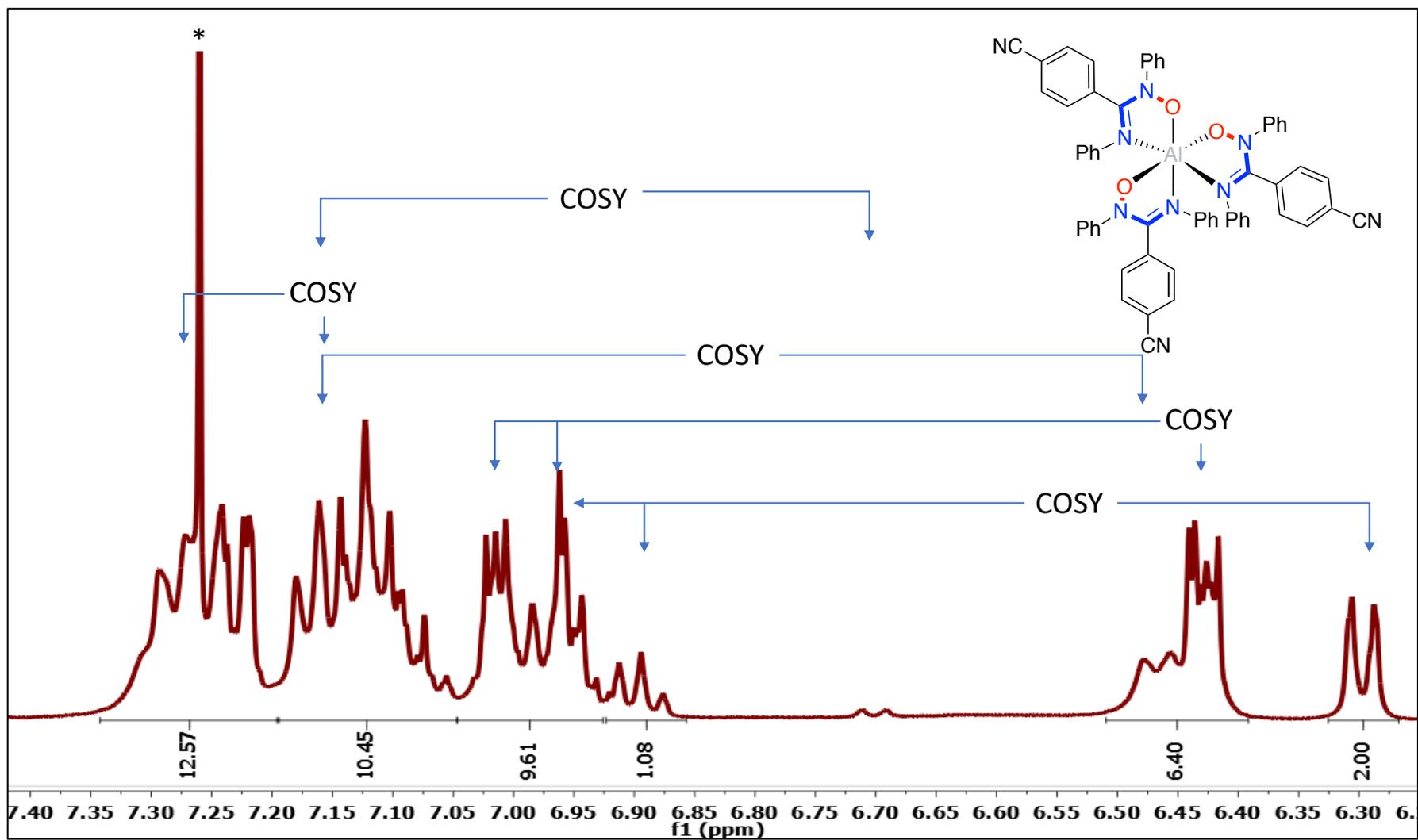
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.34 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.15 (m, 3H), 7.05 (m, 6H), 6.92 (t,  $J = 8$  Hz, 1H), 6.64 (d,  $J = 8$  Hz, 2H).

Zn-5



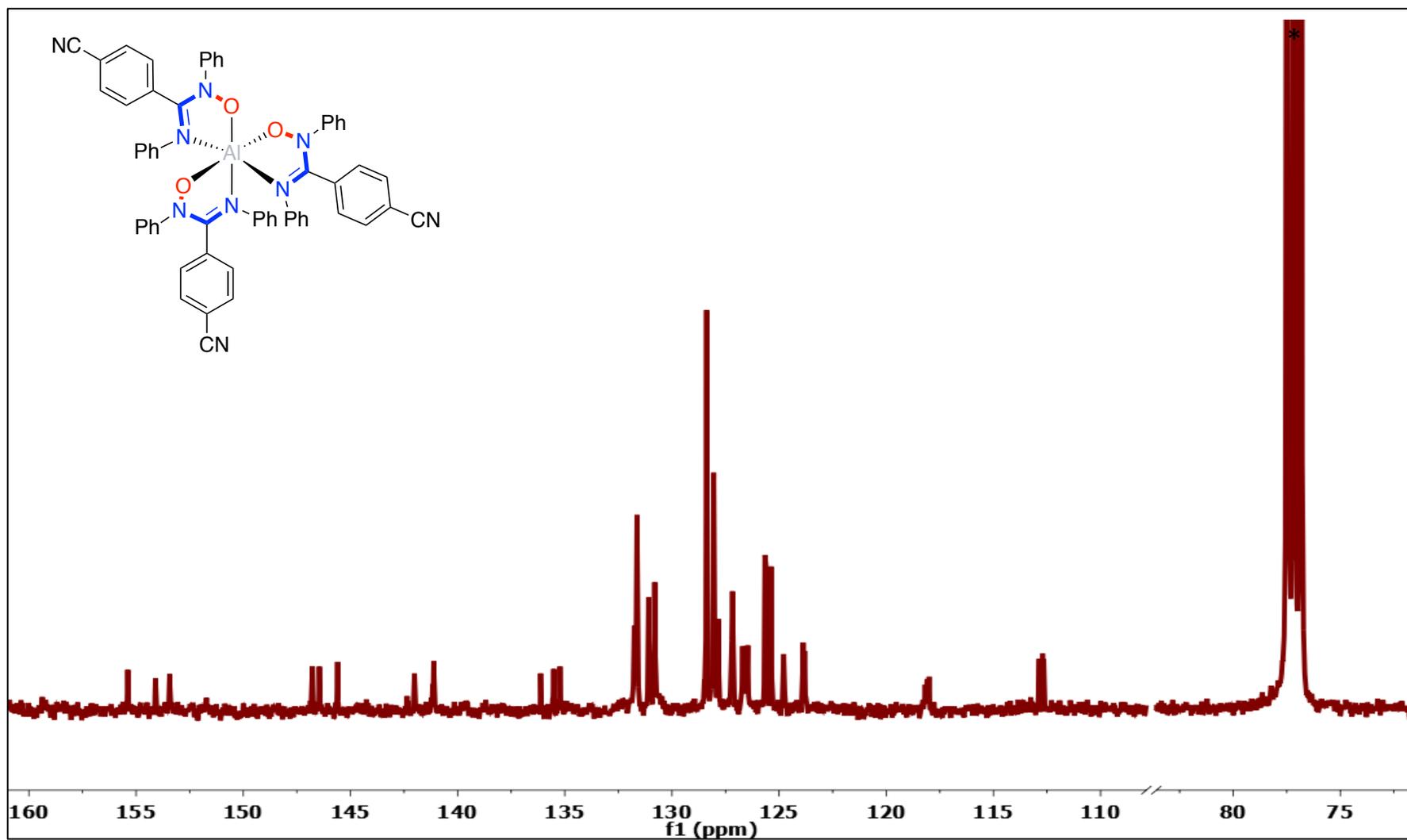
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.3, 146.4, 142.9, 136.0, 132.1, 131.3, 129.0 (2C), 127.7, 126.7, 125.3, 123.8, 118.3, 113.2, 30.1.

Al-5

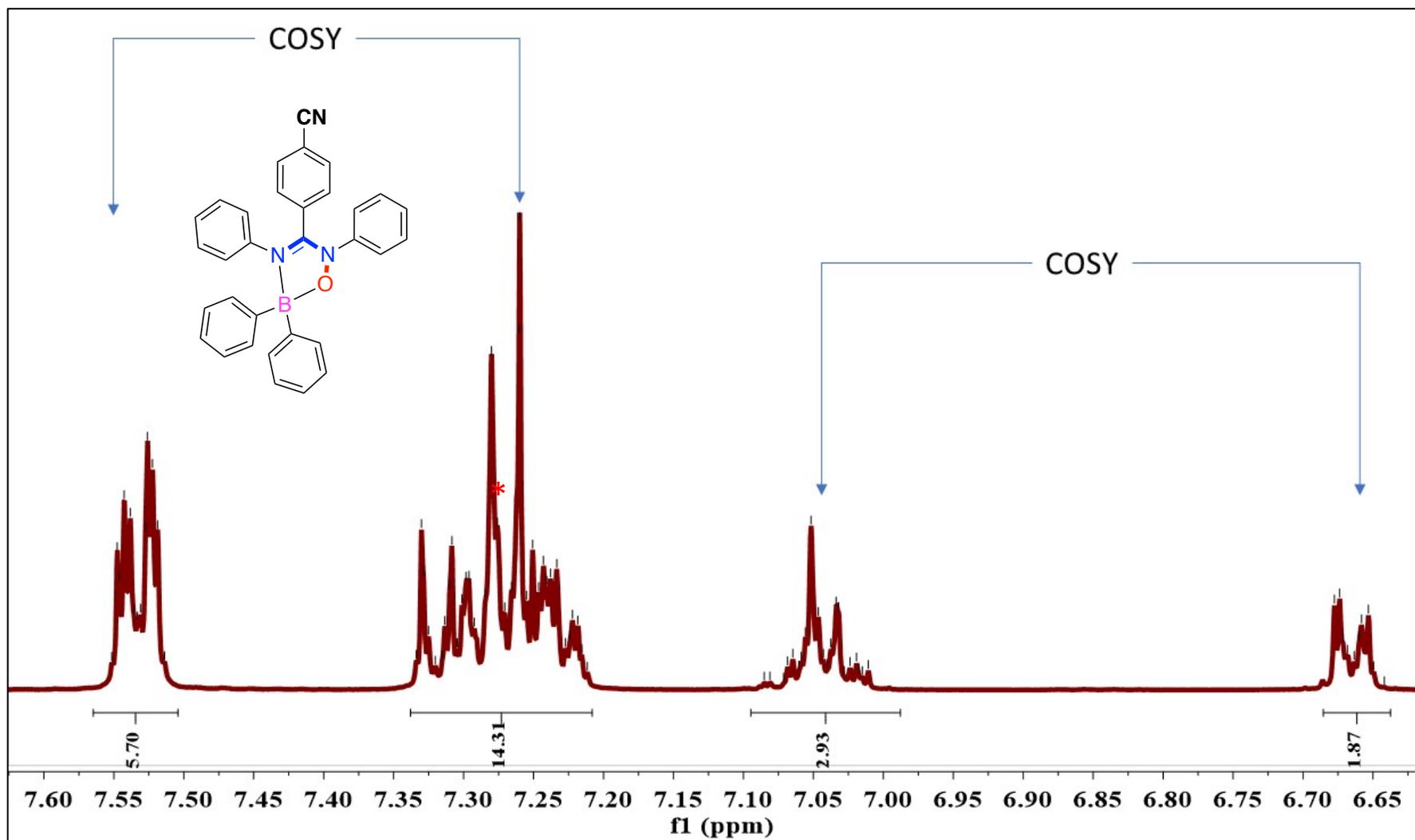


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 (s, 13H), 7.20 – 7.04 (m, 10H), 7.06 – 6.91 (m, 10H), 6.92 – 6.86 (m, 1H), 6.51 – 6.39 (m, 6H), 6.30 (d,  $J = 8$  Hz, 2H).

Al-5

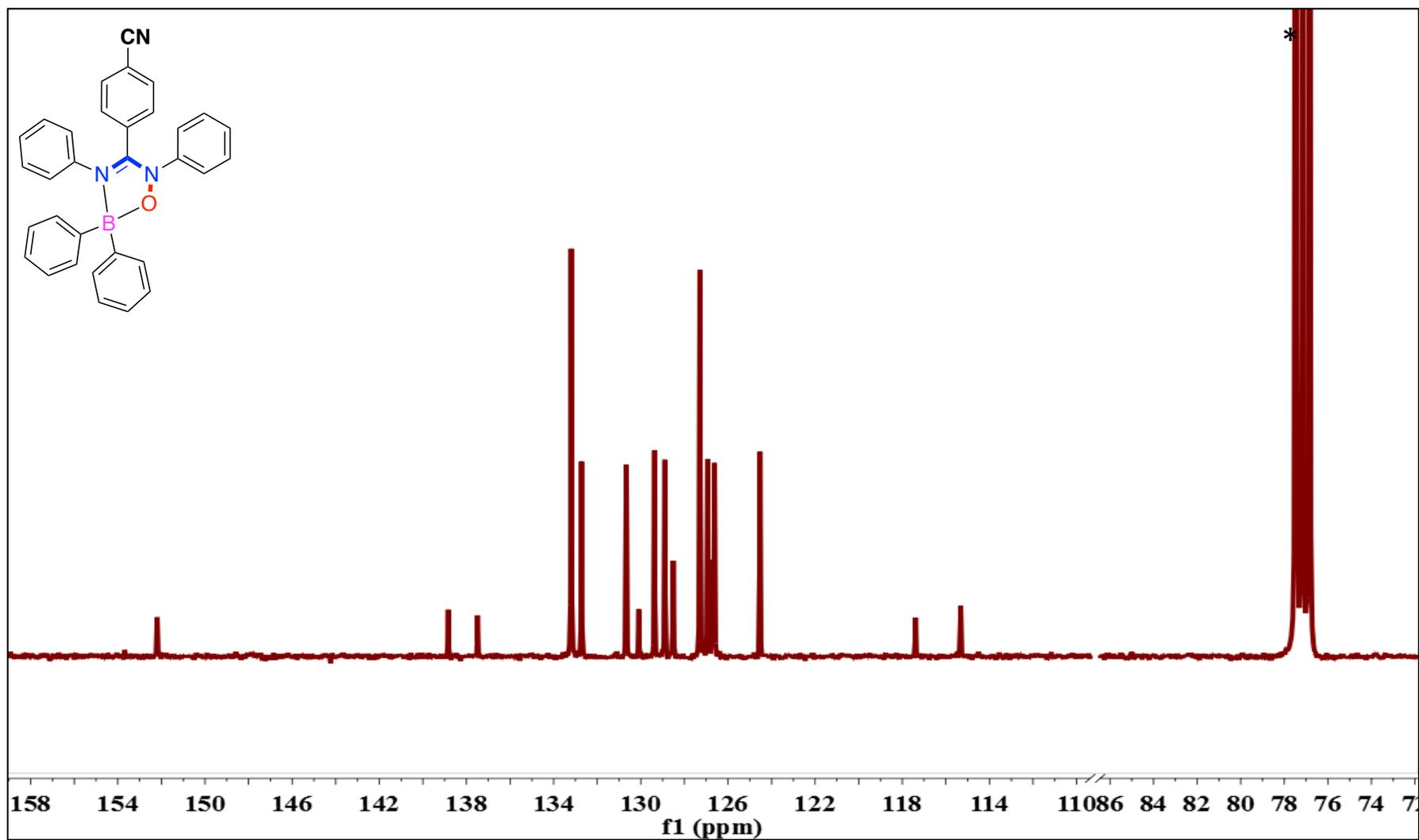


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.4, 154.1, 153.4, 146.8, 146.4, 145.6, 142.2 (2C), 141.1 (2C), 136.1, 135.5, 135.2, 131.7 (2C), 131.09, 130.0 (2C), 128.2 (2C), 127.8, 127.2, 126.7, 126.5 (2C), 125.6 (3C), 124.8, 123.8 (2C), 118.1 (3C), 112.7 (3C).

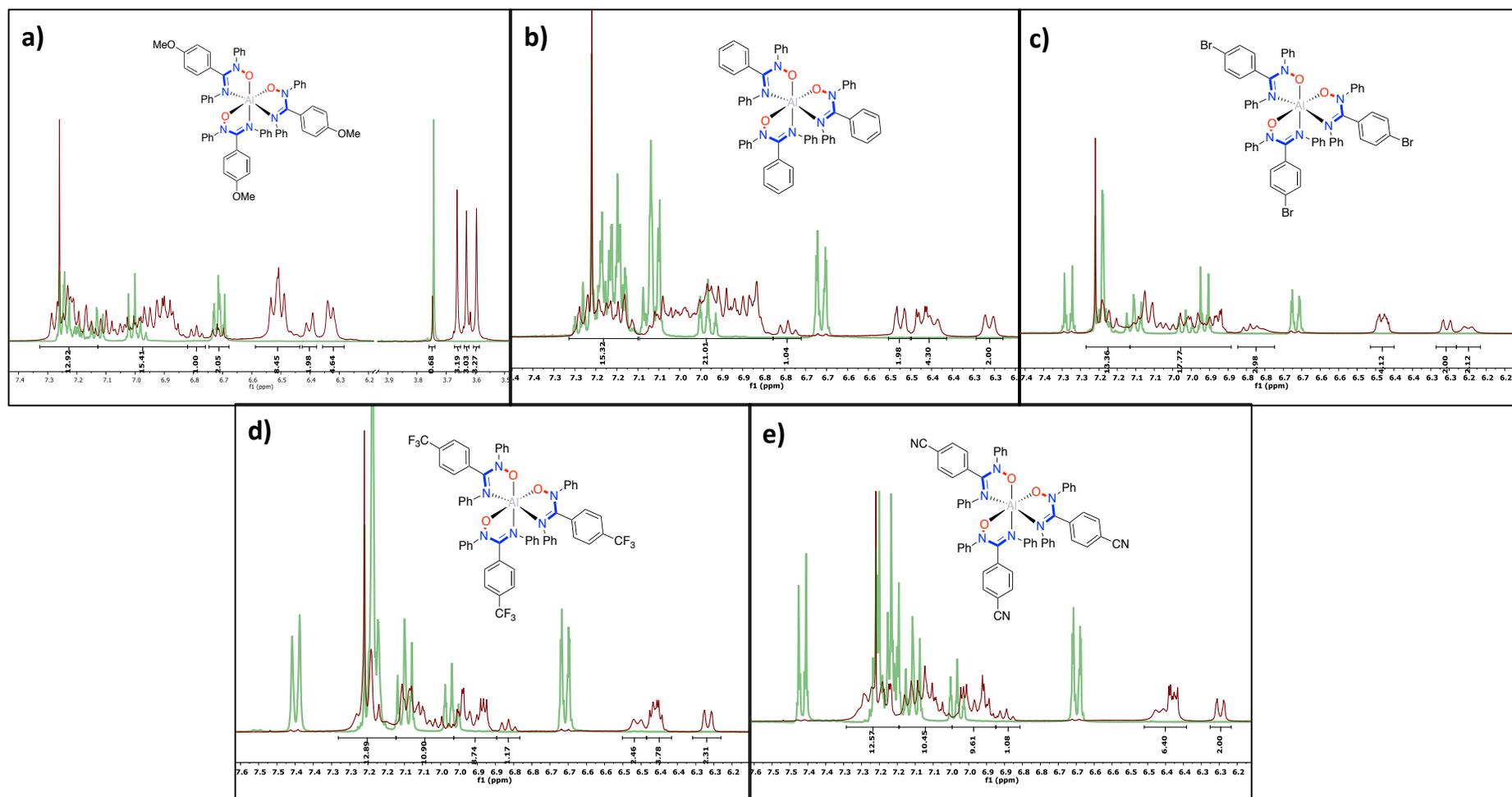


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56–7.50 (m, 6H), 7.34–7.21 (m, 14H), 7.09–6.99 (m, 3H), 6.69–6.64 (m, 2H).

B-5

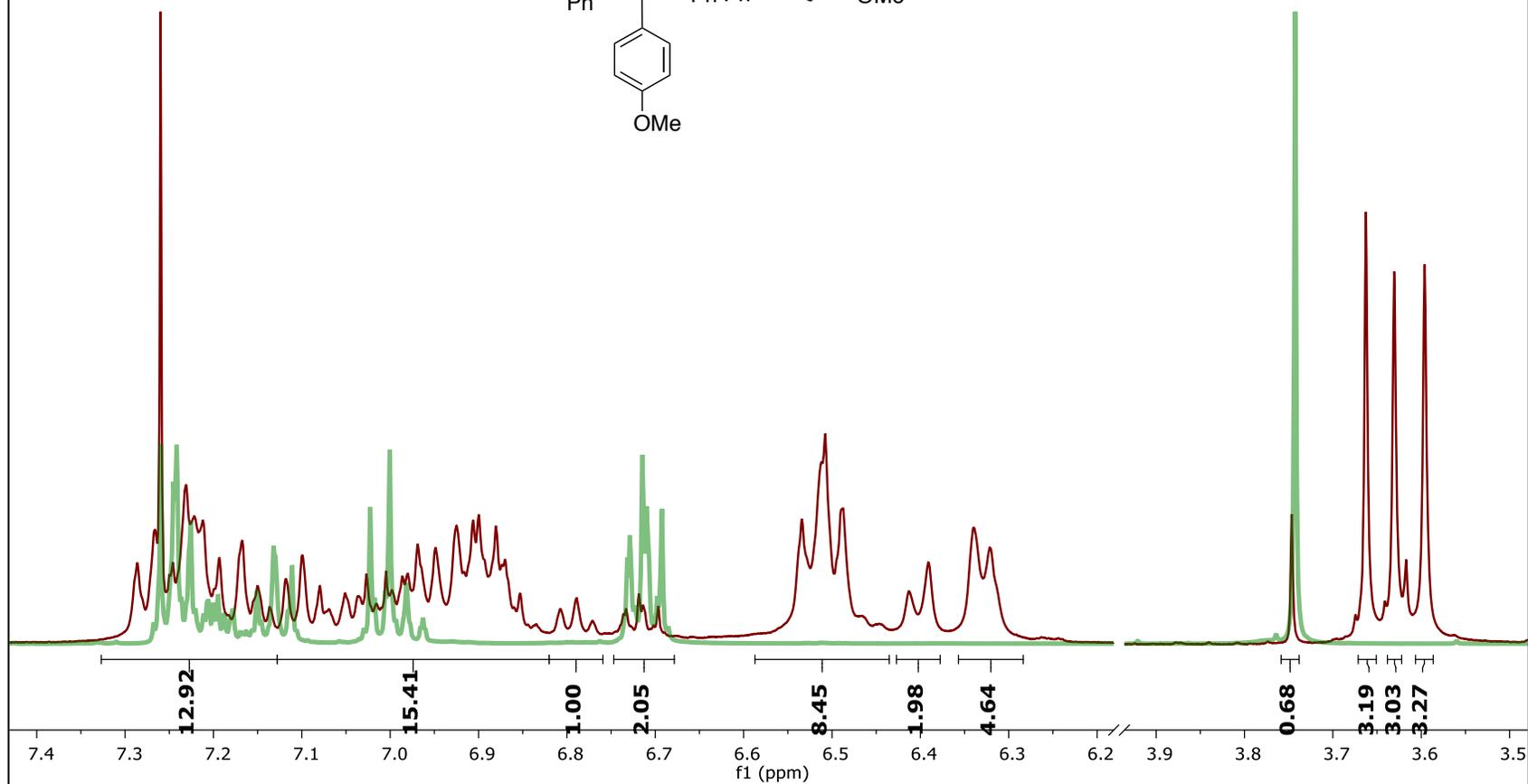
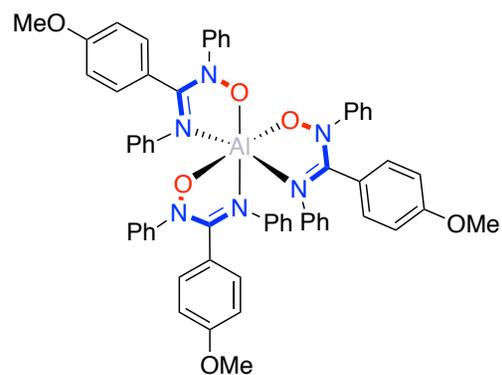


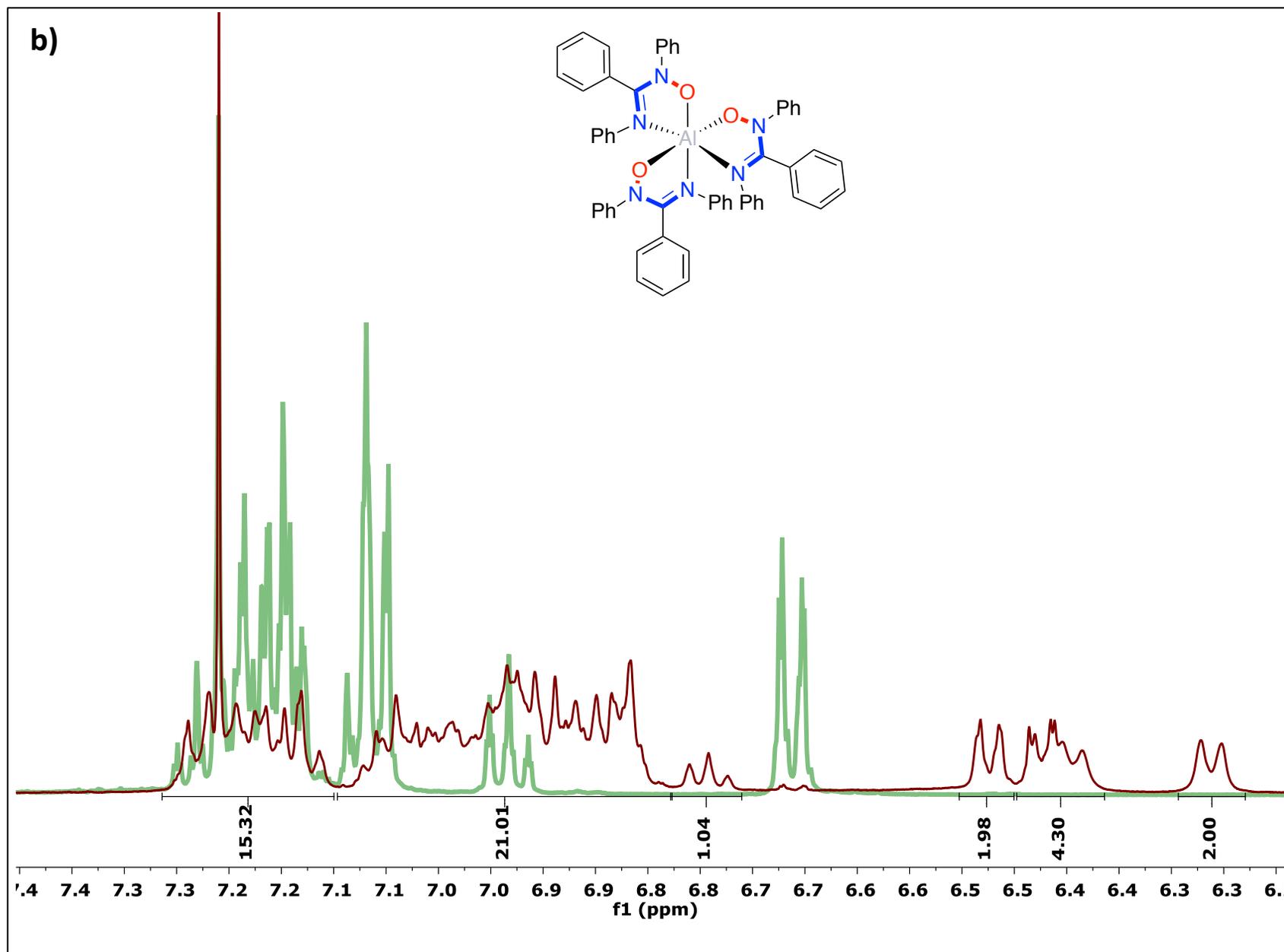
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.2, 138.8, 137.5, 133.2, 132.7, 130.7, 130.1, 129.4, 128.9, 128.5, 127.3, 126.7 (3C), 124.5, 117.4, 115



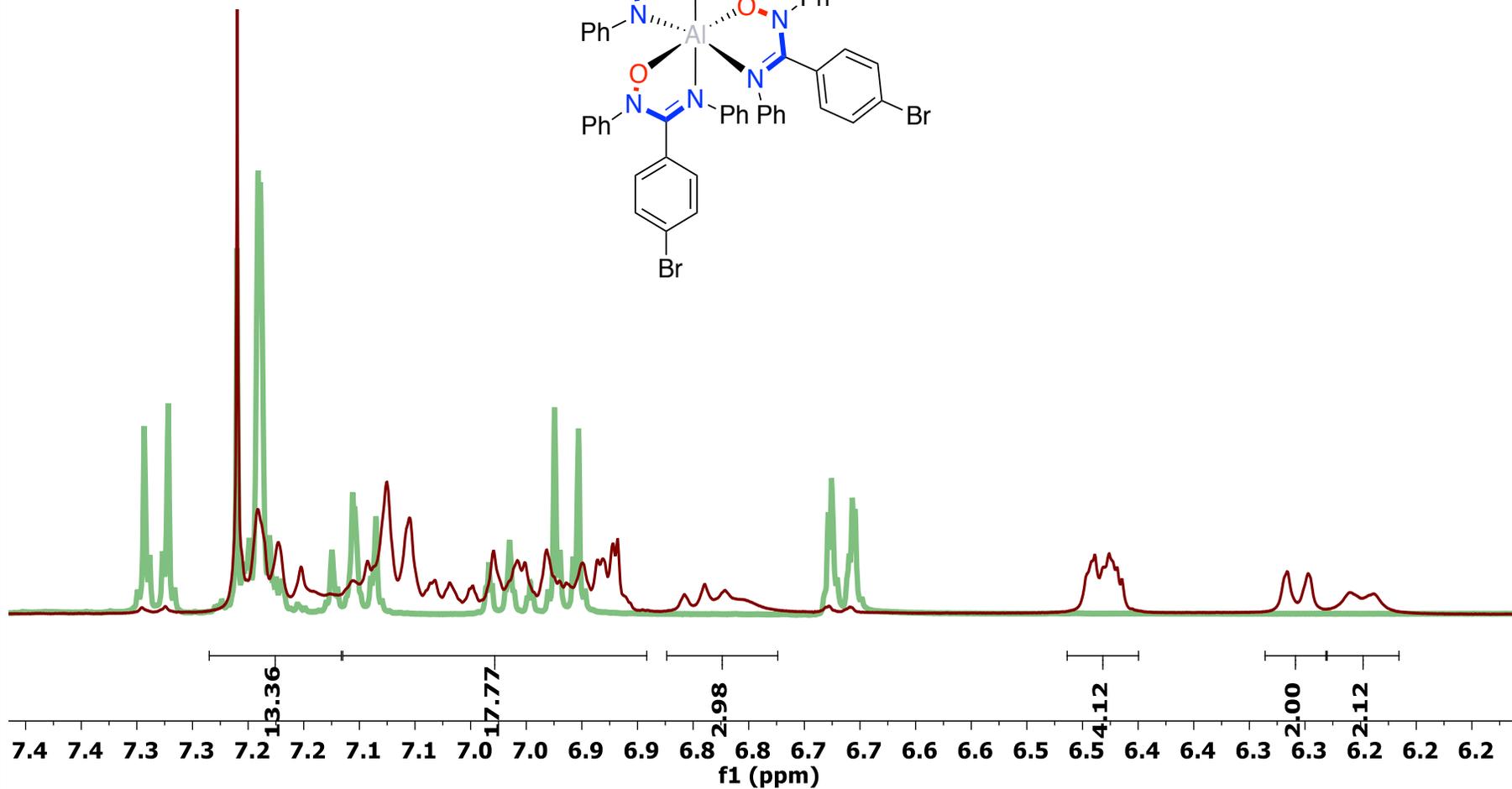
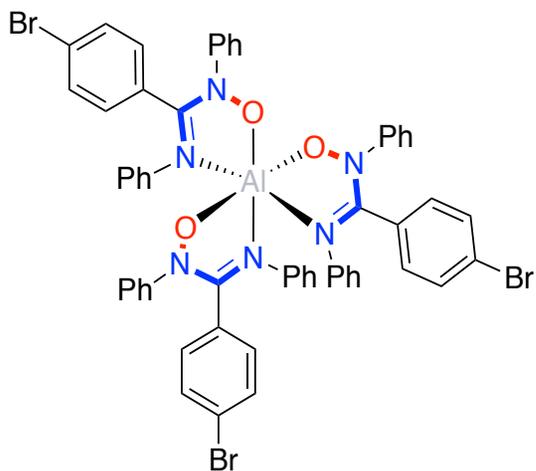
**Figure 35.** <sup>1</sup>H NMR spectra of Al(AMOX)<sub>3</sub> complexes (**brown**) compared to the ligand (**green**) in CDCl<sub>3</sub> at 400 MHz. **a)** Al-1, **b)** Al-2, **c)** Al-3, **d)** Al-4 and **e)** Al-5.

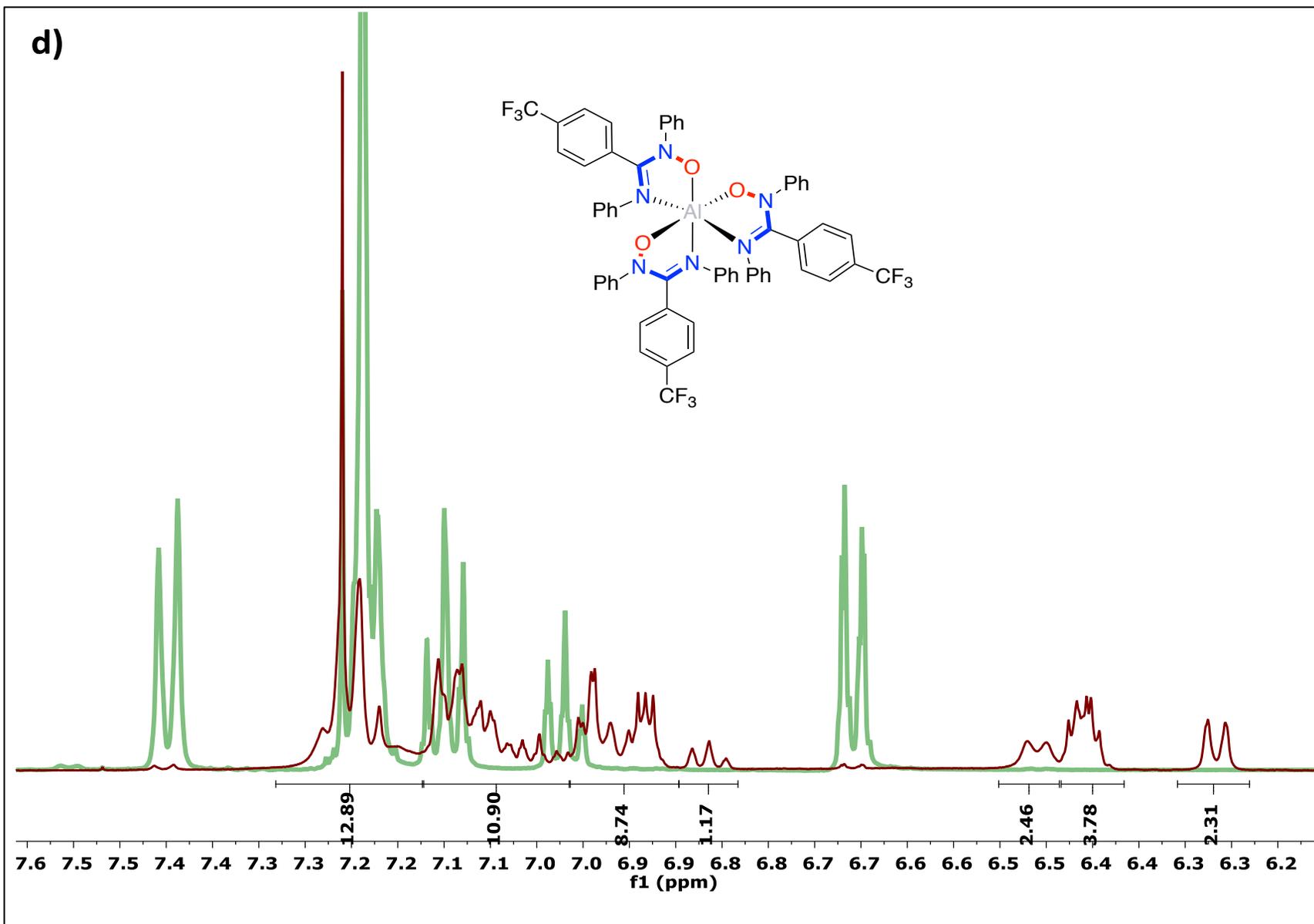
a)

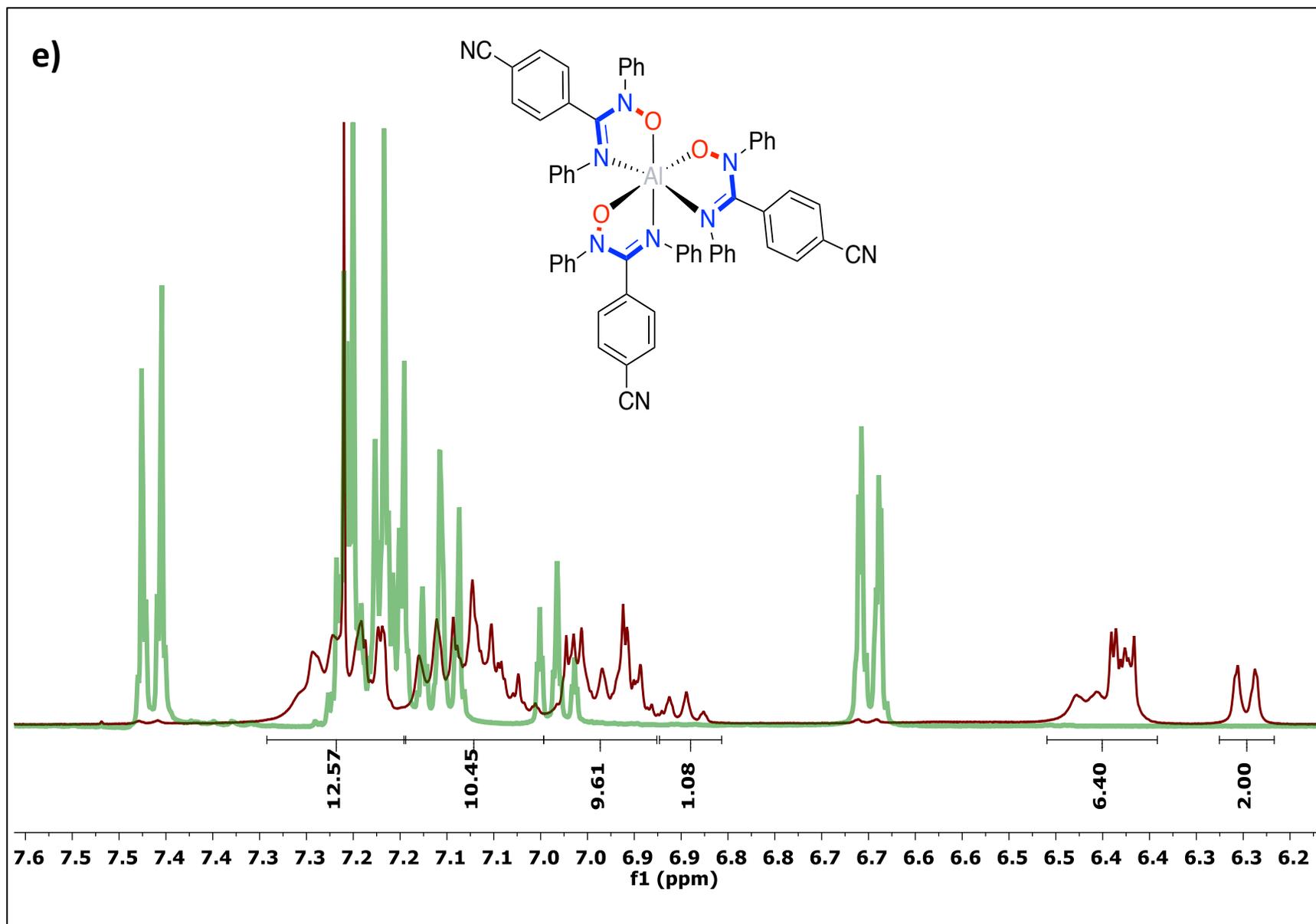


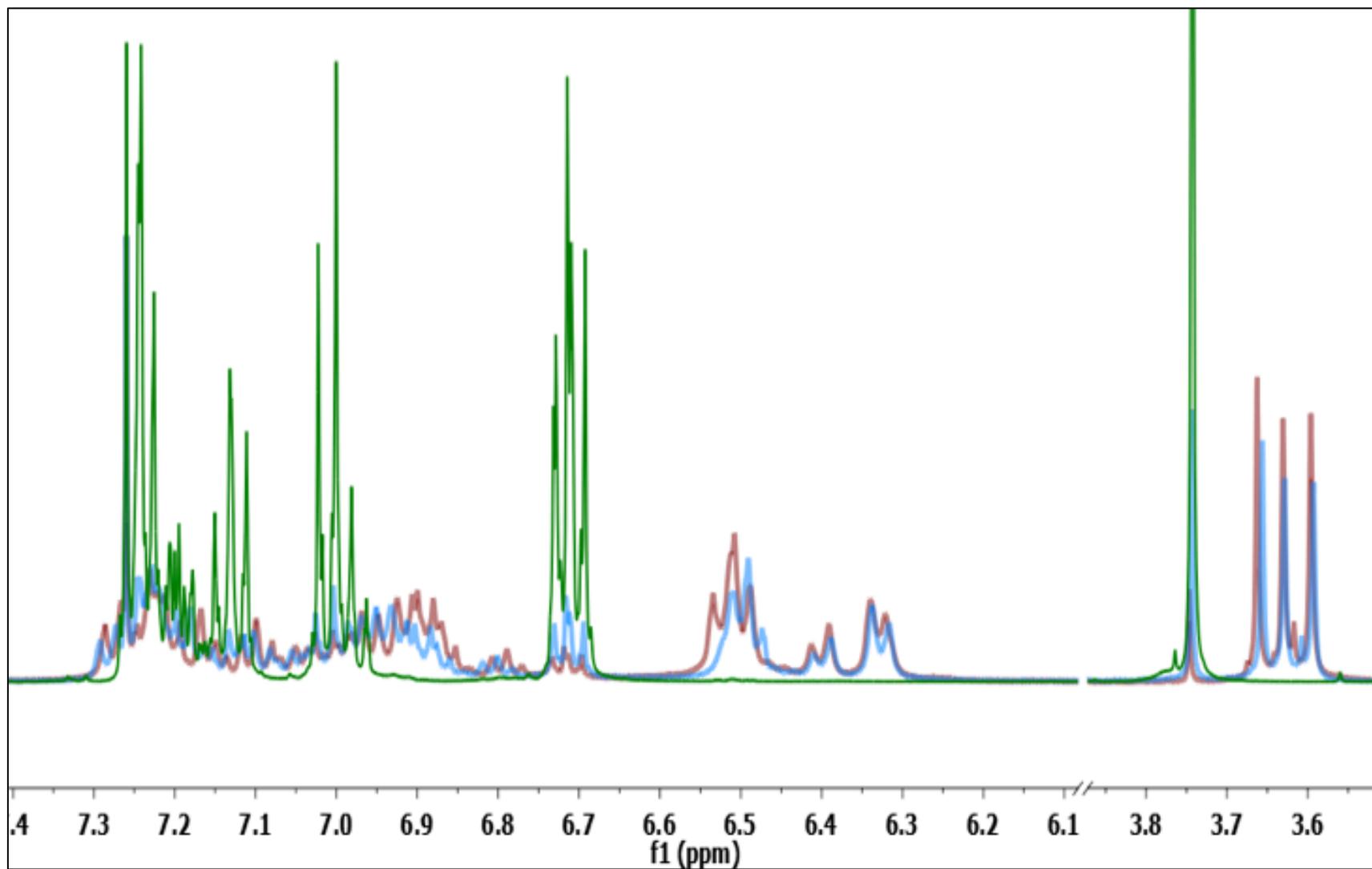


c)

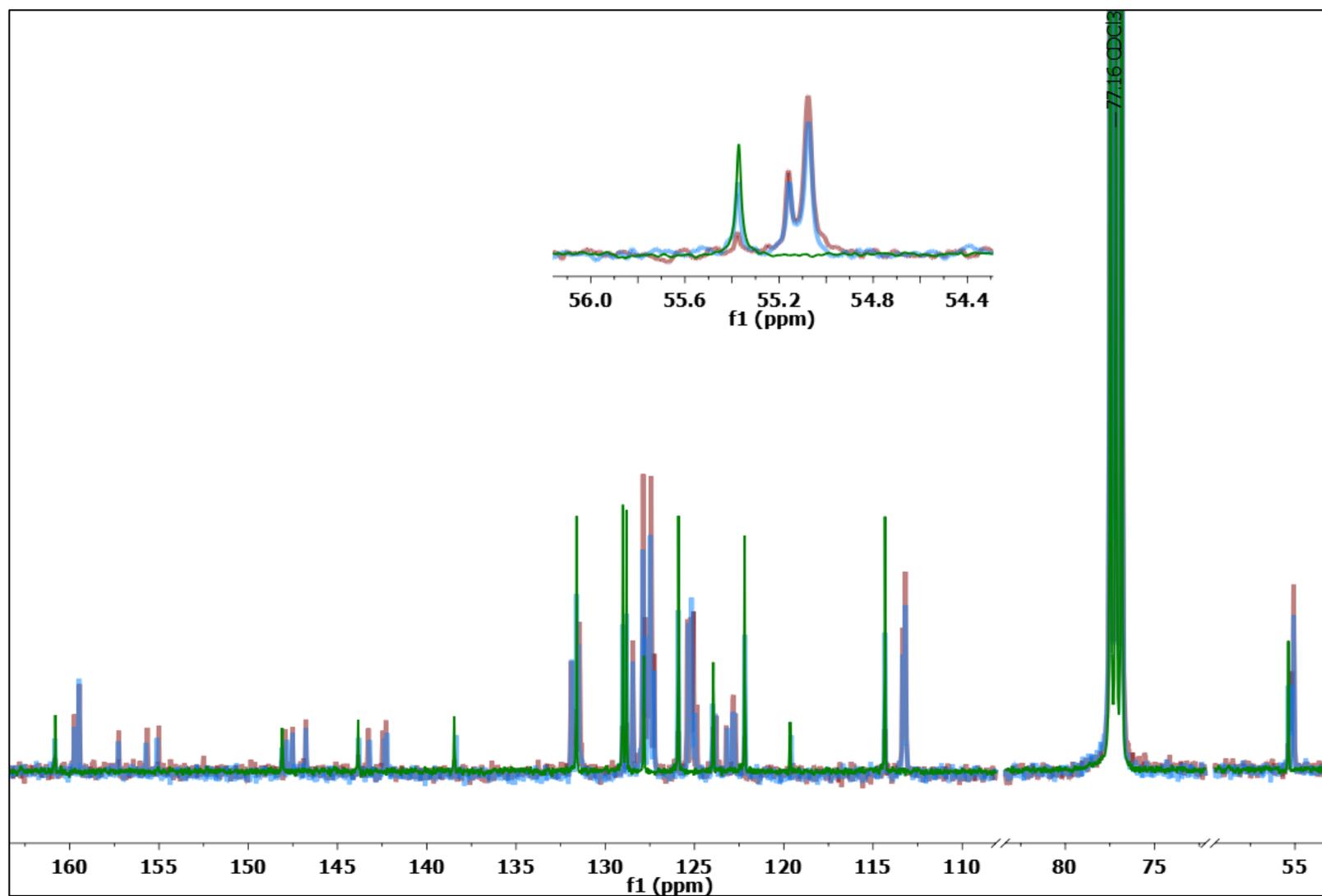








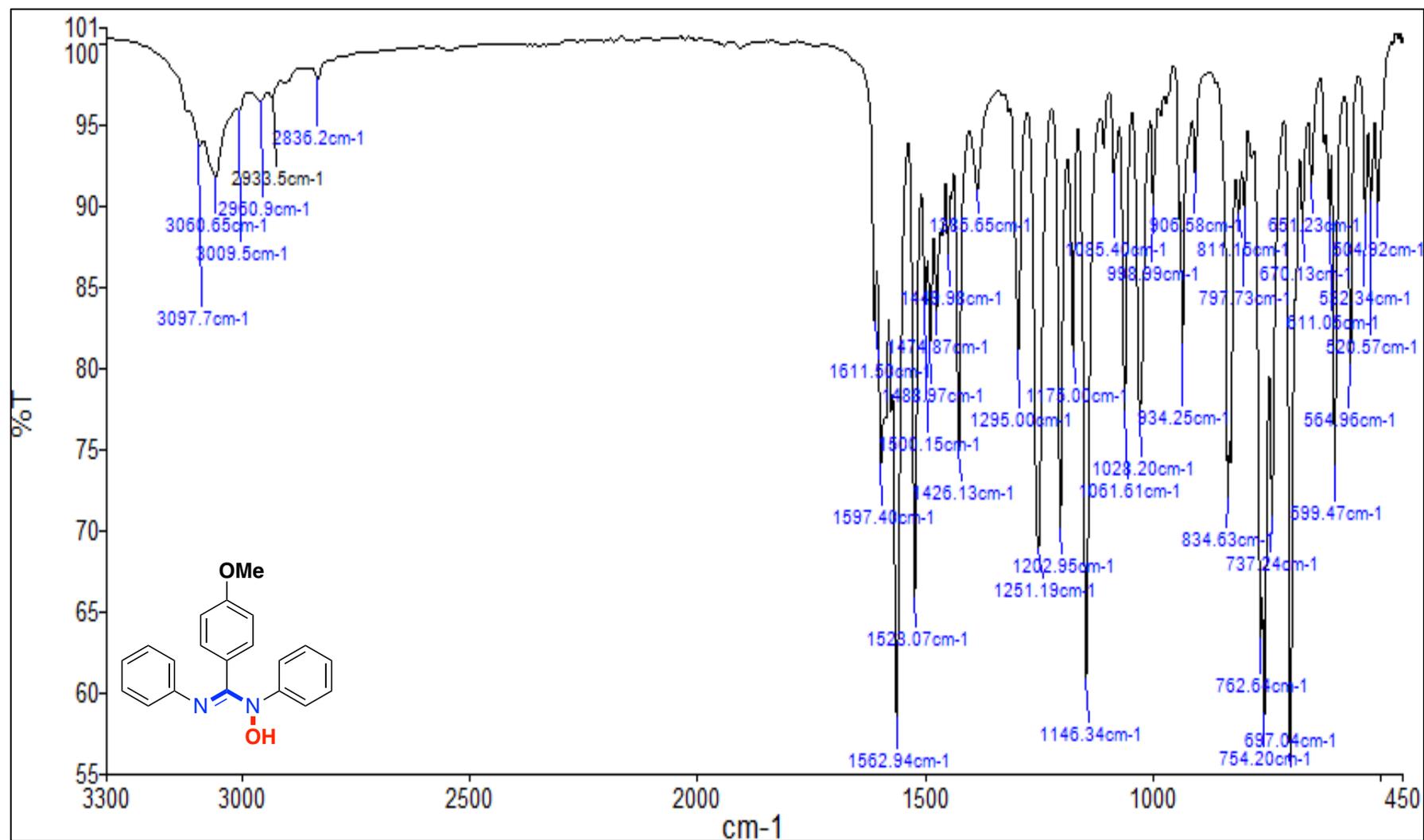
**Figure 62.** <sup>1</sup>H NMR spectra of Al-1 (**brown**) and Al-1 with D<sub>2</sub>O (**blue**) compared to the spectra of the ligand AMOX-1 (**green**) in CDCl<sub>3</sub> at 400 MHz.



**Figure 37.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of Al-1 (**brown**) and Al-1 with D<sub>2</sub>O (**blue**) compared to the spectra of the ligand AMOX-1 (**green**) in CDCl<sub>3</sub> at 100 MHz.

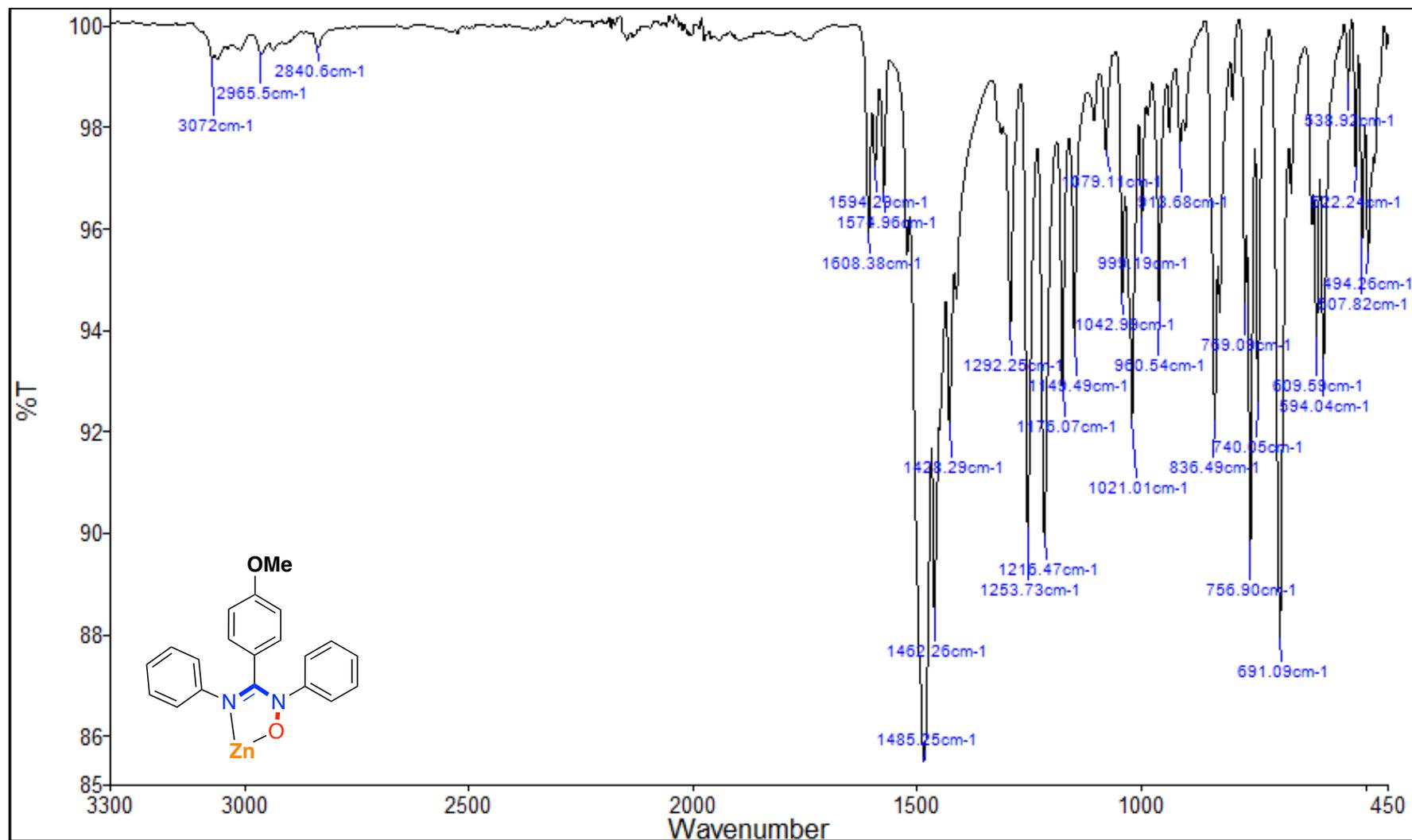
## 6.4 Spectres FT-IR

AMOX-1



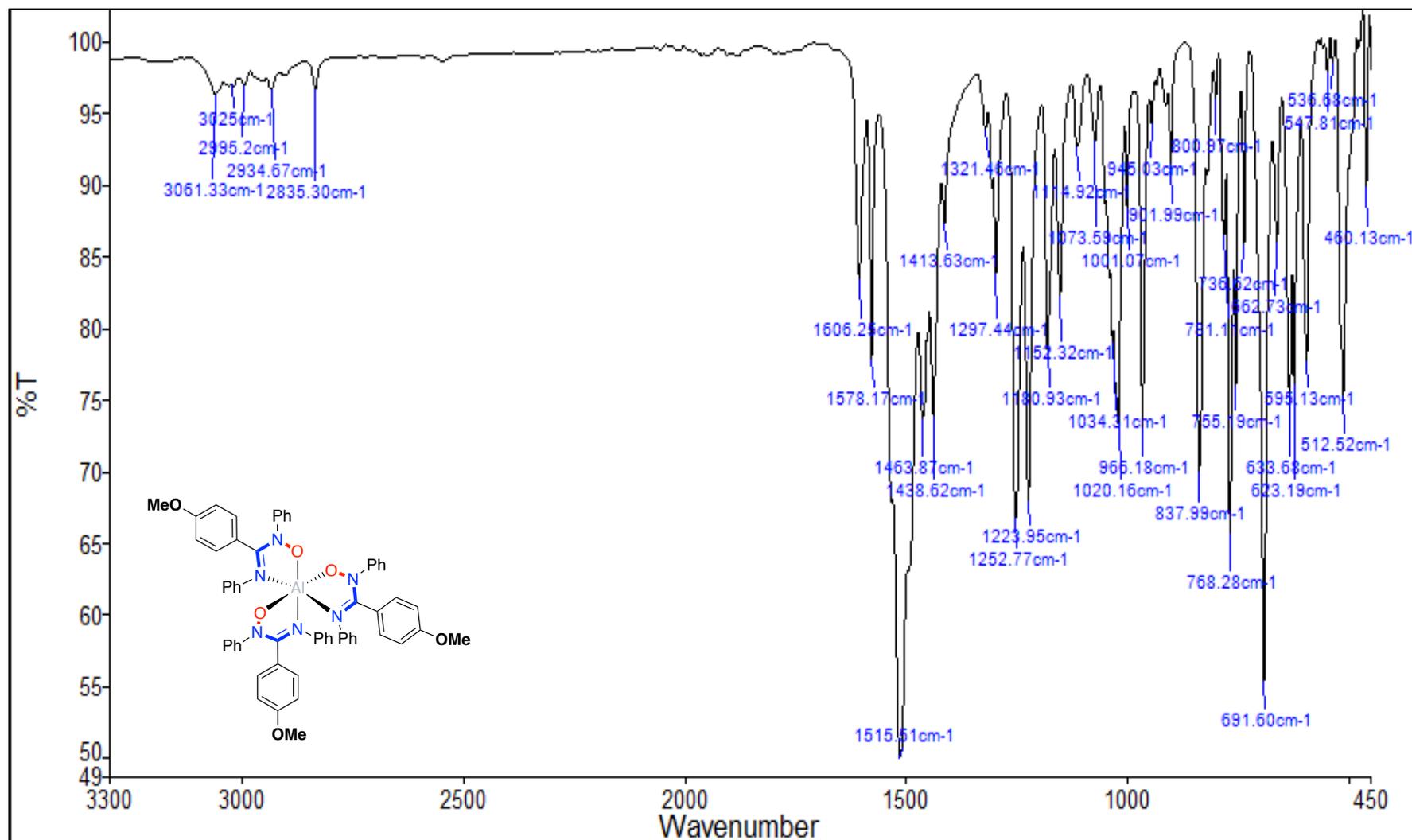
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3098 w, 3063 w, 2961 w, 2934 w, 2835 w, 1611 m, 1597 m, 1563 s, 1475 m, 1462 m, 1295 m, 1252 s, 1203 s, 1146 s, 1062 m, 1028 m, 934 m, 835 m, 754 s, 697 s, 599 m, 565 m.

Zn1



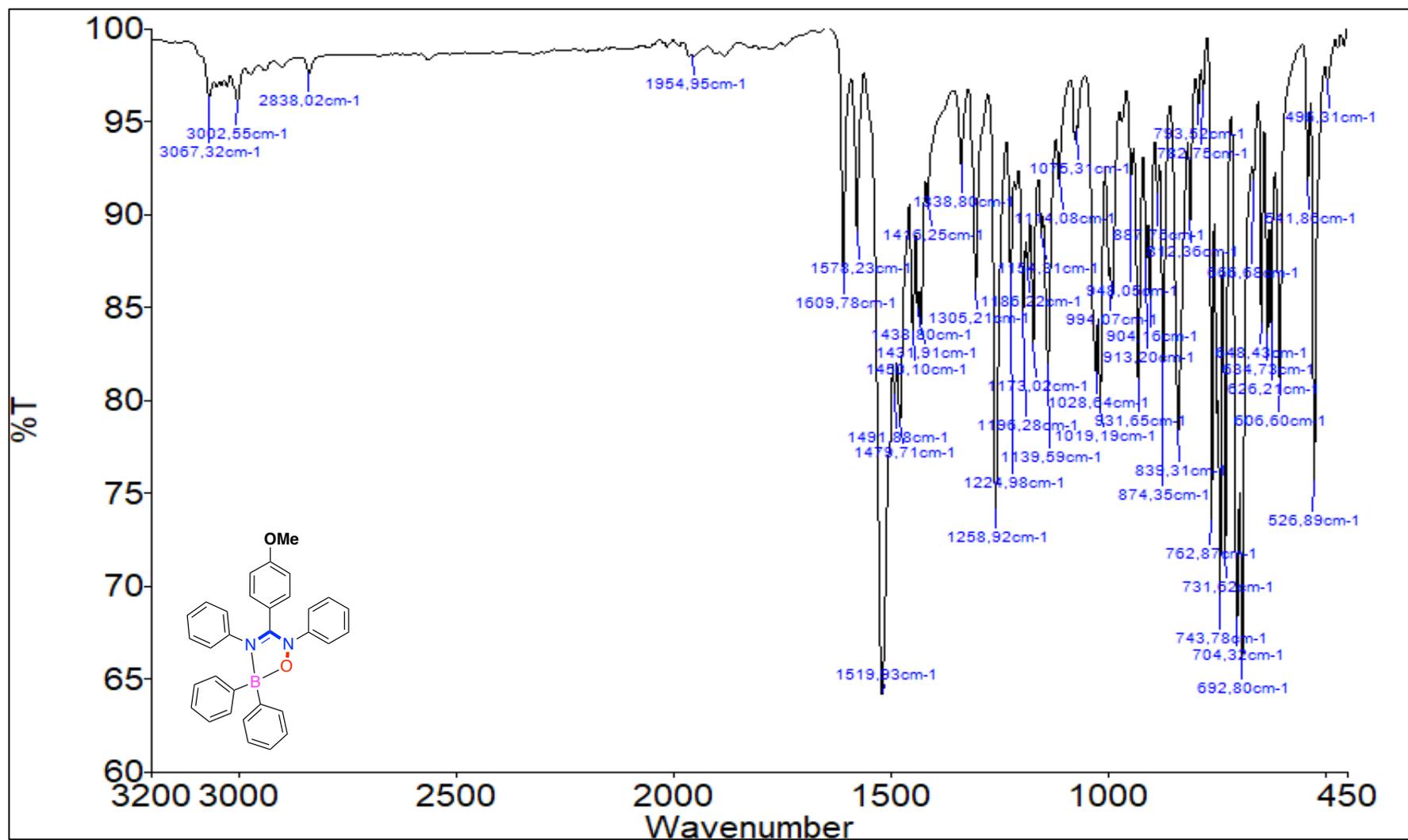
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3072 w, 2955 w, 2840 w, 1608 m, 1485 s, 1462 s, 1292 m, 1254 s, 1216 s, 1043 m, 961 m, 757 s, 691 s, 594 m, 508 m, 494 w.

Al1



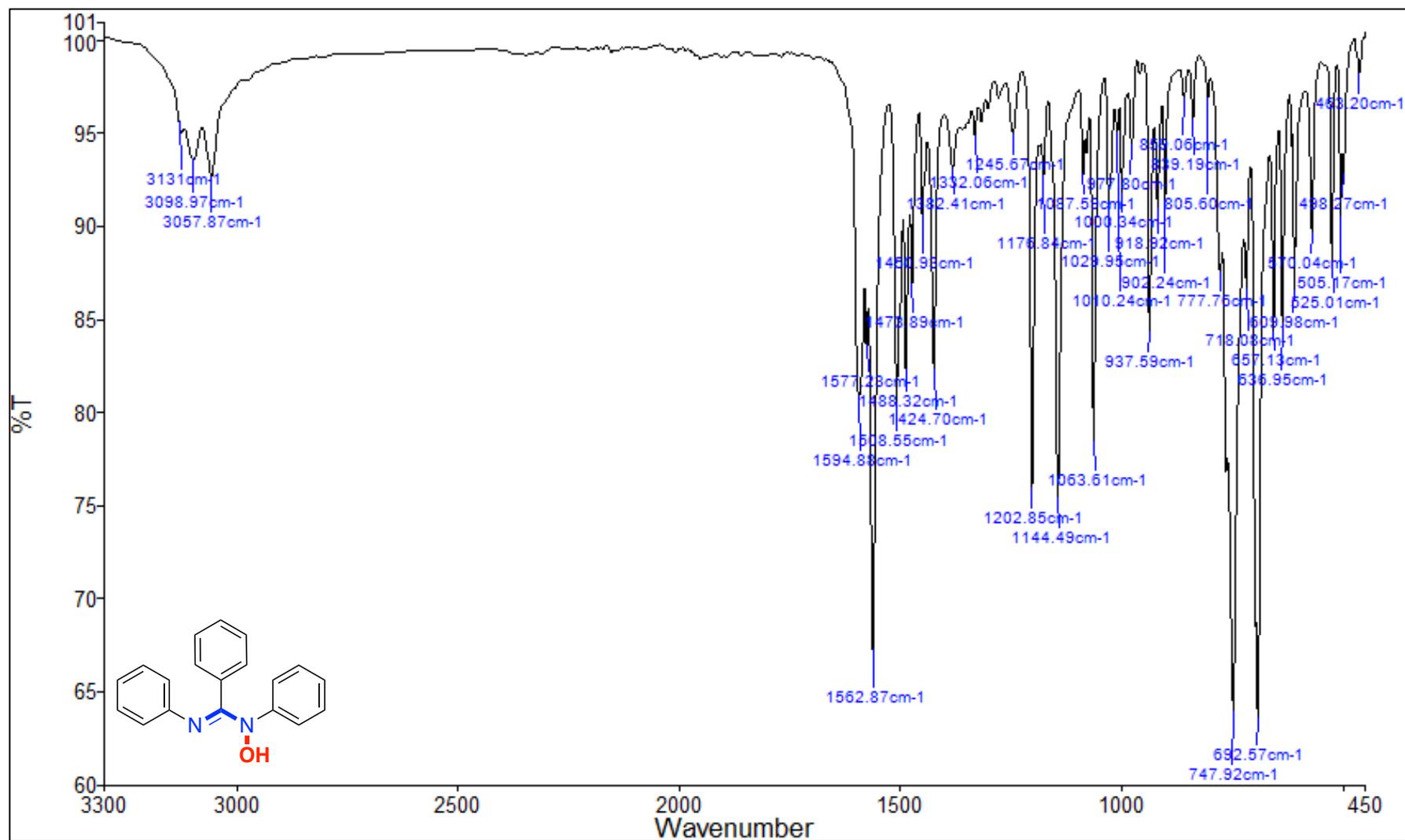
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3061 w, 2935 w, 2835 w, 1606 m, 1578 m, 1516 s, 1297 m, 1253 m, 1224 m, 1074 w, 1034 m, 1020 m, 966 m, 838 m, 768 m, 692 s, 513 m, 460 m.

## B-1



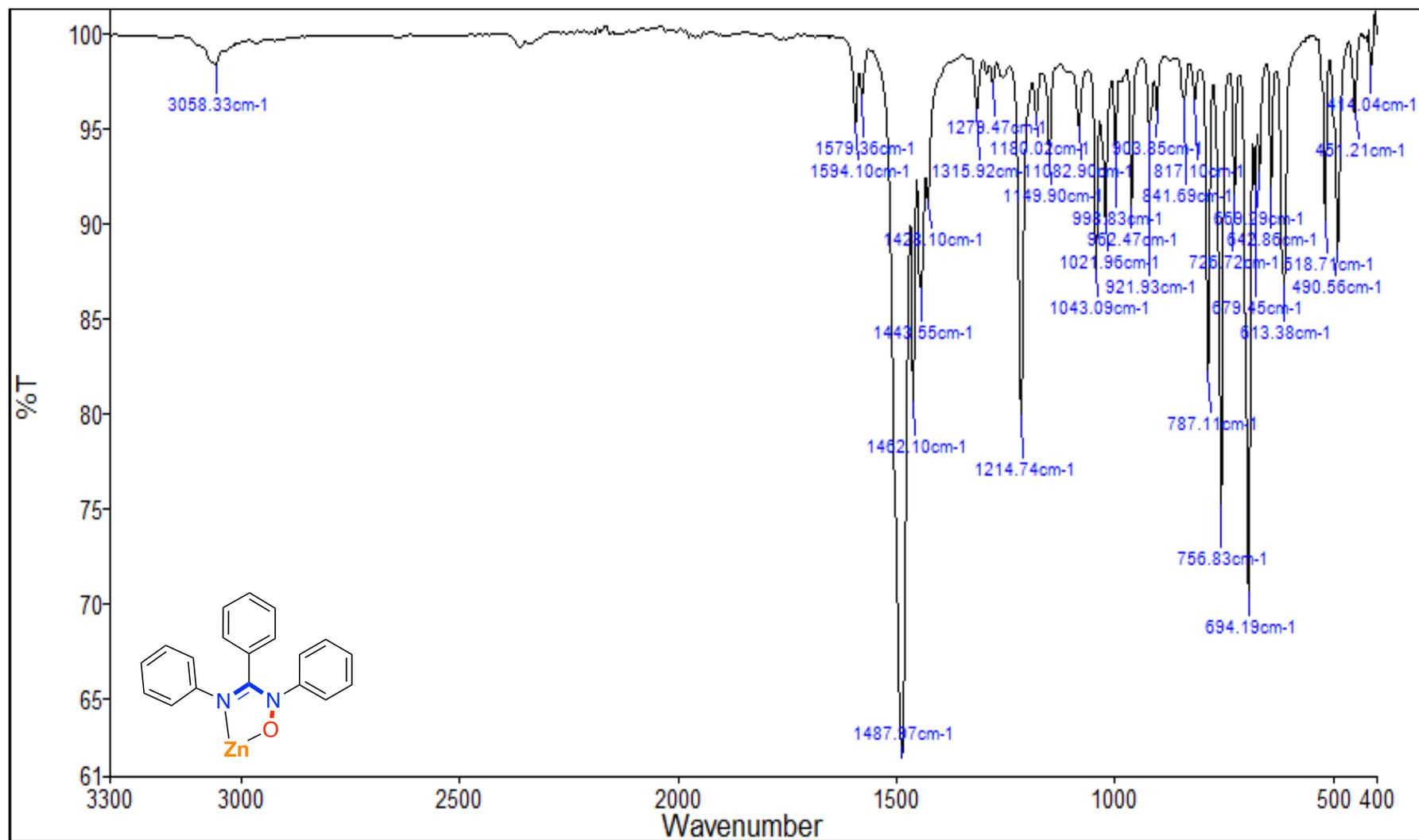
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3067 w, 3003 w, 2838 w, 1610 m, 1578 m, 1520 s, 1480 m, 1305 m, 1259 m, 1225 m, 1029 m, 1019 m, 932 m, 839 m, 693 s, 607 m, 527 m.

AMOX-2



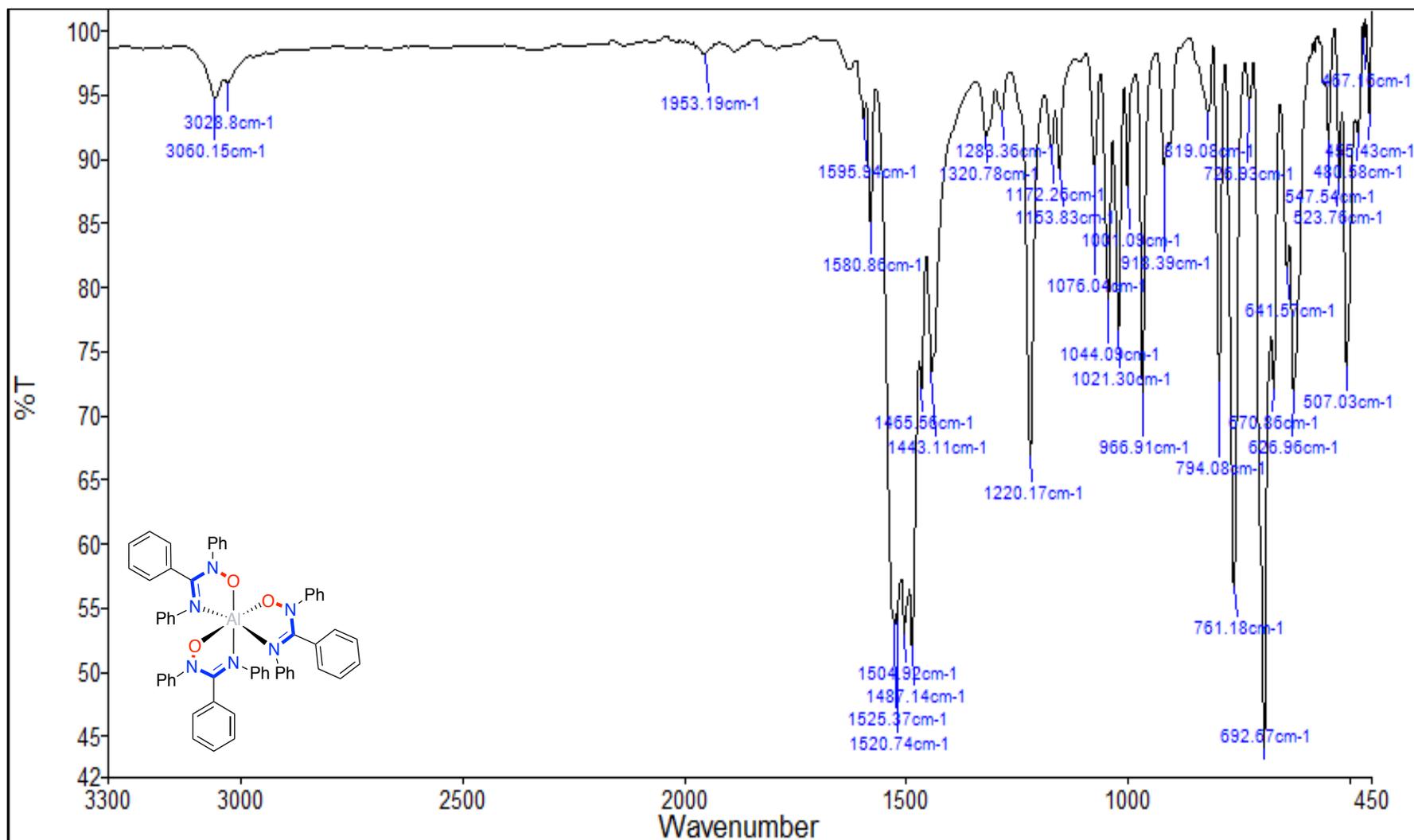
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3099 w, 3058 w, 1595 m, 1563 m, 1474 m, 1203 s, 1144 s, 1064 m, 938 m, 748 m, 718, 693 s, 525 m.

### Zn-2



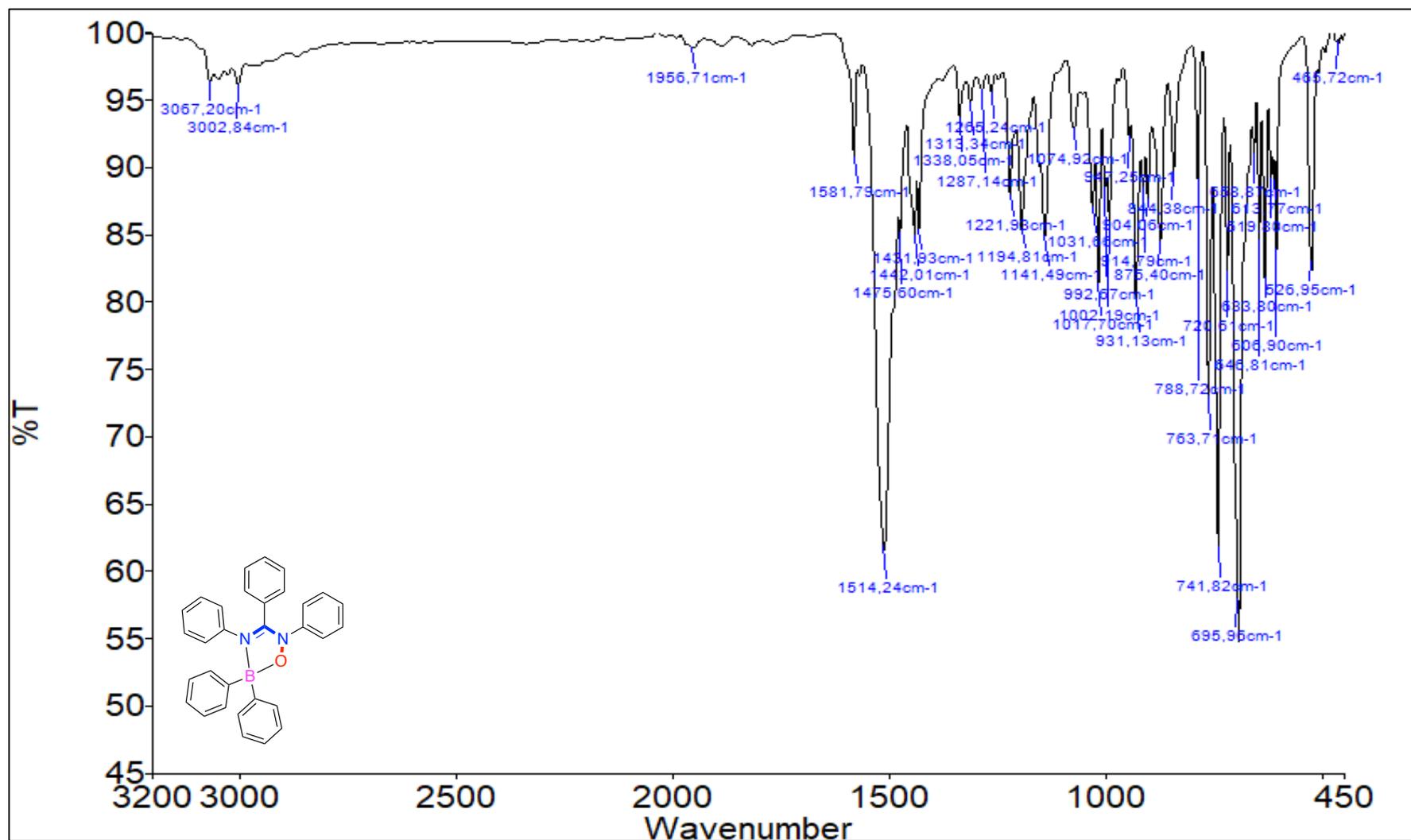
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3058 w, 1594 m, 1488 s, 1462 m, 1316 w, 1215 m, 1043 m, 962 m, 787 m, 757 s, 694 s, 613 m, 491 m.

AI-2



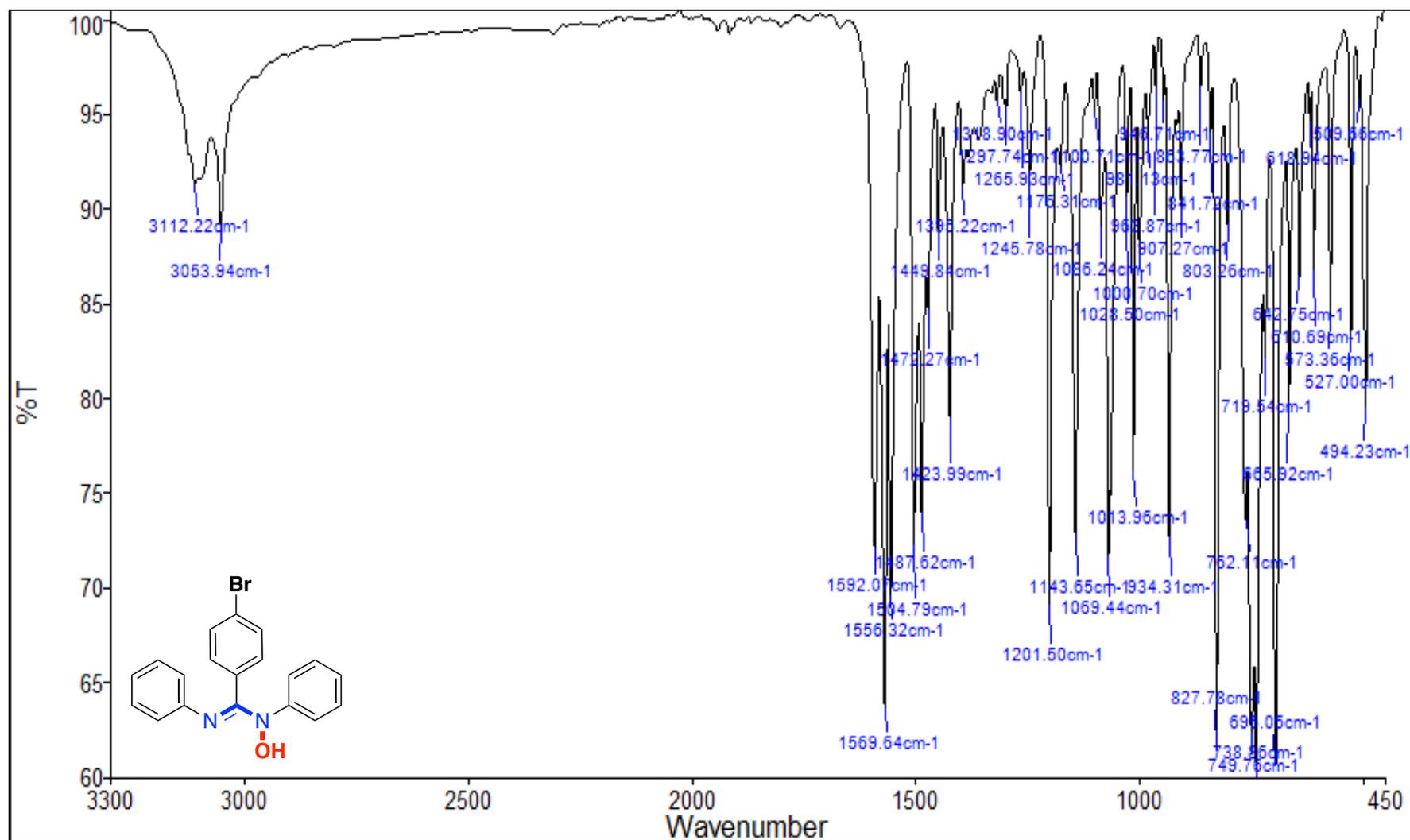
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3060 w, 1596 w, 1581 m, 1525 s, 1505 s, 1487 s, 1466 m, 1321 w, 1220 m, 1021 m, 967 m, 761 s, 693 s, 507 m.

## B-2



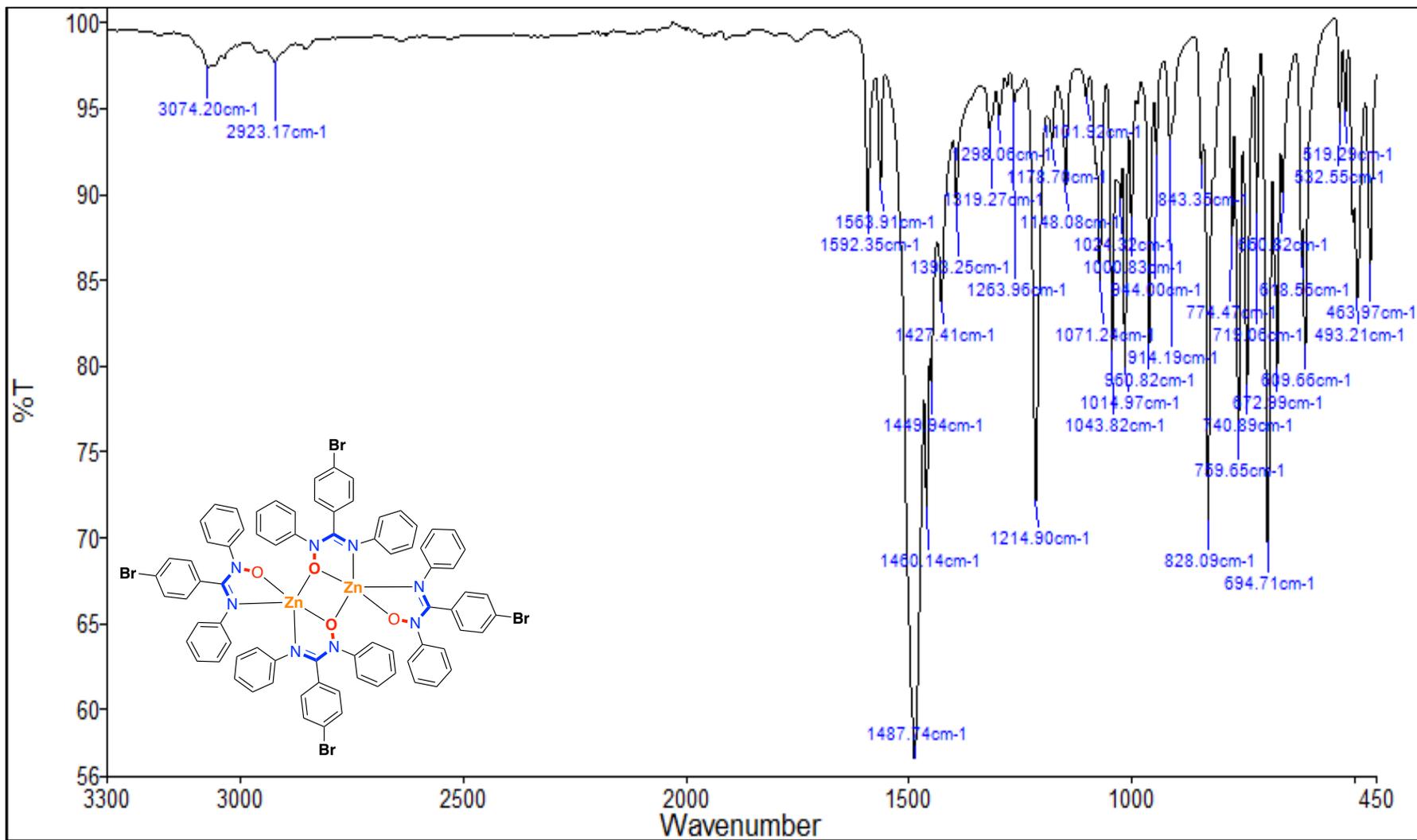
IR (ATR, solid sample,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 w, 1582 m, 1514 s, 1476 m, 1338 w, 1222 m, 1141 m, 1075, 931 m, 875 m, 742 s, 696 s, 527 m.

AMOX-3



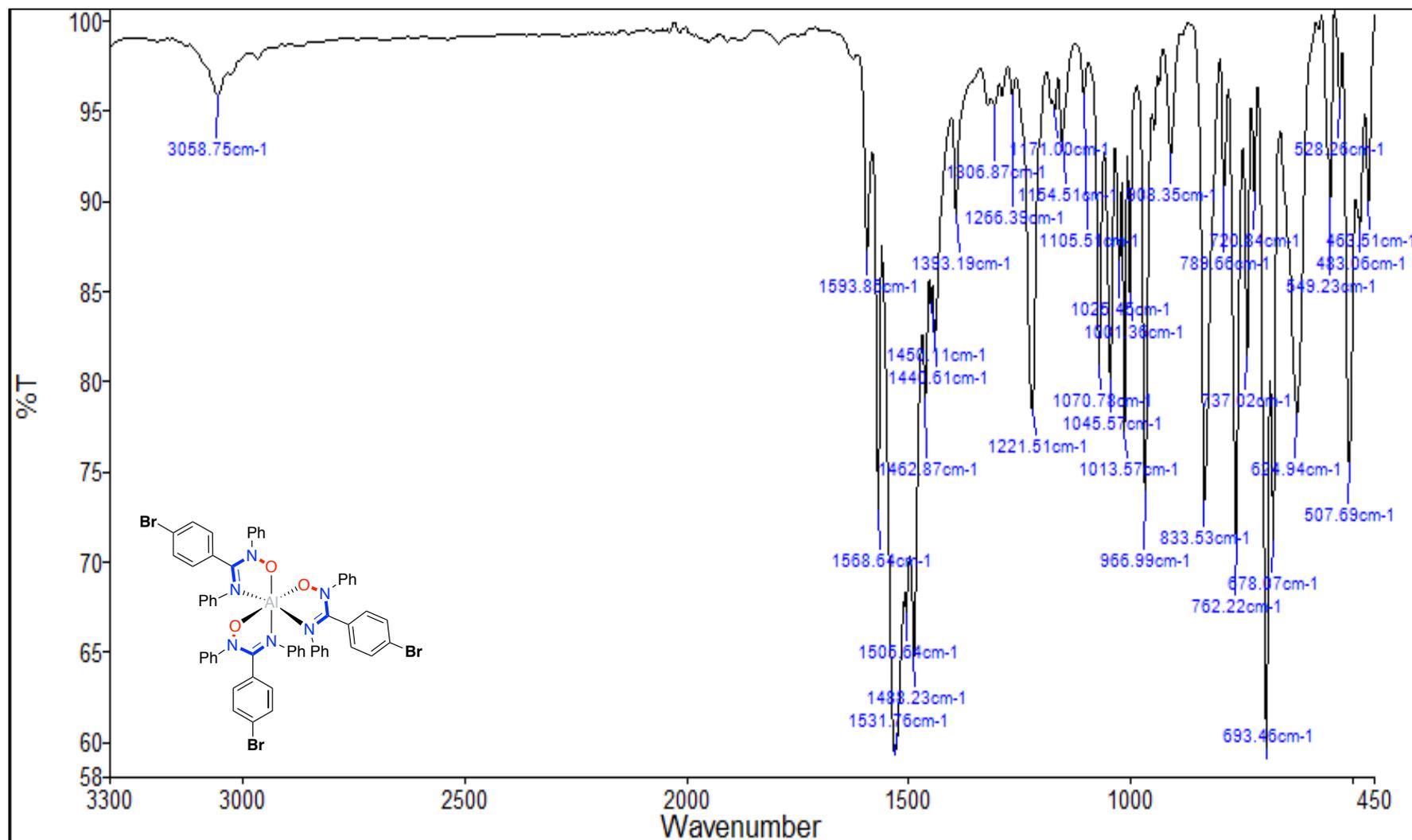
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3112 br, 3054 m, 1592 m, 1570 s, 1556 s, 1505 s, 1472 s, 1202 s, 1144 s, 1069 s, 1014 m, 934 s, 828 s, 750 s, 739 s, 695 s, 527 m, 494 m.

### Zn-D3



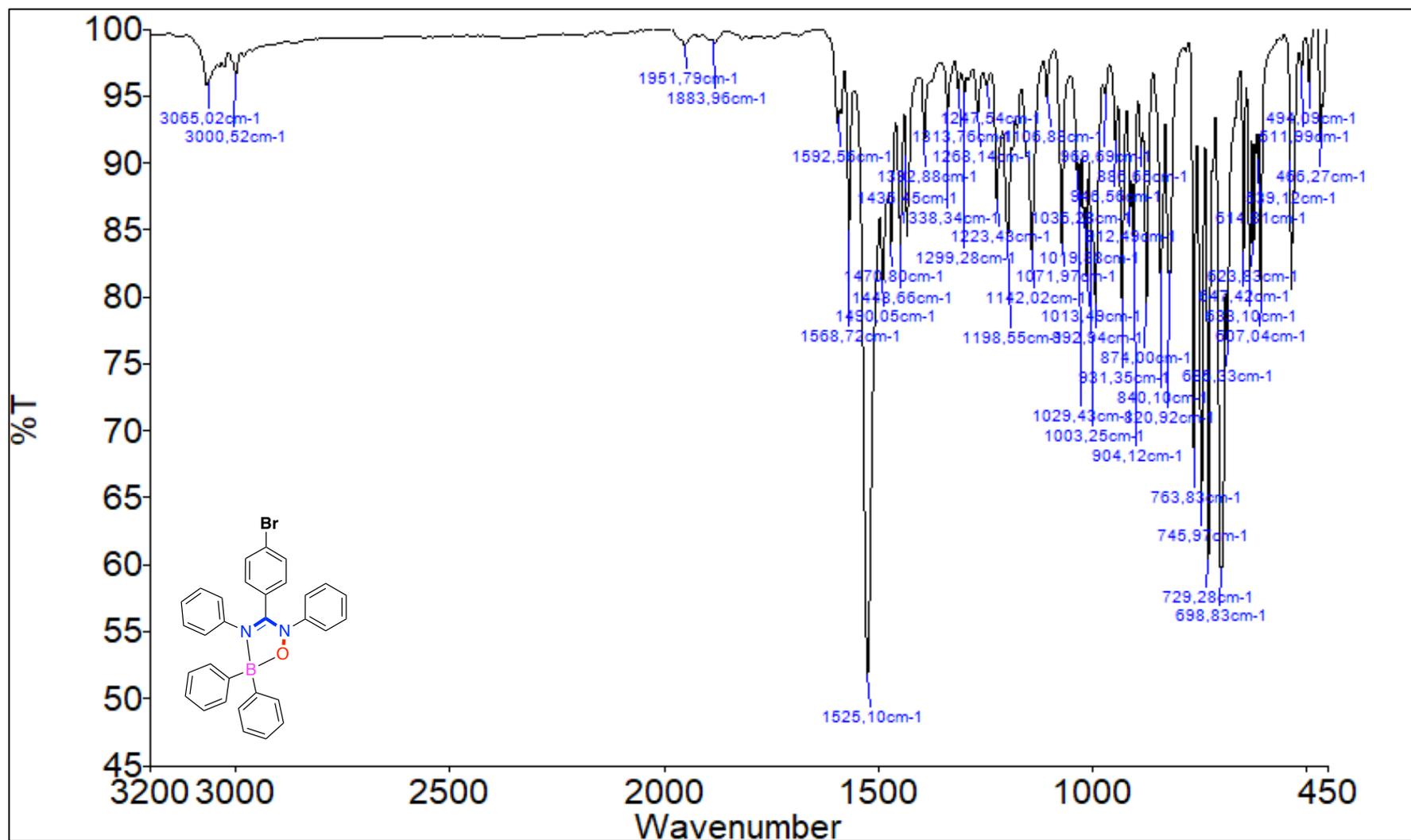
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3074 br, 2923 w, 1592 m, 1488 s, 1460 m, 1319 m, 1215 s, 1148 m, 1015 m, 961 m, 828 s, 741 m, 695 s, 673, 610 m, 493 m, 464 m.

## Al-3



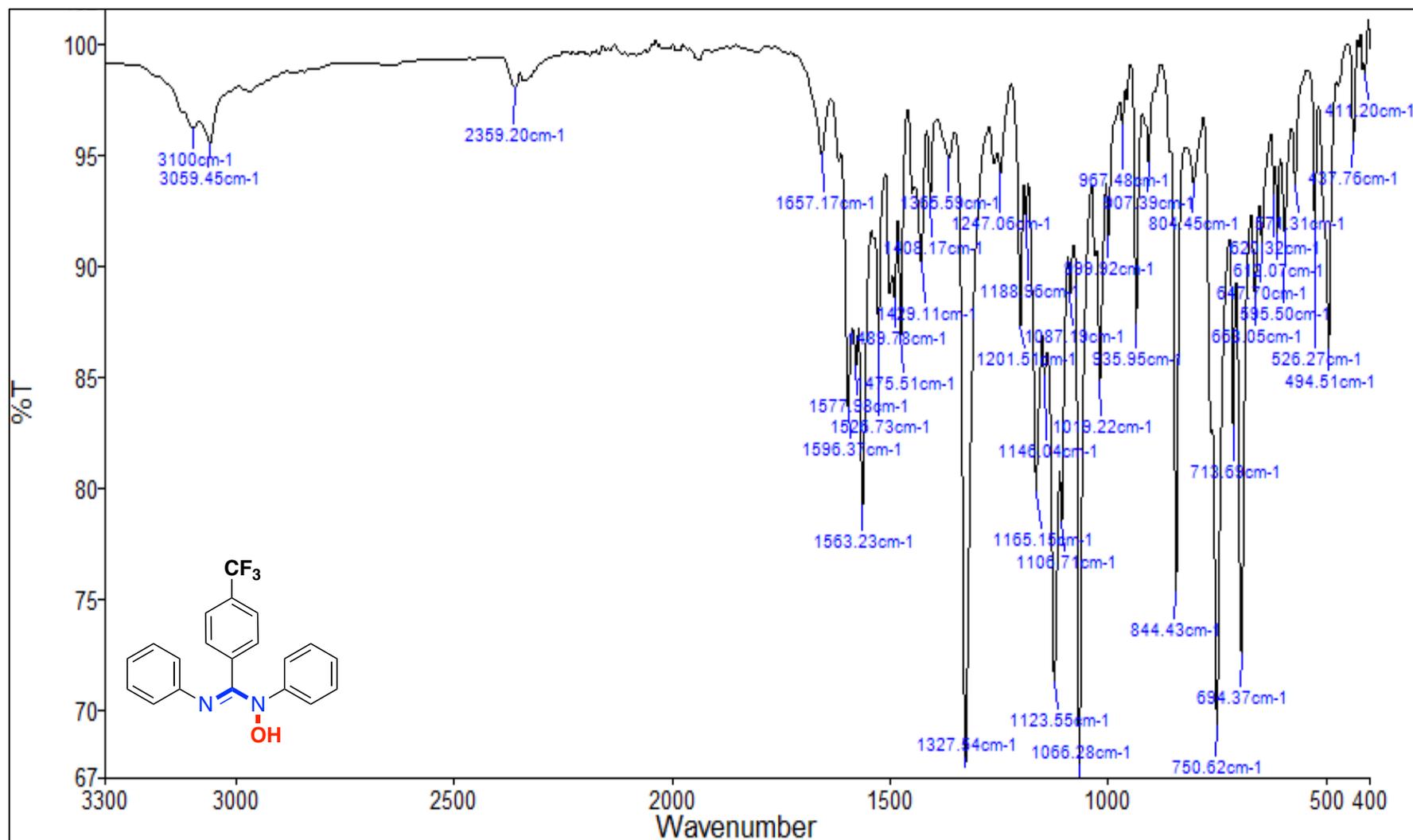
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3059 w, 1594 w, 1569 s, 1532 s, 1506 s, 1488 s, 1463 m, 1222 m, 1014 m, 967 s, 762 s, 693 s, 508 m.

## B-3



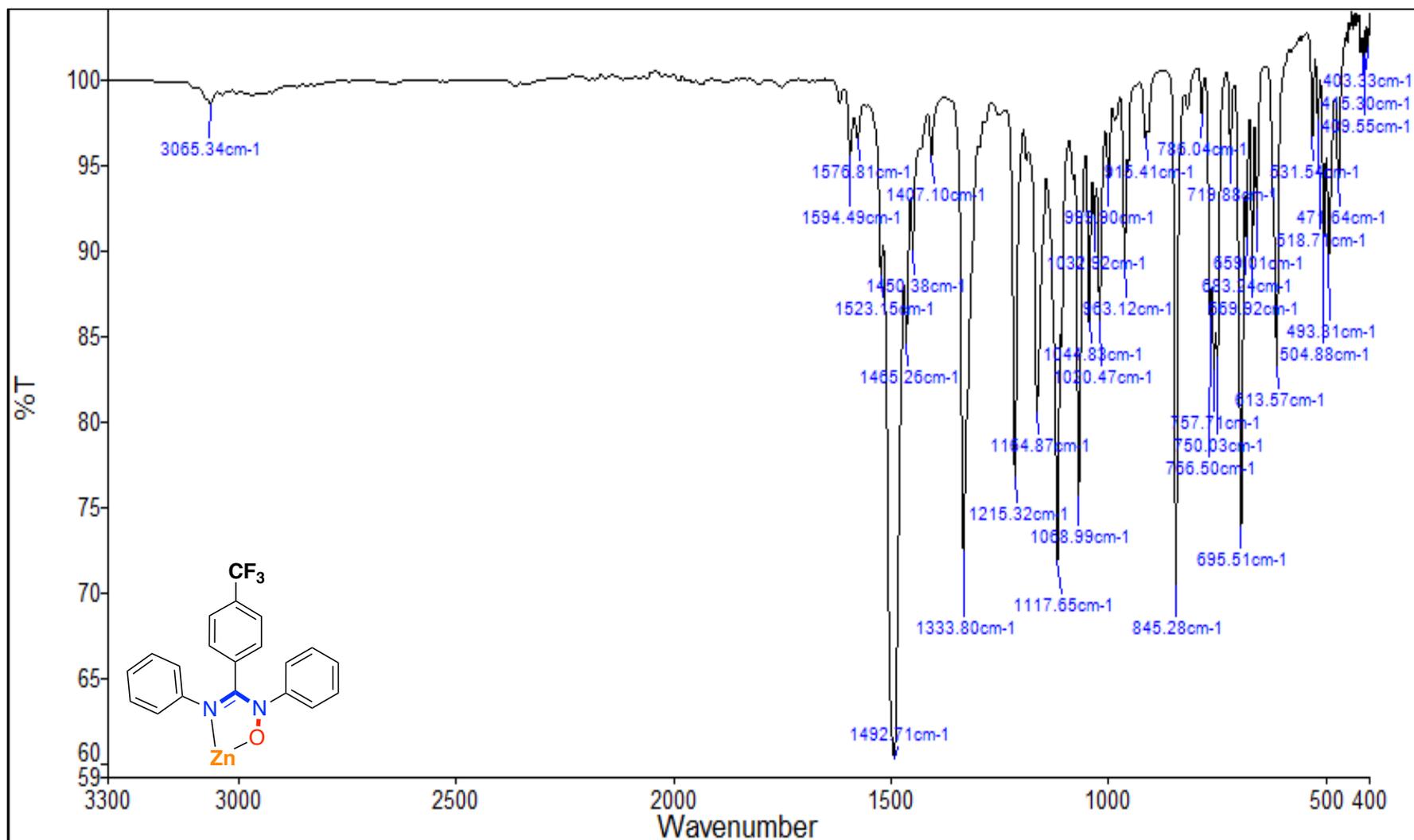
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3065 w, 1593 m, 1525 s, 1471 m, 1299 m, 1223 m, 1029 m, 931 m, 904 m, 840 m, 764 s, 746 s, 729 s, 699 s, 624 m, 607 m.

AMOX-4



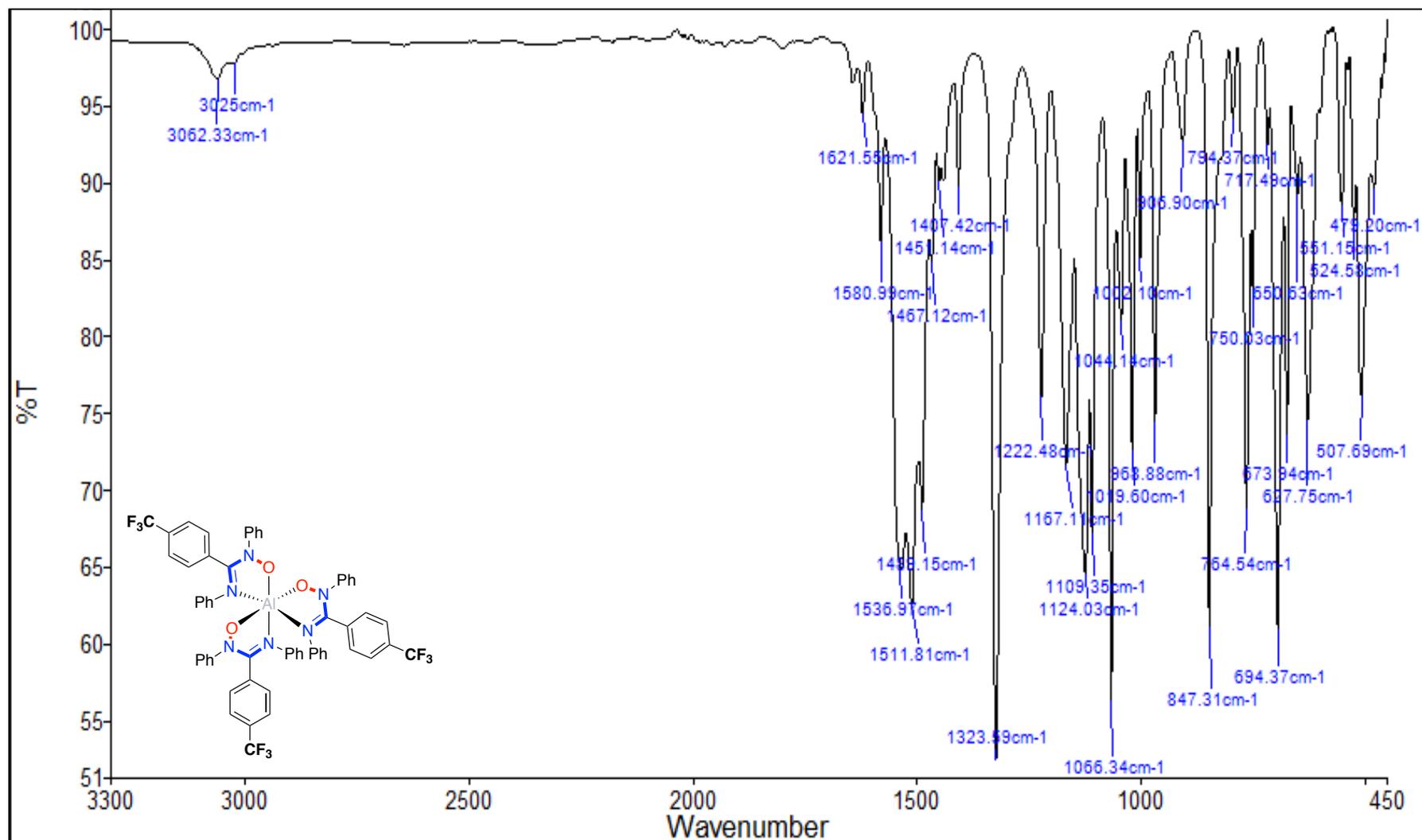
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3100 br, 3059 w, 1596 m, 1563 m, 1476 m, 1328 s, 1124 s, 1066 s, 1019 m, 936 m, 844 s, 751 s, 694 s, 495 m.

Zn-4



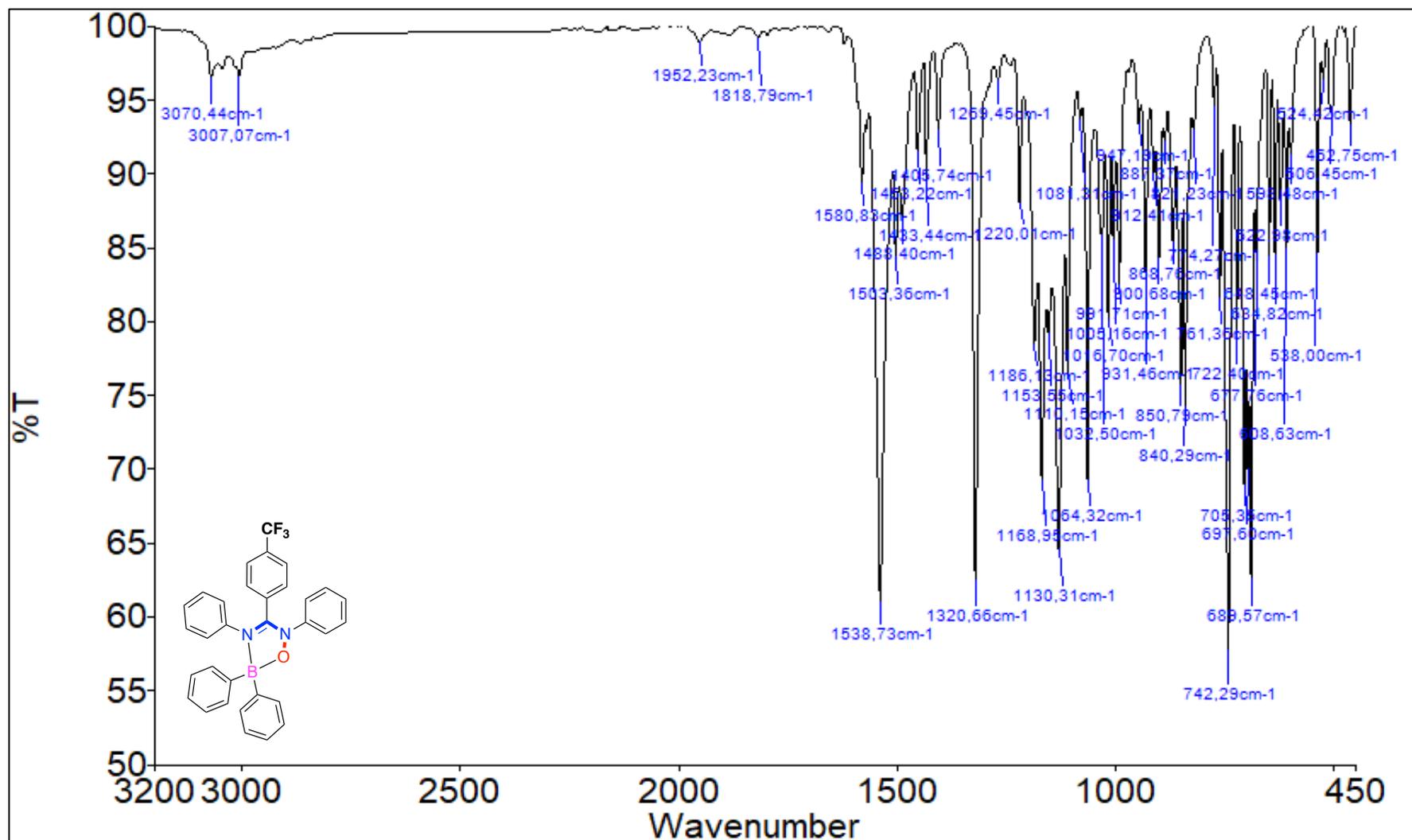
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3065 w, 1594 m, 1493 s, 1465 m, 1334 s, 1215 m, 1118 s, 1069 m, 1020 m, 963 m, 845 s, 767 m, 750 m, 696 s, 614 m, 493 m.

AI-4



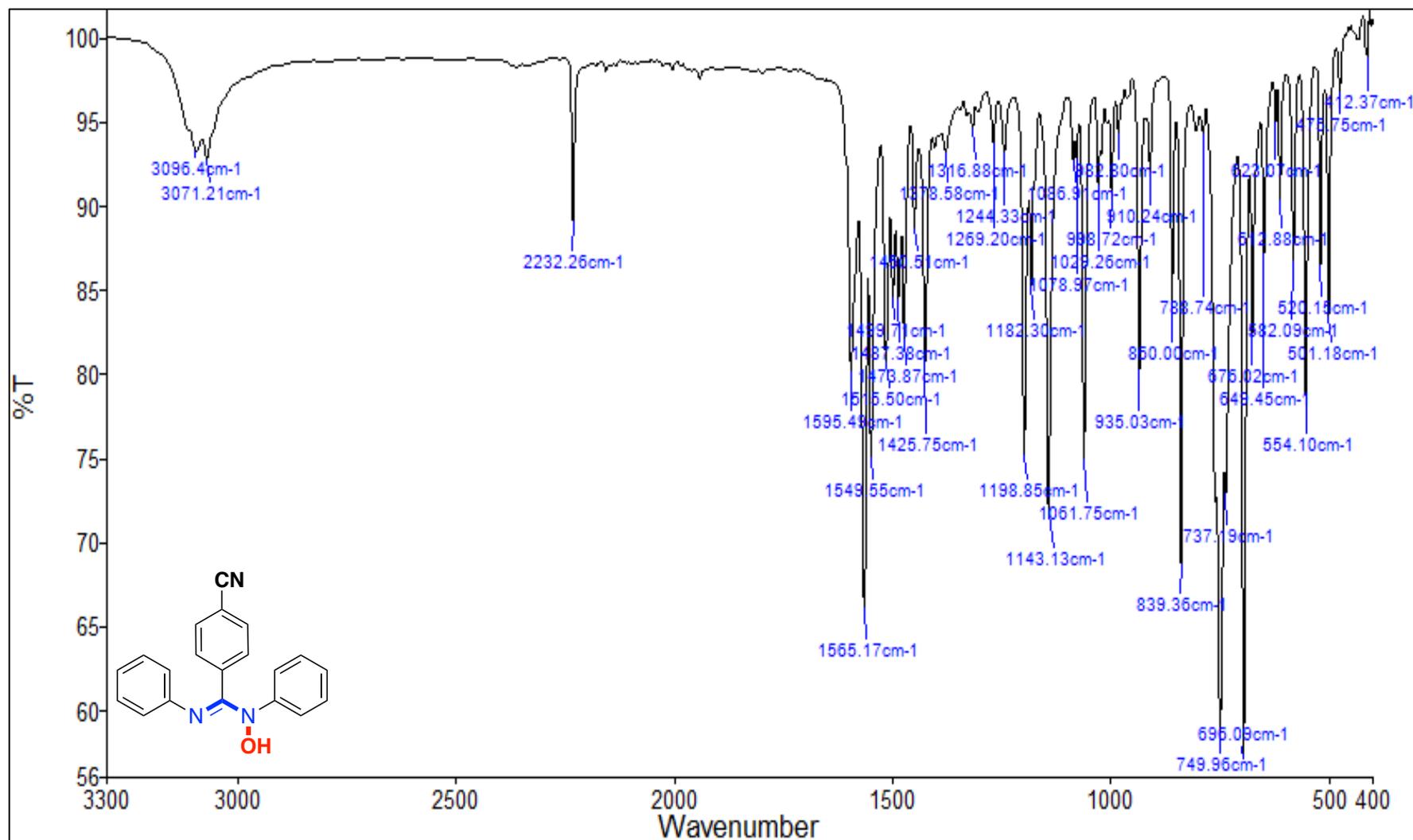
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3062 w, 1581 m, 1537 s, 1512 s, 1489 s, 1467 m, 1324 s, 1124 s, 1109 s, 1066 s, 1020 m, 969 m, 847 s, 765 m, 694 s, 508 m.

## B-4



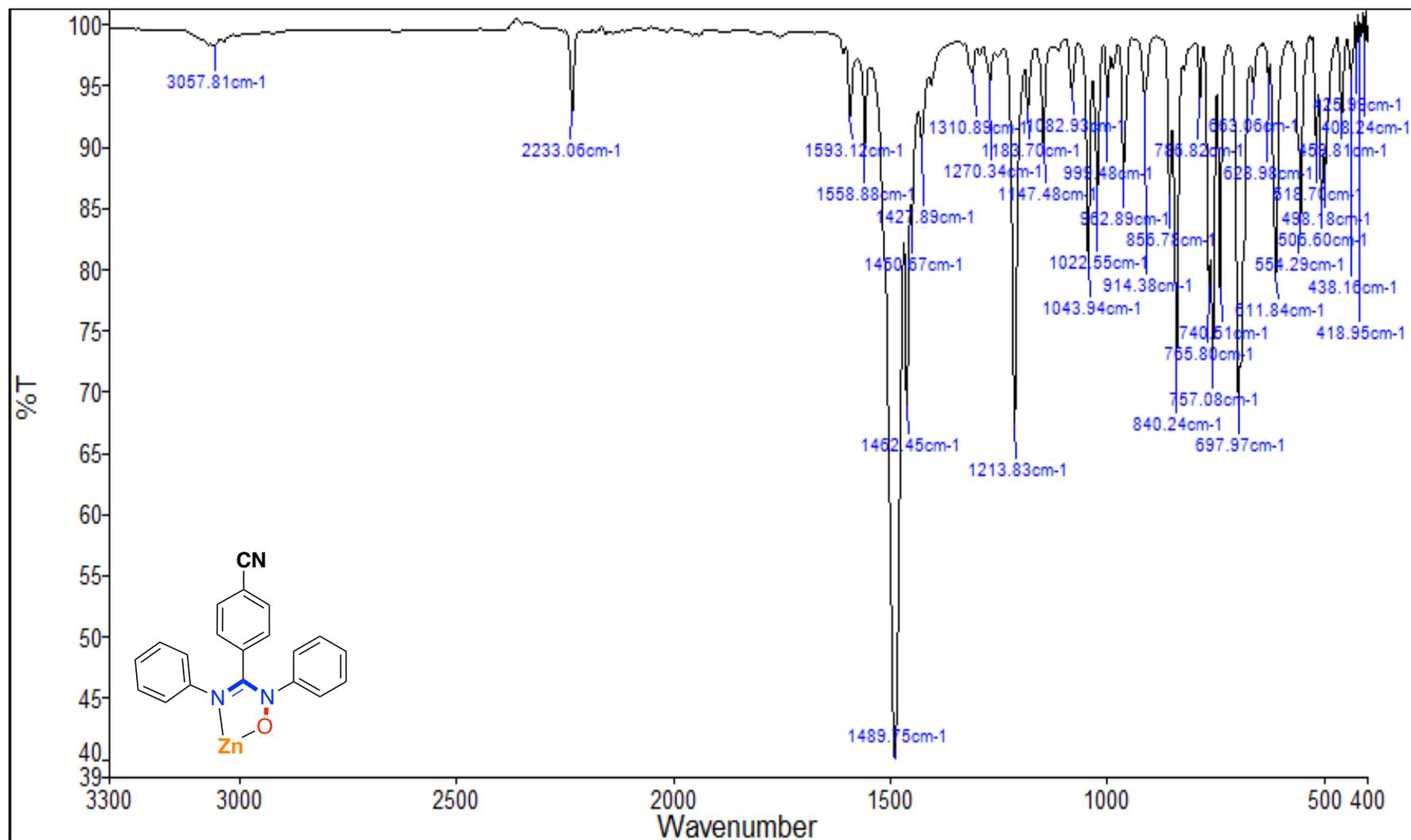
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3070 w, 3007 w, 1581 m, 1539 s, 1488 m, 1321 s, 1220 m, 1130 s, 1064 m, 1033 m, 931 m, 840 m, 742 s, 698 s, 538 m.

AMOX-5



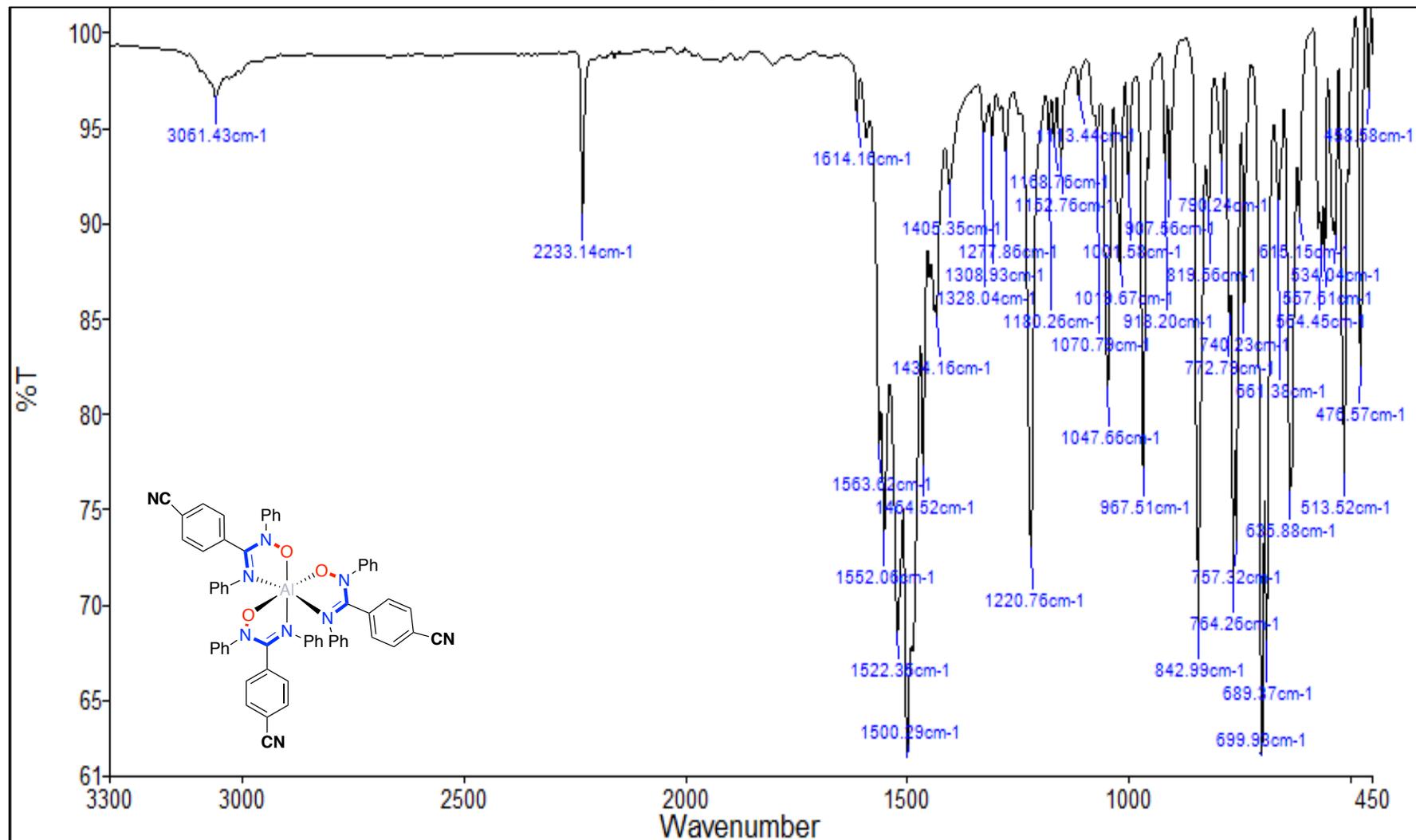
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3096 w, 3071 w, 2232 m, 1595 m, 1565 s, 1474 m, 1199 m, 1143 s, 1062 s, 1029 w, 935 m, 839 s, 750 s, 696 s, 554 m, 501 m.

Zn-5



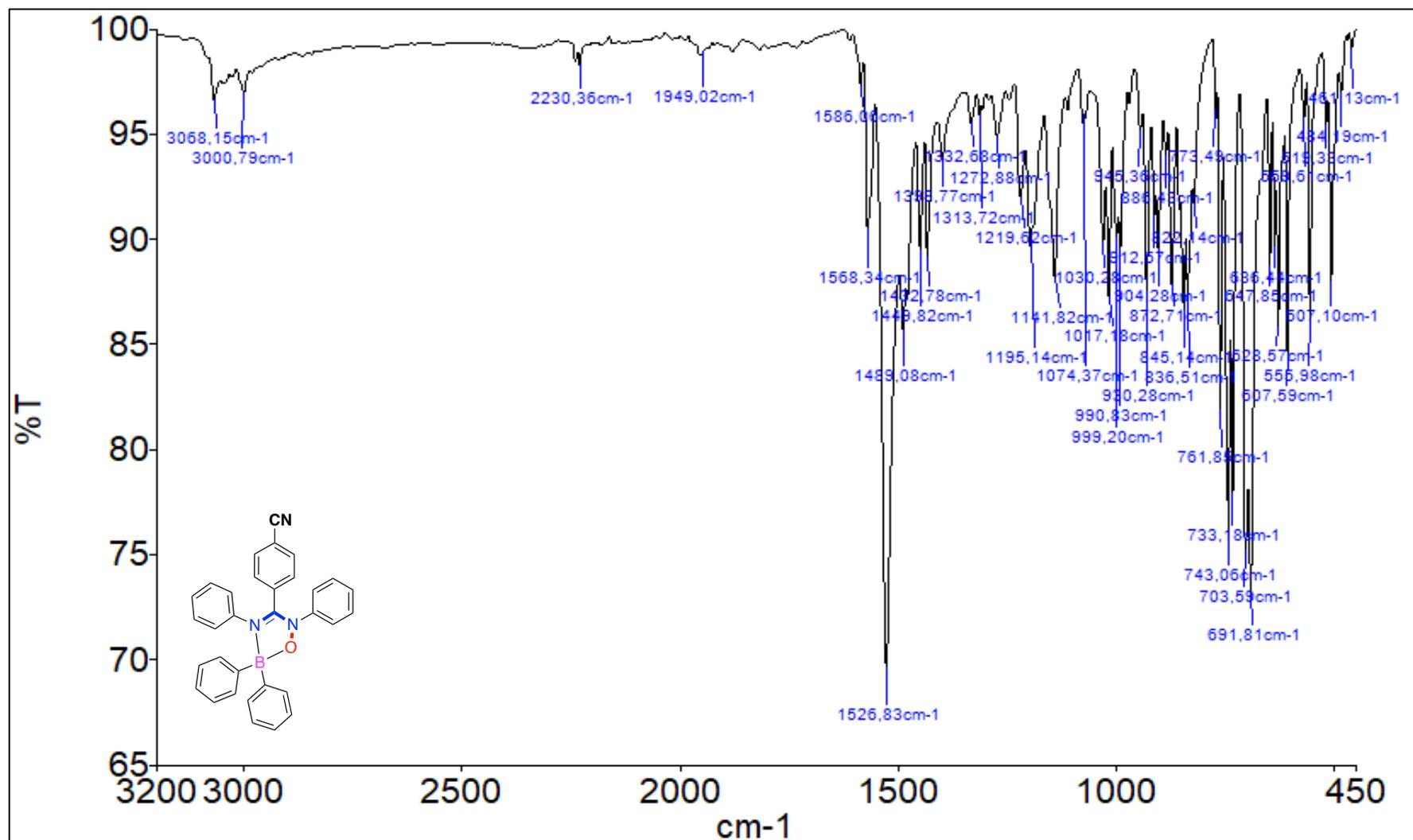
IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3058 w, 2233 m, 1593 w, 1490 s, 1462 m, 1311 m, 1214 m, 1044 m, 1023 m, 963 m, 840 m, 757 m, 698 m, 612 m, 419 w.

## Al-5



IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3061 w, 2233 m, 1614 w, 1552 s, 1522 s, 1500 s, 1465 m, 1328 w, 1221 s, 1048 m, 1020 m, 968 m, 843 s, 764 s, 757 s, 700 s, 689 s, 514 m, 477 m.

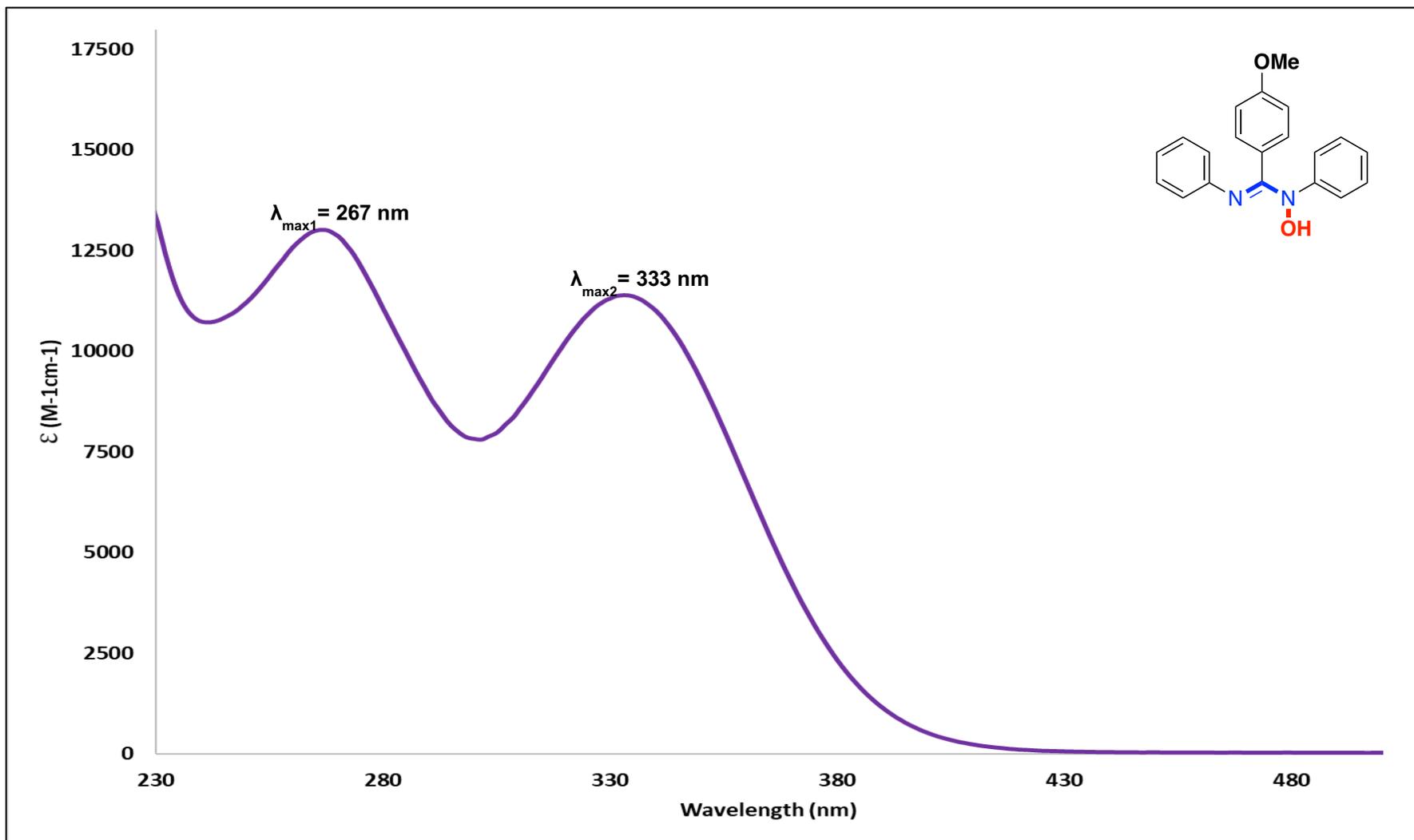
## B-5



IR (ATR, solid sample, cm<sup>-1</sup>): 3068 w, 3001 w, 2230 w, 1586 w, 1568 m, 1527 s, 1489 m, 1314 w, 1017 m, 999 m, 930 m, 837 m, 743 s, 704 s, 692 s, 556 m, 507 m

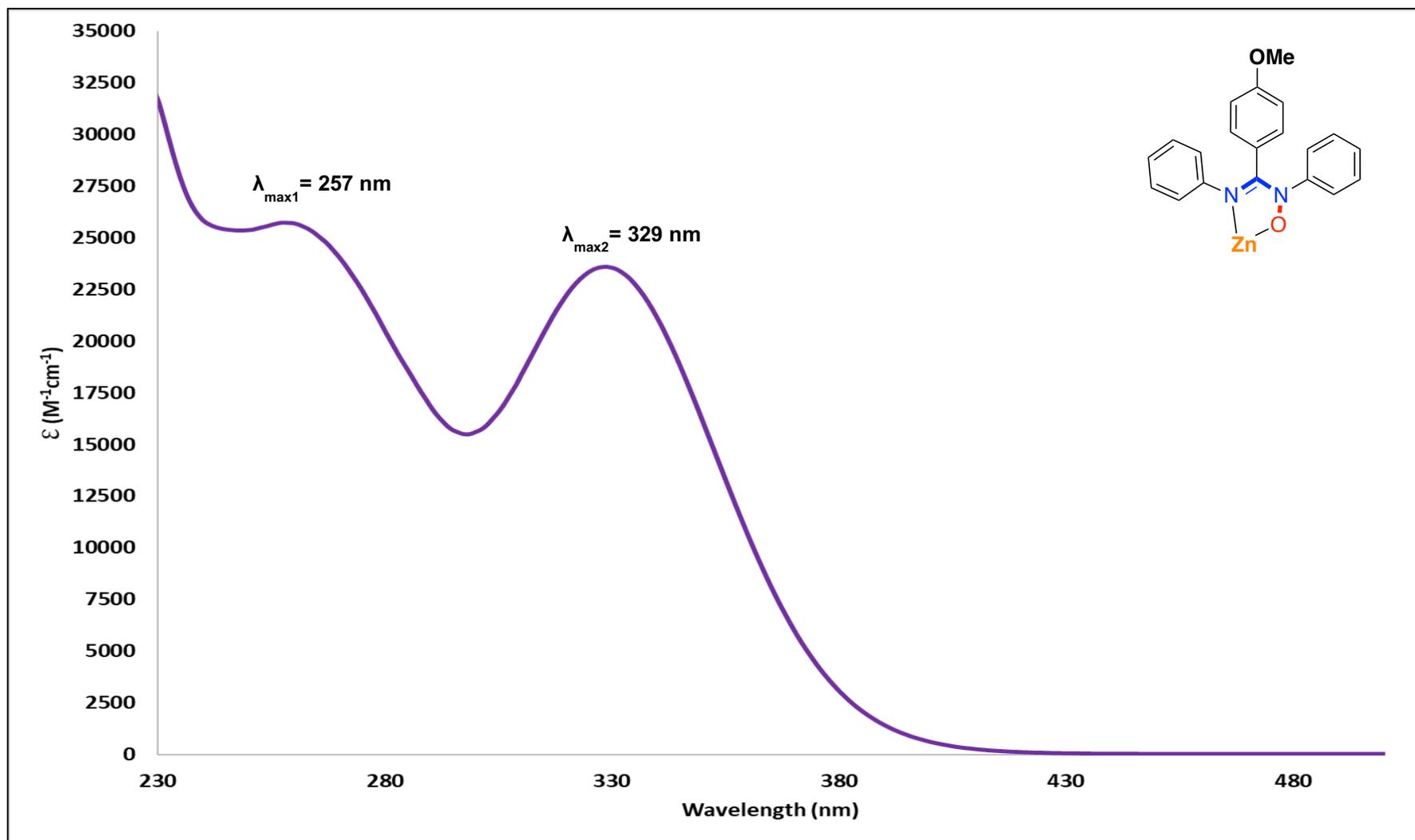
## **6.5 Spectres d'absorbance UV-Vis**

AMOX-1



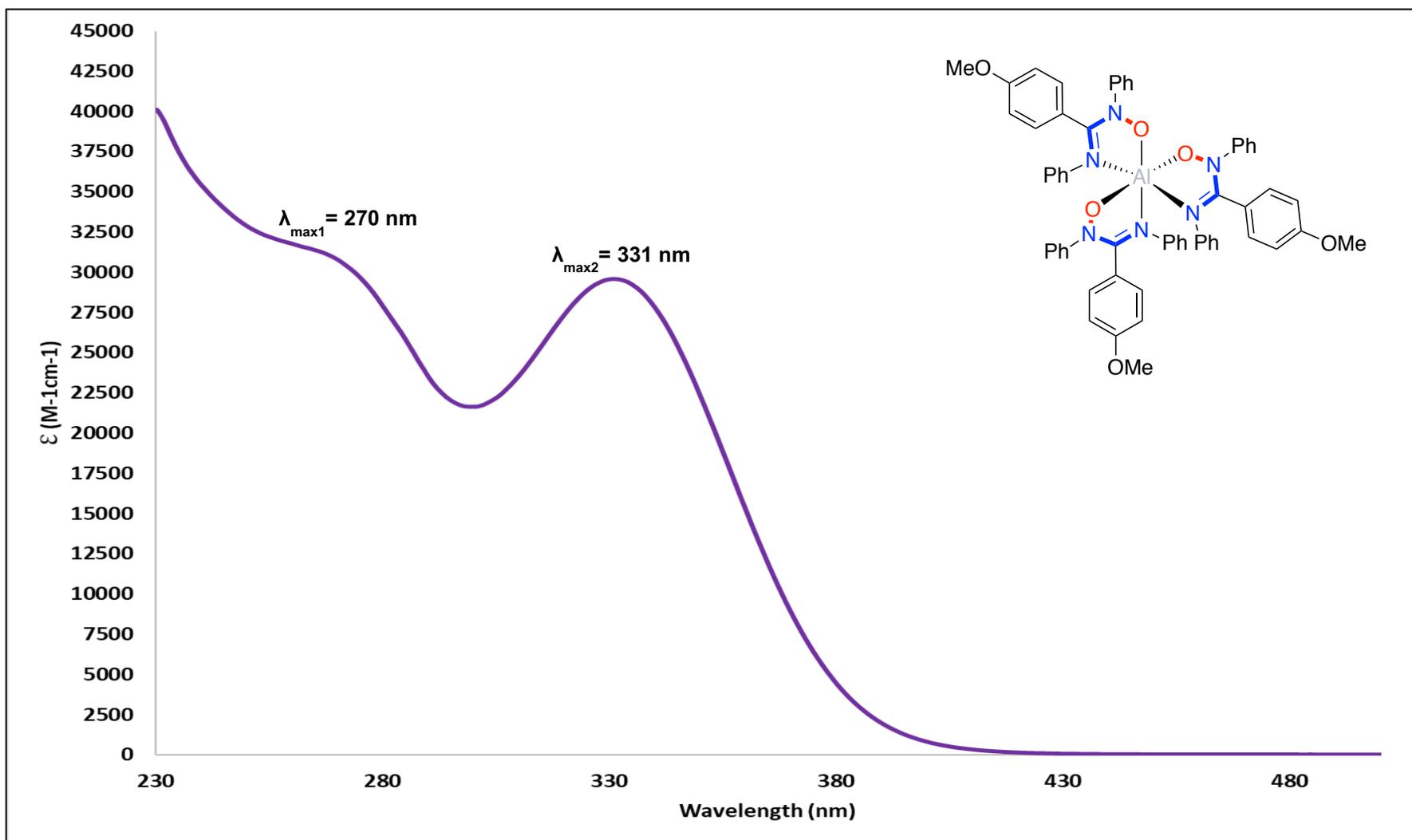
Absorbance spectra in DCM

Zn-1



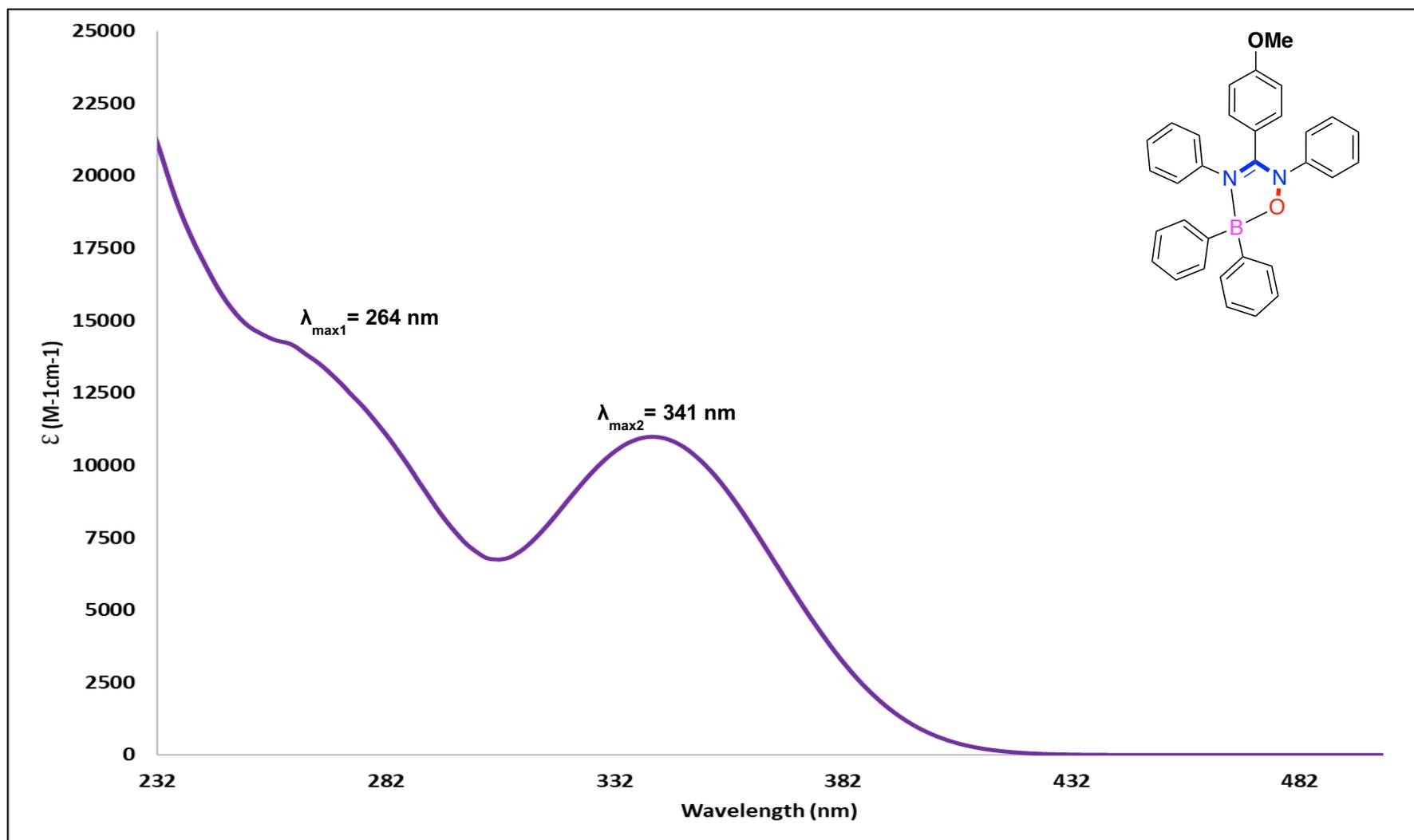
Absorbance spectra in DCM

Al-1



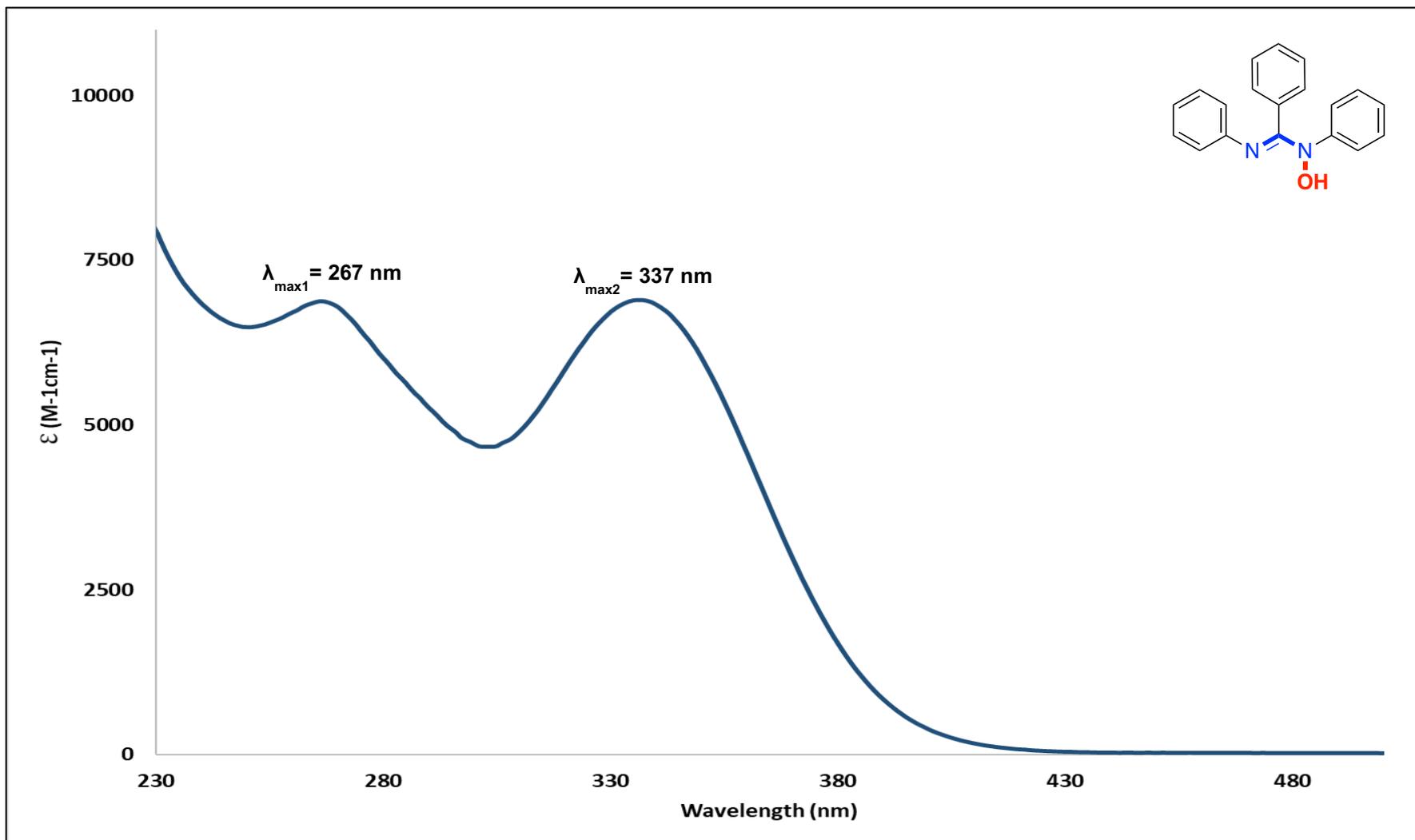
Absorbance spectra in DCM

B-1



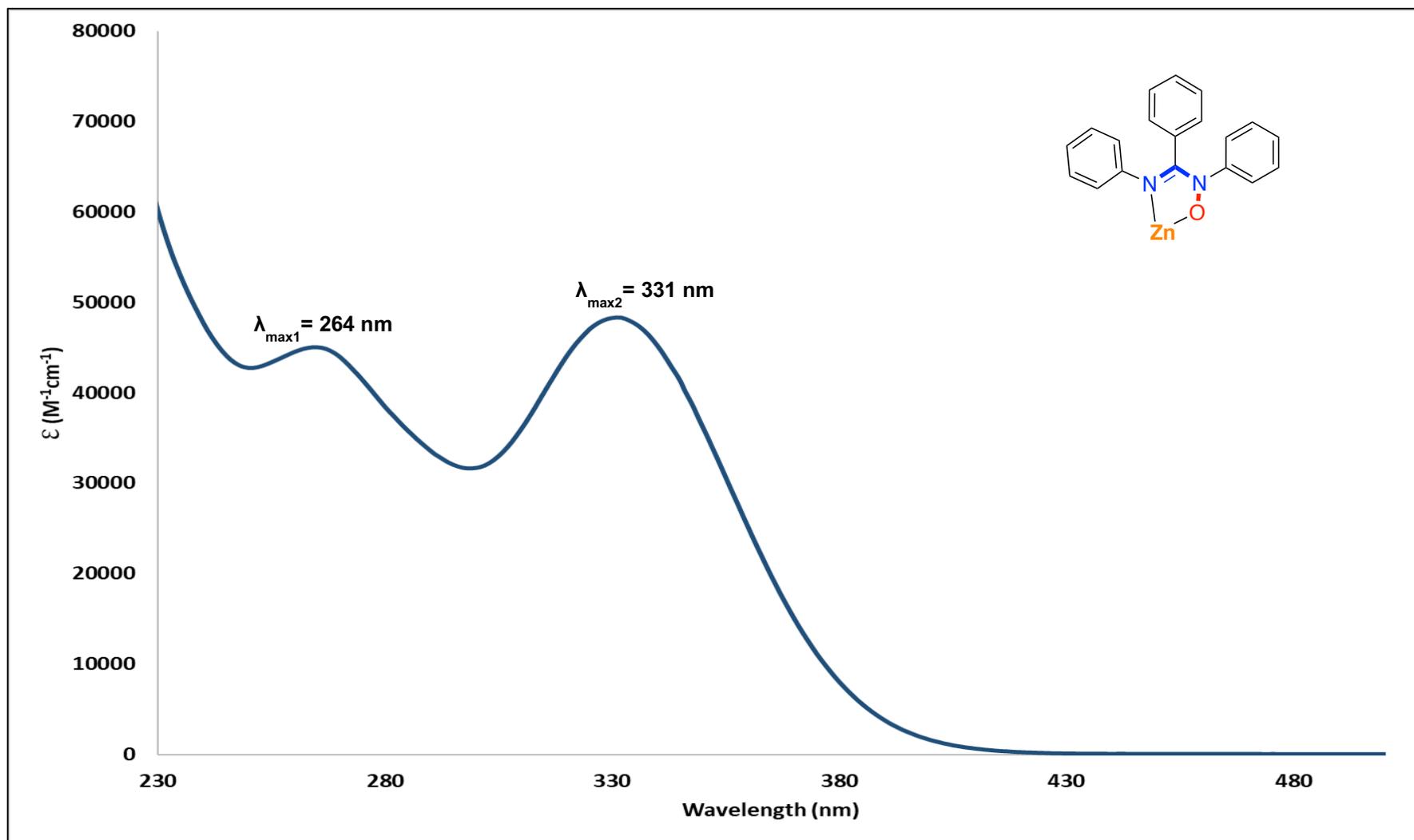
Absorbance spectra in DCM

AMOX-2



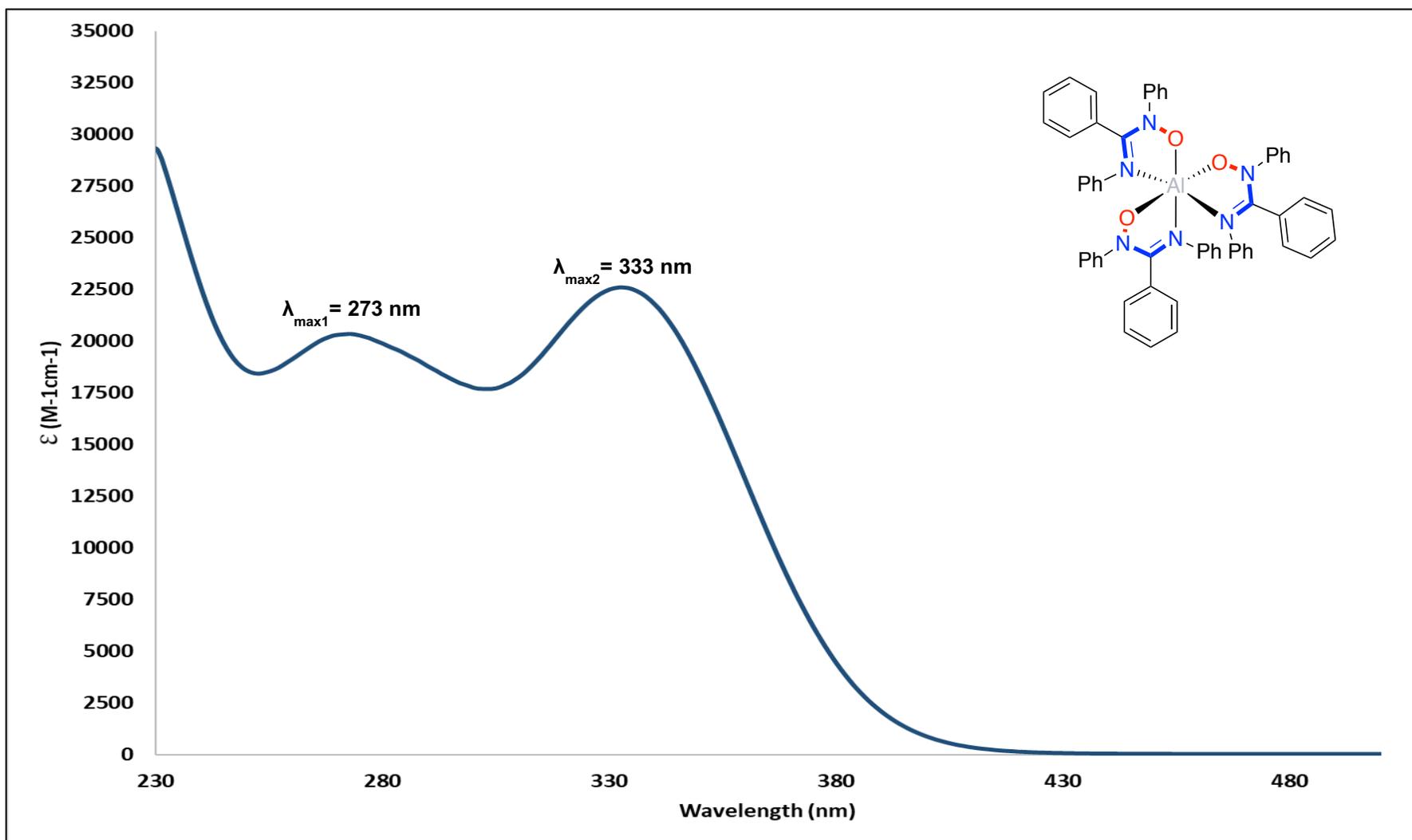
Absorbance spectra in DCM

Zn-2



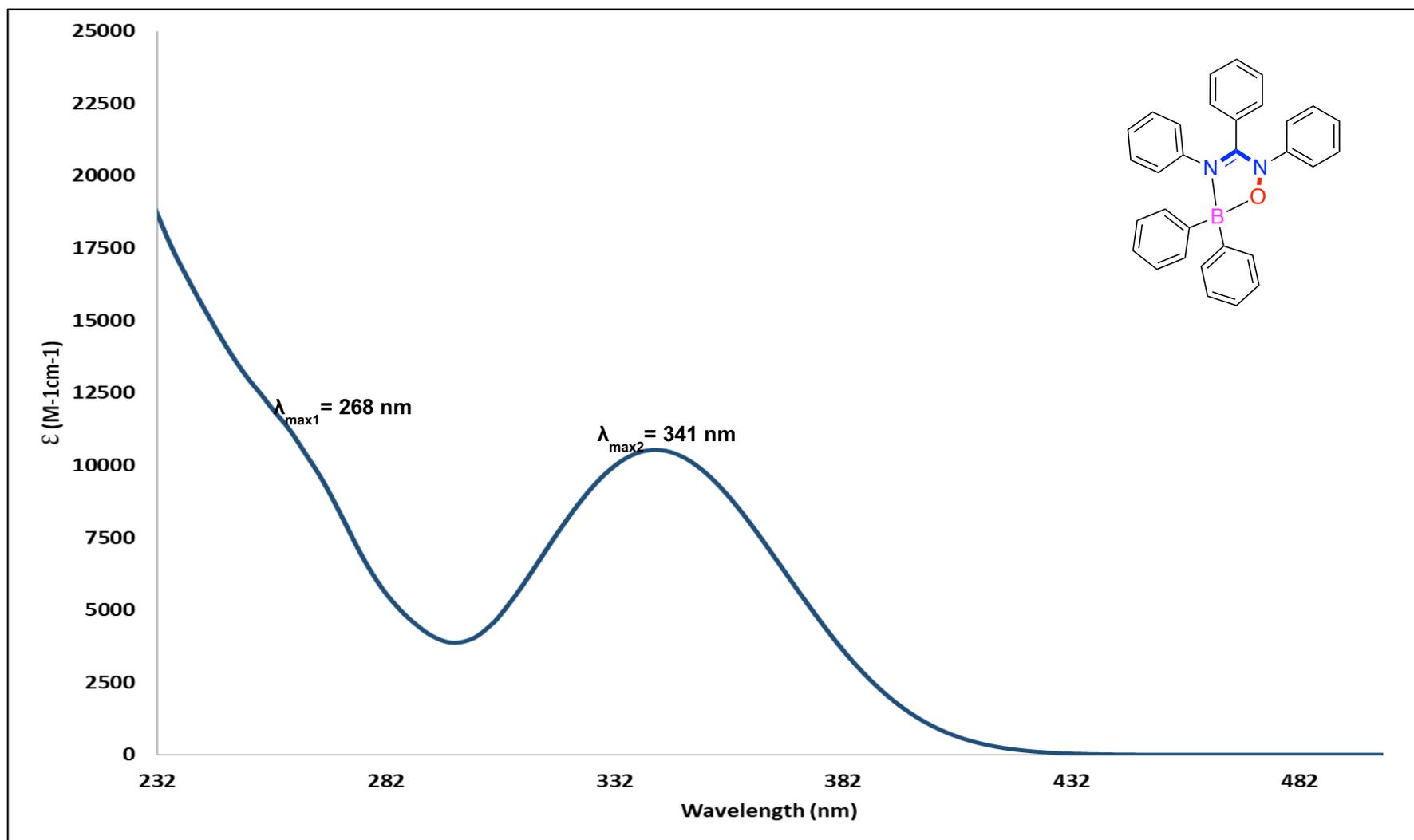
Absorbance spectra in DCM

AI-2



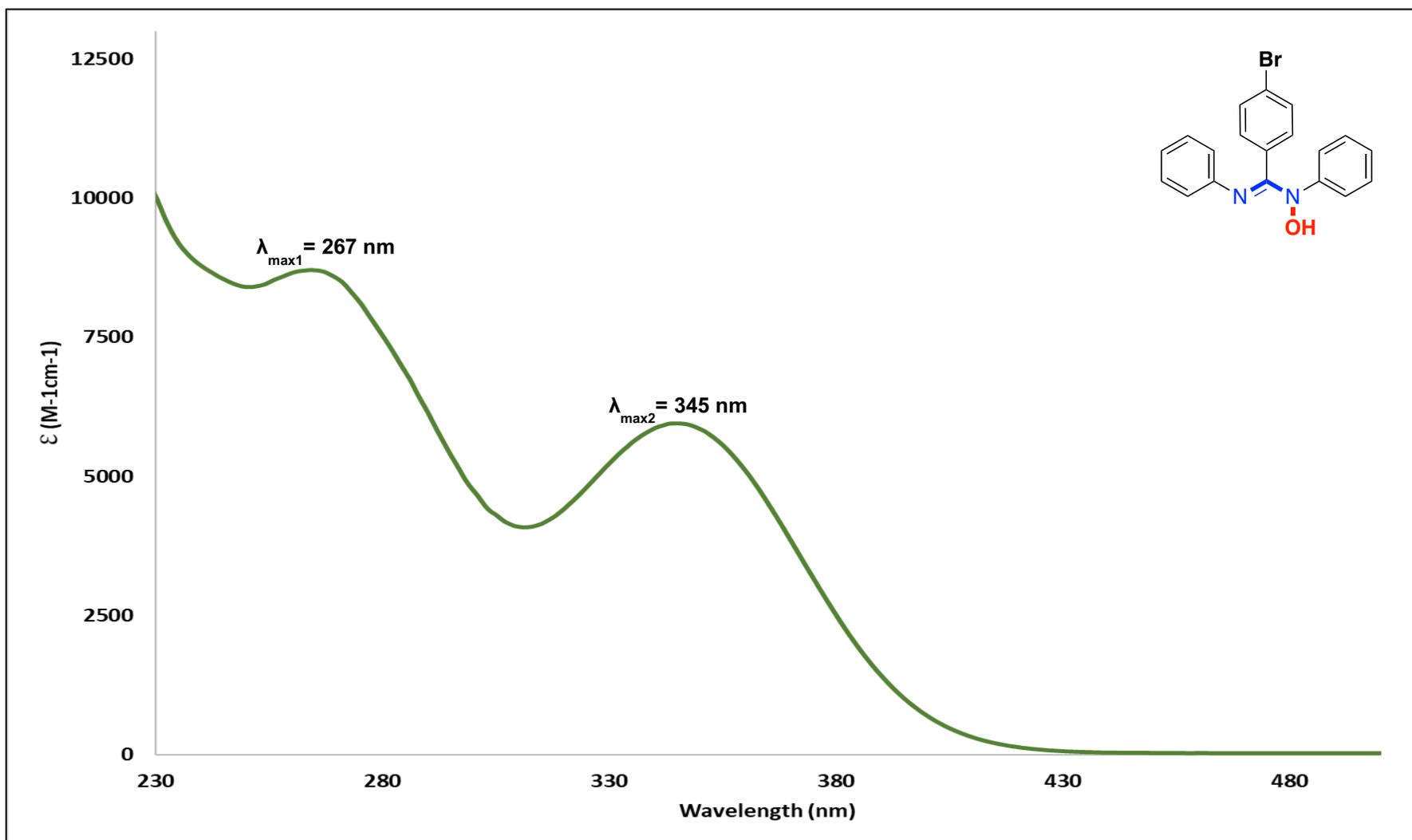
Absorbance spectra in DCM

B-2



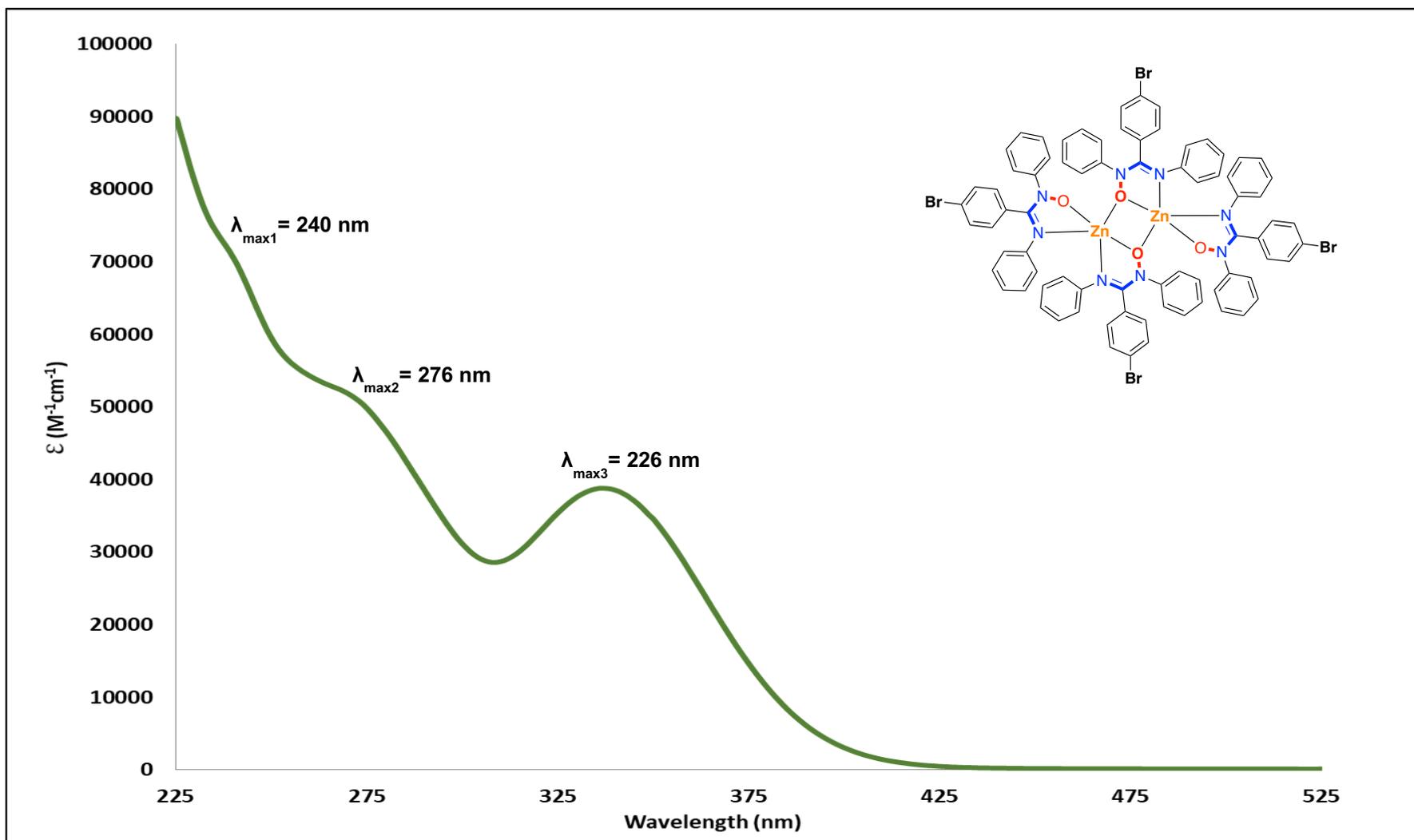
Absorbance spectra in DCM

### AMOX-3



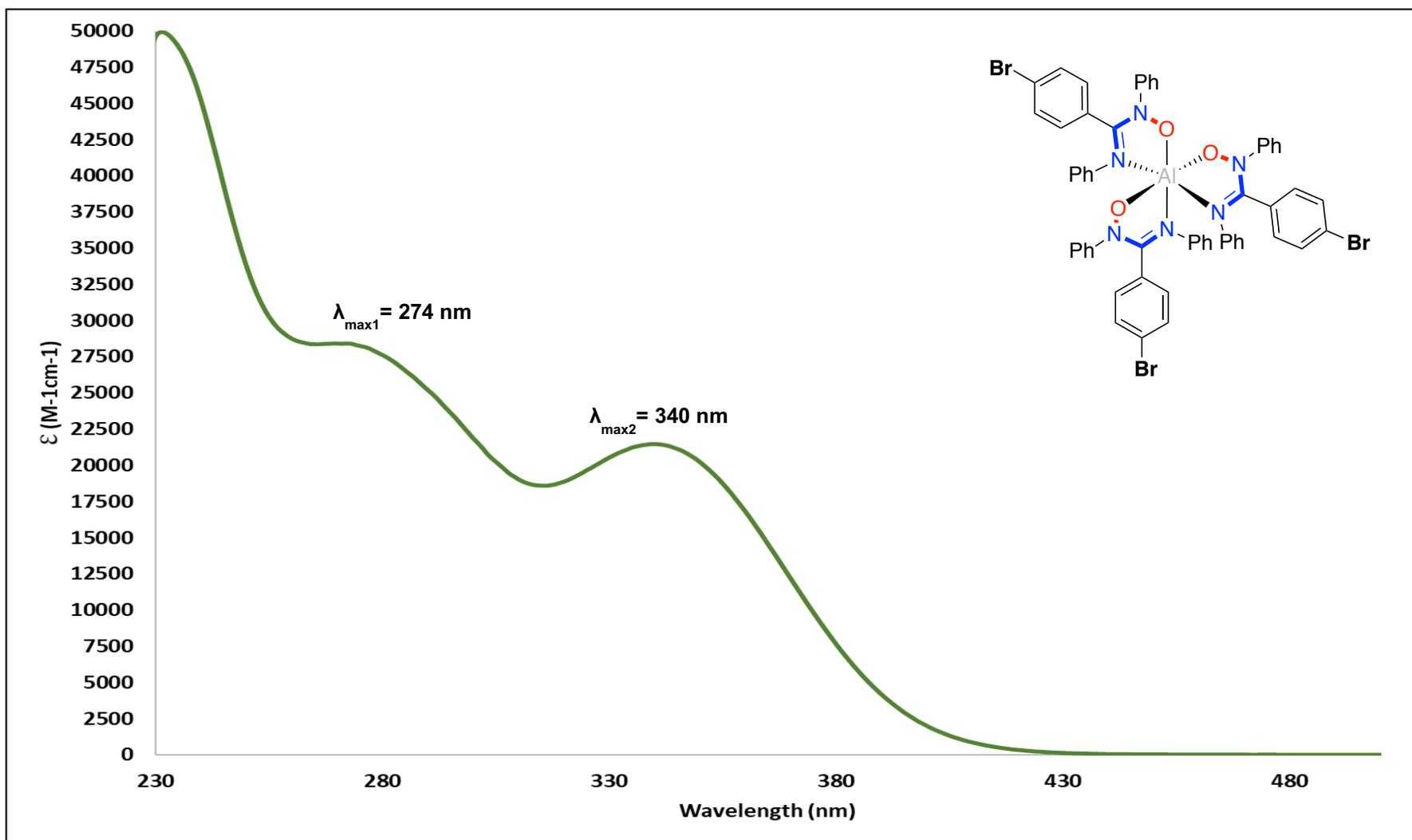
Absorbance spectra in DCM

### Zn-D3

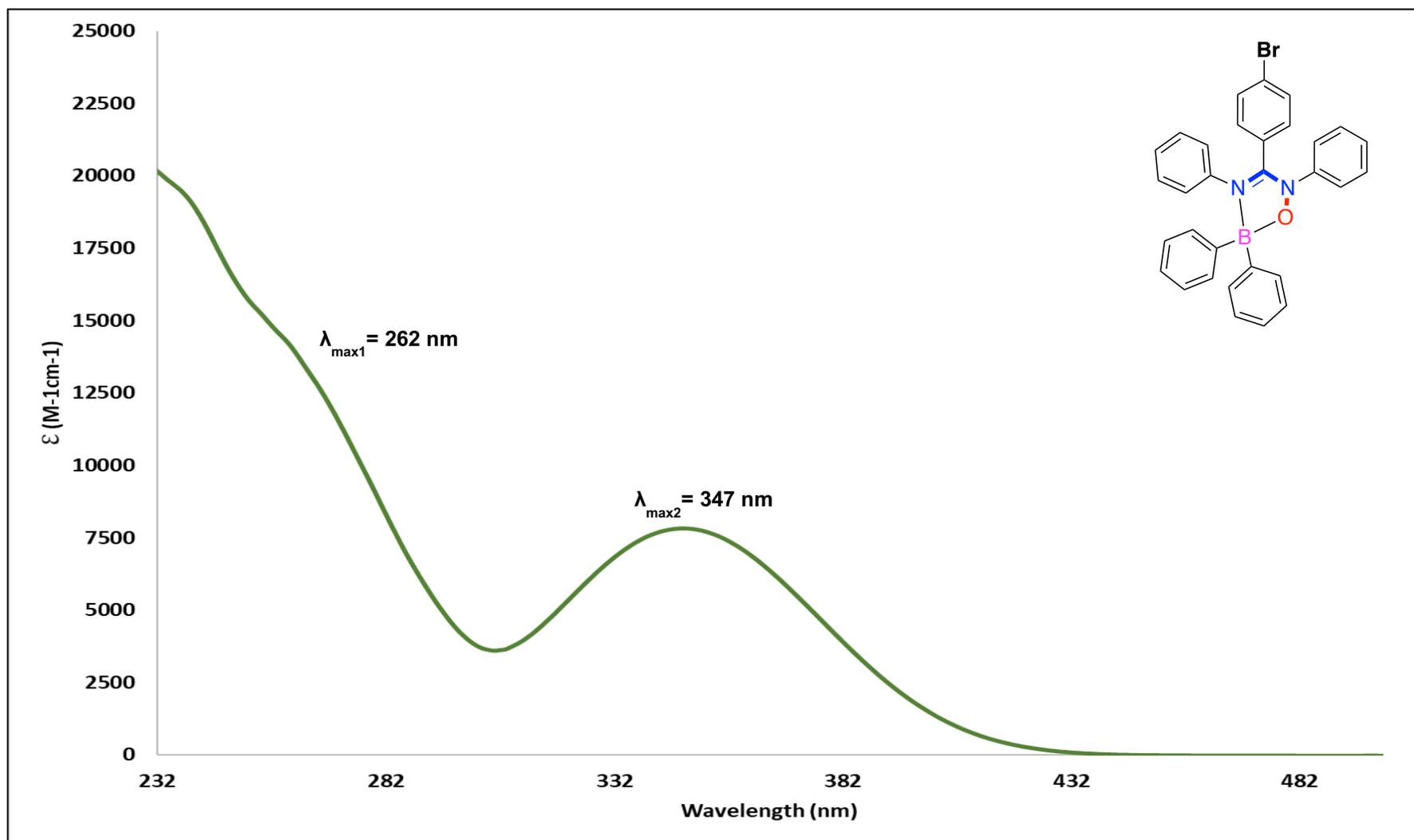


Absorbance spectra in DCM

Al-3

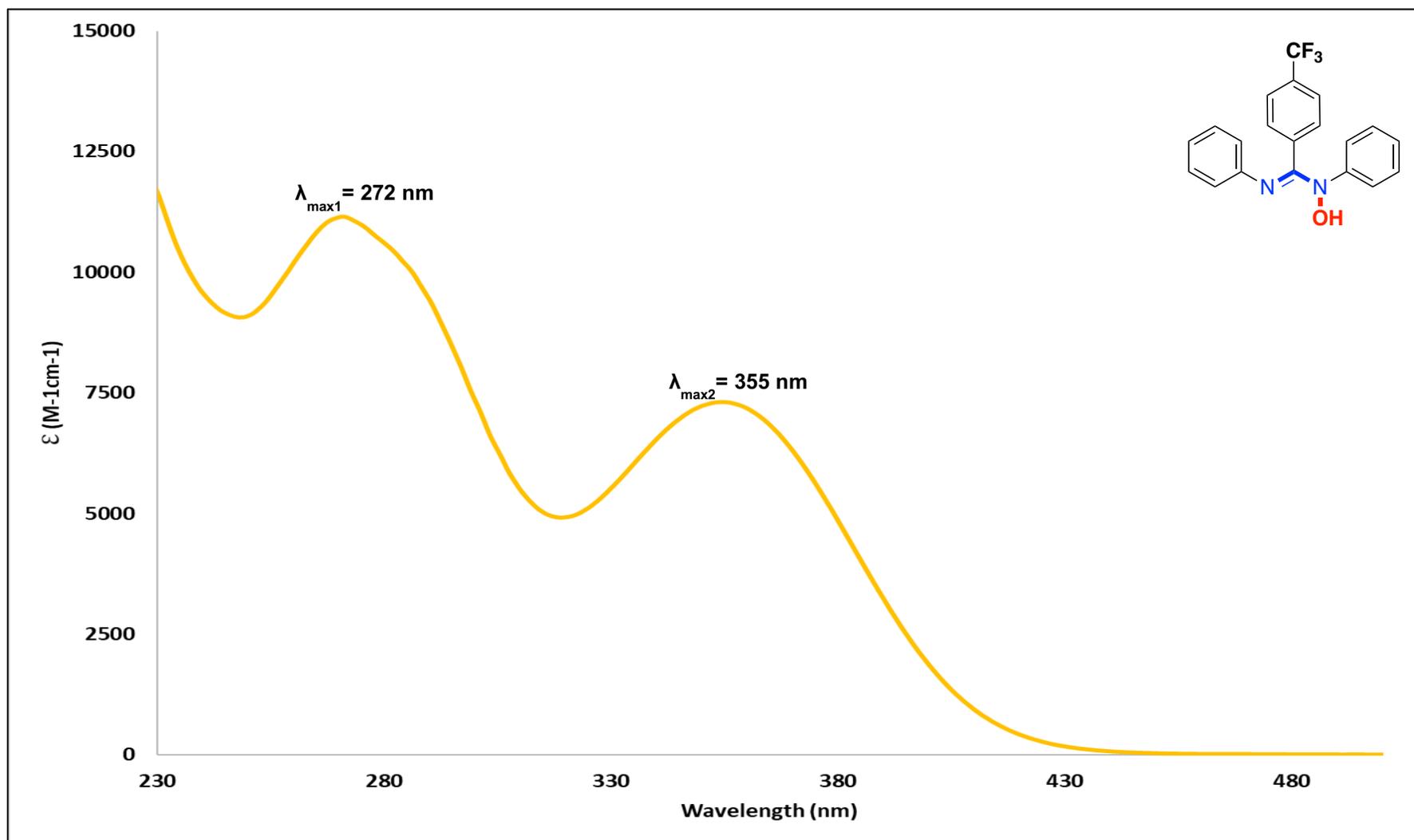


Absorbance spectra in DCM



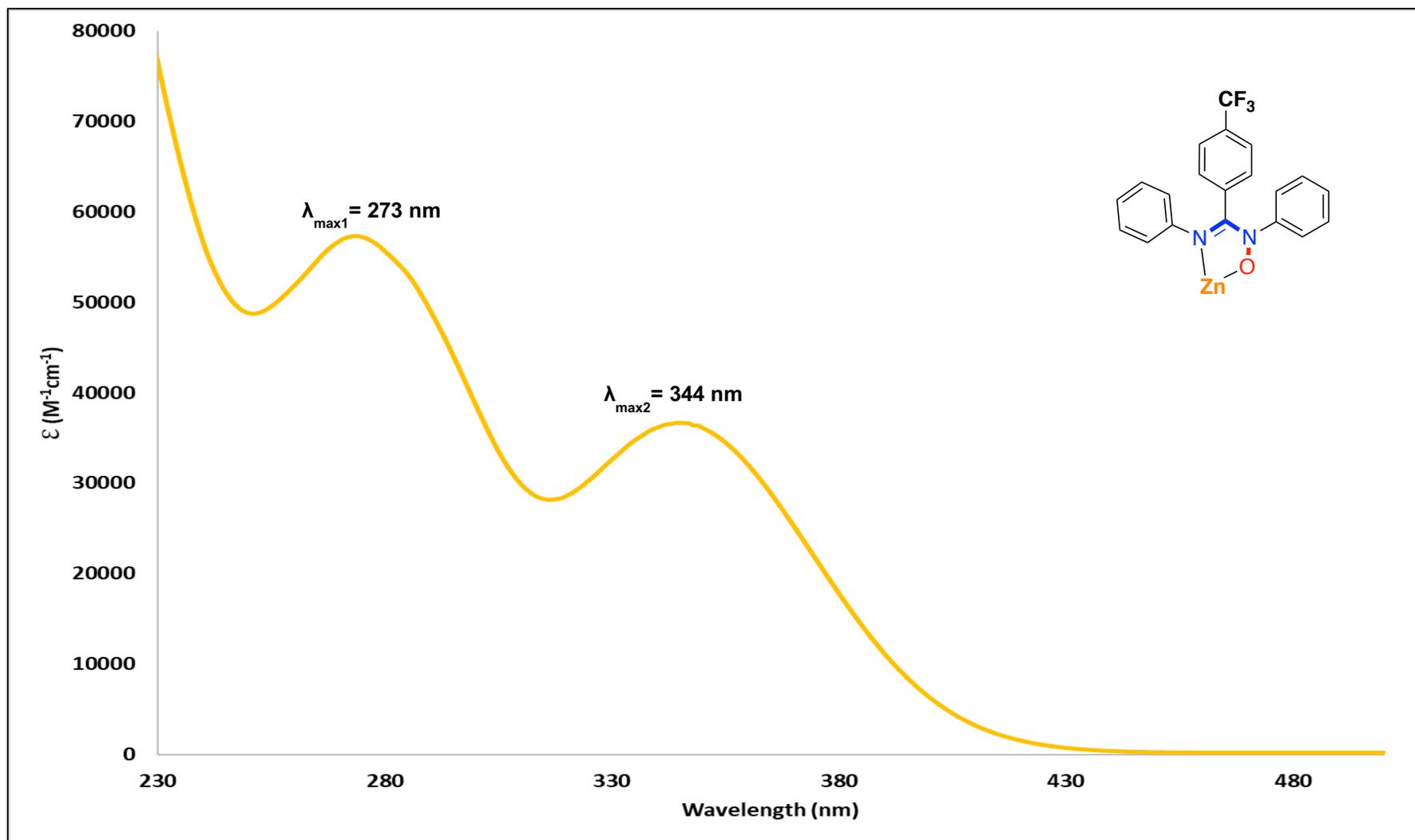
Absorbance spectra in DCM

# AMOX-4



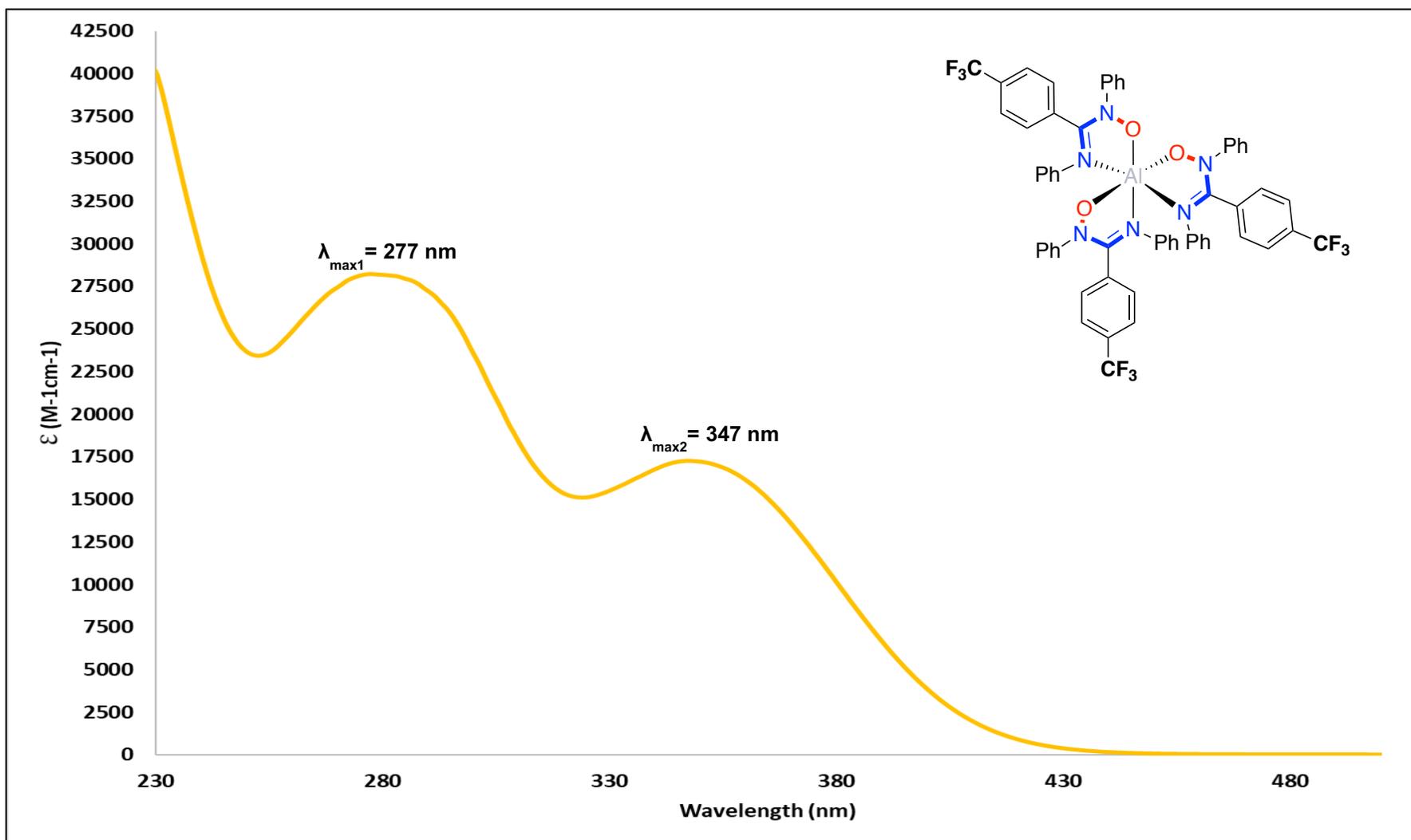
Absorbance spectra in DCM

Zn-4



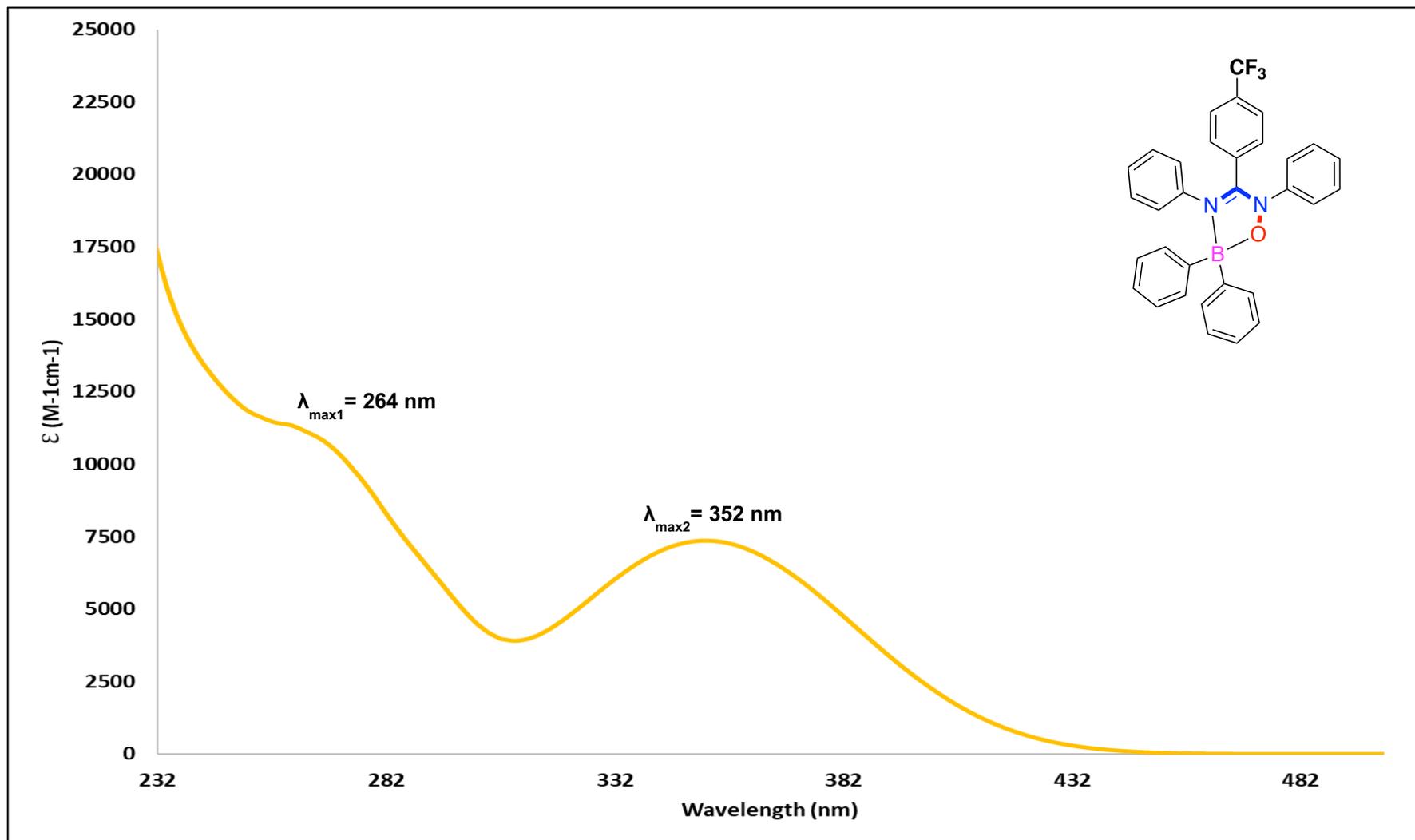
Absorbance spectra in DCM

Al-4



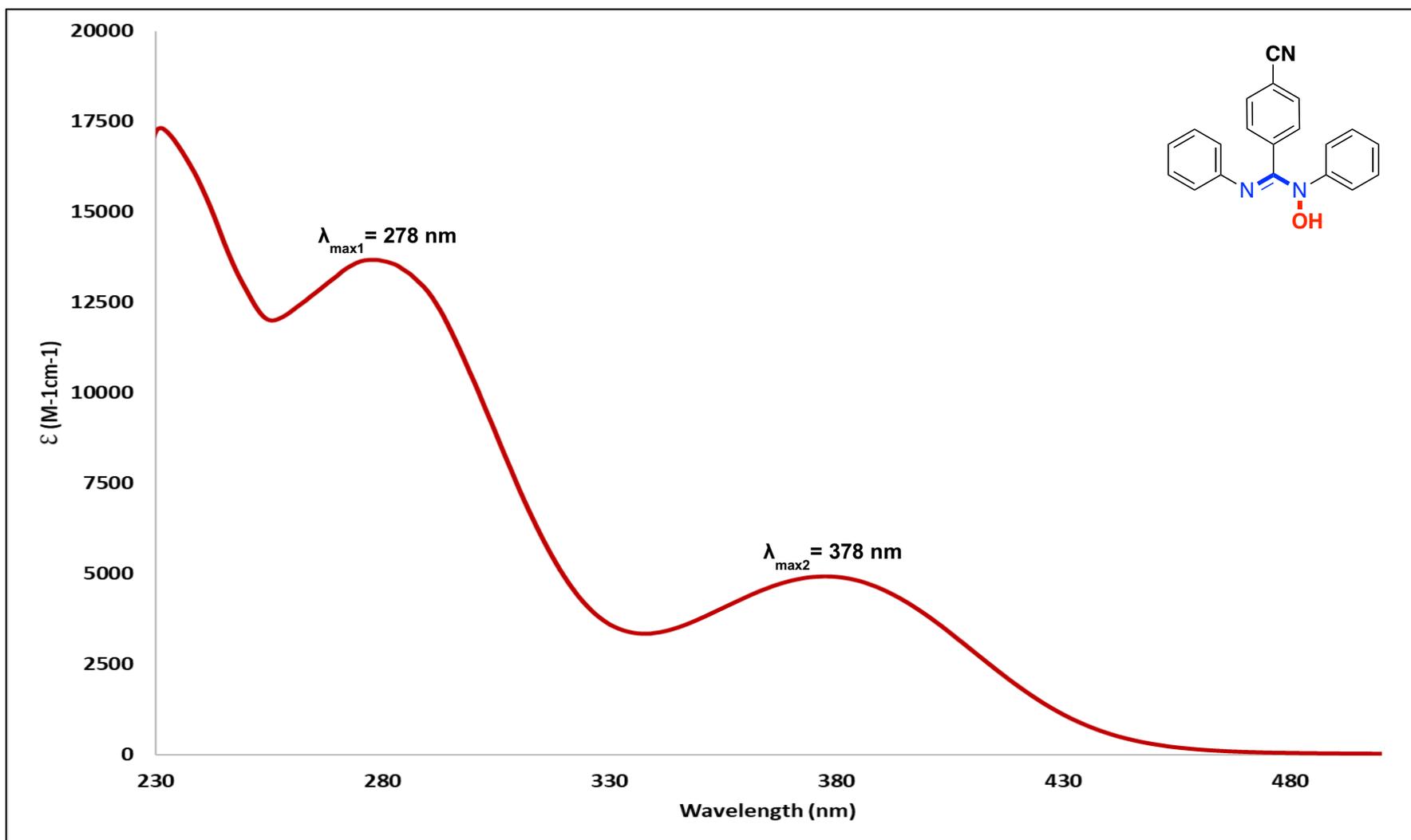
Absorbance spectra in DCM

B-4



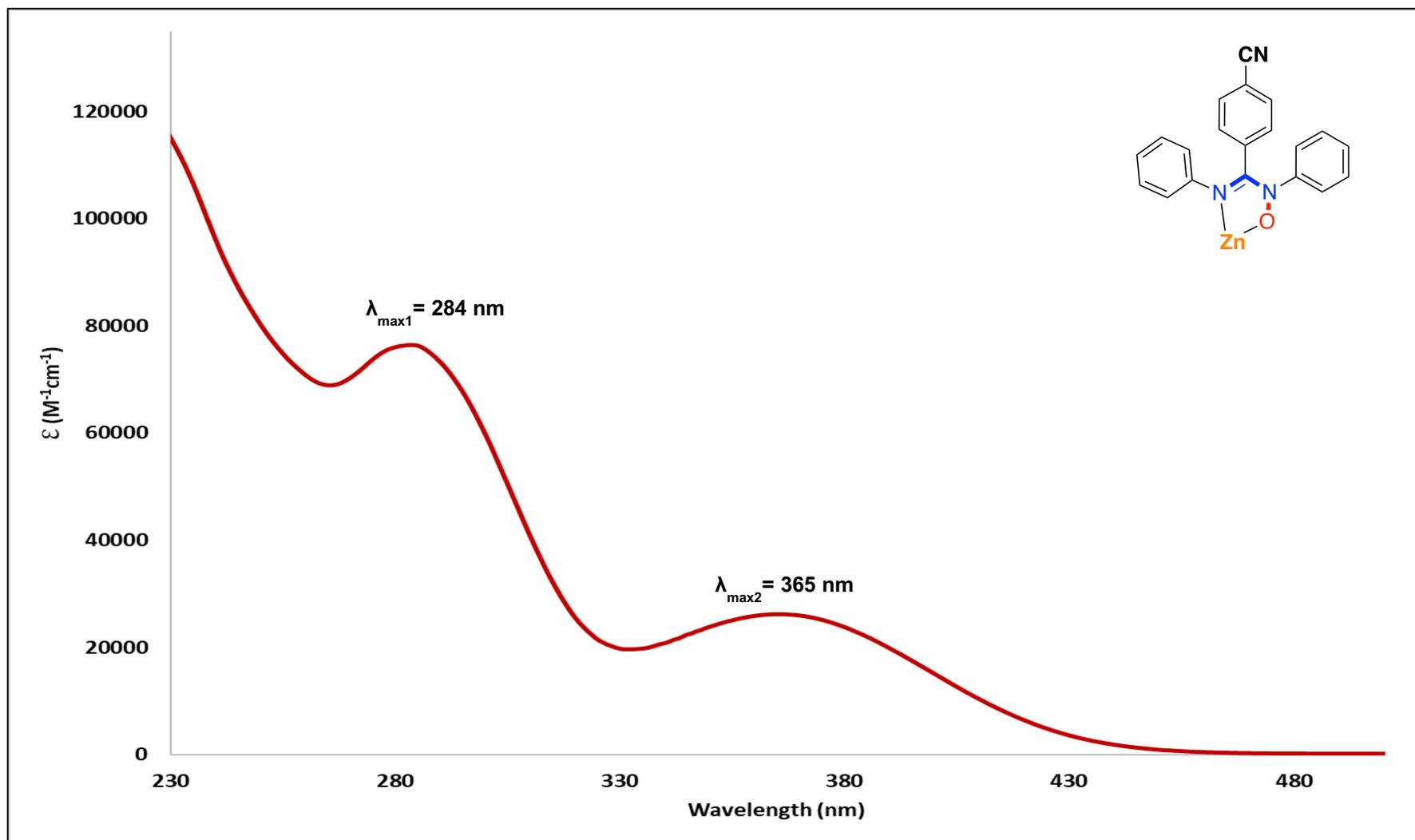
Absorbance spectra in DCM

AMOX-5



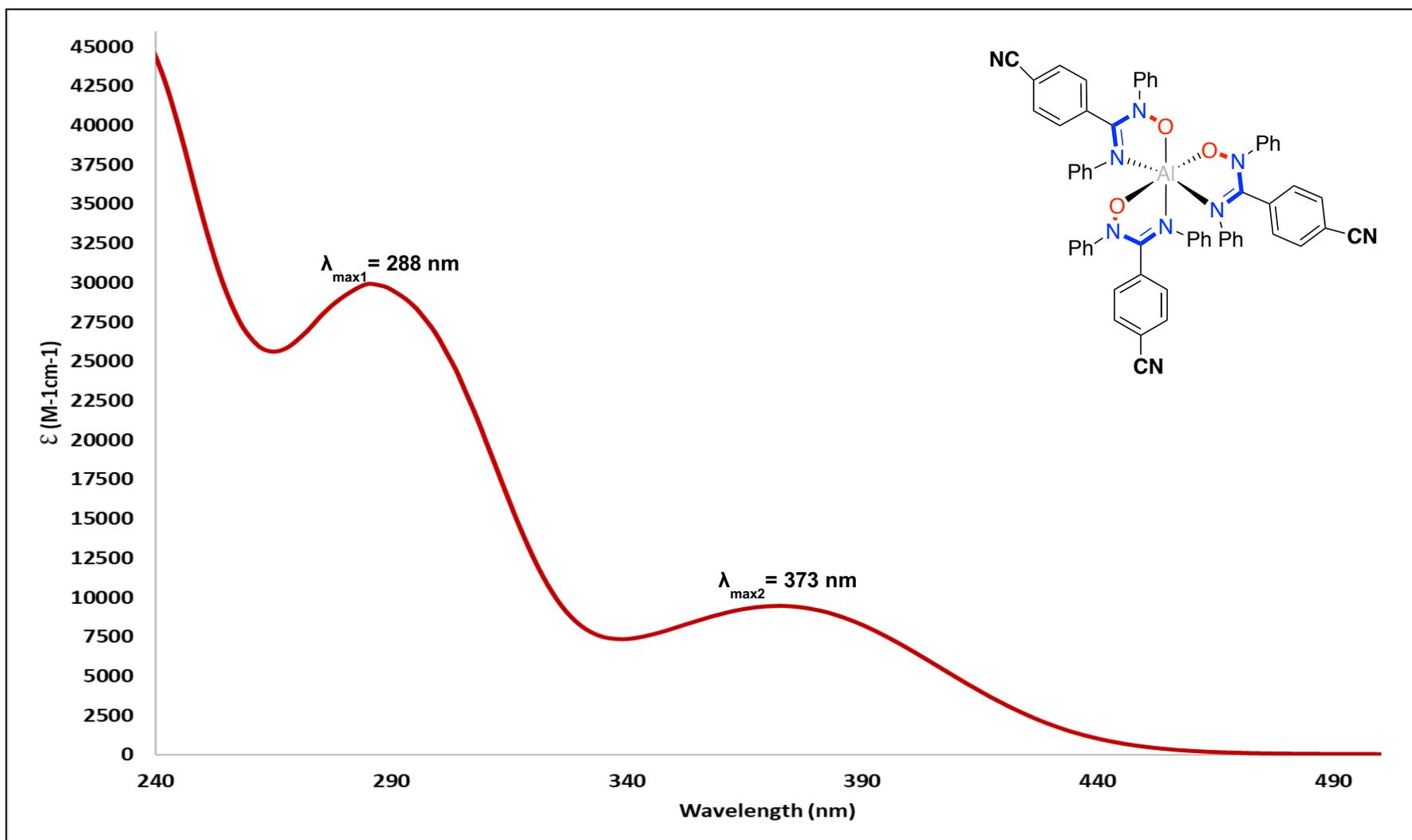
Absorbance spectra in DCM

Zn-5

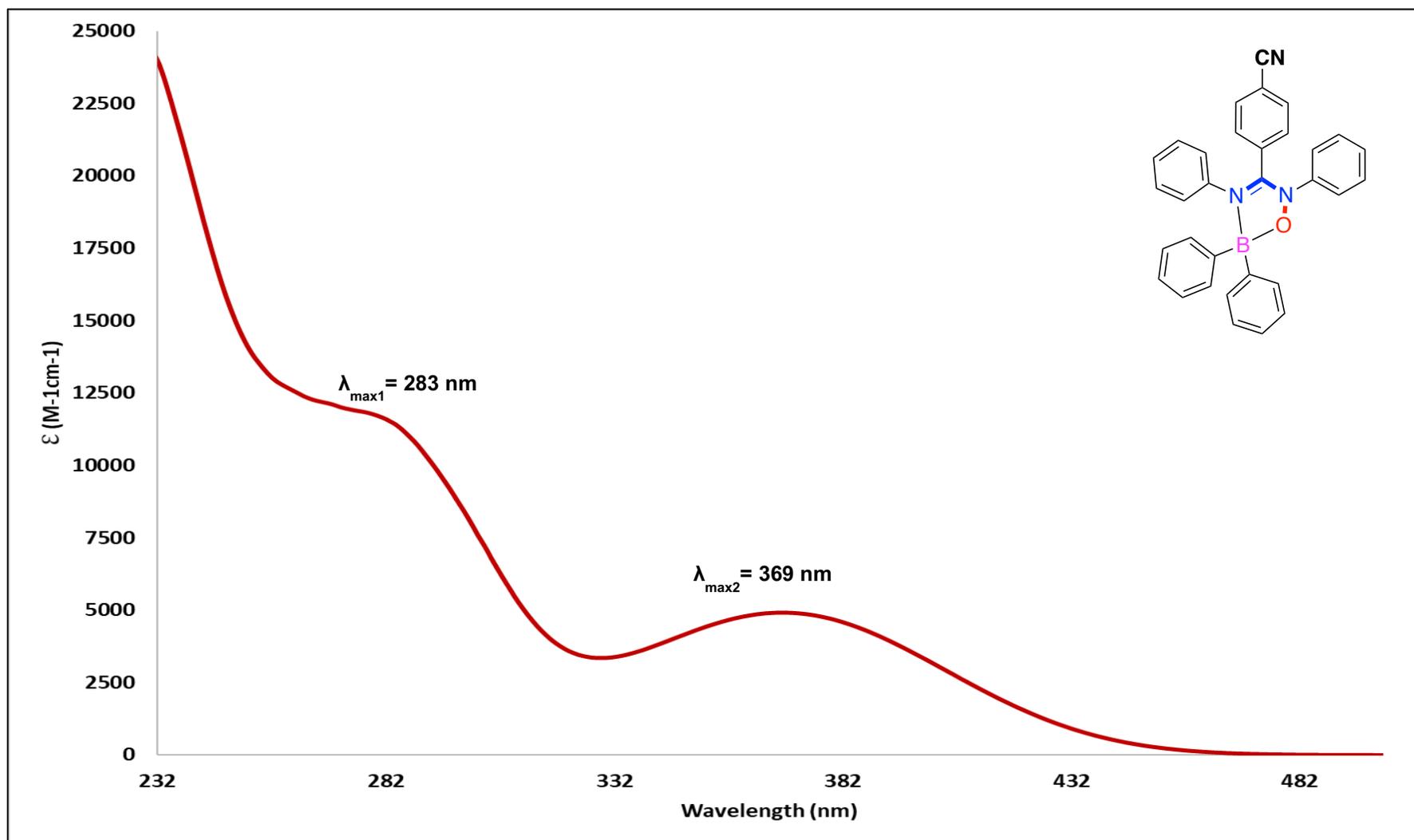


Absorbance spectra in DCM

Al-5



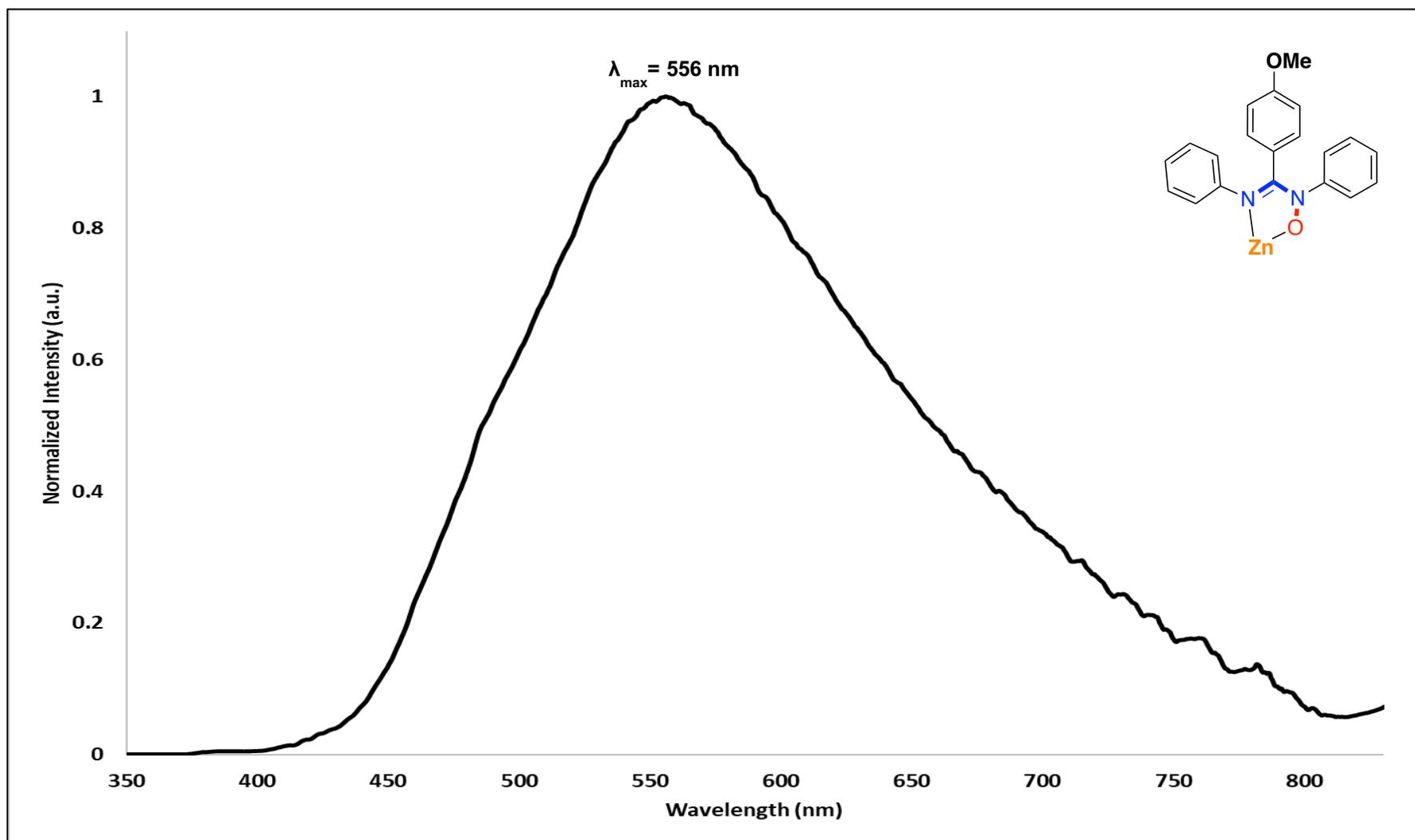
Absorbance spectra in DCM



Absorbance spectra in DCM

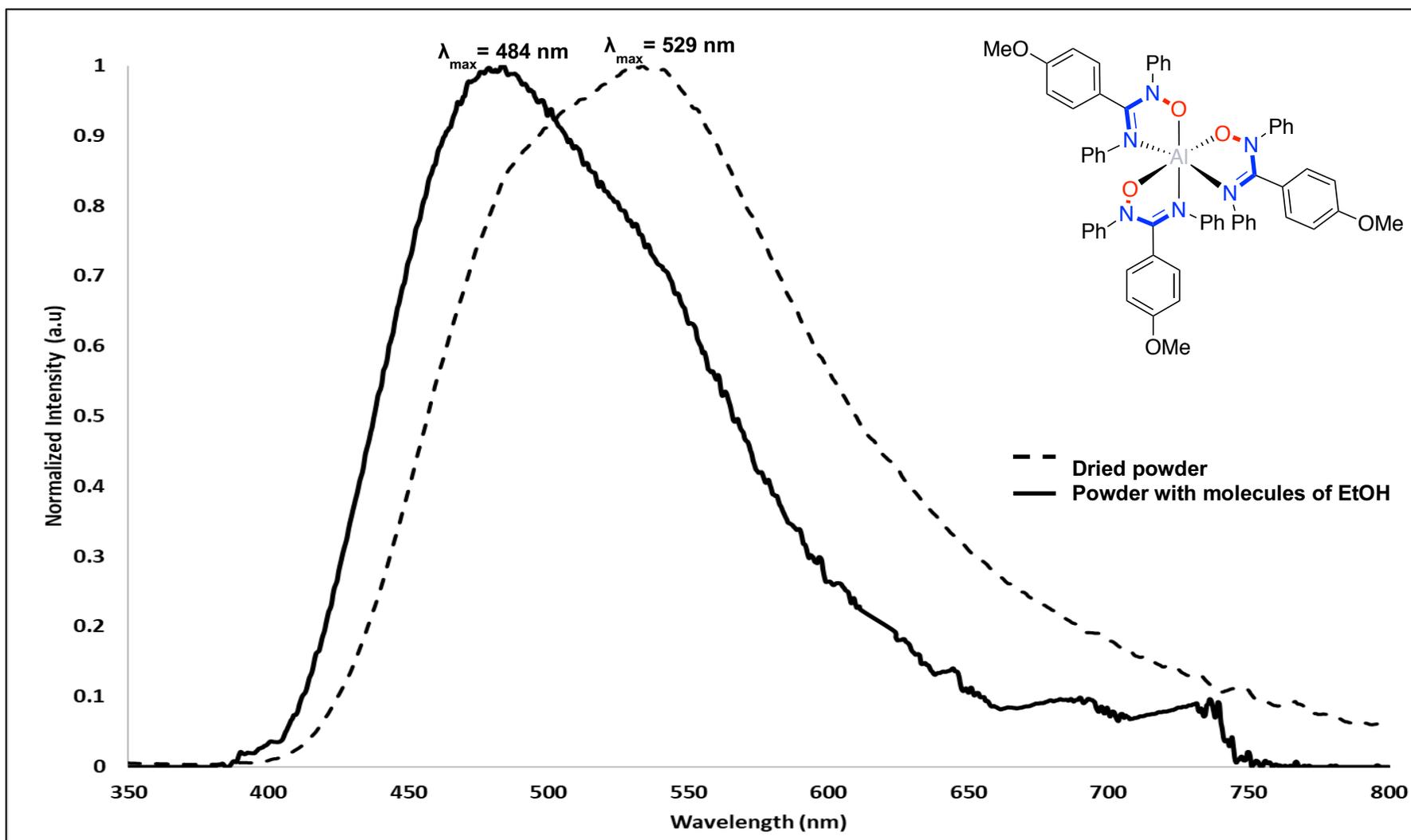
## **6.6 Spectres d'émission à l'état solide**

Zn-1



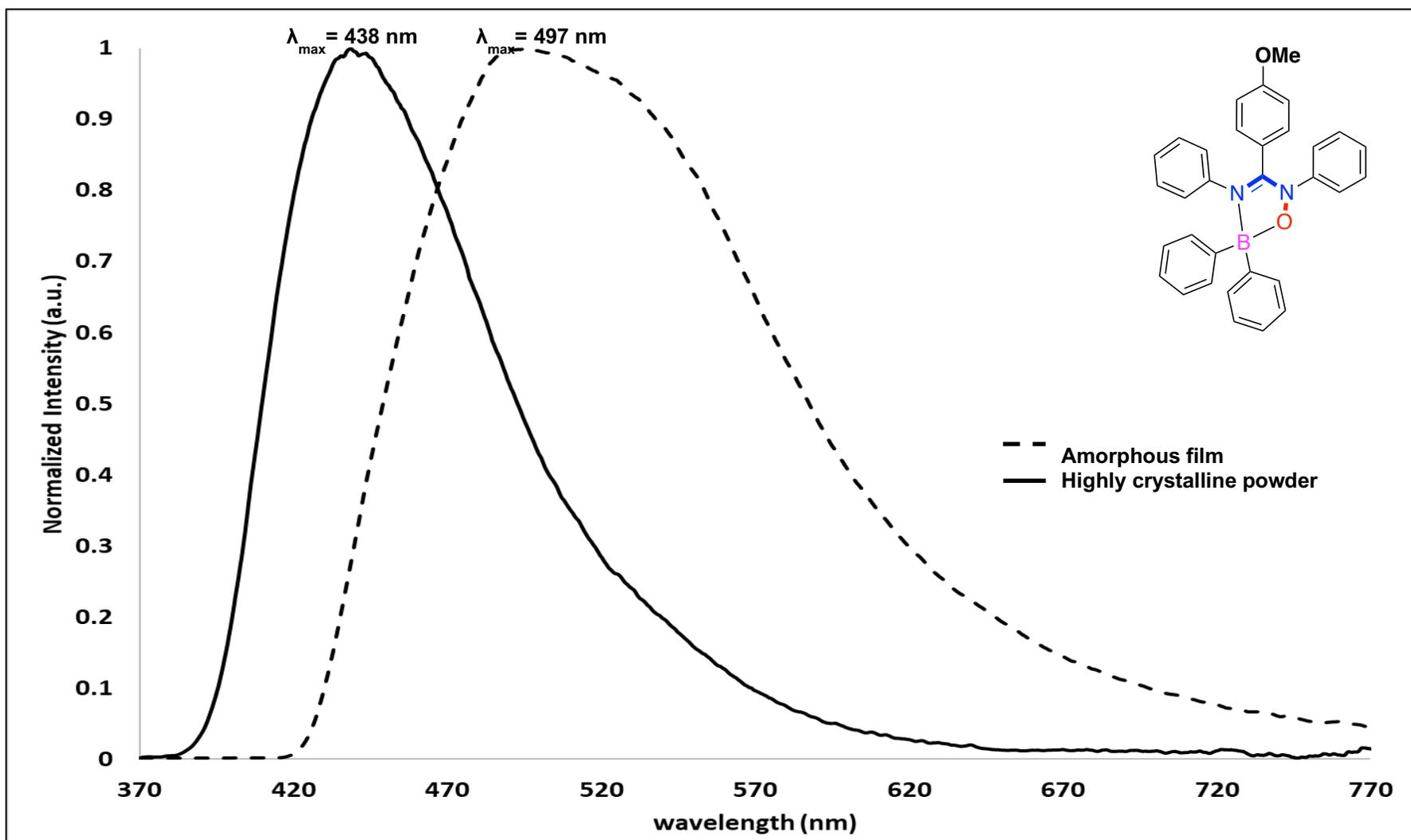
Powder emission,  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

Al-1



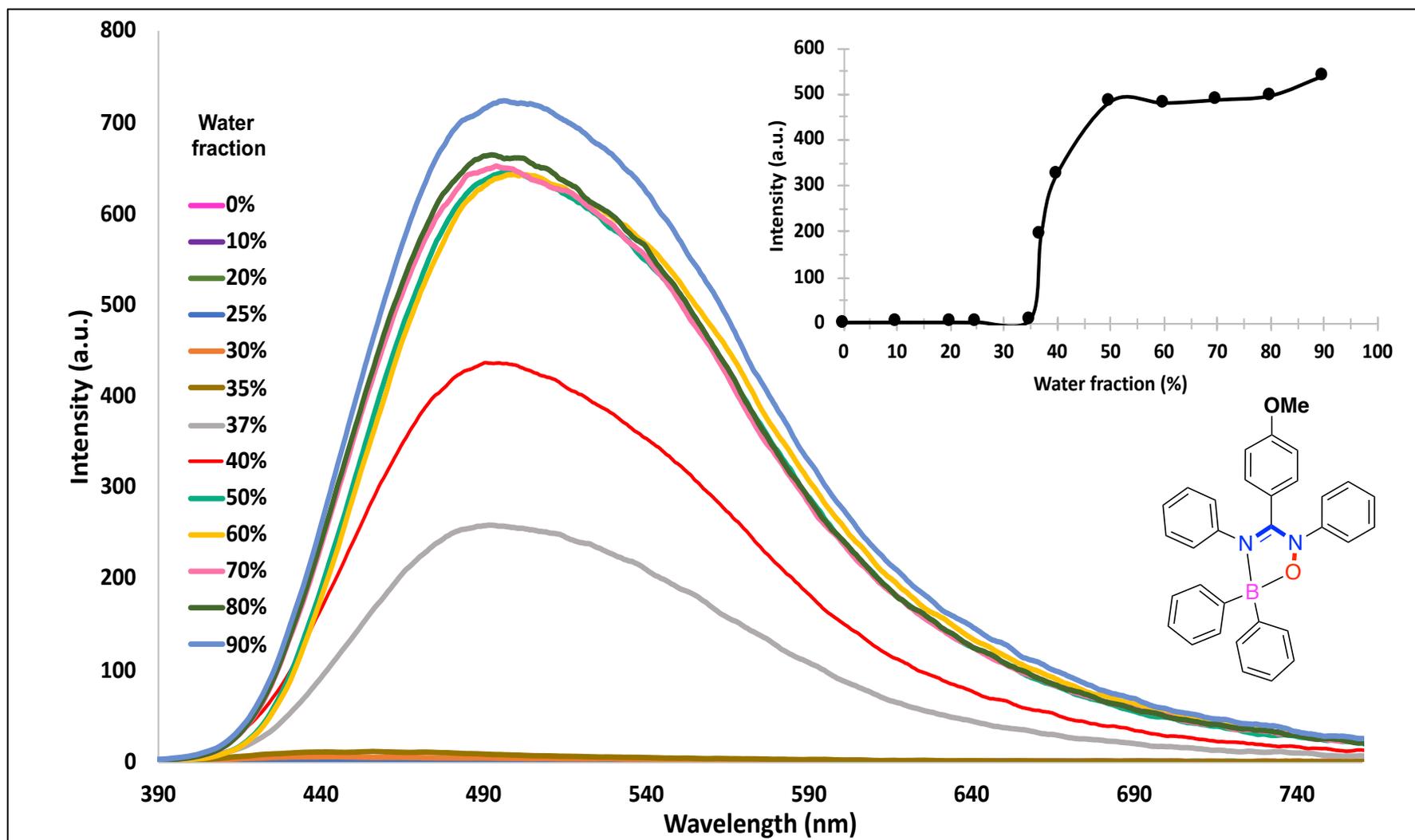
$\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$

B-1



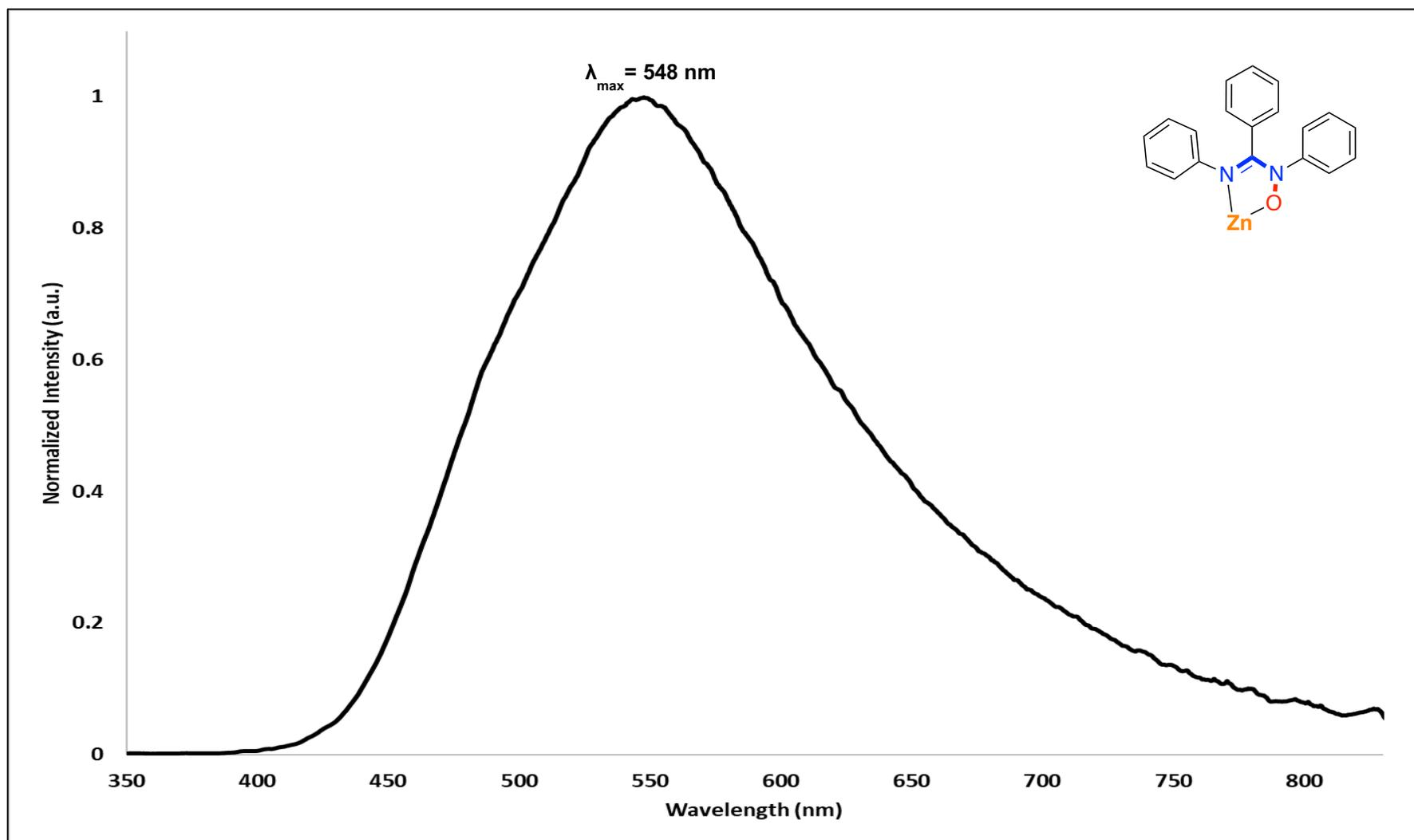
$\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$

B-1



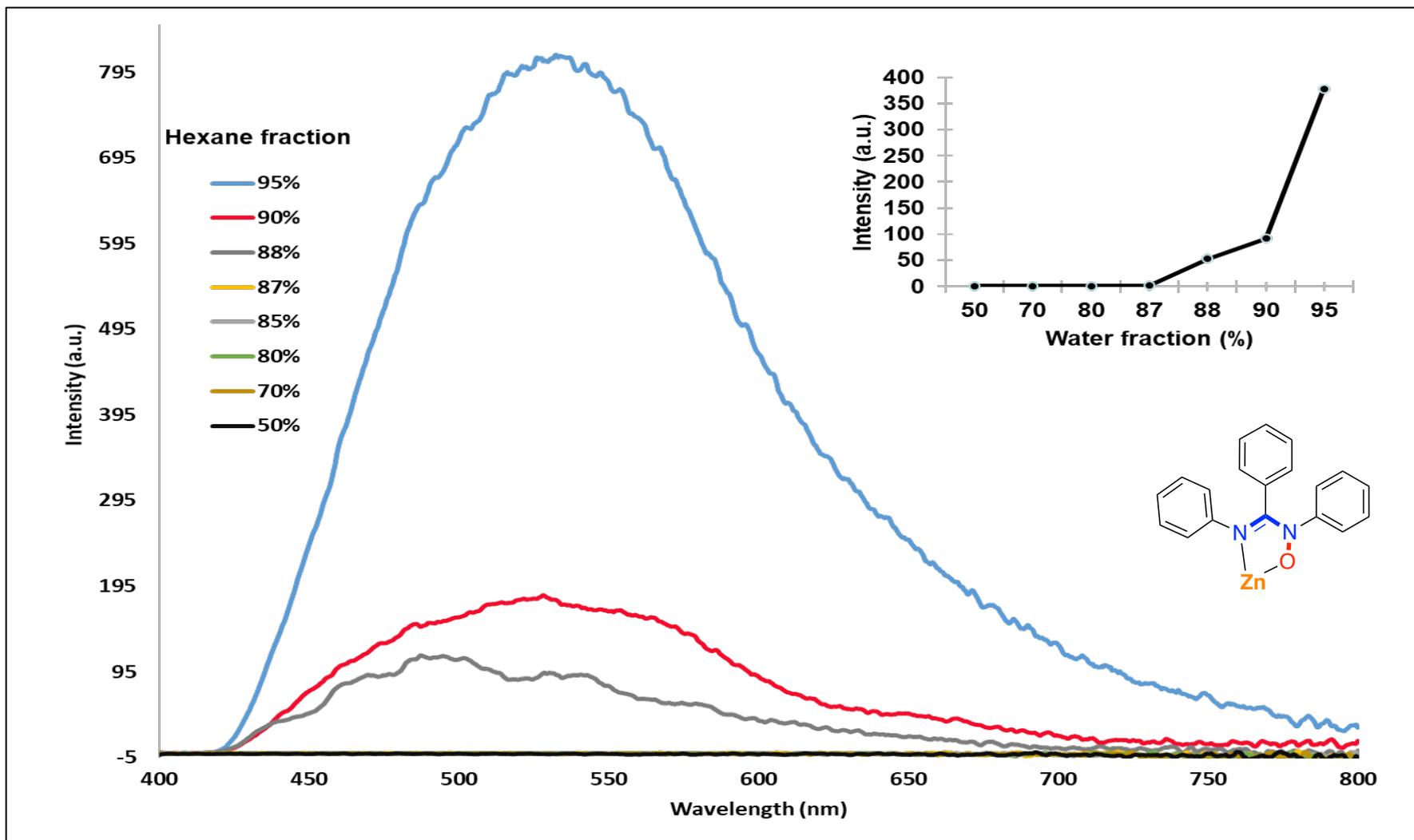
AIE-Experiment,  $\lambda_{exc} = 360$  nm

Zn-2

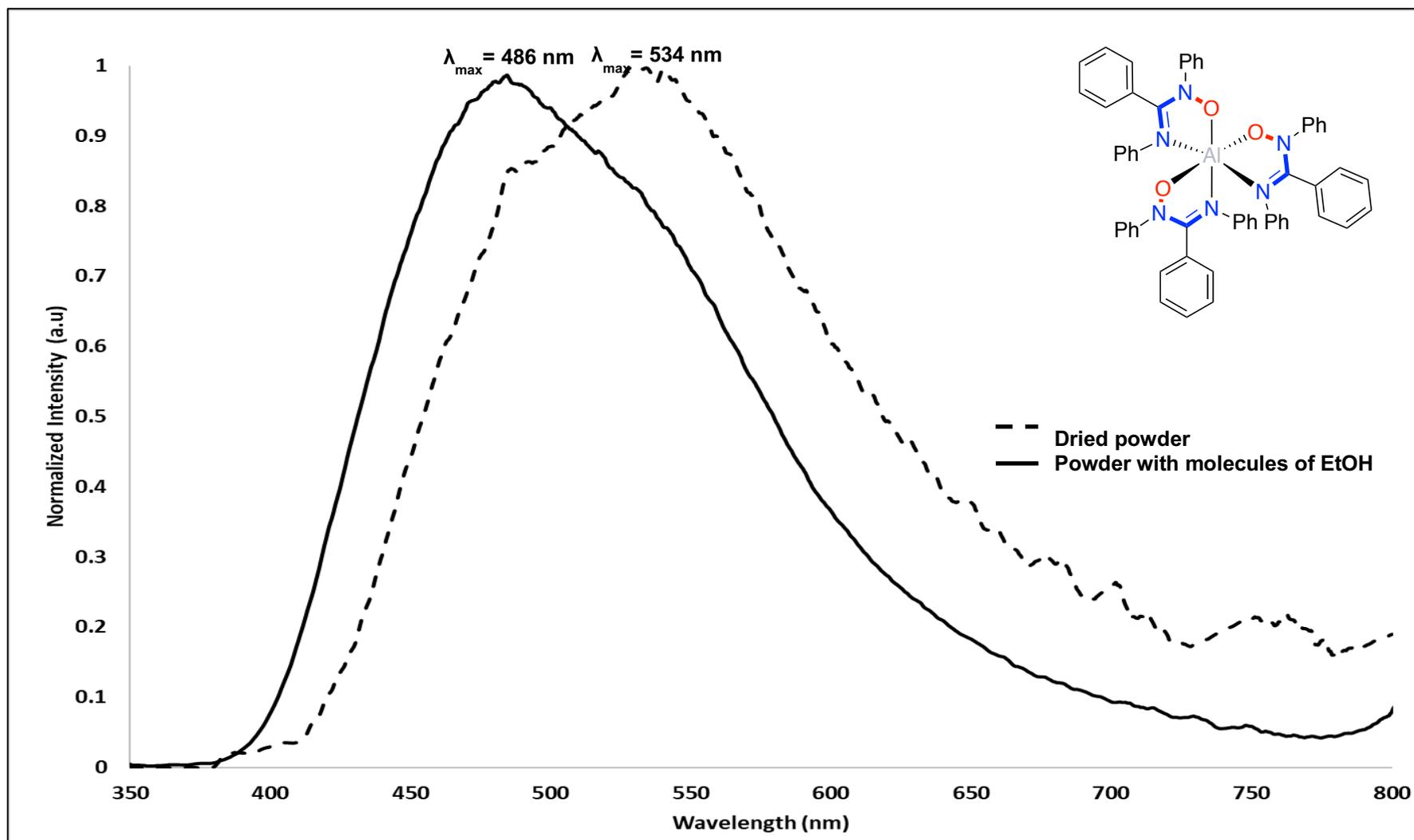


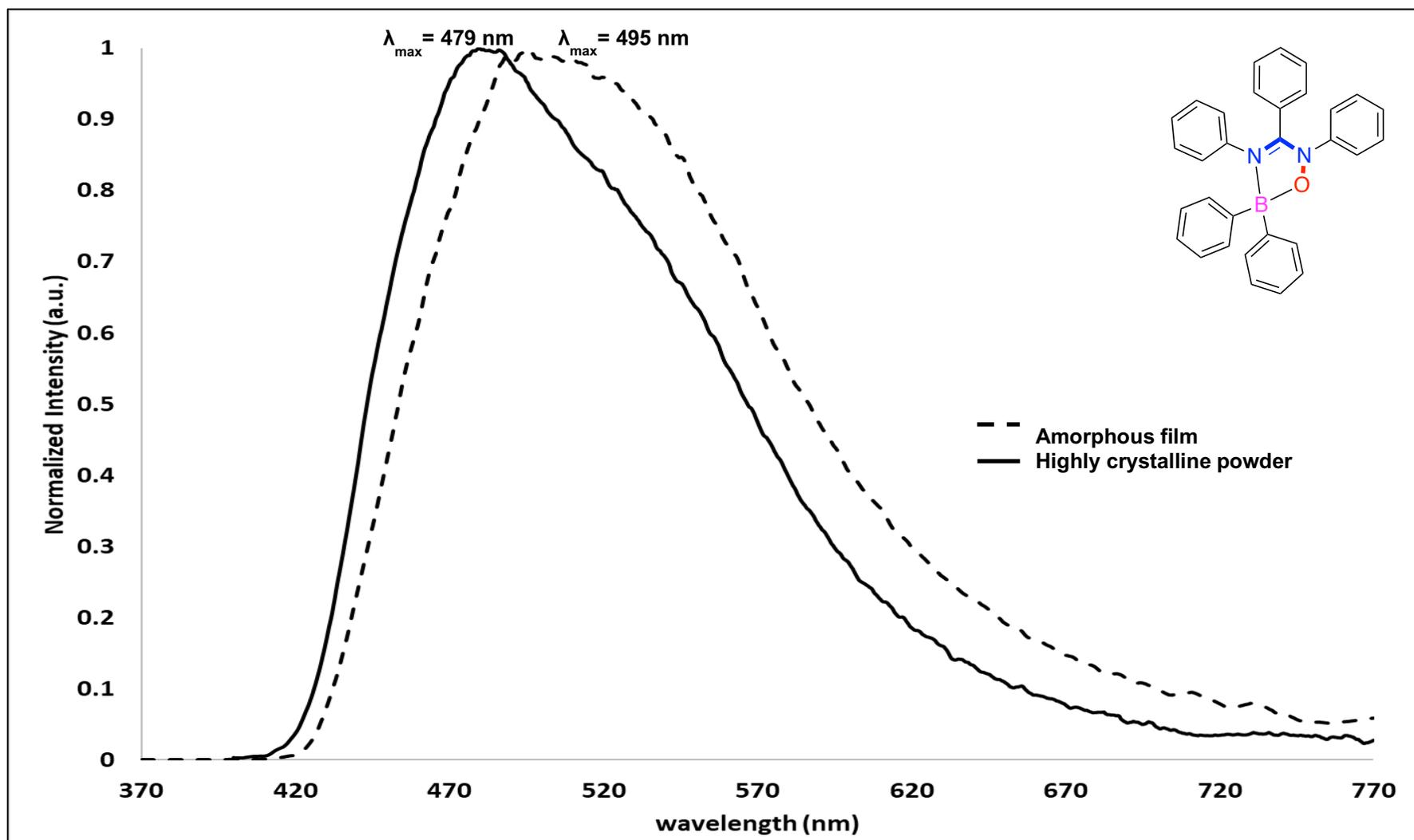
Powder emission,  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

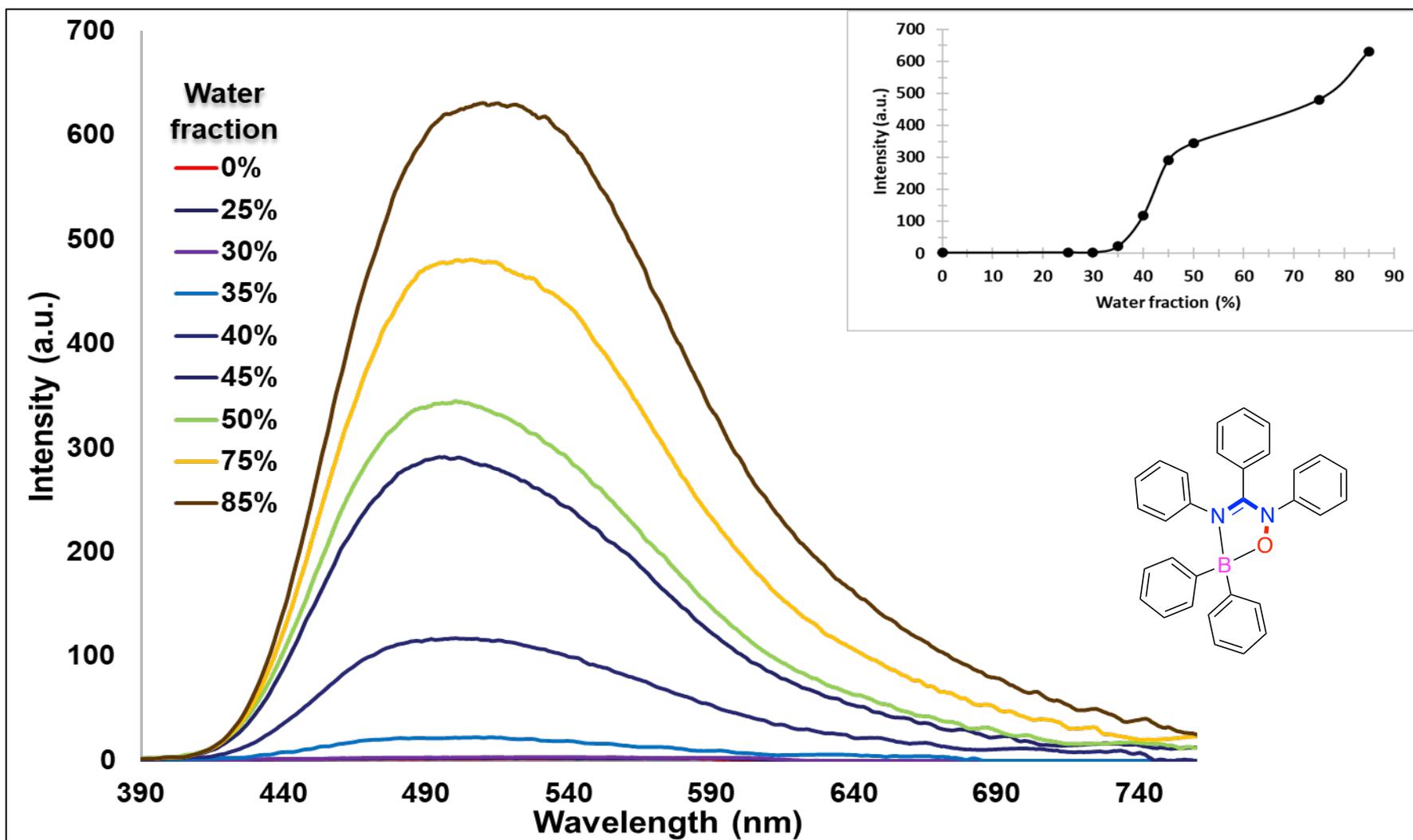
Zn-2



AIE-Experiment,  $\lambda_{exc} = 350$  nm

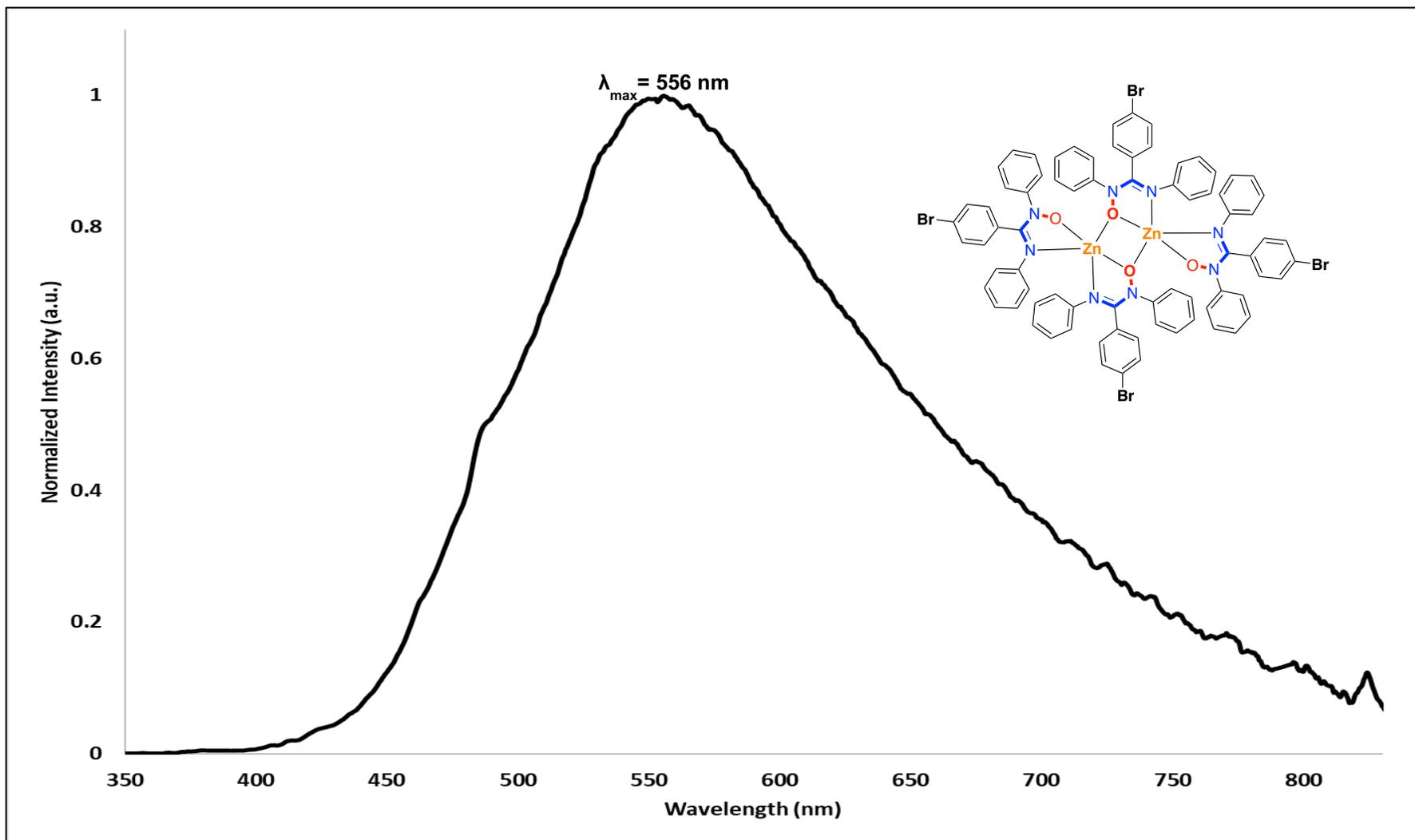
 $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$





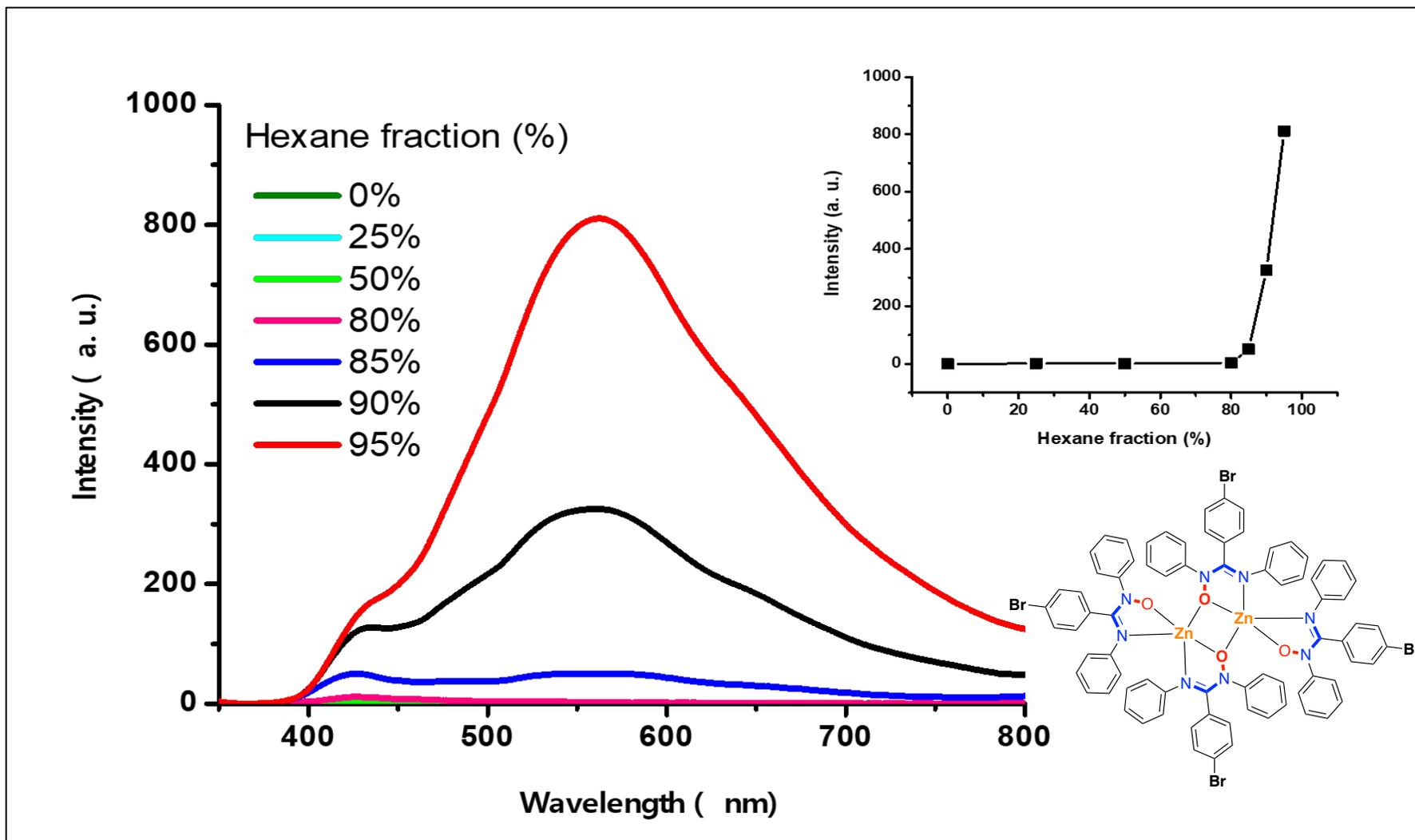
AIE-Experiment,  $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$

### Zn-D3



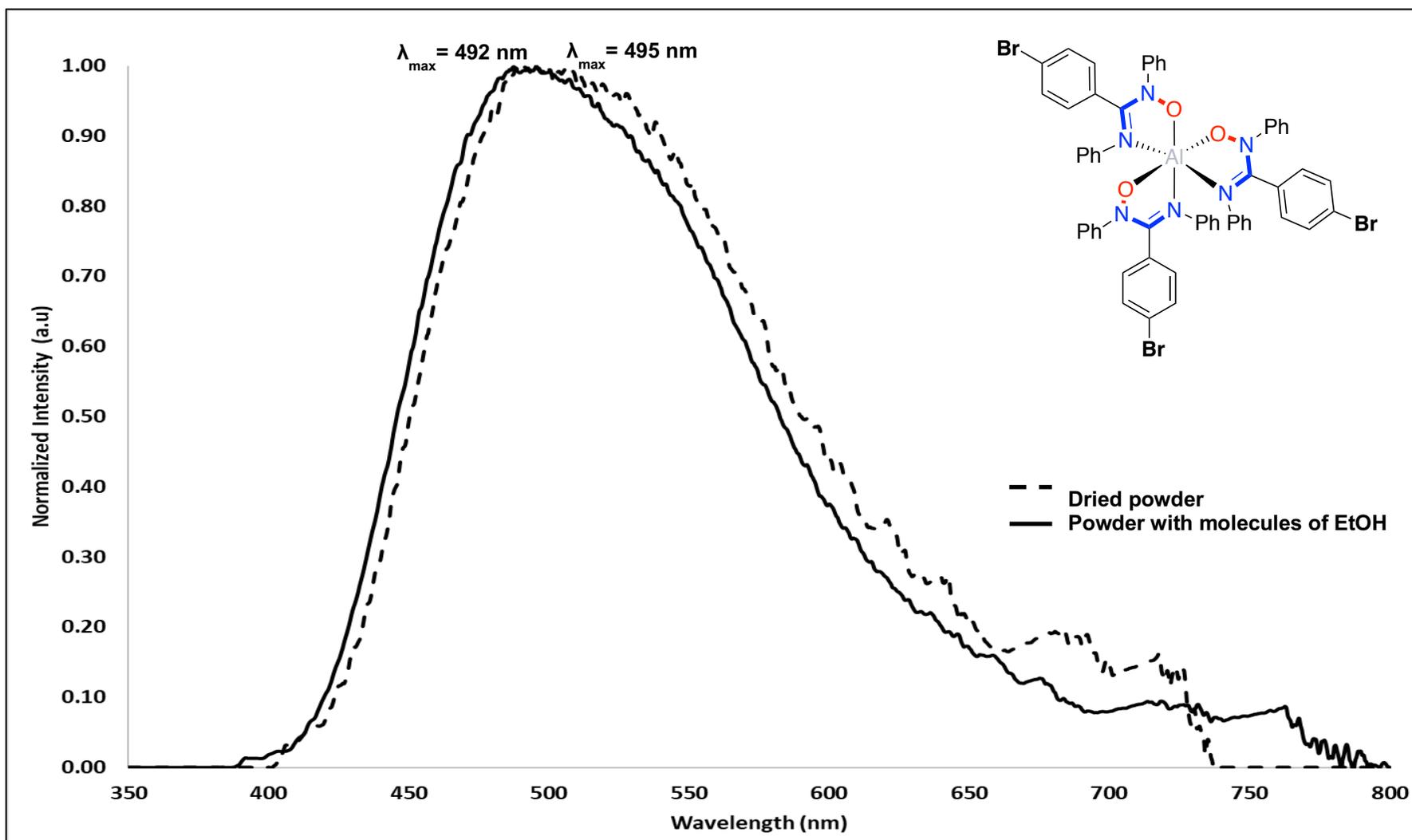
Powder emission,  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

Zn-D3

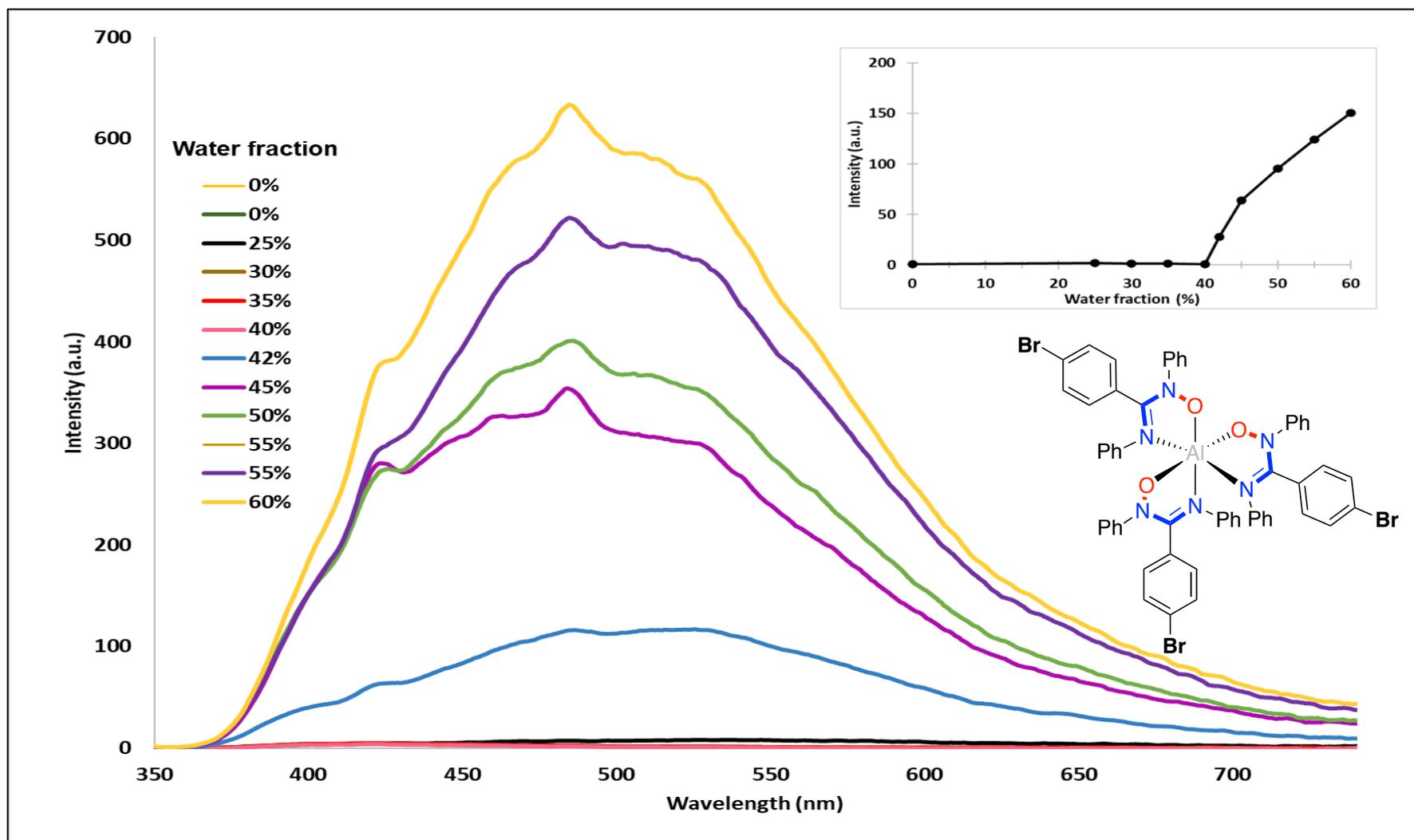


AIE-Experiment,  $\lambda_{exc} = 350$  nm

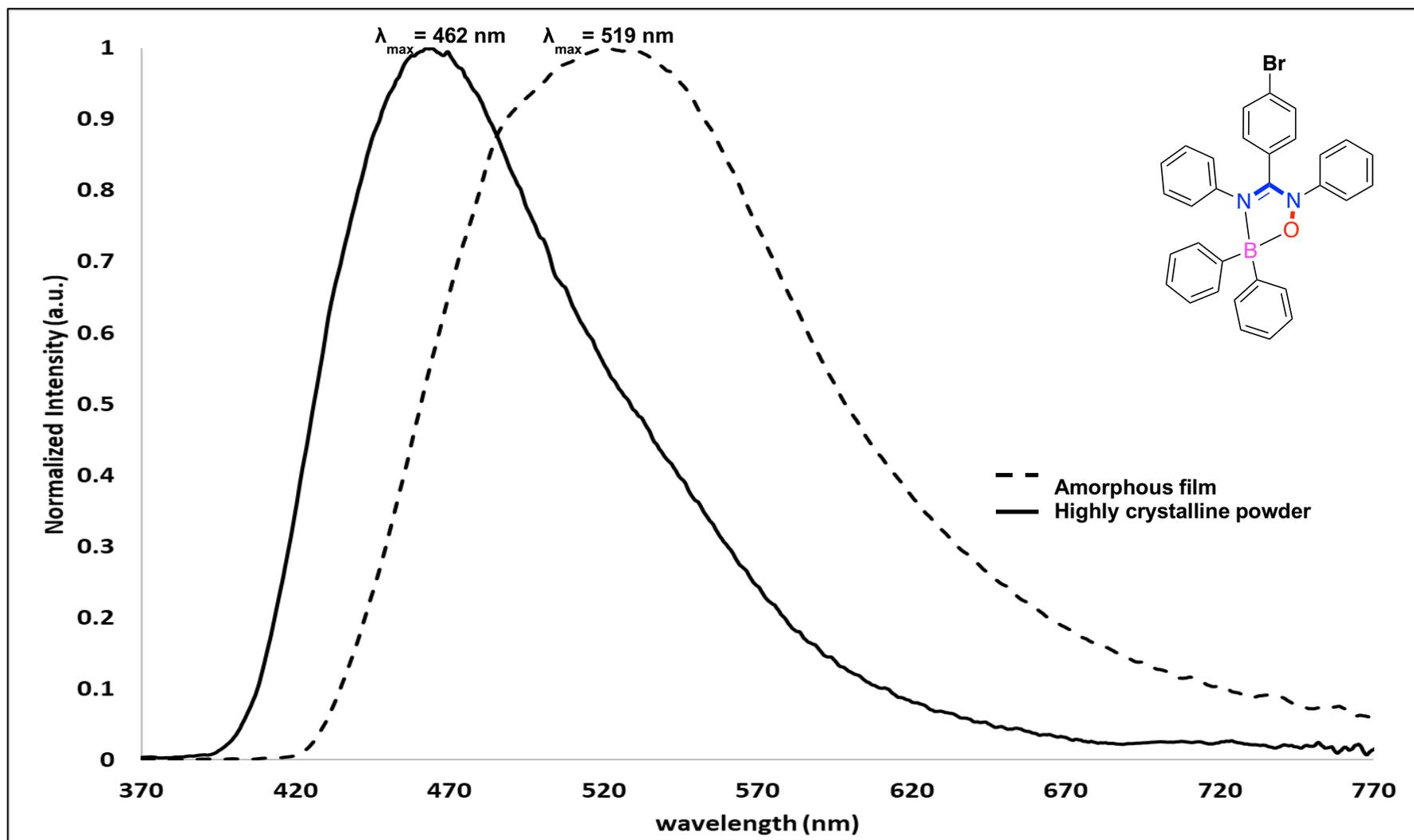
Al-3



$\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$

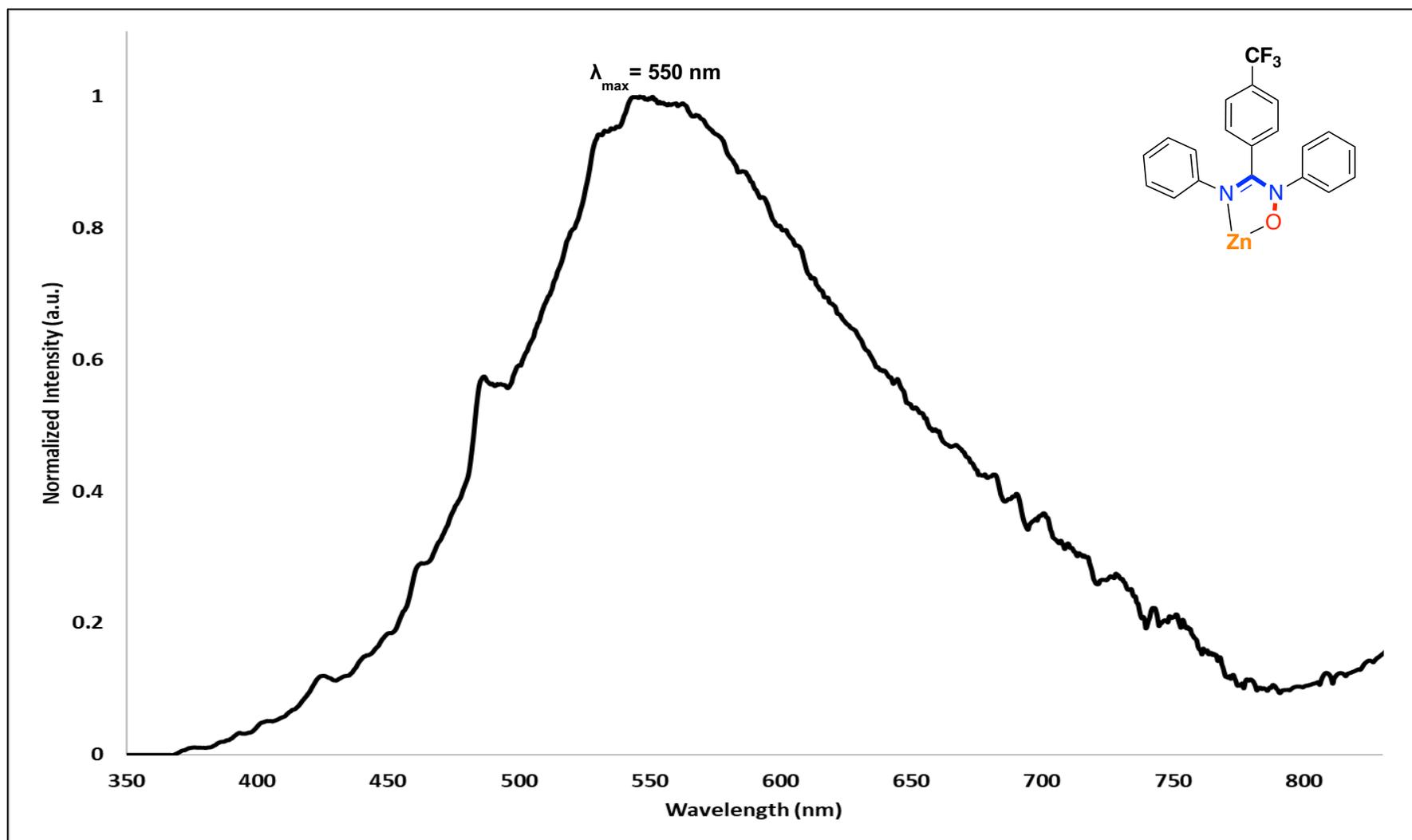


AIE-Experiment,  $\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$



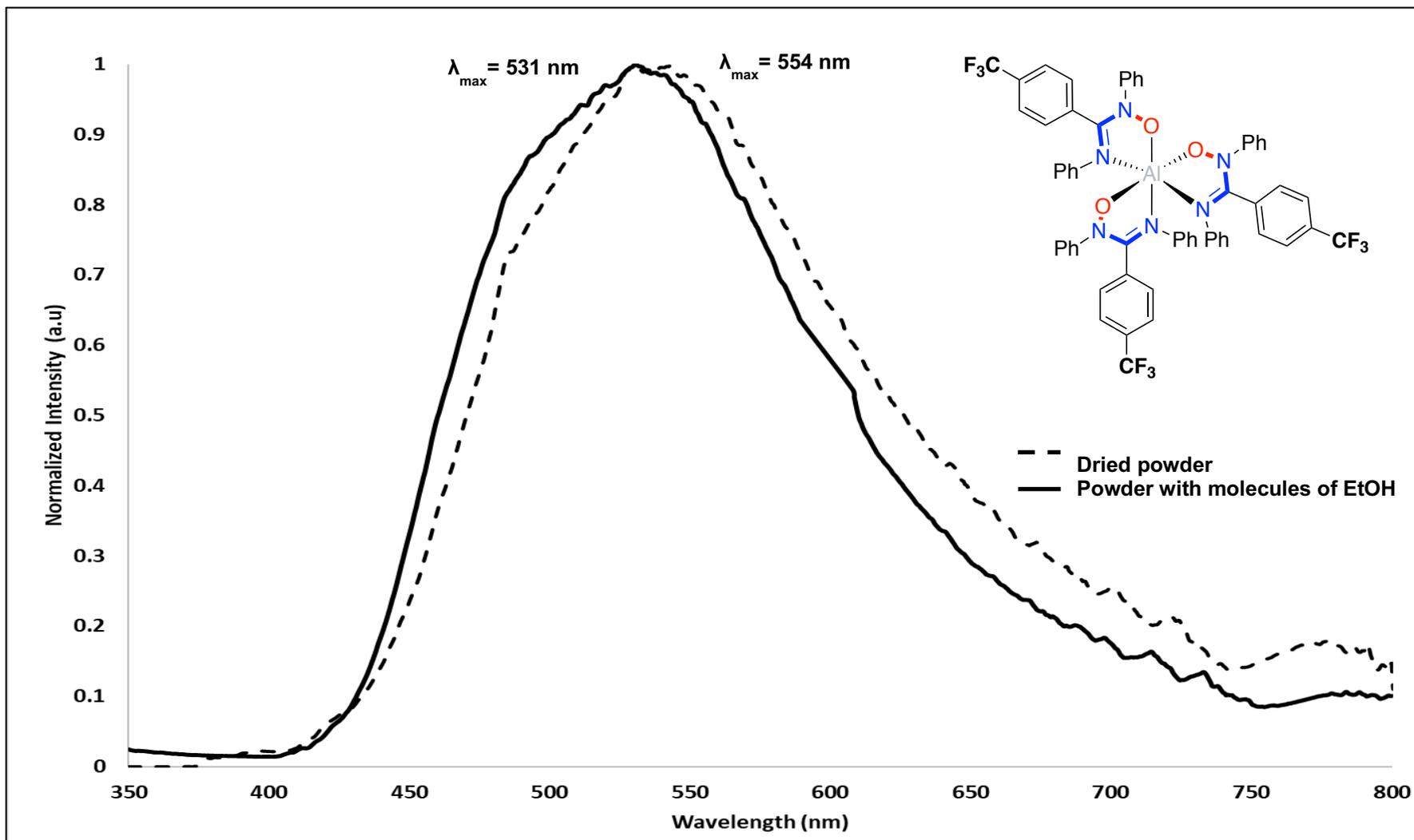
$\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$

Zn-4



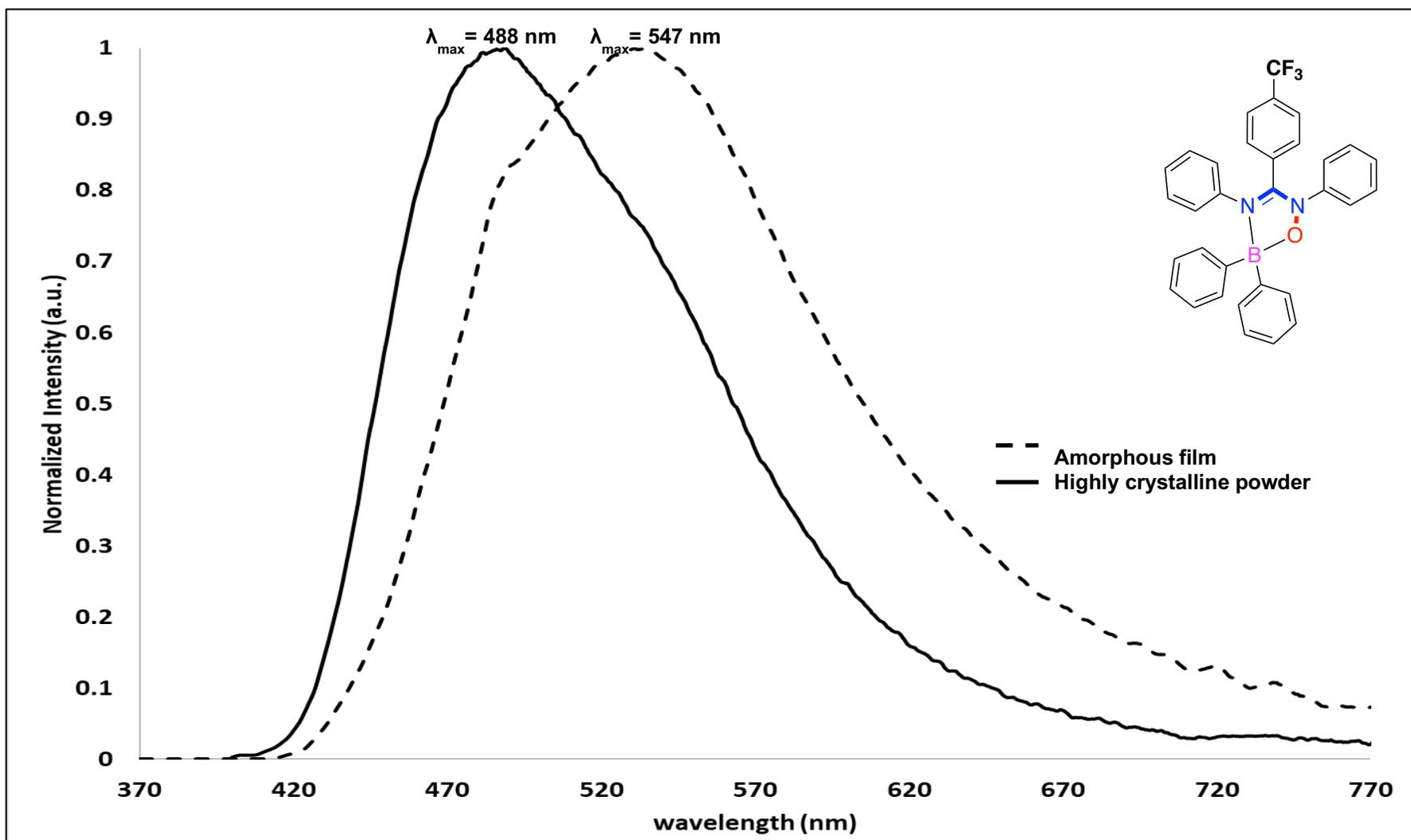
Powder emission,  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

Al-4



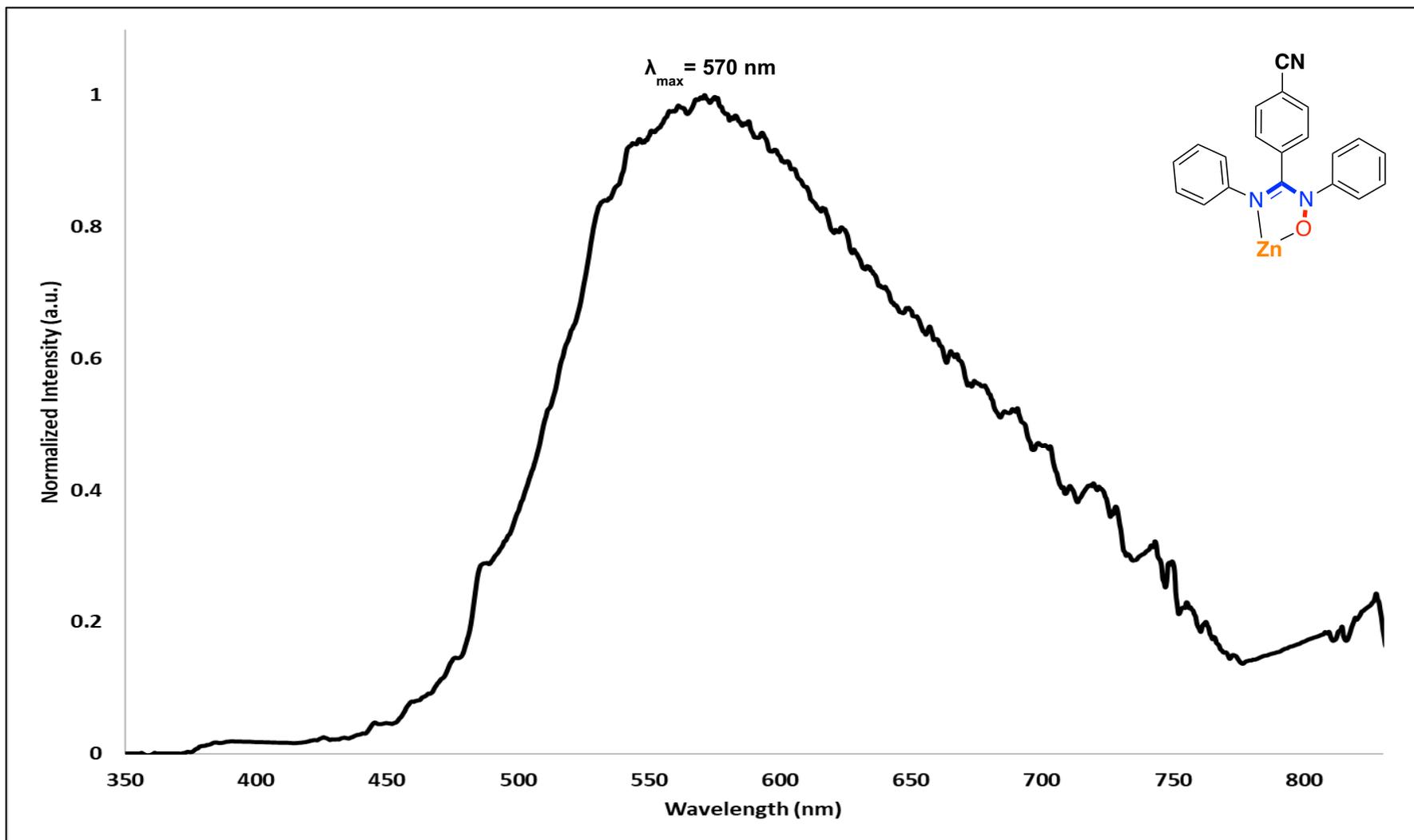
$\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$

B-4



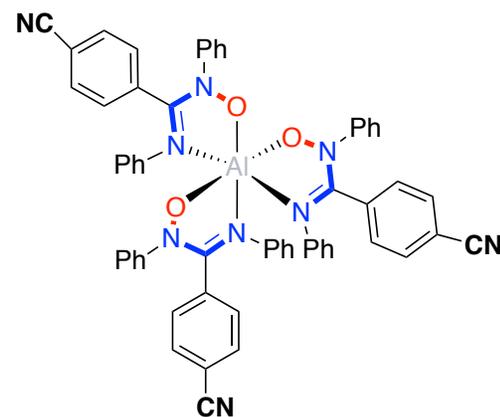
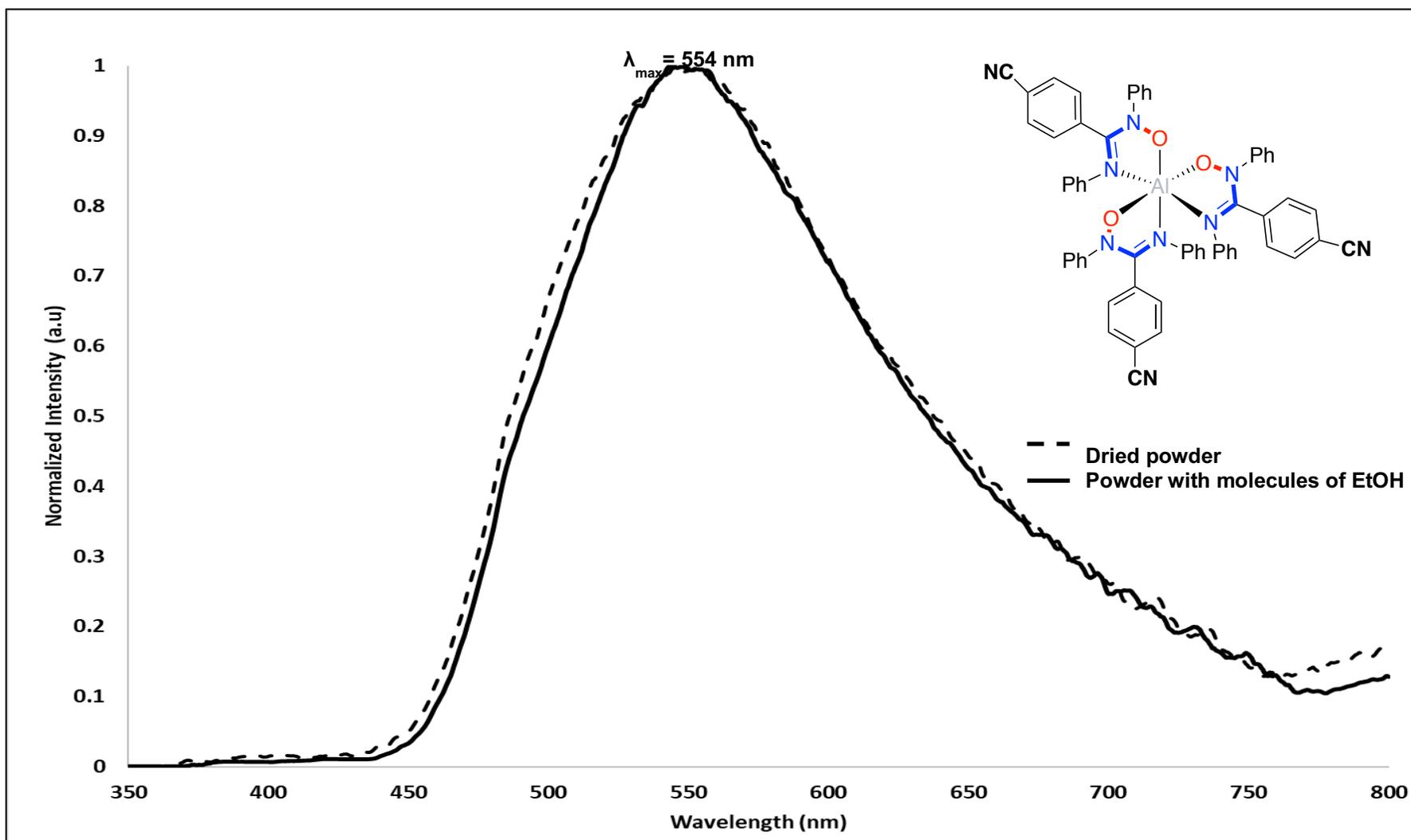
$\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$

Zn-5



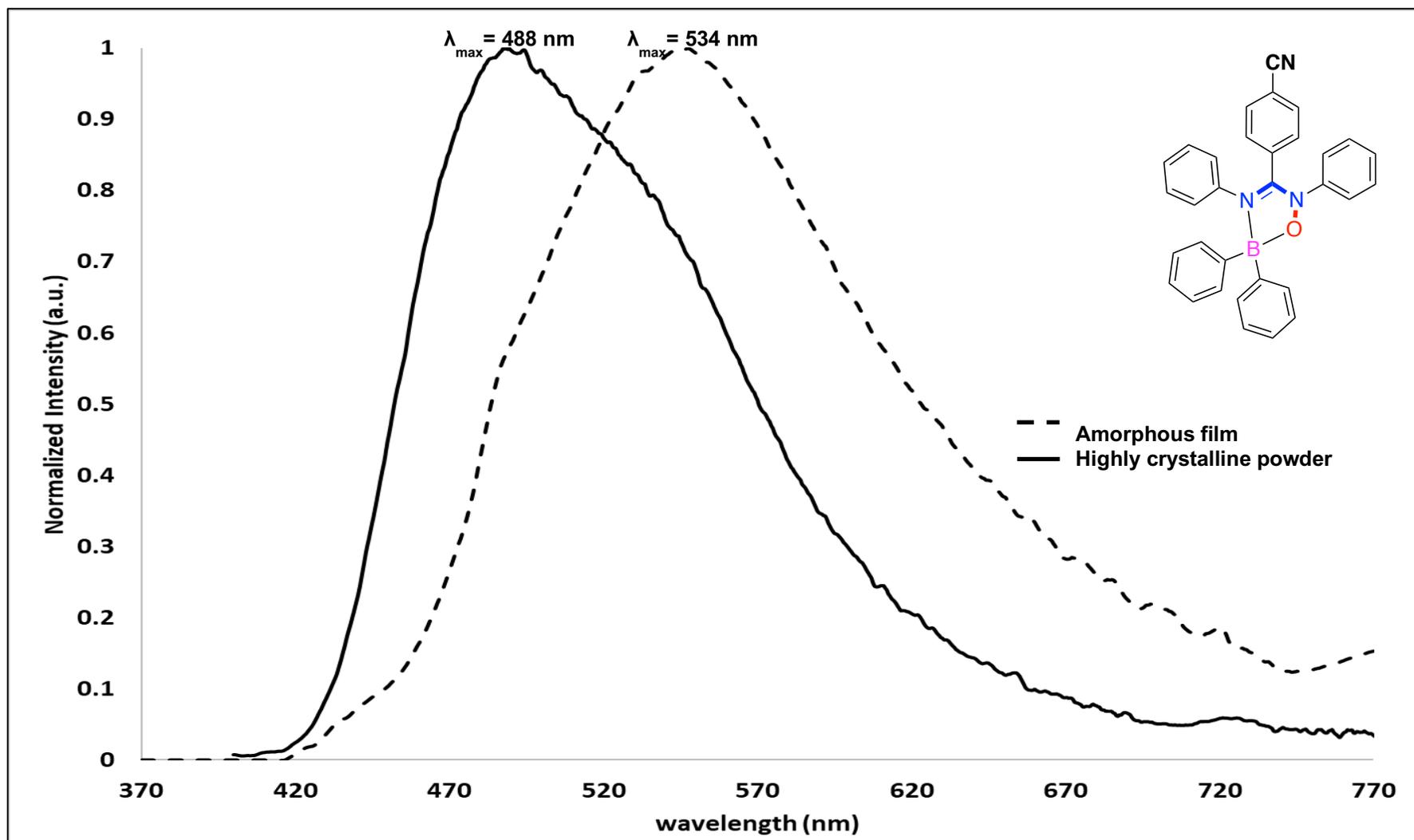
Powder emission,  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

Al-5



-- Dried powder  
— Powder with molecules of EtOH

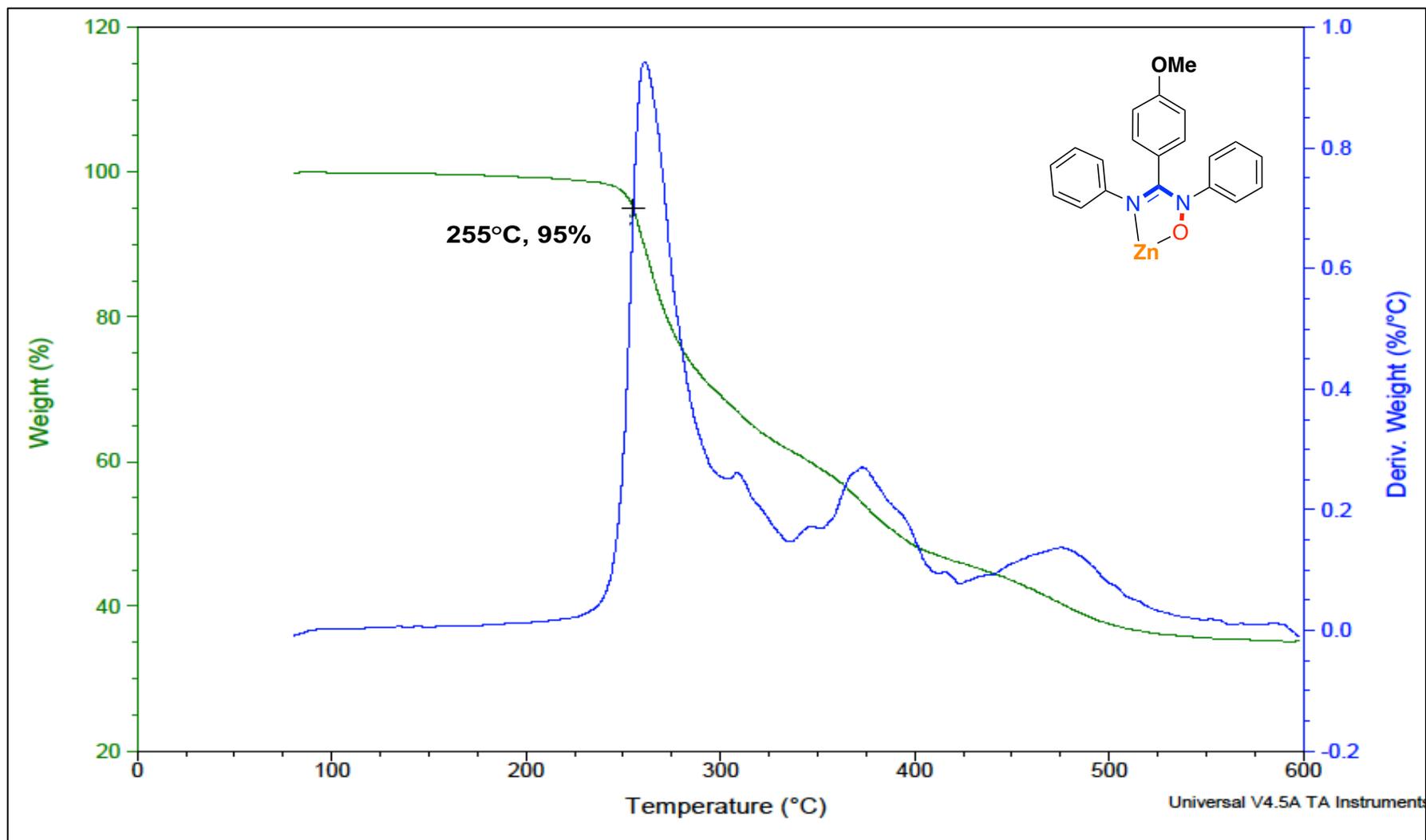
$\lambda_{exc} = 310$  nm



$\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$

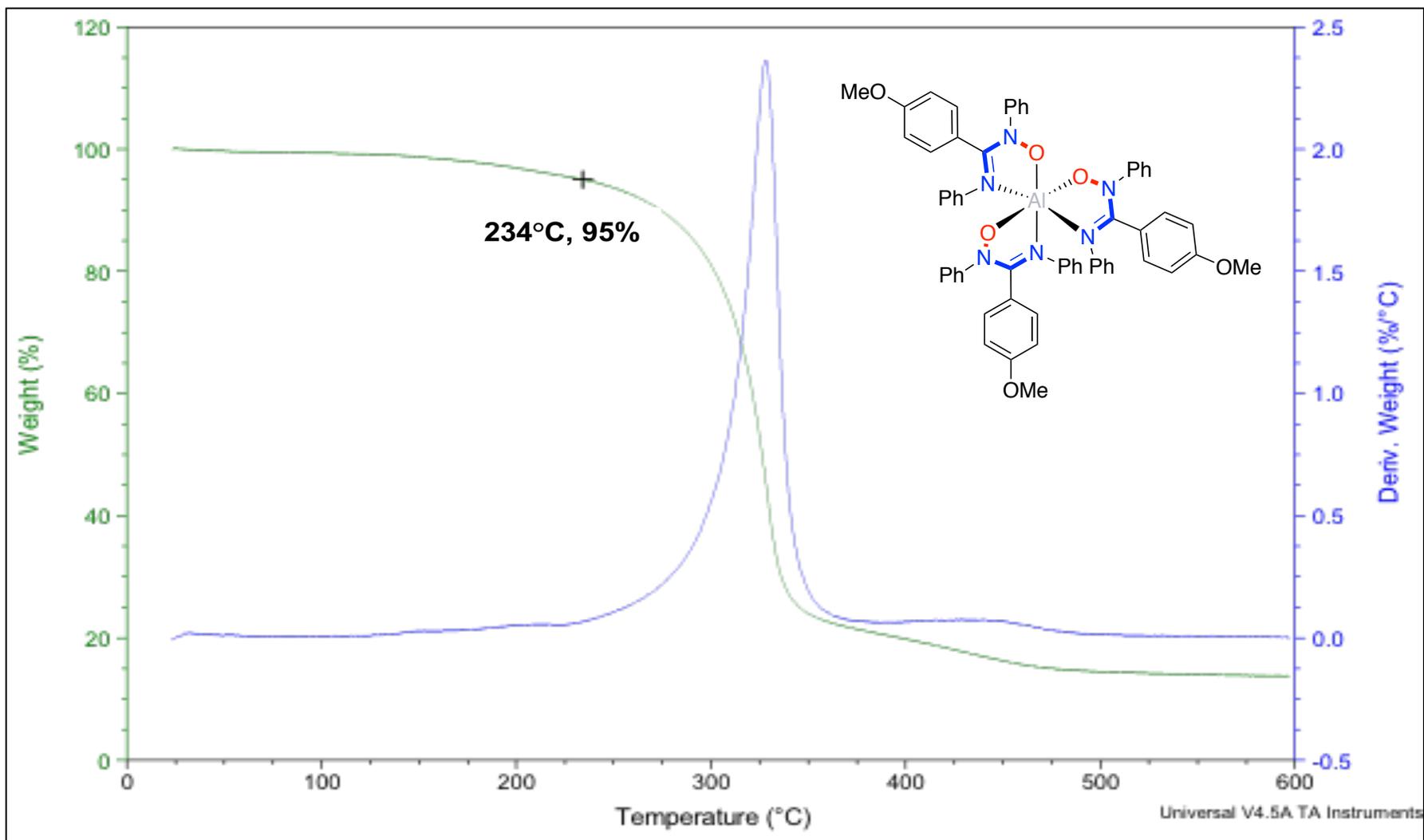
## **6.7 Analyses calorimétriques**

Zn-1



TGA

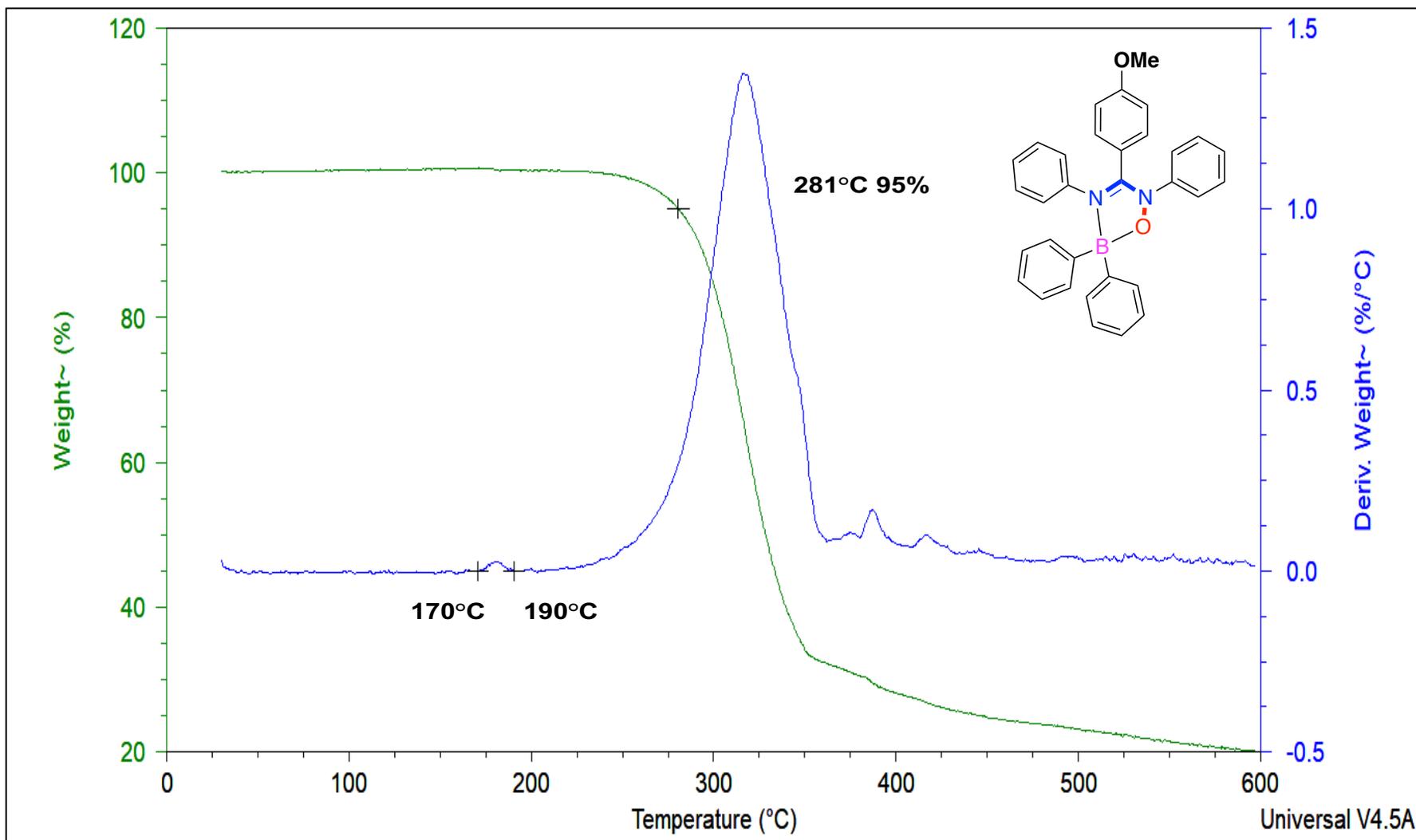
Al-1



TGA

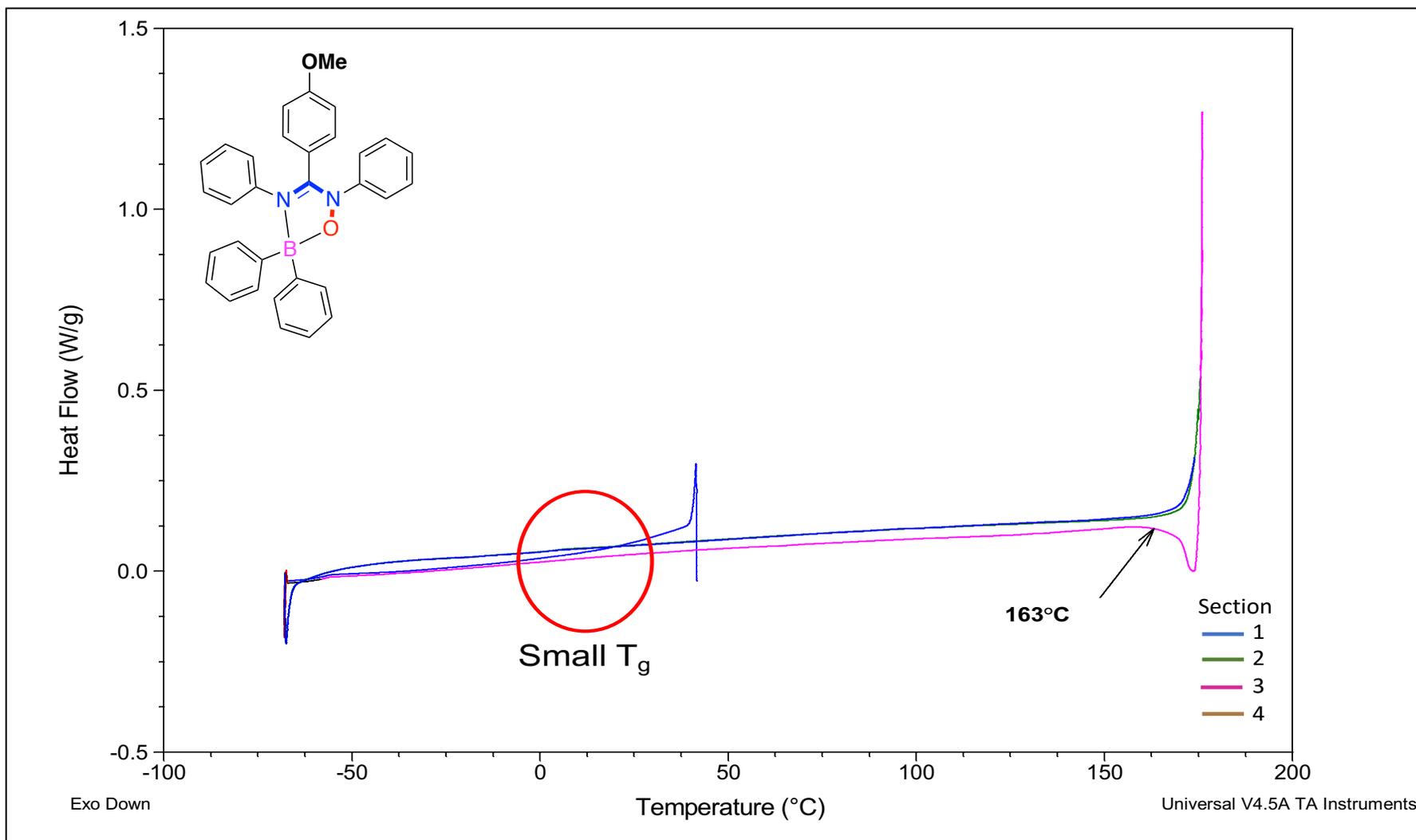
287

B-1



TGA

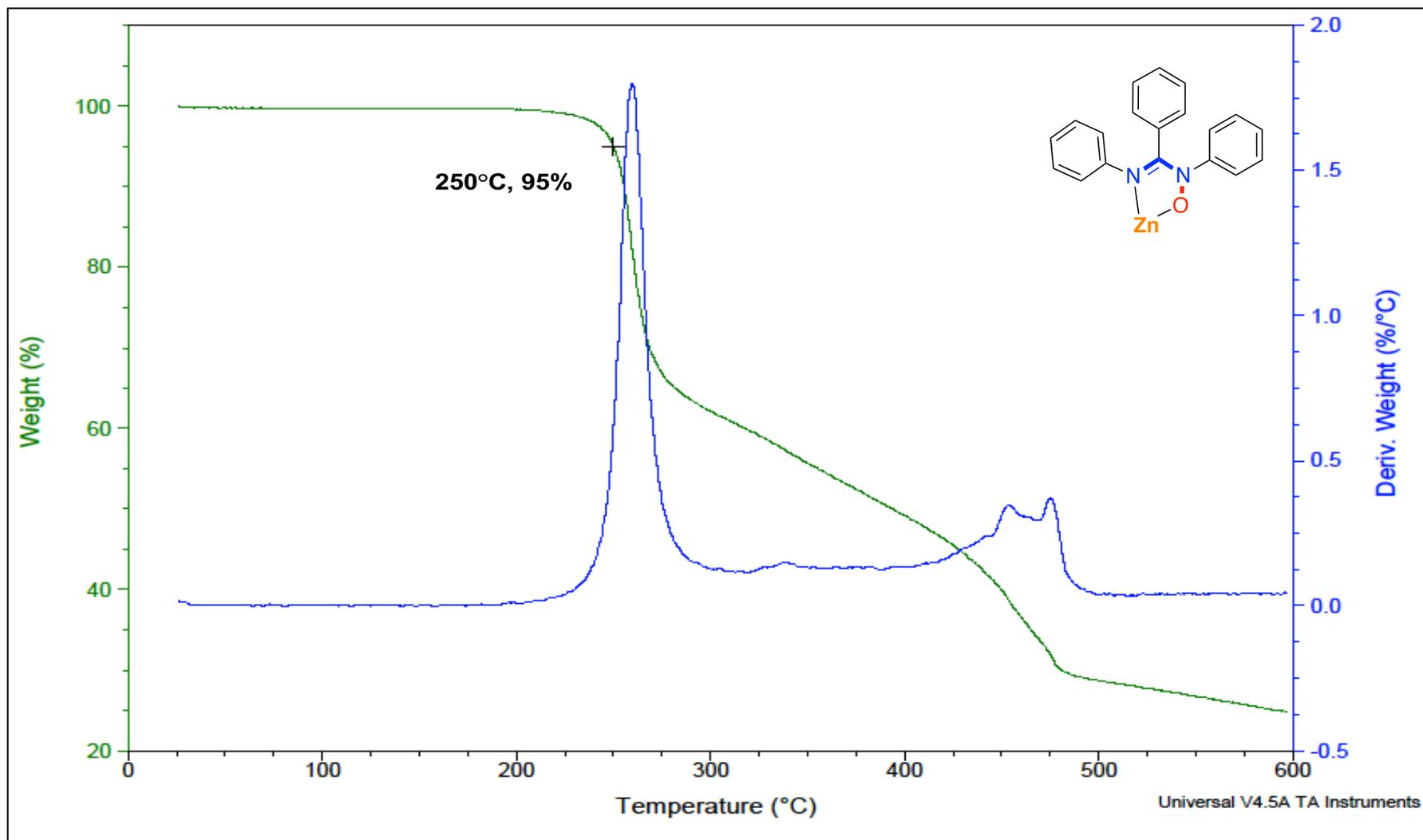
B-1



DSC

289

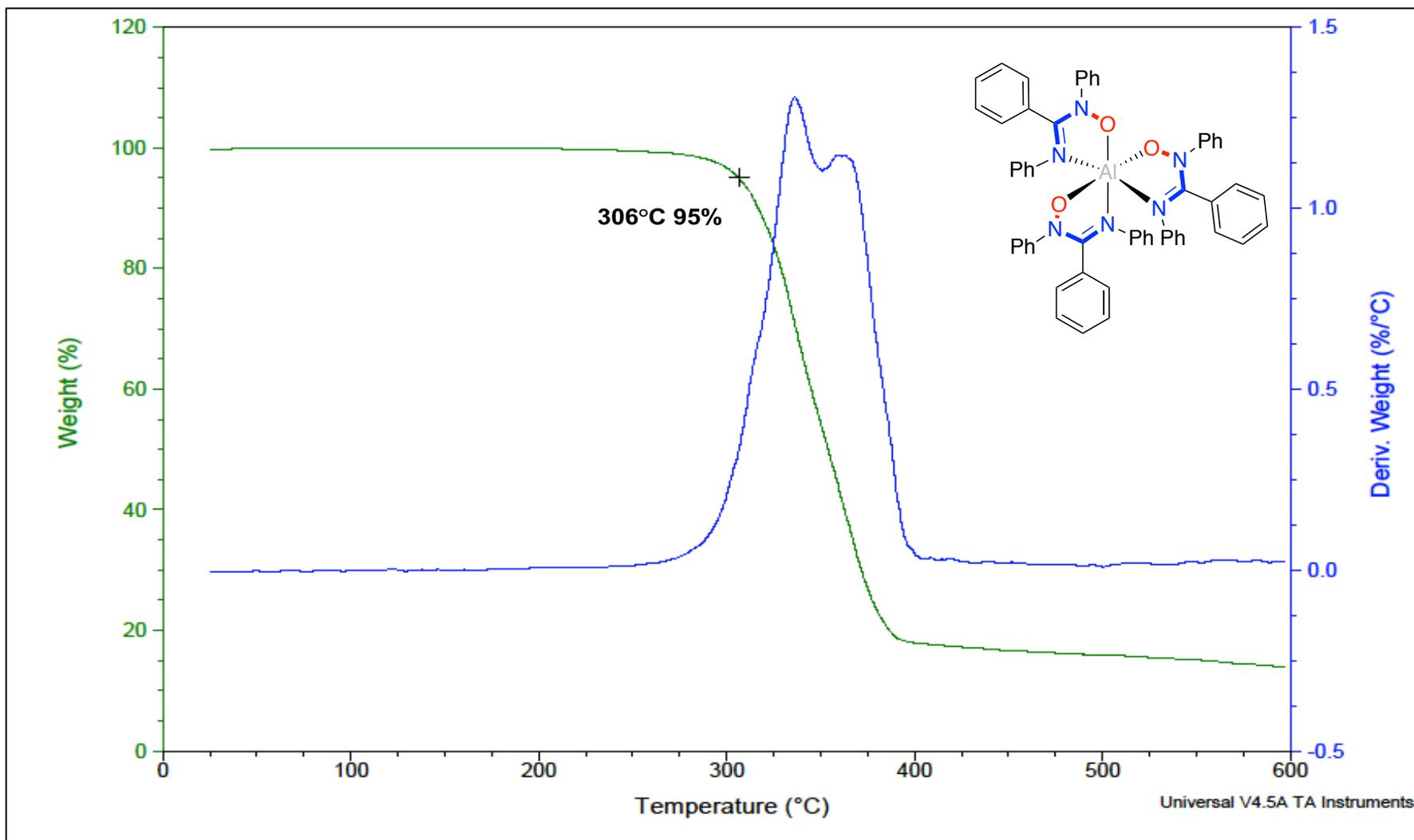
Zn-2



TGA

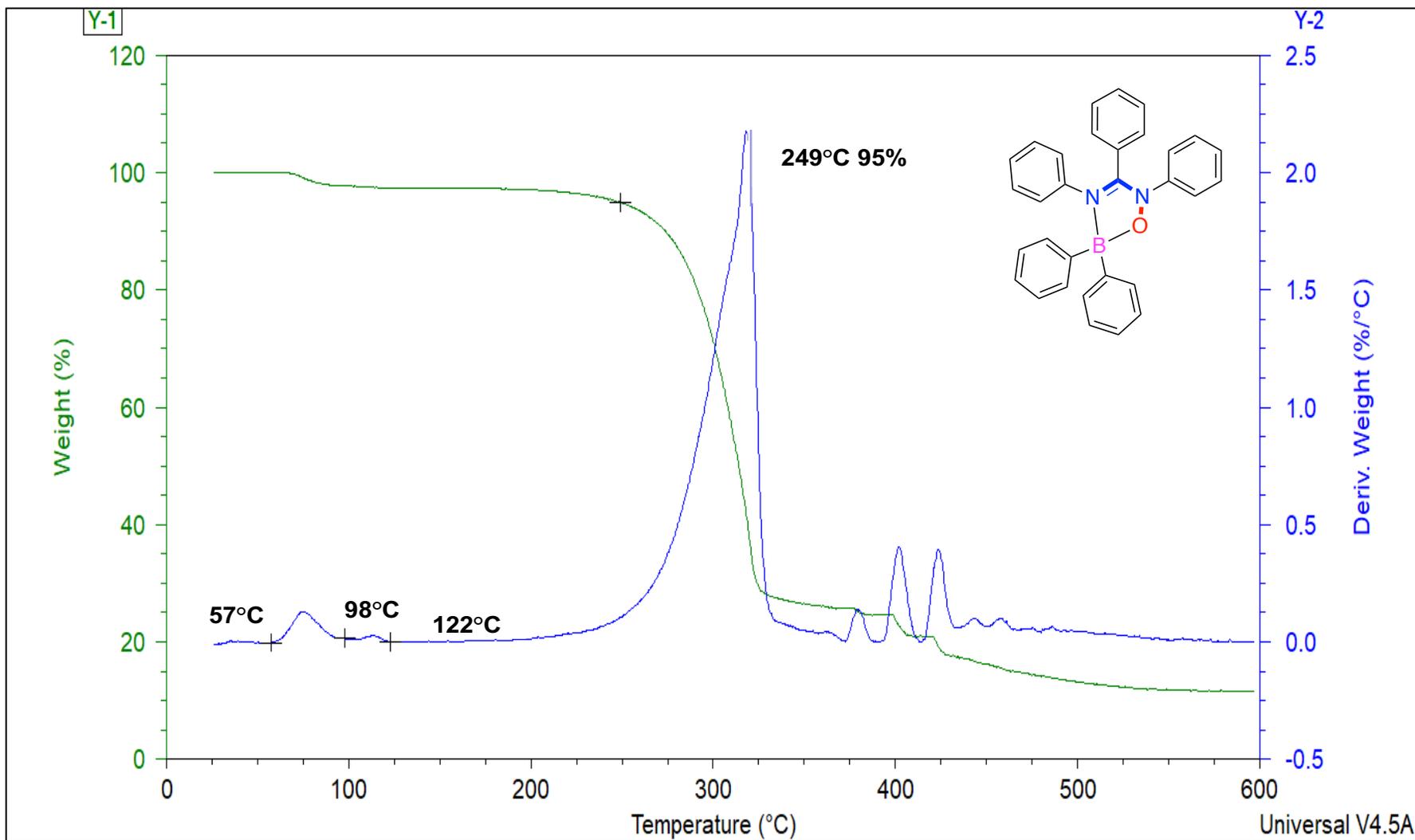
290

Al-2



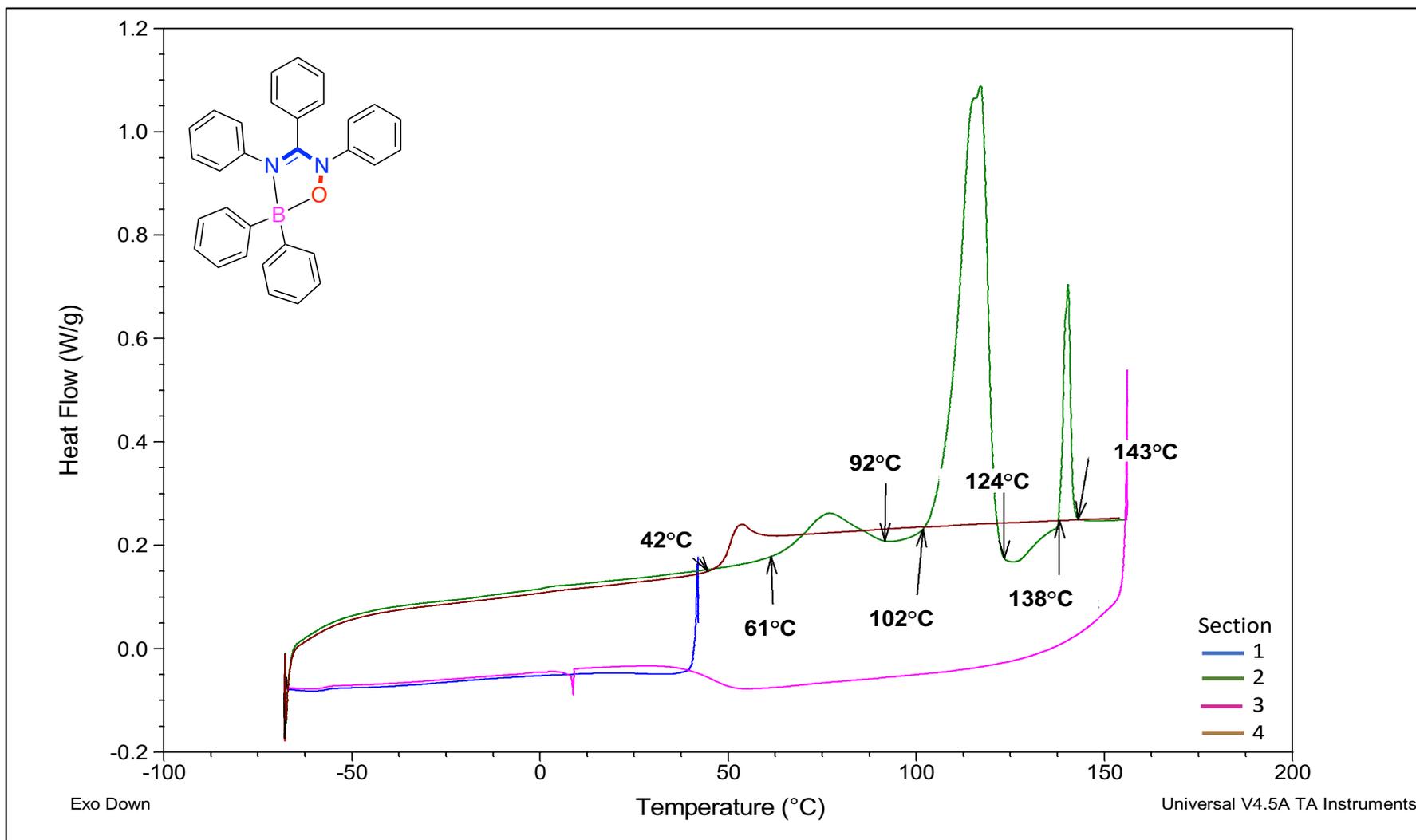
TGA

B-2



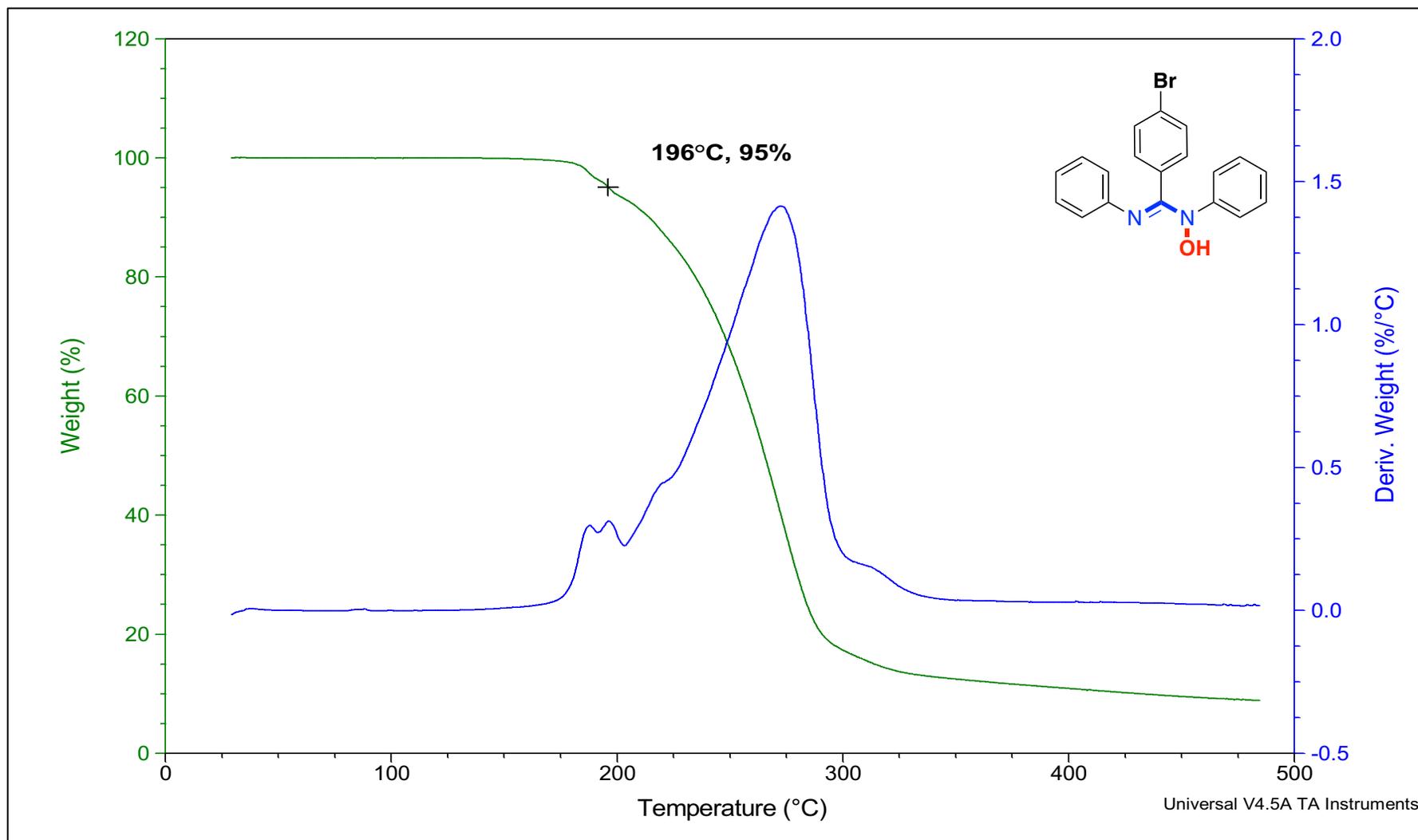
TGA

B-2



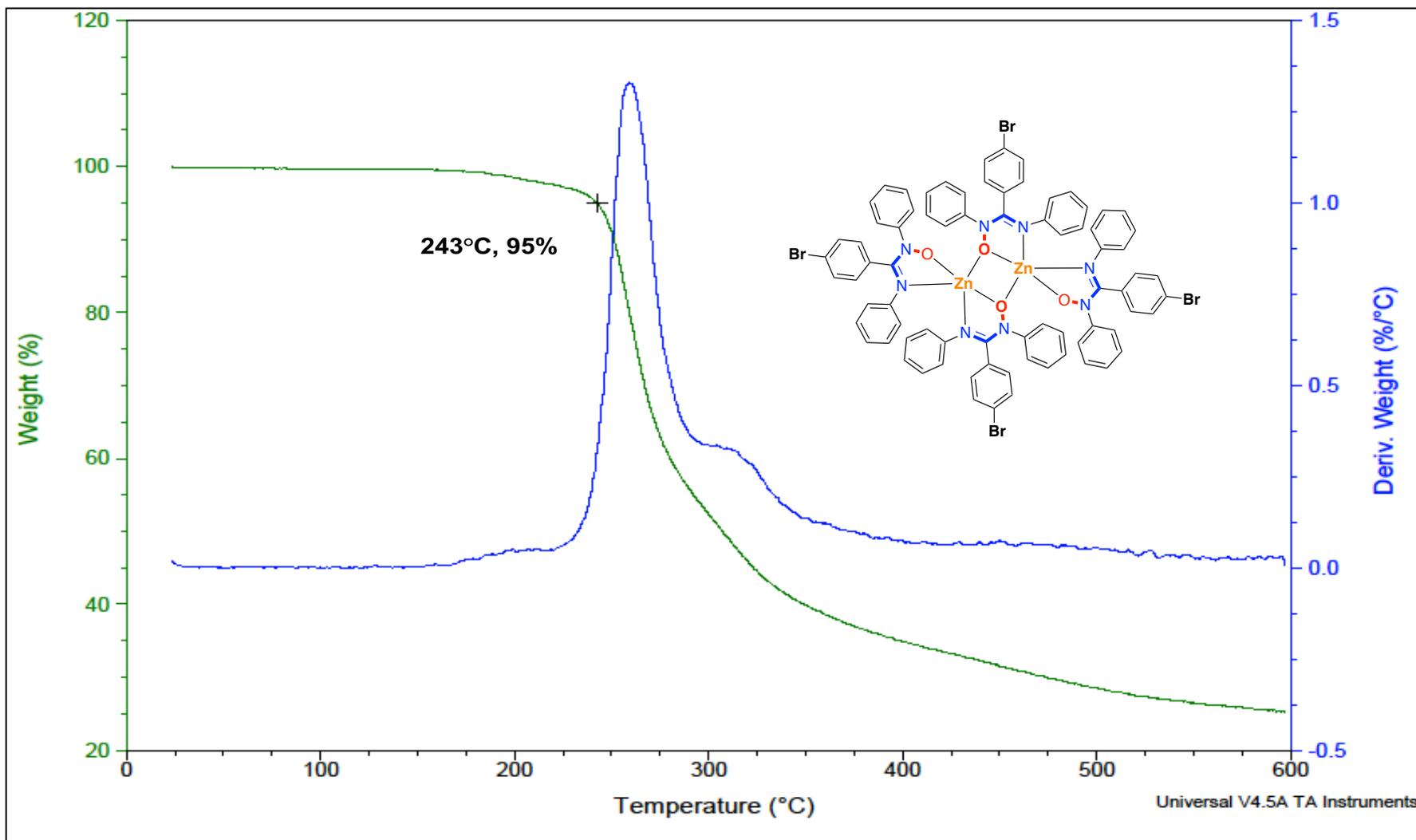
DSC

AMOX-3



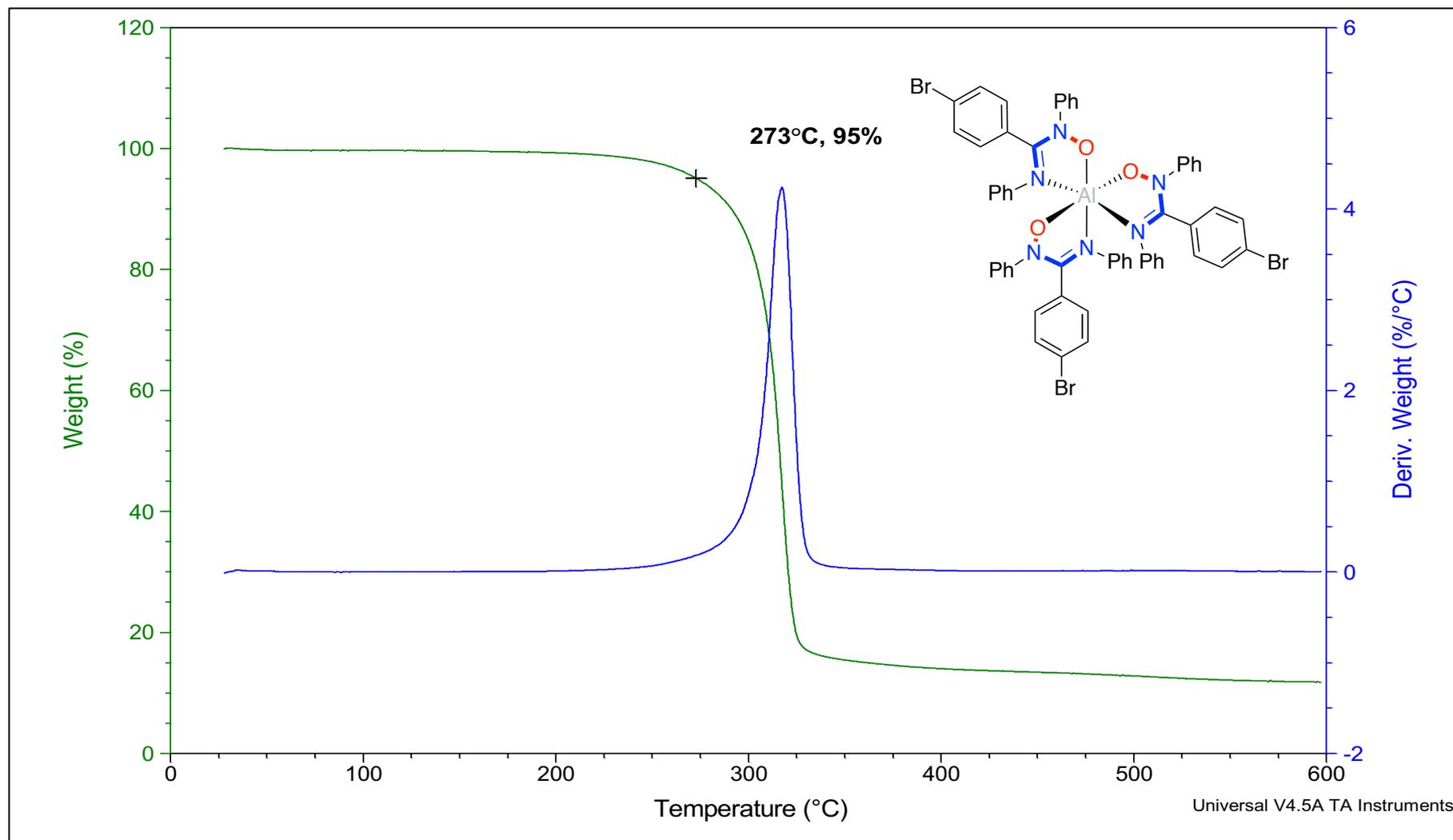
TGA

Zn-D3



TGA

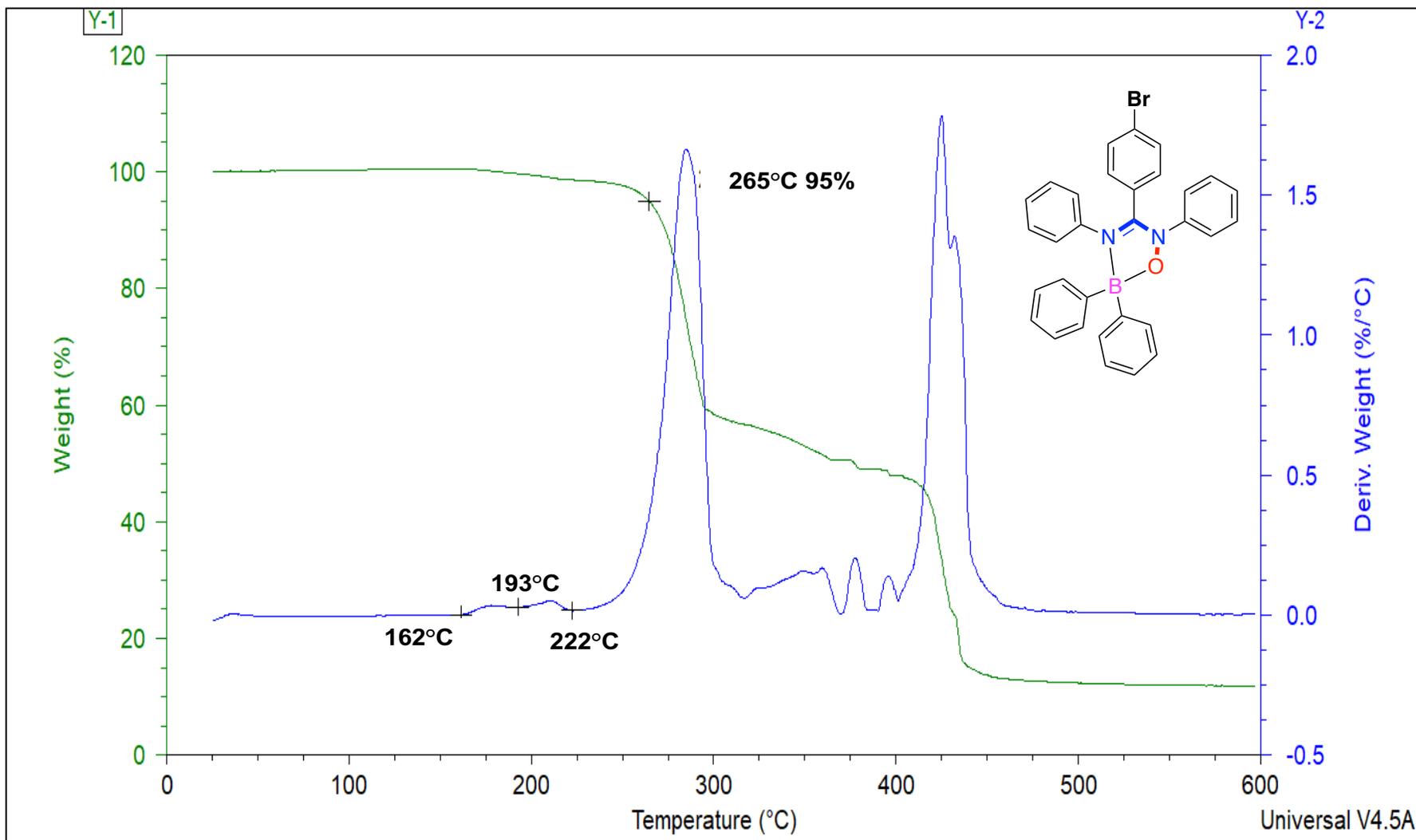
Al-3



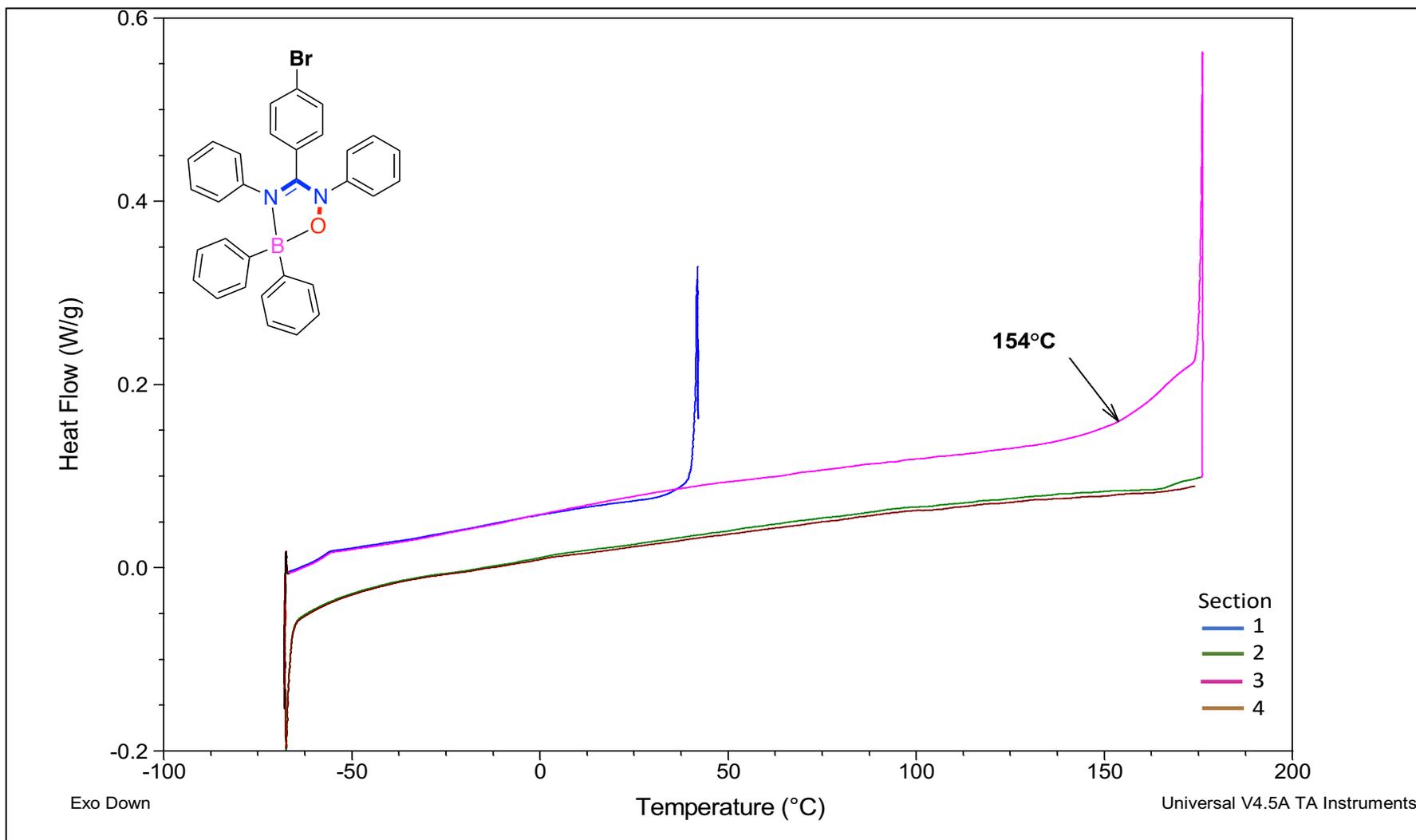
TGA

296

B-3

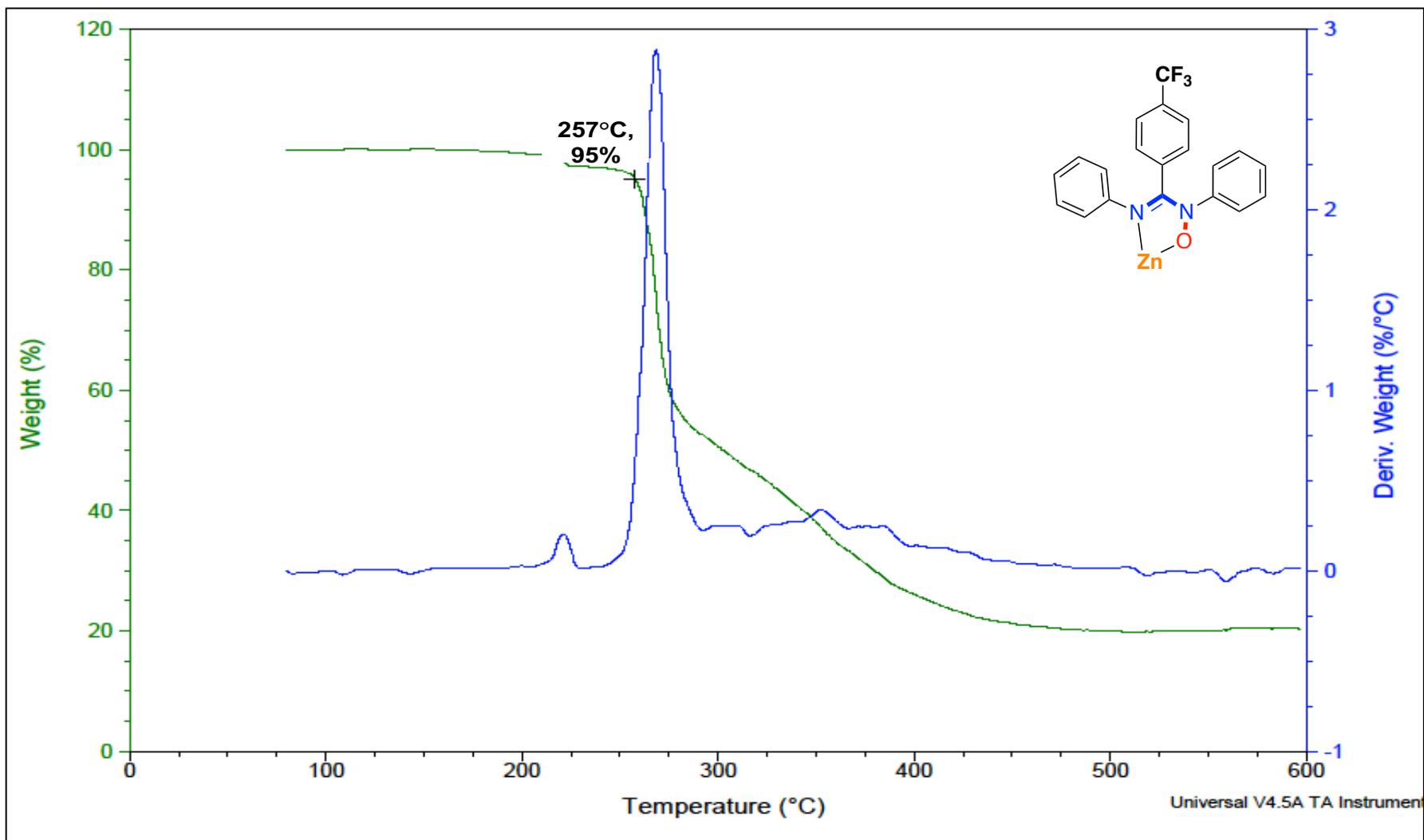


TGA



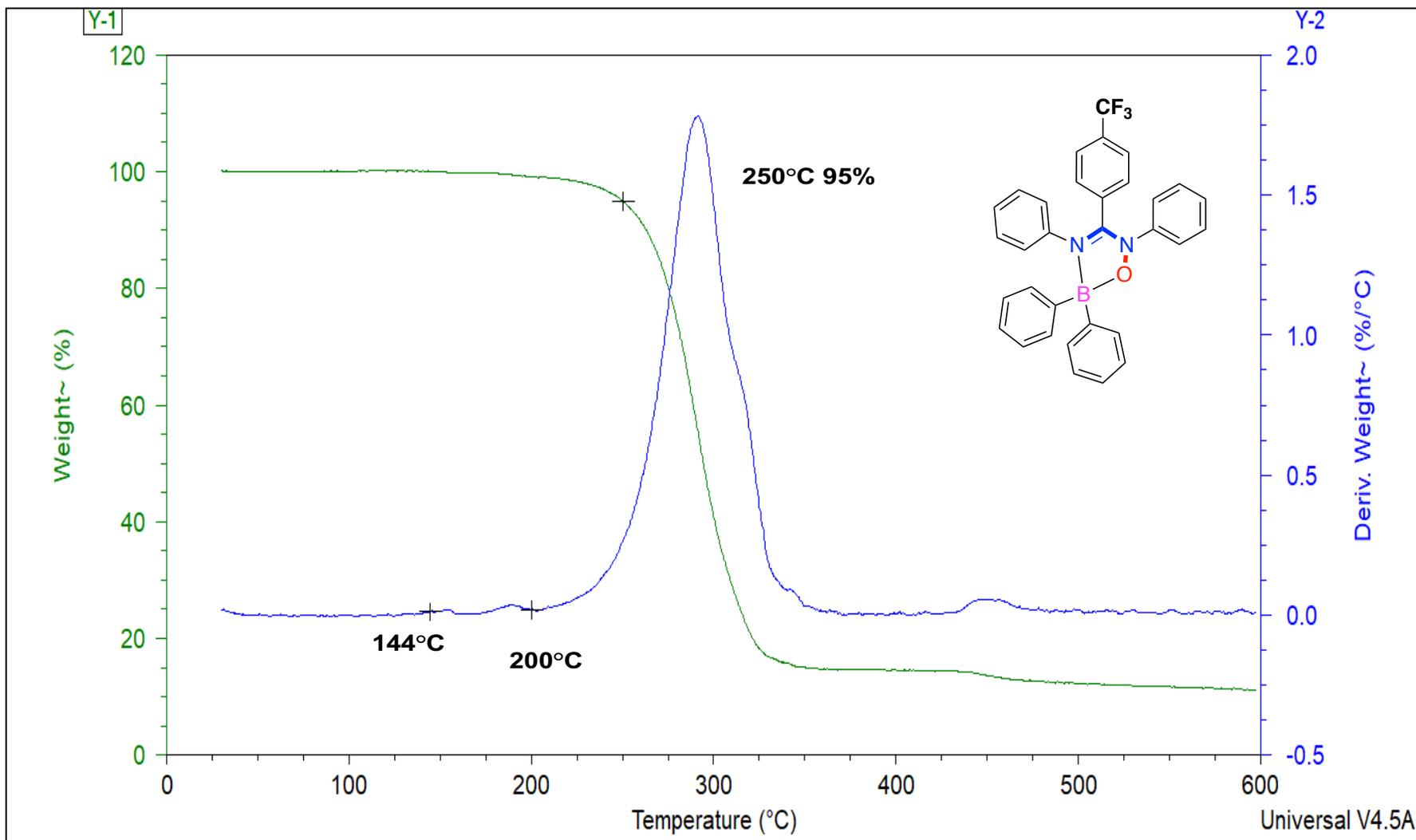
DSC

Zn-4



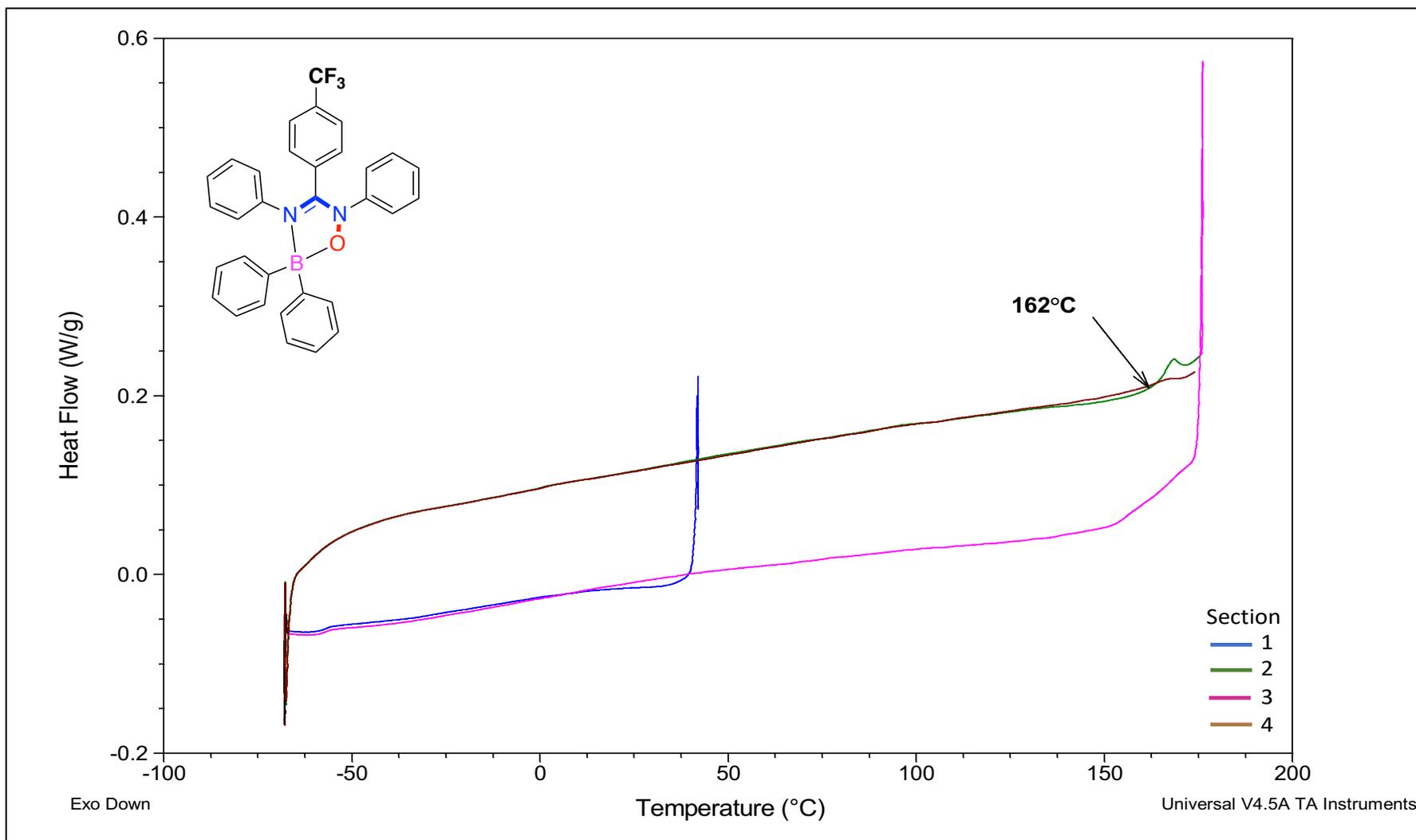
TGA

B-4



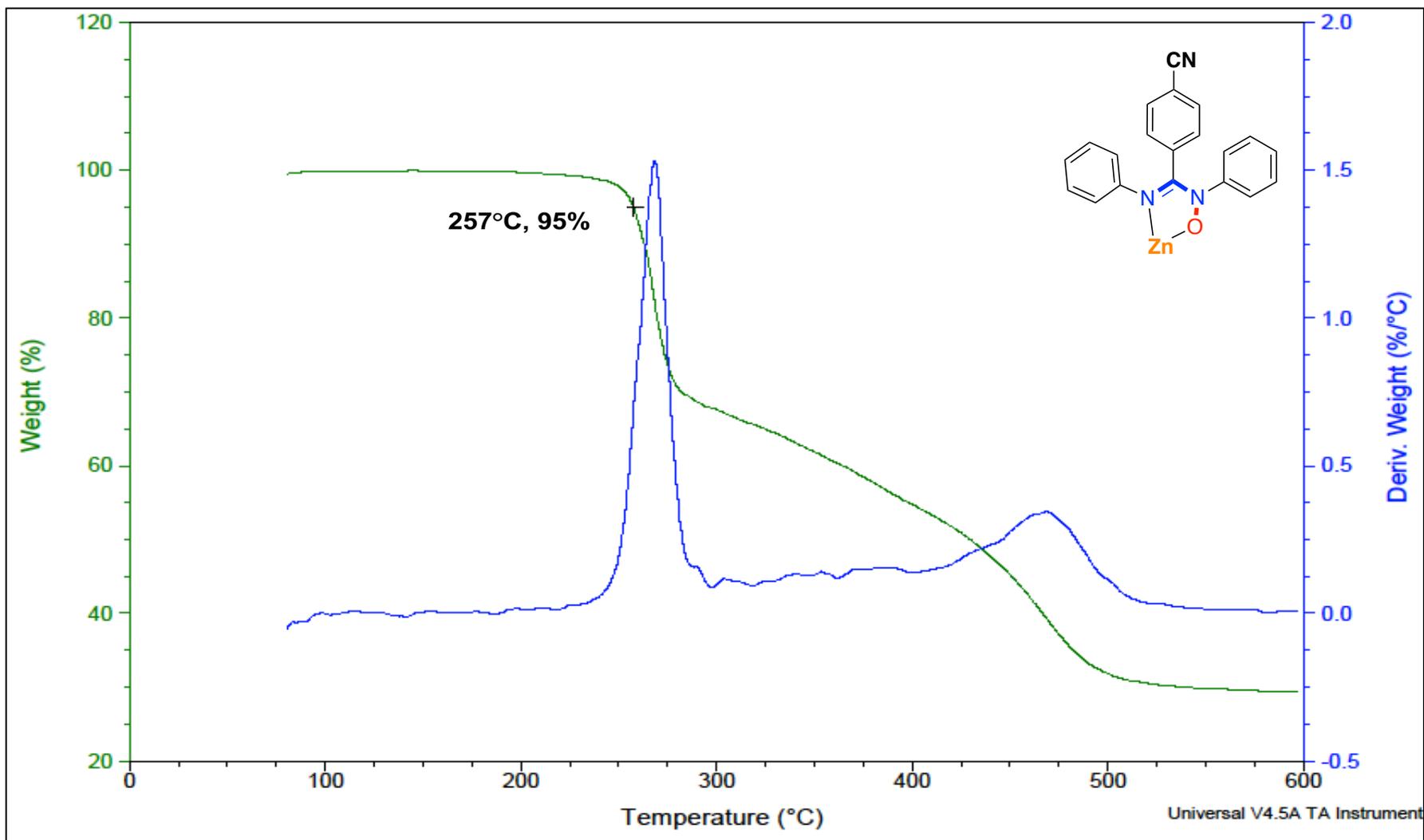
TGA

300



DSC

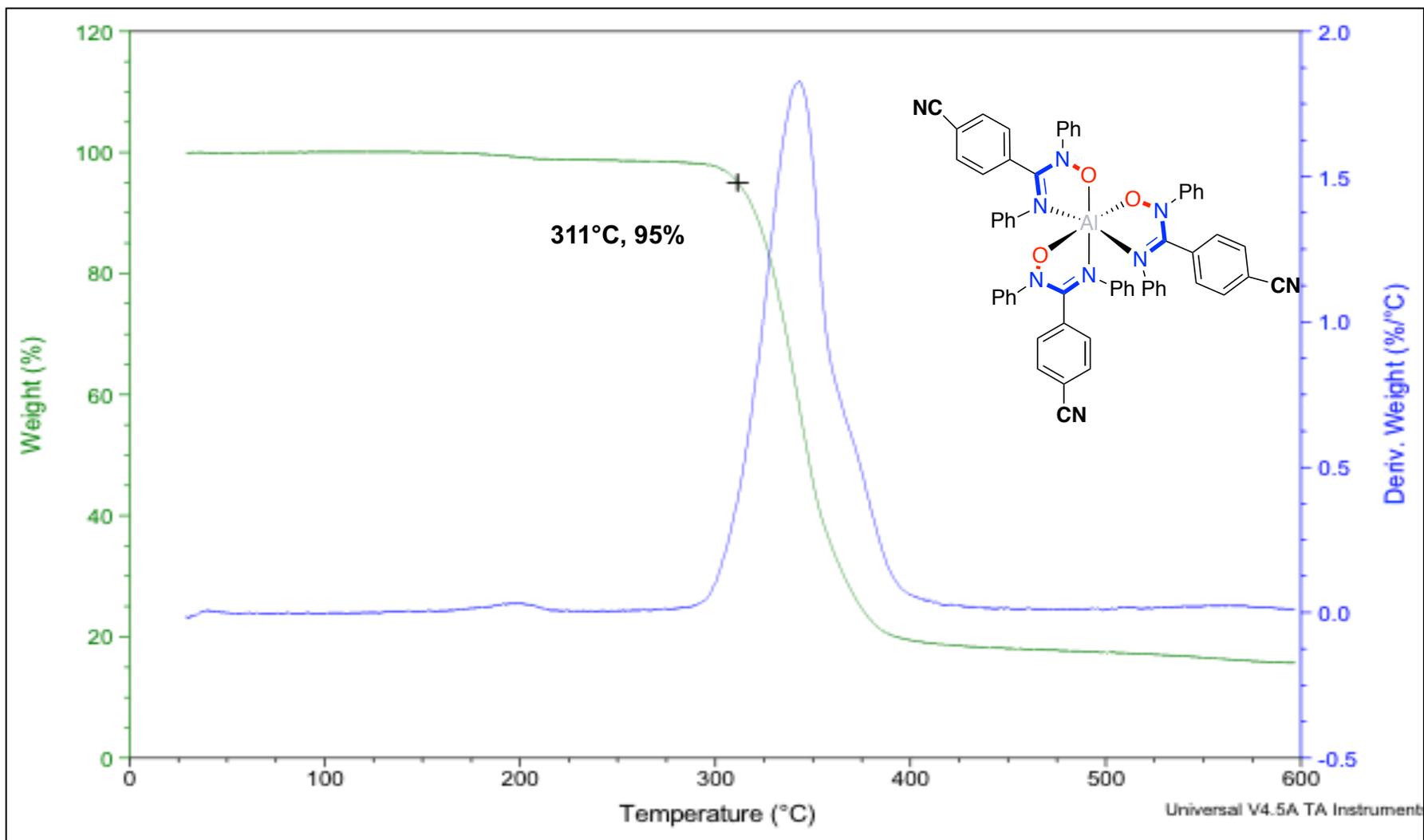
Zn-5



TGA

302

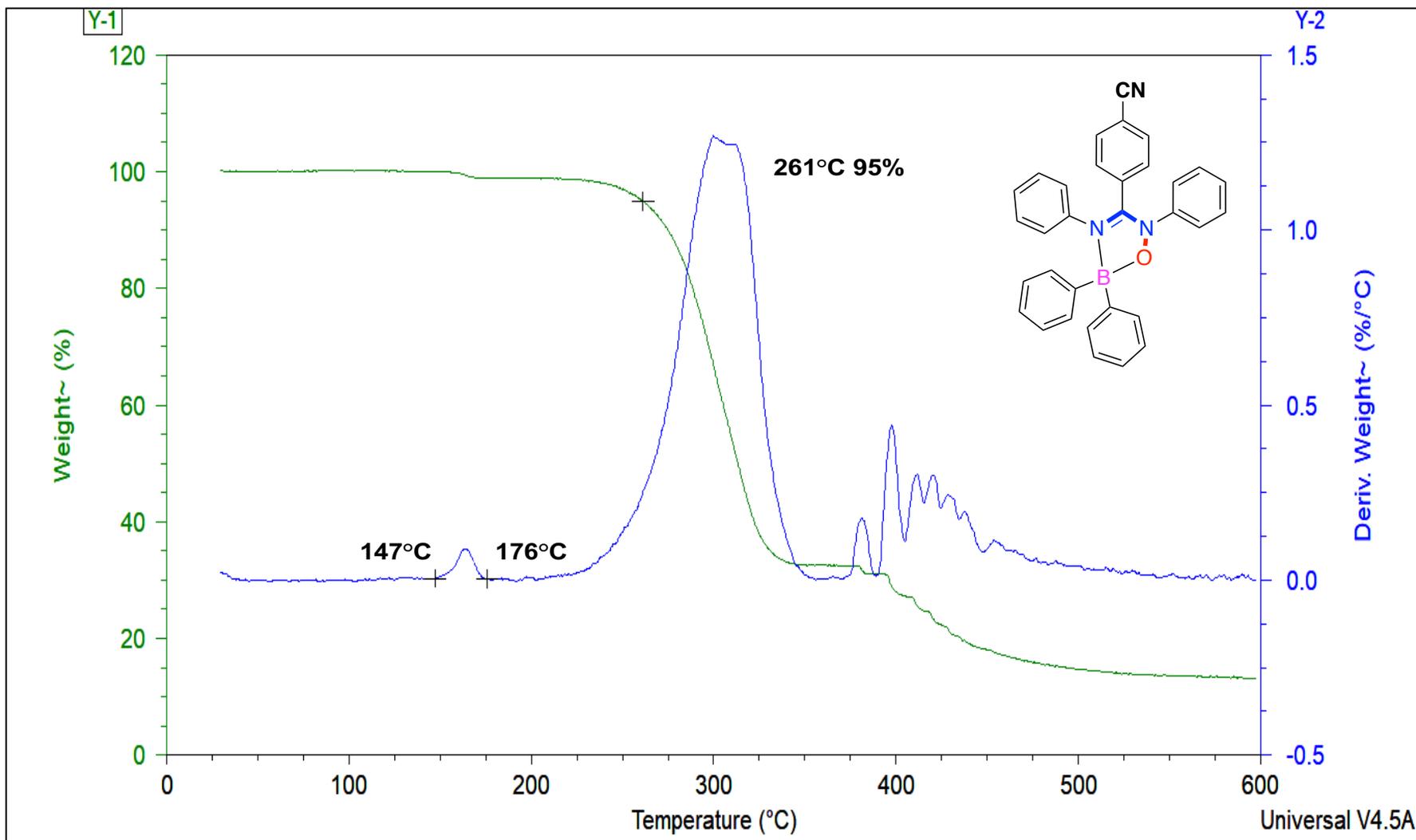
Al-5



TGA

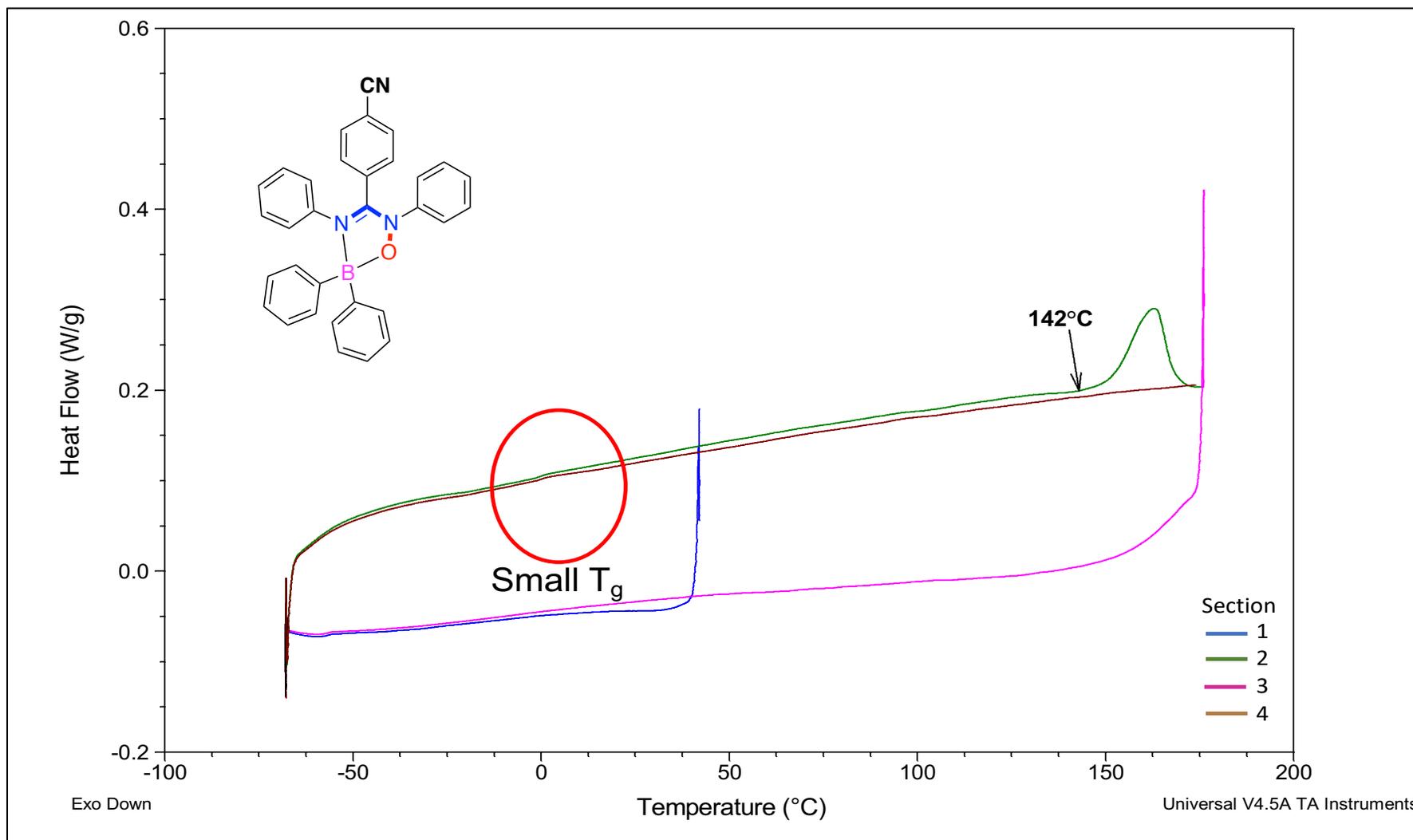
303

B-5



TGA

304



DSC

## 6.8 Diffraction de rayons X sur monocristal

### X-ray diffraction measurements and structure determination

Crystallographic data for the solid state structures presented and discussed herein were collected at 100 K or 150 K, using a Bruker D8 Venture diffractometer configured with a Metal Jet liquid-metal source, a Photon 100 CMOS-based area detector, a Helios MX optics, and a Kappa goniometer. The crystal-to-detector distance was 4.0 cm and the data collection was carried out in 1024 x 1024 pixel mode. For data collection, determination of cell parameters, cell refinement, and data reduction *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2013) were used.<sup>1</sup> Absorption corrections were applied using *SADABS* and *TWINABS* (Bruker 2014).<sup>2</sup> Structure solution was performed using direct methods with *SHELXS* or *SHELXT* (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015 )<sup>3</sup> and refined on  $F^2$  by full-matrix least squares using *SHELXL2014* (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015).<sup>3</sup> *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009),<sup>4</sup> *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012),<sup>5</sup> and *POV-ray* (2013)<sup>6</sup> were used for molecular graphics. The material was prepared for publication using *PLATON* (Spek, 2009),<sup>7</sup> *Mercury*,<sup>8</sup> and *publCIF* (Westrip, 2010).<sup>9</sup>

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Tables S1-S10 and the solid state structures of the compounds are presented in Figures S1-S16. For **Al2**, **B1**, **B2**, and **B3** all non-H atoms were refined by full-matrix least-squares with anisotropic displacement parameters. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms: aromatic C—H 0.95 Å, methyl C—H 0.98 Å, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = k \times U_{\text{eq}}(\text{parent C-atom})$ , where  $k = 1.2$  for the aromatic H-atoms and 1.5 for the methyl H-atoms.

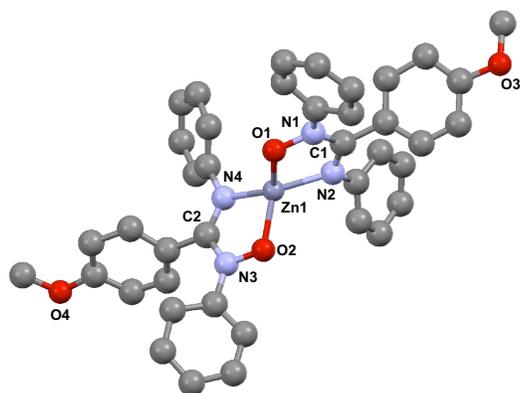
The structures of the compounds **Zn1**, **Zn5**, **Al2** (**Al2•0.5H<sub>2</sub>O•solvent** (MHA174) and **Al2•2.5EtOH** (MHA165)), and **Al3** were obtained from the best available crystals, which unfortunately were very poor quality, resulting in overall poor data quality. In addition, these structures (excepting **Al2•0.5H<sub>2</sub>O•solvent** (MHA174)) present twinning. Only isotropic refinement was performed for all non-H atoms and work is in progress for solving the twinning. These structures are presented herein only to show the connectivity of the atoms (for **Zn1**, **Zn5**, **Al3**, Figures S1-S3)) and to prove the presence of the co-crystallized solvent molecules forming specific H-bonding patterns (for **Al2•0.5H<sub>2</sub>O•solvent** (MHA174) and **Al2•2.5EtOH** (MHA165), Figures S6 and S7).

Compound **A12•0.5H<sub>2</sub>O** (MHA160) contains co-crystallized water. The occupation factor of the water O atom was first freely refined, and then fixed at the value obtained after refinement (0.5). In order to improve the model, the reflections (hkl: -1 1 1; 0 1 3; -1 0 1; 2 3 0) with  $|F_o - F_c| > 6\sigma(F_o)$  were omitted from the refinement.

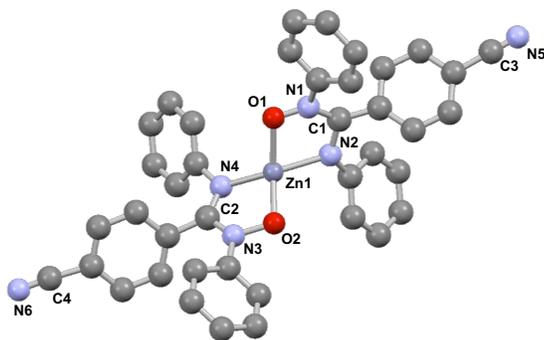
The structures of **B1** (MHA177), **B1** (SCHT17), and **B1** (SCHT15) present disorder at the level of methoxy moiety in the *p*-methoxy-phenyl group. The disorder was modelled as two components using PART instructions. The occupation factors were first freely refined, and then fixed at the values obtained after refinement (60:40, 60:40, and 65:35, respectively). Bond distance and mild displacement parameter ( $U^{ij}$ ) restraints were also applied. The structure of **B2** contains 2 molecules in the asymmetric unit. The weight second parameter is unusually large for **B1** (MHA177), **B1** (SCHT17), and **B1** (SCHT15) and B3 (SCHT16) (6.84, 5.40, 8.75, and 12.18 respectively), which can indicate twinning. However, no twinning was detected with TwinRotMat routine from *PLATON* (Spek, 2009),<sup>7</sup> nor using *CELL\_NOW* (Bruker 2014)<sup>2</sup> and *RLATT* (Bruker, 2013).<sup>1</sup>

**Table S1.** Crystal data for **Zn1** (SCHT20), **Zn5** (SCHT11), and **A13** (SCHT28) – **these structures are not finalized – work in progress**

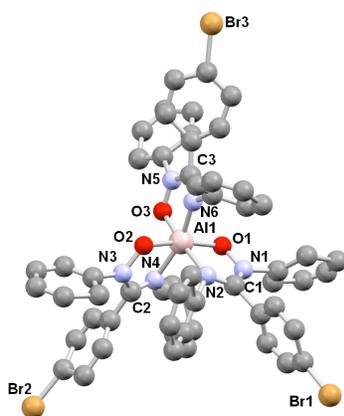
Identification code	SCHT20	SCHT11	SCHT28
Crystal system	orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	35.001(2)	15.528(1)	14.015(1)
b/Å	6.0279(4)	6.325(1)	31.068(1)
c/Å	31.7121(18)	52.573(6)	25.458(1)
$\alpha$ /°	90	90	90
$\beta$ /°	90	93.13(1)	93.30(1)
$\gamma$ /°	90	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	6691(1)	5156(1)	11066.1(7)



**Figure S1.** The solid state structure of **Zn1** (SCHT20) isotropic refinement – twinned structure ( $R_1 = 14.6\%$ ) – work in progress. H atoms are removed for clarity.



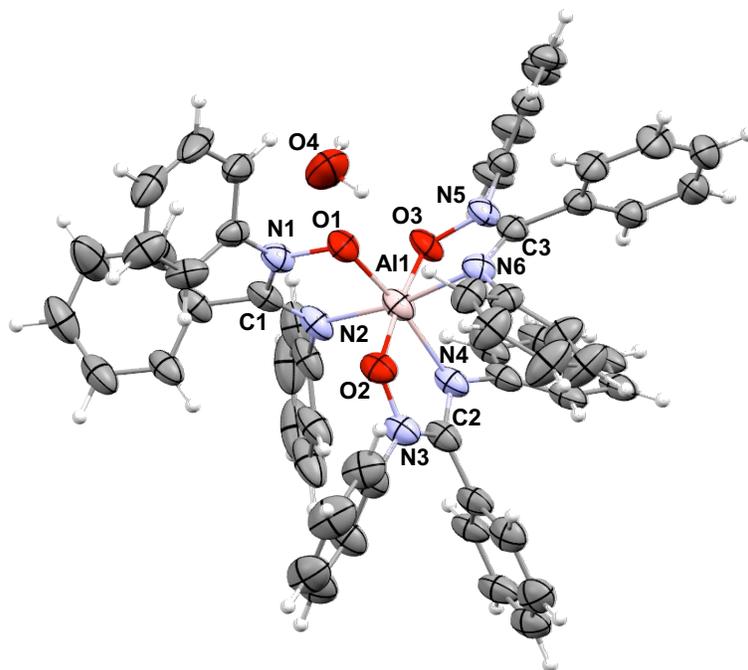
**Figure S2.** The solid state structure of **Zn5** (SCHT11) isotropic refinement – twinned structure ( $R_1 = 17.3\%$ ) – work in progress. H atoms are removed for clarity.



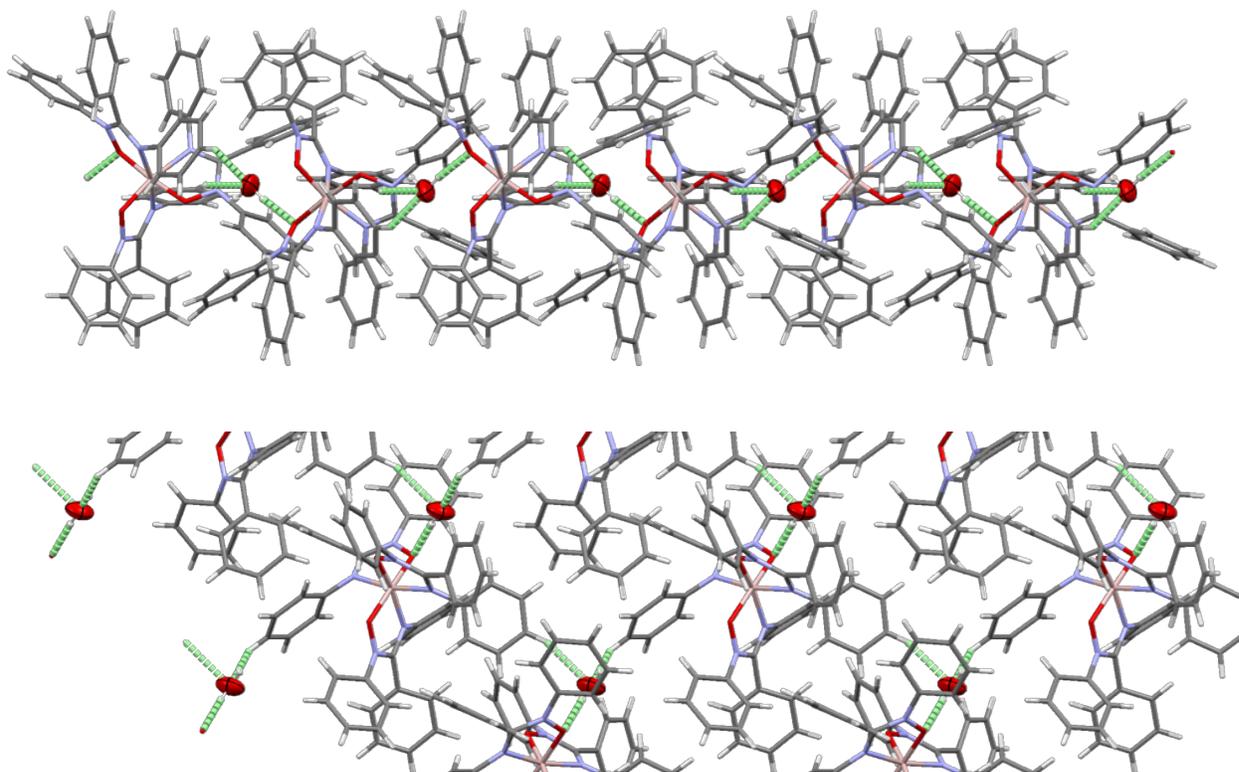
**Figure S3.** The solid state structure of **Al3** (SCHT28) isotropic refinement – twinned structure ( $R_1 = 21.3\%$ ) – work in progress. H atoms and co-crystallized solvent are removed for clarity.

**Table S2.** Crystal data and structure refinement for **Al<sub>2</sub>•0.5H<sub>2</sub>O** (MHA160)

Identification code	MHA160
CCDC no.	1890619
Empirical formula	C <sub>114</sub> H <sub>92</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>7</sub> •
Formula weight	1795.95
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	14.2623(5)
b/Å	23.5495(8)
c/Å	14.4727(5)
α/°	90
β/°	99.675(2)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	4791.8(3)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.245
μ/mm <sup>-1</sup>	0.509
F(000)	1884.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.09 × 0.08 × 0.05
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	6.302 to 121.572
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -30 ≤ k ≤ 30, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	73087
Independent reflections	11017 [R <sub>int</sub> = 0.0493, R <sub>sigma</sub> = 0.0348]
Data/restraints/parameters	11017/0/617
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0544, wR <sub>2</sub> = 0.1256
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0805, wR <sub>2</sub> = 0.1421
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.27/-0.31



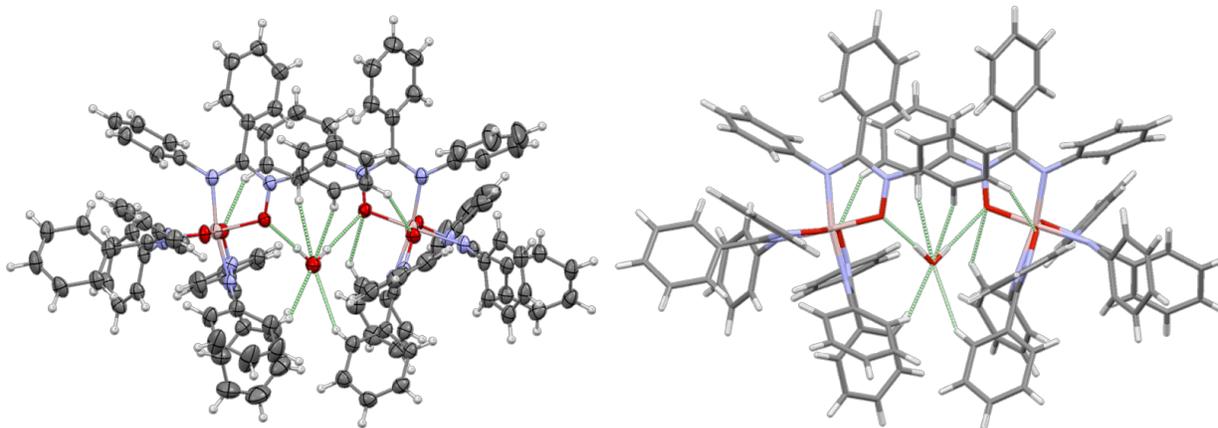
**Figure S4.** The solid state structure of  $\text{Al}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (MHA160) ORTEP plot at 50% probability level.



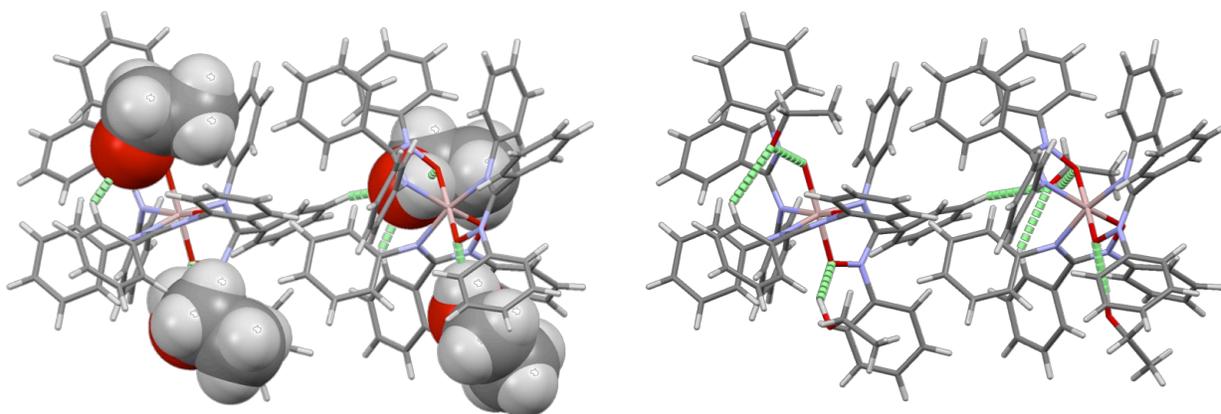
**Figure S5.** The solid state structure of  $\text{Al}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (MHA160) – H-bonding pattern: view along  $c$  axis (top) and view along  $b$  axis (bottom).

**Table S3.** Crystal data and structure refinement for **Al<sub>2</sub>•0.5H<sub>2</sub>O•solvent** (MHA174) and **Al<sub>2</sub>•2.5EtOH** (MHA165) – **these structures are not finalized – work in progress**

Identification code	MHA174	MHA165
Empirical formula	C <sub>114</sub> H <sub>92</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>124</sub> H <sub>120</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>11</sub>
Formula weight	1795.95	2008.27
Temperature/K	100	100
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P-1
a/Å	14.0261(3)	13.1309(9)
b/Å	25.8630(6)	19.0305(14)
c/Å	33.1938(7)	23.5562(17)
α/°	90	66.454(2)
β/°	97.3260(10)	82.712(2)
γ/°	90	78.858(2)
Volume/Å <sup>3</sup>	11943.0(5)	5286.5(7)
Z	4	2
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065	1.025
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0529, wR <sub>2</sub> = 0.1314	R1 = 0.1341, wR2 = 0.2775
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0728, wR <sub>2</sub> = 0.1432	R1 = 0.3113, wR2 = 0.3719
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.20/-0.35	1.32/-0.82



**Figure S6.** The solid state structure of  $\text{Al}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{solvent}$  (MHA174) – H-bonding pattern: ORTEP plot probability level 50% (left) and capped sticks plot (right).

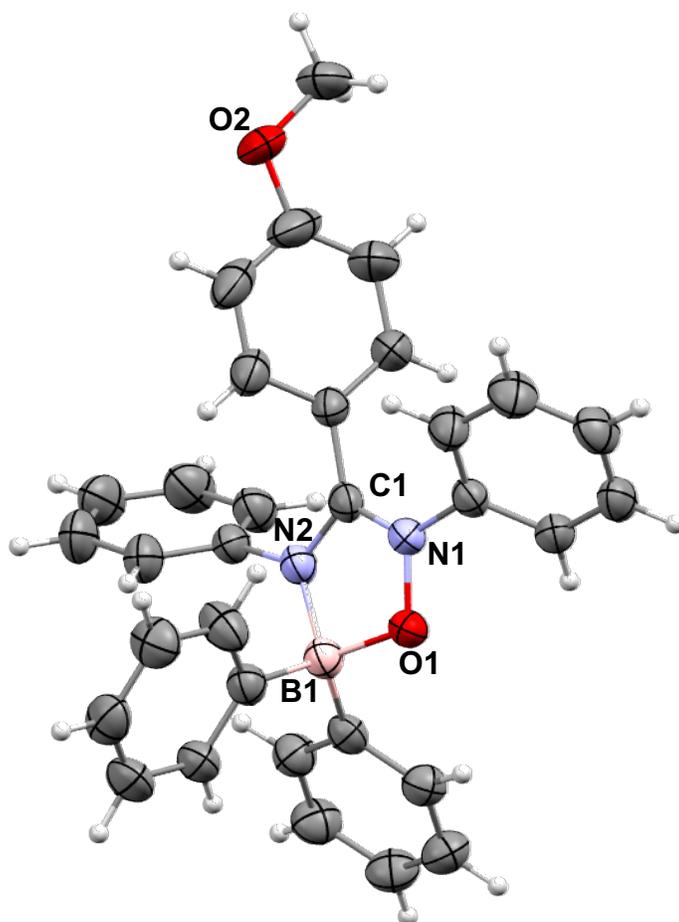


**Figure S7.** The solid state structure of  $\text{Al}_2 \cdot 2.5\text{EtOH}$  (MHA165) – H-bonding pattern: capped sticks plot with EtOH molecules in specefill view (left) and capped sticks plot only (right). Only the EtOH molecules implicated in H-bonding with  $\text{Al}_2$  are shown.

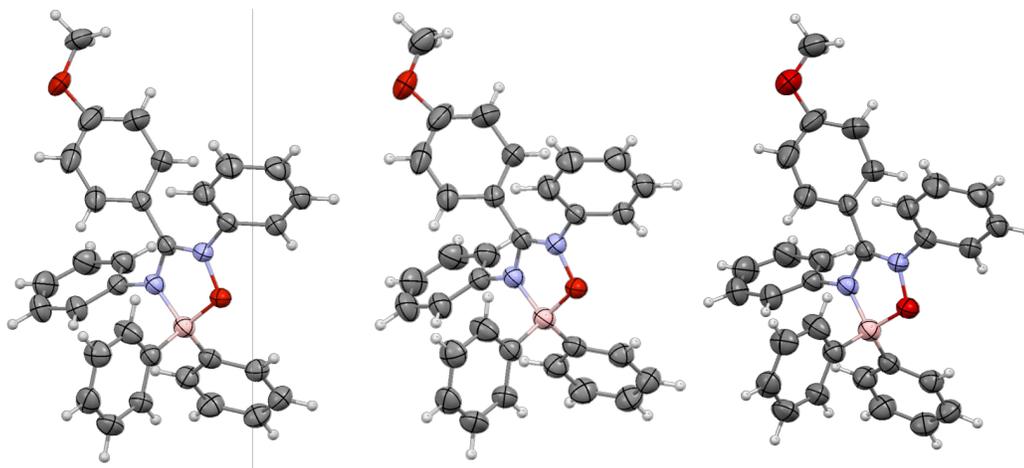
**Table S4.** Crystal data and structure refinement for **B1** (MHA177), **B1** (SCHAT17), and **B1** (SCHAT15)

Identification code	MHA177	SCHAT17	SCHAT15
CCDC no.	1890654	1890643	1890928
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	482.36	482.36	482.36
Temperature/K	100	100	100
Crystal system	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Space group	I4 <sub>1</sub> /a	I4 <sub>1</sub> /a	I4 <sub>1</sub> /a
a/Å	26.9901(7)	27.0118(7)	26.9847(9)
b/Å	26.9901(7)	27.0118(7)	26.9847(9)
c/Å	14.1731(4)	14.2147(4)	14.1688(6)
α/°	90	90	90
β/°	90	90	90
γ/°	90	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	10324.6(6)	10371.6(6)	10317.4(8)
Z	16	16	16
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.241	1.236	1.242
μ/mm <sup>-1</sup>	0.388	0.386	0.388
F(000)	4064.0	4064.0	4064.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.07 × 0.09 × 0.14	0.16 × 0.1 × 0.04	0.17 × 0.12 × 0.11
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)	GaKα (λ = 1.34139)	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	5.698 to 105.972	5.692 to 121.434	5.698 to 108.038
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -32 ≤ k ≤ 32, -15 ≤ l ≤ 16	-23 ≤ h ≤ 35, -35 ≤ k ≤ 35, -18 ≤ l ≤ 18	-25 ≤ h ≤ 32, -32 ≤ k ≤ 31, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	38663	46922	37990
Independent reflections	4260	5969	4756

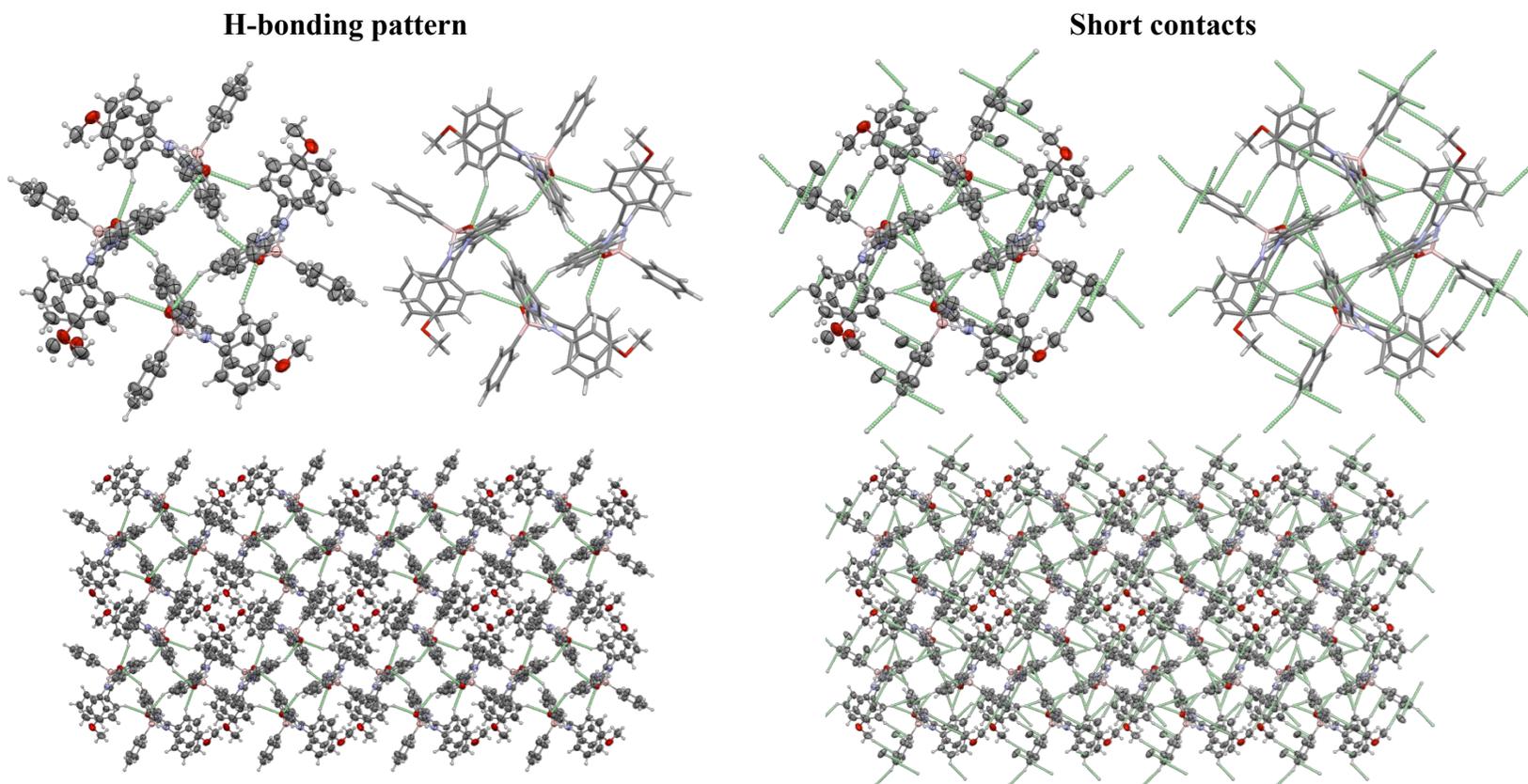
	[ $R_{\text{int}} = 0.0346$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0163$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0502$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0196$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.1307$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0689$ ]
Data/restraints/parameters	4260/8/355	5969/8/355	4756/8/355
Goodness-of-fit on $F^2$	1.079	1.030	1.033
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0409$ , $wR_2 = 0.1105$	$R_1 = 0.0505$ , $wR_2 = 0.1385$	$R_1 = 0.0623$ , $wR_2 = 0.1148$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0469$ , $wR_2 = 0.1158$	$R_1 = 0.0596$ , $wR_2 = 0.1476$	$R_1 = 0.1294$ , $wR_2 = 0.1375$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.23/-0.16	0.23/-0.20	0.23/-0.16



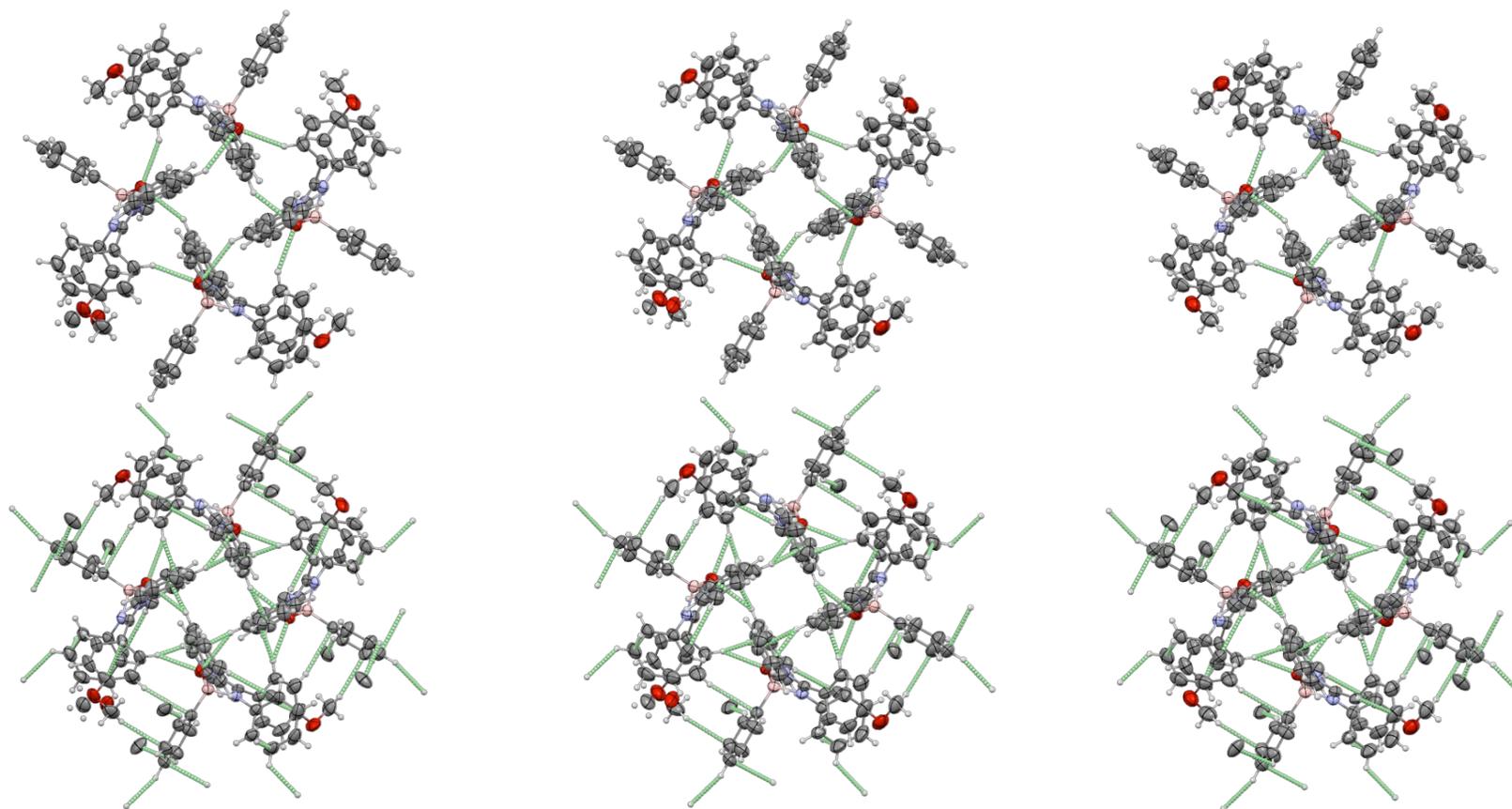
**Figure S8.** The solid state structure of **B1** (MHA177) ORTEP plot at 50% probability level.



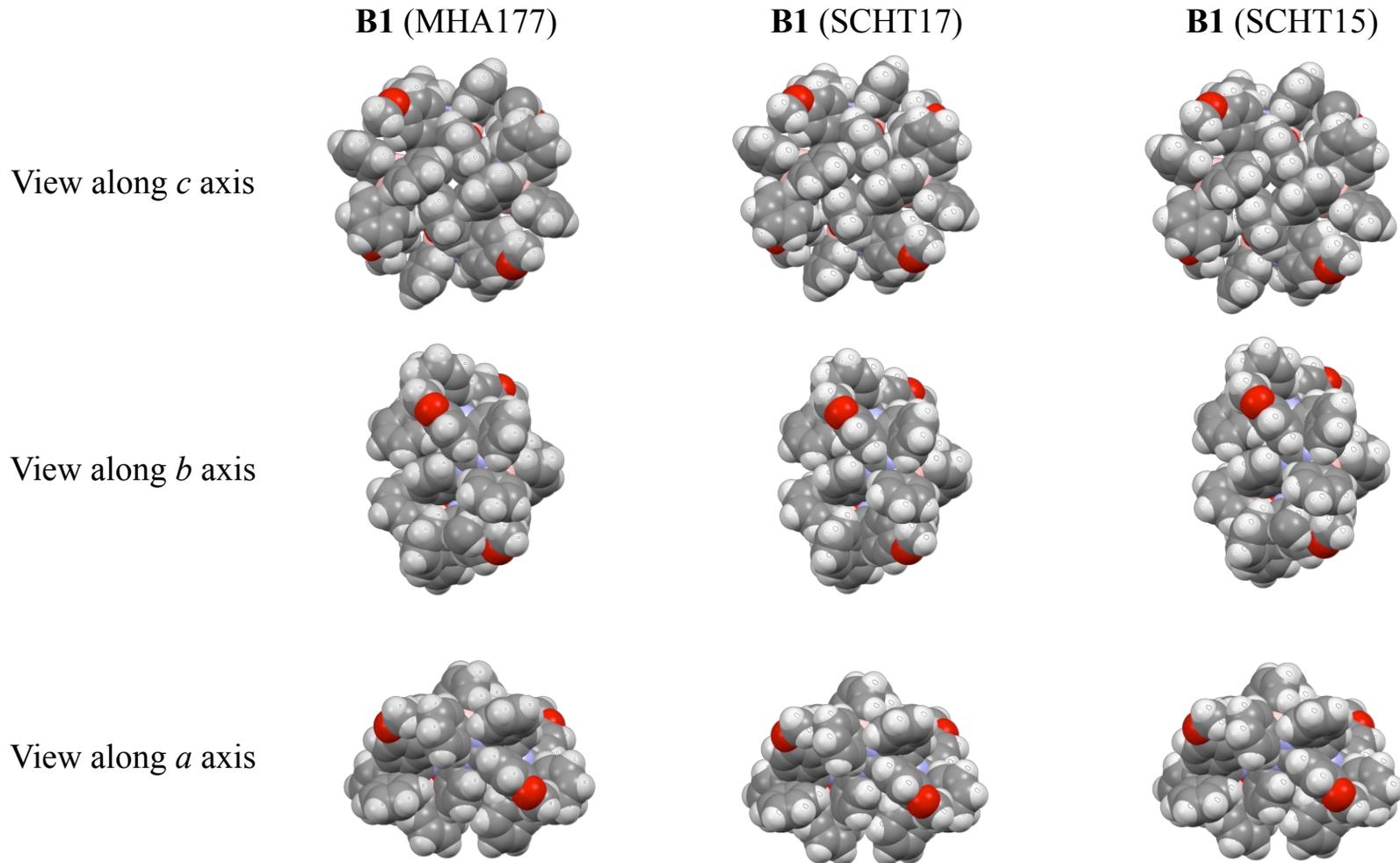
**Figure S9.** The solid state structure of **B1** – **different crystals**: MHA177 – colourless crystal (left); SCHAT17 – colourless crystal (middle); SCHAT15 – yellow crystal obtained after heating (right). ORTEP plots at 50% probability level. All three crystals have the same unit cell.



**Figure S10.** The solid state structure of **B1** (MHA177 – colourless crystal) – H-bonding pattern forming a tetrameric substructure (left) and short contacts showing the  $\pi$  – H-C(sp<sup>2</sup>) intramolecular and intermolecular interactions (right) – view along *c* axis; ORTEP plots at 50% probability level and capped stick view. The minor-disorder components has been omitted for clarity.



**Figure S11.** The solid state structure of **B1** – comparison to show the identical H-bonding pattern (top) and short contacts (bottom) in different crystals: MHA177 – colourless crystal (left); SCHT17 – colourless crystal (middle); SCHT15 – yellow crystal obtained after heating (right). View along *c* axis. ORTEP plots at 50% probability level. The minor-disorder components have been omitted for clarity.

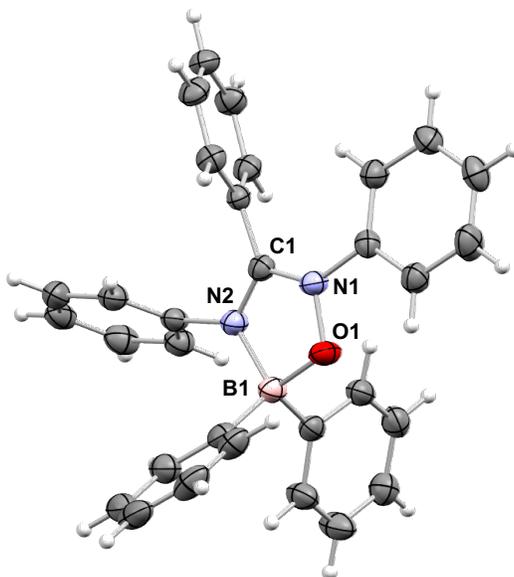


**Figure S12.** The solid state structure of **B1** – comparison of the tetramers formed by H-bonding – packing patterns in different crystals (spacefill view) showing the  $\pi$  – H-C(sp<sup>2</sup>) intramolecular and intermolecular interactions: MHA177 – colourless crystal (left); SCHT17 – colourless crystal (middle); SCHT15 – yellow crystal obtained after heating (right). The minor-disorder components have been omitted for clarity.

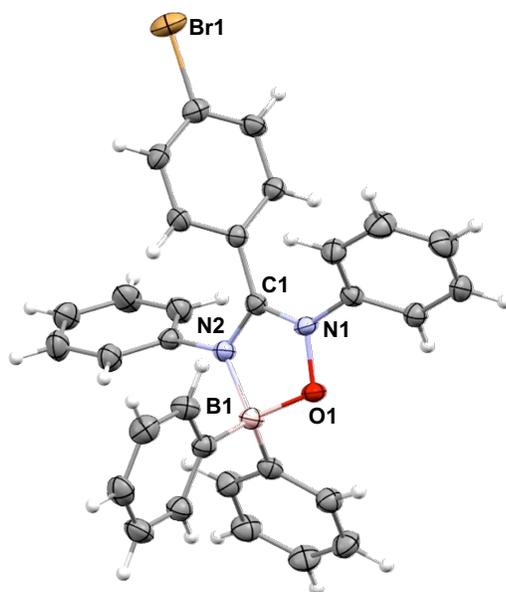
**Table S5.** Crystal data and structure refinement for **B2** (MHA175) and **B3** (SCHT16)

Identification code	MHA175	SCHT16
CCDC no.	1890623	1890636
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> BN <sub>2</sub> O	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> BBrN <sub>2</sub> O
Formula weight	452.34	531.24
Temperature/K	150	100
Crystal system	triclinic	tetragonal
Space group	P-1	I4 <sub>1</sub> /a
a/Å	13.0411(3)	26.9201(8)
b/Å	13.9171(4)	26.9201(8)
c/Å	14.6861(4)	13.9695(4)
α/°	86.0730(10)	90
β/°	88.8980(10)	90
γ/°	65.2760(10)	90
Volume/Å <sup>3</sup>	2415.30(11)	10110.7(7)
Z	4	16
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.244	1.394
μ/mm <sup>-1</sup>	0.372	1.590
F(000)	952.0	4352.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.08 × 0.05 × 0.04	0.18 × 0.15 × 0.15
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	5.248 to 108.086	5.712 to 121.502
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15,	-34 ≤ h ≤ 18,
	-16 ≤ k ≤ 16,	-34 ≤ k ≤ 34,
	-17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	52556	41530
	8796	5849
Independent reflections	[R <sub>int</sub> = 0.0392, R <sub>sigma</sub> = 0.0252]	[R <sub>int</sub> = 0.0359, R <sub>sigma</sub> = 0.0249]

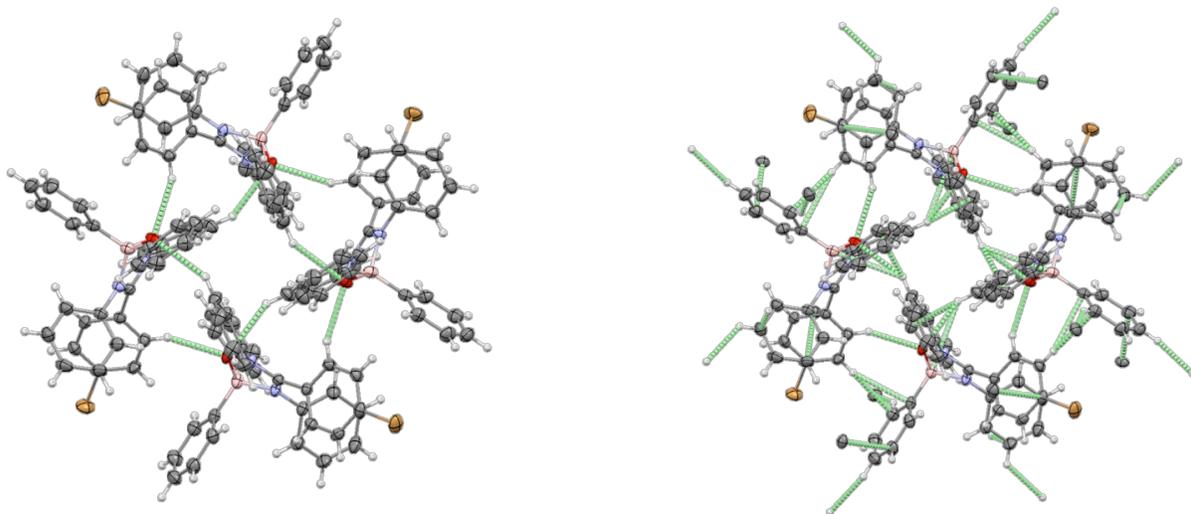
Data/restraints/parameters	8796/0/632	5849/0/326
Goodness-of-fit on $F^2$	1.052	1.048
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0376$ , $wR_2 = 0.0841$	$R_1 = 0.0343$ , $wR_2 = 0.0865$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0506$ , $wR_2 = 0.0912$	$R_1 = 0.0394$ , $wR_2 = 0.0902$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.26/-0.21	0.52/-0.35



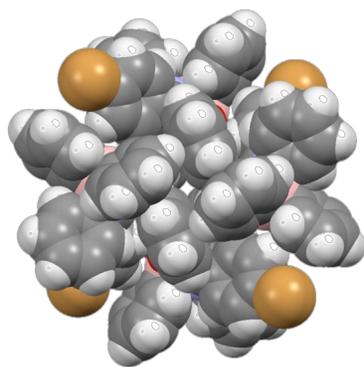
**Figure S13.** The solid state structure of **B2** (MHA175) ORTEP plot at 50% probability level.



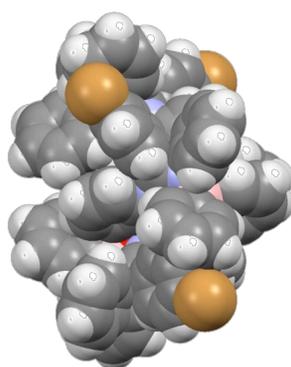
**Figure S14.** The solid state structure of **B3** (SCHT16) ORTEP plot at 50% probability level.



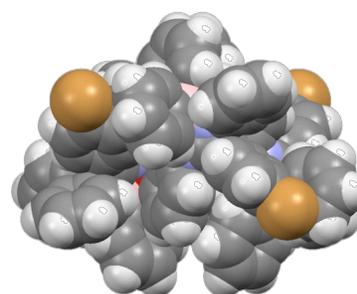
**Figure S15.** The solid state structure of B3 (SCHT16) – H-bonding pattern forming a tetrameric substructure (left) and short contacts showing the  $\pi$  – H-C(sp<sup>2</sup>) intramolecular and intermolecular interactions (right) – view along *c* axis; ORTEP plots at 50% probability level.



View along *c* axis



View along *b* axis



View along *a* axis

**Figure S16.** The solid state structure of B3 (SCHT16) – the tetramers formed by H-bonding – packing patterns (spacefill view) showing the  $\pi$  – H-C(sp<sup>2</sup>) intramolecular and intermolecular interactions.

**Table S6.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Zn1** (Scht20).  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{II}}$  tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
Zn1	7077.8(19)	4552(13)	6386(3)	43(2)
O1	7275(7)	7030(50)	6722(10)	37(3)
O2	6798(8)	2180(40)	6654(10)	37(3)
O4	4826(7)	2970(40)	5573(9)	37(3)
N3	6419(8)	2110(50)	6532(10)	37(3)
N4	6582(8)	5020(50)	6100(9)	37(3)
C2	6323(9)	3530(60)	6206(11)	37(3)
C24	5918(9)	3410(60)	6038(14)	37(3)
C25	5651(9)	5060(60)	6095(14)	37(3)
C26	5310(10)	4930(60)	5912(13)	37(3)
C27	5198(9)	2980(60)	5724(15)	37(3)
C28	5420(9)	1130(60)	5702(15)	37(3)
C29	5797(10)	1390(60)	5881(15)	37(3)
C30	4748(12)	1270(70)	5298(13)	37(3)
C31	6201(10)	610(60)	6775(13)	37(3)
C32	5835(10)	1260(60)	6915(14)	37(3)
C33	5635(10)	-230(70)	7167(14)	37(3)
C34	5791(12)	-2210(60)	7298(15)	37(3)
C35	6148(12)	-2770(60)	7144(15)	37(3)
C36	6341(11)	-1440(60)	6873(14)	37(3)
C37	6555(13)	6350(60)	5729(10)	37(3)
C38	6367(12)	5700(60)	5358(10)	37(3)
C39	6355(13)	7140(70)	5021(11)	37(3)
C40	6529(12)	9090(60)	5030(11)	37(3)
C41	6684(13)	9790(60)	5416(11)	37(3)
C42	6686(12)	8390(60)	5739(11)	37(3)
O3	9445(7)	6060(40)	6380(10)	37(3)
N1	7668(8)	7100(50)	6728(10)	37(3)
N2	7627(8)	4260(50)	6231(9)	37(3)
C1	7842(8)	5590(60)	6459(12)	37(3)
C5	8275(8)	5710(60)	6434(14)	37(3)
C6	8471(9)	7470(60)	6265(16)	37(3)
C7	8850(9)	7480(60)	6234(16)	37(3)
C8	9055(8)	5740(60)	6397(16)	37(3)

C9	8890(9)	3870(60)	6554(14)	37(3)
C10	8476(9)	3820(60)	6550(14)	37(3)
C11	9650(11)	4330(70)	6557(14)	37(3)
C12	7818(10)	8590(60)	7028(12)	37(3)
C13	7636(11)	10560(60)	7106(13)	37(3)
C14	7779(13)	12040(60)	7387(15)	37(3)
C15	8107(12)	11540(60)	7614(14)	37(3)
C16	8258(11)	9440(60)	7573(13)	37(3)
C17	8118(12)	7850(60)	7290(13)	37(3)
C18	7770(12)	2700(60)	5931(12)	37(3)
C19	8034(12)	3270(60)	5616(12)	37(3)
C20	8153(12)	1710(60)	5331(13)	37(3)
C21	7995(12)	-290(60)	5322(12)	37(3)
C22	7700(12)	-790(60)	5610(13)	37(3)
C23	7610(12)	720(60)	5906(13)	37(3)
Zn2	4581(2)	374(12)	3577(3)	40(2)
O5	4773(7)	-2100(40)	3238(10)	29(3)
O7	6974(7)	-720(40)	3667(8)	29(3)
N5	5165(8)	-2100(50)	3228(9)	29(3)
N6	5118(8)	560(50)	3745(9)	29(3)
C3	5344(8)	-750(60)	3524(12)	29(3)
C43	5775(8)	-840(50)	3561(14)	29(3)
C44	5978(8)	1040(60)	3443(13)	29(3)
C45	6386(9)	1210(50)	3497(14)	29(3)
C46	6582(8)	-660(60)	3608(15)	29(3)
C47	6374(9)	-2500(60)	3723(16)	29(3)
C48	5997(9)	-2590(60)	3689(16)	29(3)
C49	7179(10)	950(60)	3478(14)	29(3)
C50	5320(10)	-3680(60)	2951(12)	29(3)
C51	5140(10)	-5670(60)	2895(13)	29(3)
C52	5282(12)	-7160(60)	2615(14)	29(3)
C53	5616(12)	-6700(60)	2397(13)	29(3)
C54	5803(10)	-4720(60)	2461(12)	29(3)
C55	5666(10)	-3150(60)	2747(13)	29(3)
C56	5255(11)	2010(60)	4067(11)	29(3)
C57	5532(11)	1400(60)	4364(12)	29(3)
C58	5629(12)	2890(60)	4673(12)	29(3)
C59	5450(11)	4800(60)	4720(11)	29(3)

C60	5189(11)	5490(60)	4404(11)	29(3)
C61	5118(12)	4040(50)	4092(11)	29(3)
O6	4308(8)	2720(40)	3331(10)	34(3)
O8	2314(7)	450(50)	4363(9)	34(3)
N7	3932(8)	2820(50)	3461(9)	34(3)
N8	4115(8)	20(50)	3919(9)	34(3)
C4	3838(8)	1300(60)	3768(11)	34(3)
C62	3420(9)	1150(60)	3891(13)	34(3)
C63	3263(10)	2880(60)	4116(15)	34(3)
C64	2890(10)	2650(60)	4309(14)	34(3)
C65	2685(9)	820(60)	4216(14)	34(3)
C66	2858(9)	-980(60)	4030(13)	34(3)
C67	3211(9)	-780(60)	3876(14)	34(3)
C68	2169(12)	2220(70)	4580(15)	34(3)
C69	3711(9)	4150(60)	3193(12)	34(3)
C70	3848(10)	6200(60)	3081(14)	34(3)
C71	3622(12)	7670(60)	2878(16)	34(3)
C72	3255(11)	7140(60)	2749(15)	34(3)
C73	3126(10)	5020(60)	2837(13)	34(3)
C74	3336(10)	3560(60)	3087(14)	34(3)
C75	4055(13)	-1370(60)	4277(10)	34(3)
C76	3905(13)	-600(60)	4660(10)	34(3)
C77	3904(13)	-1970(60)	5007(11)	34(3)
C78	4016(13)	-4060(60)	4977(11)	34(3)
C79	4205(13)	-4750(60)	4608(11)	34(3)
C80	4174(12)	-3450(60)	4268(11)	34(3)

**Table S7.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Zn5** (SCHT11).  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{IJ}}$  tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
Zn1	9997(6)	8461(16)	5848(2)	54(4)
O1	10170(30)	5990(70)	5659(9)	57(11)
O2	9270(30)	11130(70)	5761(9)	56(12)
N1	10990(30)	6320(80)	5550(12)	49(13)
N2	11250(30)	8930(80)	5830(13)	57(13)
N3	8580(40)	10850(90)	5863(13)	57(13)

N4	9010(30)	7960(80)	6093(13)	66(13)
N5	15420(30)	8610(100)	5086(13)	70(20)
N6	4670(40)	9390(100)	6644(14)	80(20)
C1	11540(40)	7760(110)	5642(17)	60(16)
C2	8370(40)	9510(110)	6054(15)	50(14)
C3	14760(40)	8460(130)	5161(13)	60(20)
C4	5230(50)	9290(120)	6550(20)	120(40)
C13	12410(20)	7800(80)	5536(9)	58(17)
C18	12960(30)	6060(70)	5534(10)	110(30)
C17	13740(30)	6210(70)	5415(11)	90(30)
C16	13960(20)	8090(90)	5299(9)	50(20)
C15	13410(30)	9820(70)	5301(9)	60(20)
C14	12640(30)	9680(70)	5419(9)	60(20)
C19	11030(30)	4920(70)	5318(8)	53(15)
C24	10680(30)	2900(80)	5334(8)	80(20)
C23	10710(30)	1530(60)	5127(10)	61(19)
C22	11070(30)	2190(70)	4905(8)	70(20)
C21	11410(30)	4210(70)	4889(8)	53(18)
C20	11390(30)	5580(50)	5096(10)	70(20)
C25	11750(30)	10580(70)	5935(10)	68(18)
C30	12560(30)	9970(60)	6034(11)	100(30)
C29	13090(20)	11400(80)	6169(10)	90(30)
C28	12800(30)	13460(80)	6205(10)	110(30)
C27	11990(30)	14080(60)	6106(11)	100(30)
C26	11470(20)	12640(80)	5972(9)	50(20)
C33	6520(30)	10950(60)	6404(9)	80(30)
C34	6020(20)	9130(80)	6408(9)	60(20)
C35	6300(30)	7310(60)	6287(10)	70(20)
C36	7060(30)	7310(60)	6163(10)	90(30)
C31	7560(20)	9140(70)	6159(9)	65(18)
C32	7290(30)	10960(60)	6279(10)	60(20)
C37	7840(30)	11990(70)	5725(9)	57(17)
C42	8050(20)	14070(70)	5673(9)	60(20)
C41	7440(30)	15390(60)	5553(9)	60(20)
C40	6620(20)	14630(70)	5486(9)	60(20)
C39	6410(20)	12540(80)	5538(9)	70(20)
C38	7020(30)	11220(60)	5658(9)	60(20)
C44	8830(30)	6980(50)	6519(10)	64(19)

C45	8800(30)	5480(80)	6712(8)	60(20)
C46	9090(30)	3440(70)	6673(9)	63(19)
C47	9400(30)	2880(60)	6440(10)	70(20)
C48	9430(30)	4370(80)	6246(8)	58(18)
C43	9140(30)	6420(70)	6286(9)	60(16)
Zn2	10076(9)	14800(30)	7503(2)	72(4)
O3	10760(30)	12660(70)	7638(9)	68(12)
O4	9870(30)	17450(80)	7740(10)	90(13)
N7	11560(40)	12970(100)	7534(13)	87(17)
N8	10920(40)	15550(100)	7304(12)	83(13)
N9	8890(40)	17410(90)	7809(12)	70(14)
N10	8770(40)	14500(100)	7538(13)	85(14)
N11	15420(50)	14930(170)	6792(17)	160(40)
N12	4600(50)	15260(100)	8258(16)	110(30)
C5	11460(50)	14190(140)	7326(17)	80(16)
C6	8350(50)	15850(120)	7667(15)	60(14)
C7	14930(40)	14580(140)	6940(20)	110(30)
C8	5280(50)	15250(120)	8173(16)	100(30)
C49	12440(30)	13830(100)	7220(10)	64(17)
C50	12930(40)	12030(80)	7187(12)	160(50)
C51	13710(40)	12180(80)	7071(13)	130(40)
C52	14000(30)	14130(100)	6988(10)	90(20)
C53	13510(40)	15940(80)	7021(11)	80(30)
C54	12730(30)	15790(90)	7137(12)	160(50)
C60	12980(40)	11970(80)	7732(12)	110(30)
C55	12120(40)	11420(90)	7684(10)	120(20)
C56	11840(30)	9420(100)	7749(10)	80(20)
C57	12410(40)	7970(80)	7862(10)	100(30)
C58	13270(30)	8510(100)	7910(10)	100(30)
C59	13560(30)	10510(110)	7845(12)	200(60)
C61	11080(30)	16930(70)	7069(8)	83(18)
C62	11330(30)	16350(60)	6828(10)	70(20)
C63	11320(30)	17840(70)	6633(7)	43(17)
C64	11070(30)	19910(70)	6680(8)	90(30)
C65	10830(30)	20490(60)	6921(10)	90(30)
C66	10840(30)	19000(80)	7115(8)	80(20)
C70	5960(30)	15190(90)	7988(10)	70(20)
C69	6380(40)	13320(70)	7930(12)	130(40)

C68	7170(40)	13370(70)	7820(12)	140(40)
C67	7550(30)	15300(90)	7769(9)	65(18)
C72	7140(30)	17180(70)	7827(11)	100(30)
C71	6350(30)	17120(70)	7937(11)	110(30)
C74	8390(40)	18230(90)	8188(13)	150(40)
C73	8970(40)	18690(100)	8002(10)	100(20)
C78	9430(30)	20570(100)	8014(11)	100(20)
C77	9320(40)	21990(90)	8211(14)	170(40)
C76	8750(40)	21530(110)	8397(11)	200(50)
C75	8280(30)	19650(120)	8385(10)	120(30)
C80	7520(40)	13500(70)	7253(11)	70(20)
C81	7110(30)	11800(100)	7131(9)	100(30)
C82	7530(40)	9860(80)	7119(9)	80(20)
C83	8360(40)	9630(80)	7231(12)	150(40)
C84	8770(30)	11340(110)	7354(13)	200(60)
C79	8350(40)	13270(90)	7365(12)	120(20)
Zn3	10058(11)	11100(20)	9150(2)	108(5)
O5	10710(40)	9040(80)	9275(7)	93(12)
O6	9890(50)	13720(110)	9367(10)	127(15)
N13	11710(50)	9030(100)	9159(10)	94(14)
N14	10800(60)	11650(120)	8920(11)	105(14)
N15	9120(70)	13430(140)	9476(13)	119(18)
N16	9020(60)	10790(110)	9239(11)	99(12)
N17	15450(80)	10620(120)	8360(20)	210(50)
N18	4750(60)	11670(100)	9928(10)	90(20)
C9	11460(70)	10860(150)	8975(14)	107(14)
C10	8550(80)	11810(170)	9396(16)	115(17)
C11	14780(50)	10310(160)	8464(14)	120(30)
C12	5290(40)	11690(150)	9809(14)	90(20)
C85	12420(30)	10090(120)	8841(9)	109(16)
C90	12700(40)	8340(90)	8708(10)	100(20)
C89	13470(40)	8420(90)	8587(8)	100(20)
C88	13970(30)	10240(120)	8600(10)	130(30)
C87	13690(40)	11990(90)	8733(11)	130(30)
C86	12920(50)	11920(90)	8853(8)	98(19)
C91	12240(40)	7860(100)	9288(8)	93(17)
C92	12060(30)	5810(100)	9365(9)	100(20)
C93	12690(40)	4620(70)	9496(8)	90(20)

C94	13510(40)	5470(90)	9550(8)	110(20)
C95	13690(30)	7520(100)	9474(9)	110(20)
C96	13060(50)	8710(70)	9342(9)	100(20)
C97	10960(40)	12830(80)	8699(8)	113(18)
C98	11260(40)	12450(80)	8458(10)	90(20)
C99	11180(40)	14000(90)	8271(7)	150(50)
C100	10800(30)	15930(80)	8324(8)	70(20)
C101	10500(30)	16310(80)	8564(9)	70(20)
C102	10580(40)	14760(90)	8752(7)	90(20)
C104	7540(40)	10100(90)	9595(11)	120(30)
C103	7710(30)	11990(120)	9472(9)	112(19)
C108	7120(50)	13630(80)	9472(8)	89(18)
C107	6350(40)	13400(90)	9594(10)	130(30)
C106	6180(30)	11510(120)	9718(9)	110(30)
C105	6770(50)	9860(80)	9718(9)	100(20)
C109	8960(40)	14830(90)	9685(8)	100(20)
C110	9420(30)	16730(100)	9680(8)	90(20)
C111	9410(40)	18110(80)	9884(10)	100(30)
C112	8950(40)	17610(90)	10095(8)	180(50)
C113	8490(40)	15720(100)	10101(9)	120(30)
C114	8500(40)	14330(80)	9896(11)	100(20)
C115	8250(50)	9180(90)	9074(8)	95(17)
C116	7390(50)	9470(80)	8988(11)	140(30)
C117	6950(30)	7850(120)	8859(12)	180(50)
C118	7360(40)	5940(90)	8816(10)	140(30)
C119	8220(40)	5660(80)	8902(10)	110(20)
C120	8660(30)	7280(110)	9031(9)	100(20)

**Table S8.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Al2•0.5H<sub>2</sub>O•solvent** (MHA174).  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{ij}}$  tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
Al1	8148.1(3)	3118.5(2)	7449.2(2)	28.40(10)
O1	7572.8(7)	3518.7(4)	7010.9(3)	30.1(2)
O2	9327.4(7)	3162.4(4)	7246.5(3)	31.5(2)
O3	7057.8(7)	2994.1(4)	7704.9(3)	31.1(2)
N1	7595.9(9)	4046.0(5)	7085.1(4)	28.7(3)

N2	8214.9(9)	3811.4(5)	7716.7(4)	31.6(3)
N3	10059.4(9)	2872.8(5)	7457.5(4)	31.2(3)
N4	8980.4(9)	2718.5(5)	7887.0(4)	30.7(3)
N5	6583.0(9)	2539.4(5)	7586.9(4)	30.4(3)
N6	7687.5(9)	2470.7(5)	7157.6(4)	29.4(3)
C1	7899.1(11)	4188.6(6)	7468.7(5)	30.7(3)
C2	7827.9(12)	4735.1(6)	7599.9(5)	34.3(3)
C3	6940.2(12)	4978.7(7)	7574.5(5)	37.0(4)
C4	6875.0(14)	5482.8(7)	7710.8(6)	45.6(4)
C5	7695.0(16)	5746.4(8)	7868.5(6)	52.0(5)
C6	8577.8(15)	5503.8(8)	7896.7(6)	54.0(5)
C7	8649.5(13)	5000.0(7)	7764.4(6)	43.9(4)
C8	7440.9(10)	4360.5(6)	6732.5(5)	28.1(3)
C9	7925.8(11)	4827.4(6)	6703.4(5)	32.4(3)
C10	7752.8(12)	5118.0(6)	6351.7(5)	36.1(4)
C11	7125.6(11)	4946.4(6)	6021.1(5)	34.4(4)
C12	6661.4(11)	4475.8(6)	6047.3(5)	31.2(3)
C13	6810.3(10)	4184.4(6)	6400.5(5)	28.4(3)
C14	8490.1(13)	3914.2(7)	8136.3(5)	39.9(4)
C15	7815.3(17)	4037.7(9)	8391.1(6)	55.8(5)
C16	8113(2)	4114.2(12)	8801.4(7)	85.9(9)
C17	9064(3)	4064.0(13)	8954.7(8)	98.3(10)
C18	9730(2)	3938.7(11)	8704.2(8)	79.3(8)
C19	9447.7(15)	3860.4(8)	8293.0(6)	52.9(5)
C20	9853.0(11)	2634.7(6)	7790.2(5)	30.2(3)
C21	10589.3(10)	2293.6(6)	8014.3(5)	31.6(3)
C22	10848.2(11)	2360.0(7)	8429.9(5)	37.1(4)
C23	11509.4(12)	2026.7(8)	8643.7(6)	43.3(4)
C24	11904.8(12)	1630.6(7)	8443.1(6)	44.8(4)
C25	11648.3(12)	1560.9(7)	8032.2(6)	45.2(4)
C26	10993.8(11)	1890.5(7)	7815.7(5)	37.0(4)
C27	10997.0(11)	2980.4(7)	7355.1(5)	36.2(4)
C28	11244.3(13)	2809.3(9)	6991.7(6)	54.8(5)
C29	12148.0(15)	2935.0(12)	6886.4(7)	75.9(8)
C30	12776.0(15)	3219.9(10)	7139.2(10)	78.2(9)
C31	12532.2(15)	3385.6(9)	7508.9(11)	78.4(8)
C32	11632.9(13)	3268.7(8)	7618.7(8)	55.2(5)
C33	8646.2(10)	2407.1(7)	8195.8(5)	32.5(3)

C34	8371.8(12)	2642.1(7)	8539.3(5)	38.1(4)
C35	8047.7(12)	2340.7(8)	8842.4(5)	41.7(4)
C36	7980.8(12)	1811.5(8)	8801.0(5)	41.7(4)
C37	8239.8(12)	1577.8(7)	8456.4(5)	39.4(4)
C38	8567.9(11)	1875.8(7)	8153.2(5)	35.7(4)
C39	6941.3(11)	2260.7(6)	7302.6(5)	30.1(3)
C40	6485.0(11)	1757.9(6)	7178.8(5)	31.6(3)
C41	6376.0(11)	1380.9(6)	7470.2(5)	34.5(3)
C42	5928.8(12)	919.4(7)	7352.1(6)	39.3(4)
C43	5594.2(13)	827.2(7)	6949.5(6)	41.3(4)
C44	5713.3(13)	1199.7(7)	6658.6(6)	41.7(4)
C45	6163.0(12)	1663.3(7)	6773.4(5)	36.0(4)
C46	5700.5(11)	2476.5(6)	7750.6(5)	32.0(3)
C47	5701.8(12)	2582.9(7)	8163.2(5)	37.3(4)
C48	4843.5(13)	2555.9(7)	8329.7(6)	44.0(4)
C49	4003.7(13)	2418.5(7)	8094.2(6)	46.7(5)
C50	4007.8(12)	2310.3(7)	7685.3(6)	44.3(4)
C51	4854.7(11)	2347.7(7)	7509.2(5)	37.0(4)
C52	8203.5(11)	2205.3(6)	6877.5(5)	31.5(3)
C53	8553.7(12)	1704.9(7)	6942.5(5)	40.0(4)
C54	9097.2(14)	1479.7(8)	6667.6(6)	49.3(5)
C55	9296.8(14)	1751.2(8)	6328.8(6)	50.4(5)
C56	8954.5(13)	2247.8(8)	6264.3(6)	46.7(4)
C57	8412.7(12)	2475.0(7)	6536.6(5)	36.8(4)
A12	3825.6(3)	3684.7(2)	5855.7(2)	26.66(10)
O4	4355.3(7)	3690.6(4)	6407.6(3)	28.6(2)
O5	5009.1(7)	3680.5(4)	5644.4(3)	29.0(2)
O6	2569.6(7)	3668.4(4)	5993.5(3)	31.1(2)
N7	4451.3(9)	4184.9(5)	6573.1(4)	28.4(3)
N8	3938.9(8)	4450.6(5)	5937.4(4)	28.1(3)
N9	5334.2(9)	3187.9(5)	5578.6(4)	29.9(3)
N10	4011.6(9)	2920.6(5)	5834.0(4)	29.0(3)
N11	1854.7(8)	3743.8(5)	5671.0(4)	30.1(3)
N12	3075.7(8)	3718.4(5)	5294.3(4)	28.8(3)
C58	4243.9(10)	4579.8(6)	6316.0(4)	28.2(3)
C59	4469.3(11)	5116.6(6)	6461.3(4)	29.6(3)
C60	5398.5(11)	5227.4(6)	6638.4(5)	31.3(3)
C61	5660.1(12)	5728.0(6)	6757.1(5)	35.2(4)

C62	4995.5(13)	6122.3(7)	6702.9(5)	37.8(4)
C63	4071.3(13)	6017.7(7)	6526.1(5)	39.6(4)
C64	3798.9(12)	5520.4(7)	6405.2(5)	35.5(4)
C65	4584.2(10)	4203.5(6)	7005.4(4)	28.3(3)
C66	4029.6(11)	4528.8(6)	7213.7(5)	32.3(3)
C67	4154.6(12)	4531.2(6)	7634.0(5)	36.0(4)
C68	4817.0(12)	4203.7(6)	7849.4(5)	36.7(4)
C69	5353.5(12)	3874.5(7)	7642.4(5)	35.1(4)
C70	5243.0(11)	3872.4(6)	7220.4(5)	31.7(3)
C71	3600.5(11)	4840.2(6)	5647.6(4)	29.3(3)
C72	2621.9(11)	4953.4(6)	5588.9(5)	34.2(3)
C73	2262.1(12)	5314.9(7)	5300.6(5)	39.6(4)
C74	2871.0(12)	5561.8(7)	5067.6(5)	39.9(4)
C75	3842.7(12)	5451.4(7)	5124.7(5)	37.0(4)
C76	4210.6(11)	5091.3(6)	5414.0(5)	33.6(3)
C77	4809.6(11)	2793.9(6)	5680.1(4)	30.5(3)
C78	5145.6(13)	2260.6(7)	5604.5(5)	37.3(4)
C79	4535.2(16)	1925.0(8)	5366.0(6)	52.6(5)
C80	4848(2)	1430.5(9)	5284.9(8)	74.2(7)
C81	5763(2)	1271.7(9)	5446.2(9)	77.7(8)
C82	6359.9(17)	1601.3(8)	5686.0(7)	59.4(6)
C83	6056.5(13)	2097.6(7)	5764.7(5)	41.6(4)
C84	6146.1(11)	3156.9(6)	5358.4(5)	30.5(3)
C85	7063.9(11)	3225.1(6)	5556.0(5)	32.4(3)
C86	7843.0(11)	3176.2(7)	5339.4(5)	37.3(4)
C87	7689.7(13)	3068.9(8)	4926.9(6)	47.5(5)
C88	6772.6(13)	3011.3(9)	4732.5(6)	53.8(5)
C89	5991.0(12)	3054.6(8)	4946.7(5)	41.8(4)
C90	3448.4(11)	2526.0(6)	5985.7(5)	34.6(4)
C91	3831.8(13)	2187.0(7)	6288.9(5)	42.3(4)
C92	3262.9(15)	1808.2(9)	6431.3(7)	63.1(6)
C93	2301.7(17)	1769.6(11)	6278.2(9)	83.0(9)
C94	1909.5(15)	2110.7(9)	5981.3(8)	68.1(7)
C95	2476.9(12)	2487.4(7)	5834.4(6)	44.2(4)
C96	2137.8(10)	3744.7(6)	5302.7(4)	28.8(3)
C97	1417.6(10)	3769.5(6)	4934.3(5)	31.5(3)
C98	1416.4(11)	4190.1(7)	4673.4(5)	36.3(4)
C99	748.3(12)	4216.0(8)	4327.7(5)	43.3(4)

C100	109.8(12)	3815.7(8)	4235.5(5)	47.3(5)
C101	118.7(12)	3391.2(8)	4489.0(5)	45.0(4)
C102	763.4(11)	3368.3(7)	4841.4(5)	37.3(4)
C103	926.8(10)	3842.1(6)	5782.2(5)	30.0(3)
C104	312.1(11)	4206.1(7)	5582.2(5)	35.3(4)
C105	-581.4(11)	4288.0(7)	5711.4(5)	36.8(4)
C106	-845.6(11)	4022.5(7)	6041.4(5)	37.6(4)
C107	-218.5(12)	3671.0(7)	6246.0(5)	38.3(4)
C108	665.2(11)	3577.3(7)	6116.5(5)	35.8(4)
C109	3402.4(10)	3593.6(6)	4916.2(4)	29.5(3)
C110	3249.3(11)	3100.0(7)	4750.4(5)	34.0(3)
C111	3569.2(12)	2973.7(7)	4384.2(5)	37.6(4)
C112	4039.1(12)	3340.6(7)	4176.6(5)	38.5(4)
C113	4201.8(12)	3828.4(7)	4340.1(5)	37.8(4)
C114	3888.8(11)	3954.3(7)	4710.3(5)	33.1(3)
O7	5898.7(10)	2911.1(5)	6554.5(4)	39.5(3)

**Table S9.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Al2•2.5EtOH** (MHA165).  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{IJ}}$  tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
Al1	8035(3)	-6119(3)	7391(2)	35.5(13)
O1	9072(7)	-6988(6)	7646(4)	41(2)
N1	10046(8)	-6812(7)	7685(5)	34(3)
C1	10103(11)	-6064(9)	7473(6)	31(3)
O2	8125(7)	-5915(5)	6549(4)	36(2)
N2	9224(8)	-5588(7)	7288(5)	34(3)
C2	6772(10)	-6622(8)	6816(7)	32(2)
O3	7713(6)	-6246(5)	8227(4)	31(2)
C3	6518(11)	-5122(9)	7801(7)	32(2)
N3	7415(9)	-6212(7)	6351(5)	38(3)
N4	6969(8)	-6748(7)	7389(5)	32(3)
N5	6937(8)	-5660(7)	8310(5)	32(3)
N6	6930(8)	-5177(7)	7276(5)	31(3)
C7	11100(10)	-5792(9)	7478(7)	33(3)
C8	11902(10)	-5865(8)	7066(6)	38(4)
C9	12814(11)	-5583(9)	7086(7)	43(4)

C10	12868(12)	-5262(9)	7495(7)	48(4)
C11	12054(11)	-5215(10)	7913(8)	59(5)
C12	11153(11)	-5467(10)	7889(7)	53(4)
C13	10857(12)	-7441(10)	7856(8)	55(4)
C14	10802(15)	-8040(12)	7742(10)	105(3)
C15	11630(14)	-8682(12)	7874(10)	105(3)
C16	12493(16)	-8672(12)	8122(10)	105(3)
C17	12471(15)	-8100(12)	8291(10)	105(3)
C18	11707(15)	-7487(12)	8169(10)	105(3)
C19	9248(11)	-4769(9)	7027(7)	44(4)
C20	8773(10)	-4317(9)	7375(7)	41(4)
C21	8722(11)	-3513(10)	7119(8)	55(4)
C22	9184(11)	-3165(10)	6539(7)	50(4)
C23	9658(11)	-3593(10)	6198(8)	56(4)
C24	9689(10)	-4395(9)	6442(7)	46(4)
C25	5866(11)	-6862(9)	6639(6)	34(3)
C26	5700(11)	-7632(9)	6968(7)	41(4)
C27	4799(11)	-7840(9)	6842(7)	41(4)
C28	4145(12)	-7317(10)	6411(7)	46(4)
C29	4340(11)	-6555(10)	6075(7)	43(4)
C30	5221(11)	-6336(9)	6187(6)	38(4)
C31	7532(10)	-6109(9)	5706(7)	30(3)
C32	7727(10)	-5389(9)	5300(6)	39(4)
C33	7890(10)	-5267(9)	4673(7)	38(4)
C34	7881(10)	-5876(9)	4498(7)	37(4)
C35	7707(10)	-6589(9)	4917(6)	39(4)
C36	7524(10)	-6692(9)	5523(6)	32(4)
C37	6297(11)	-7098(9)	7910(6)	32(4)
C38	5256(11)	-6792(9)	7950(7)	40(4)
C39	4650(12)	-7130(9)	8474(7)	43(4)
C40	5069(12)	-7757(9)	8972(7)	52(5)
C41	6094(11)	-8077(9)	8931(7)	45(4)
C42	6733(11)	-7708(9)	8393(6)	40(4)
C43	5688(10)	-4509(9)	7871(6)	31(3)
C44	5802(11)	-3753(9)	7611(7)	38(4)
C45	5061(12)	-3183(10)	7705(7)	55(5)
C46	4176(12)	-3397(10)	8062(7)	49(4)
C47	4020(12)	-4160(10)	8311(7)	46(4)

C48	4770(10)	-4719(9)	8230(6)	37(4)
C49	6676(10)	-5779(9)	8940(6)	30(3)
C50	6433(10)	-6500(9)	9361(6)	41(4)
C51	6131(11)	-6618(10)	9957(7)	47(4)
C52	6047(11)	-6028(10)	10150(7)	43(4)
C53	6306(10)	-5310(10)	9762(7)	44(4)
C54	6648(10)	-5190(9)	9147(7)	36(4)
C55	6399(11)	-4682(8)	6707(6)	31(3)
C56	5404(10)	-4714(8)	6655(6)	29(4)
C57	4888(11)	-4284(8)	6125(6)	38(4)
C58	5384(11)	-3768(9)	5619(7)	41(4)
C59	6387(11)	-3747(9)	5684(7)	46(4)
C60	6935(12)	-4163(9)	6210(7)	48(5)
A12	8361(4)	-1204(3)	7624(2)	44.7(14)
C4	7516(11)	-169(9)	6514(7)	41(3)
O4	7642(7)	-1478(5)	7140(4)	46(3)
C5	9697(12)	-2620(9)	8108(7)	44(4)
O5	9701(7)	-1422(6)	7289(4)	50(3)
O6	7105(7)	-1026(6)	8077(5)	47(3)
C6	8162(12)	-648(9)	8601(8)	47(4)
N7	7220(10)	-854(7)	6638(6)	50(3)
N8	8115(9)	-179(7)	6929(6)	47(3)
N9	10222(9)	-2156(7)	7624(5)	43(3)
N10	8716(9)	-2309(7)	8183(5)	45(3)
N11	7210(10)	-760(7)	8515(6)	49(3)
N12	8893(9)	-812(7)	8196(6)	44(3)
C61	7157(11)	500(9)	5967(7)	43(4)
C62	7525(12)	554(10)	5370(7)	61(5)
C63	7226(13)	1234(10)	4880(8)	71(5)
C64	6600(12)	1847(10)	4958(8)	58(5)
C65	6261(12)	1800(10)	5534(7)	56(5)
C66	6531(11)	1141(9)	6045(7)	45(4)
C67	6532(13)	-1055(10)	6311(7)	52(4)
C68	6775(14)	-1773(10)	6304(8)	68(5)
C69	6163(16)	-1997(12)	5999(9)	90(6)
C70	5304(17)	-1489(12)	5683(10)	102(6)
C71	5093(15)	-787(11)	5726(8)	79(5)
C72	5674(13)	-547(10)	6039(7)	62(5)

C73	8484(12)	545(9)	6825(7)	45(4)
C74	9214(12)	793(10)	6361(8)	59(5)
C75	9582(13)	1468(10)	6267(8)	67(5)
C76	9189(12)	1867(11)	6649(8)	61(5)
C77	8513(12)	1593(9)	7120(8)	54(4)
C78	8129(12)	938(9)	7207(7)	49(4)
C79	10215(12)	-3363(9)	8534(7)	44(4)
C80	9804(11)	-4037(9)	8683(6)	41(4)
C81	10255(12)	-4721(9)	9114(7)	49(4)
C82	11088(12)	-4743(10)	9424(7)	49(4)
C83	11474(12)	-4063(10)	9279(7)	54(4)
C84	11074(11)	-3388(10)	8834(7)	46(4)
C85	11208(12)	-2358(10)	7325(6)	41(4)
C86	11416(12)	-3044(10)	7231(6)	43(4)
C87	12340(11)	-3201(10)	6926(6)	49(4)
C88	13054(13)	-2704(10)	6743(7)	53(4)
C89	12809(12)	-2016(10)	6827(7)	52(4)
C90	11904(12)	-1825(10)	7128(7)	52(4)
C91	8107(12)	-2690(9)	8722(7)	44(4)
C92	7161(11)	-2862(8)	8630(7)	48(4)
C93	6478(12)	-3200(9)	9150(7)	50(4)
C94	6736(12)	-3337(9)	9740(8)	53(4)
C95	7655(12)	-3163(9)	9830(7)	56(5)
C96	8327(12)	-2833(8)	9315(7)	45(4)
C97	8325(12)	-383(11)	9082(9)	57(4)
C98	8089(13)	-781(11)	9691(8)	68(5)
C99	8280(13)	-490(12)	10130(10)	76(5)
C100	8666(13)	192(12)	9943(10)	83(6)
C101	8899(12)	563(12)	9316(9)	71(5)
C102	8749(11)	323(10)	8866(8)	54(4)
C103	6236(12)	-590(9)	8849(7)	43(4)
C104	5662(11)	-1199(9)	9116(7)	45(4)
C105	4692(12)	-1070(9)	9411(7)	46(4)
C106	4333(12)	-350(9)	9420(7)	50(4)
C107	4907(12)	251(10)	9169(7)	58(5)
C108	5858(12)	125(10)	8868(7)	54(4)
C109	9962(13)	-870(10)	8315(8)	58(4)
C110	10381(12)	-1369(9)	8874(7)	53(5)

C111	11436(13)	-1425(11)	8964(8)	73(6)
C112	12062(14)	-1026(11)	8507(8)	71(6)
C113	11654(13)	-542(11)	7935(8)	70(5)
C114	10651(13)	-458(11)	7841(8)	76(6)
O7	9745(8)	-3852(7)	3893(4)	74(2)
C115	9661(9)	-3720(8)	4433(5)	74(2)
C116	8621(9)	-3209(8)	4429(8)	74(2)
O8	9267(10)	-6175(7)	8900(4)	87(3)
C117	9330(15)	-6795(5)	9465(5)	87(3)
C118	9477(14)	-7557(6)	9380(6)	87(3)
O9	5479(7)	28(7)	7368(5)	74(2)
C119	4571(7)	-281(6)	7586(7)	74(2)
C120	4662(12)	-1109(6)	7635(7)	74(2)
O10	10000(20)	-1210(12)	6263(13)	401(12)
C121	10040(20)	-765(12)	5611(13)	401(12)
C122	10020(30)	-1307(13)	5285(14)	401(12)
O11	7940(20)	-105(17)	4009(17)	401(12)
C123	7780(30)	-944(16)	4340(20)	401(12)
C124	6830(30)	-1020(20)	4150(20)	401(12)

**Table S10.** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **Al3•H<sub>2</sub>O•solvent** (SCHAT28).  $U_{\text{eq}}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{\text{ij}}$  tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Br1	-1046(4)	-987.2(19)	7480(2)	124(2)
Br2	-7731(4)	531.6(17)	9948(2)	107(2)
Br3	-2742(3)	4447.4(16)	7512.4(19)	92(2)
Al1	-3618(6)	1616(3)	7749(4)	35(3)
O1	-2409(11)	1521(5)	8078(6)	20(5)
O2	-4904(11)	1652(5)	7522(7)	25(5)
O3	-3264(12)	1848(6)	7085(7)	31(5)
N1	-2147(15)	1104(7)	8035(9)	25(6)
N2	-3437(17)	1032(8)	7502(10)	49(8)
N3	-5508(16)	1503(7)	7885(10)	38(7)
N4	-4191(18)	1435(8)	8423(10)	50(8)
N5	-3237(13)	2281(7)	7101(9)	18(6)
N6	-3508(15)	2246(8)	7948(10)	40(7)

C1	-2630(20)	820(10)	7750(12)	38(9)
C2	-5130(20)	1344(11)	8340(14)	50(10)
C3	-3344(16)	2490(8)	7524(11)	12(7)
C10	-1633(13)	-431(5)	7551(8)	18(8)
C9	-1819(14)	-267(6)	8043(7)	54(10)
C8	-2160(14)	151(7)	8088(6)	57(10)
C7	-2315(13)	404(5)	7641(8)	31(9)
C12	-2129(12)	240(6)	7150(7)	24(8)
C11	-1789(12)	-178(6)	7105(6)	50(10)
C13	-1161(13)	1030(7)	8243(9)	58(11)
C14	-1041(13)	927(7)	8774(9)	58(11)
C15	-153(16)	793(7)	8985(7)	61(11)
C16	615(12)	762(7)	8665(9)	47(10)
C17	494(14)	865(7)	8134(9)	83(13)
C18	-394(17)	999(7)	7923(7)	60(11)
C19	-4103(12)	771(6)	7172(8)	50(10)
C24	-4420(13)	915(5)	6675(8)	15(7)
C23	-5086(14)	676(7)	6373(7)	70(12)
C22	-5434(14)	293(7)	6568(9)	103(15)
C21	-5117(15)	148(6)	7065(9)	54(10)
C20	-4451(14)	388(7)	7367(7)	46(9)
C25	-5749(14)	1169(7)	8719(8)	41(9)
C30	-6225(17)	787(7)	8596(7)	87(13)
C29	-6818(15)	603(6)	8953(9)	76(12)
C28	-6936(13)	803(7)	9434(8)	40(9)
C27	-6461(14)	1185(7)	9557(7)	46(9)
C26	-5867(14)	1369(6)	9200(9)	58(10)
C31	-6531(13)	1589(7)	7732(9)	37(9)
C32	-6948(15)	1380(7)	7293(8)	45(9)
C33	-7918(15)	1430(7)	7163(9)	60(11)
C34	-8472(12)	1688(8)	7471(11)	122(17)
C35	-8055(17)	1897(8)	7910(10)	99(14)
C36	-7084(18)	1847(7)	8040(8)	85(13)
C37	-3725(15)	1229(7)	8871(7)	72(12)
C38	-3837(14)	789(7)	8945(8)	50(10)
C39	-3426(15)	592(5)	9393(9)	70(11)
C40	-2903(15)	834(7)	9767(8)	58(10)
C41	-2790(13)	1274(7)	9693(8)	58(10)

C42	-3201(15)	1472(5)	9245(9)	45(10)
C46	-2917(13)	3844(4)	7545(8)	26(8)
C47	-2224(11)	3566(5)	7371(7)	23(8)
C48	-2368(11)	3124(5)	7385(7)	16(7)
C43	-3205(13)	2959(5)	7572(8)	15(8)
C44	-3898(11)	3236(6)	7747(8)	55(10)
C45	-3754(12)	3679(6)	7733(8)	58(10)
C49	-3306(14)	2491(6)	6582(7)	41(9)
C54	-3879(13)	2844(6)	6449(7)	30(8)
C53	-3922(13)	3002(6)	5938(8)	65(11)
C52	-3390(14)	2807(7)	5559(7)	52(10)
C51	-2817(14)	2454(6)	5692(8)	48(10)
C50	-2774(14)	2296(6)	6204(9)	61(11)
C55	-3638(14)	2416(7)	8465(7)	30(8)
C60	-4558(12)	2410(6)	8642(8)	35(9)
C59	-4736(12)	2591(7)	9126(8)	62(11)
C58	-3995(16)	2778(7)	9433(7)	64(11)
C57	-3076(13)	2784(7)	9256(9)	48(10)
C56	-2897(11)	2603(7)	8772(9)	115(16)
Br4	3621(6)	1389(3)	2961(4)	210(4)
Br5	-3746(5)	-467(2)	4973(3)	147(3)
Br6	-687(4)	4592.1(19)	6052(2)	126(2)
Al2	-120(6)	1792(3)	5605(4)	40(3)
O4	1210(12)	1790(5)	5789(7)	28(5)
O5	-1370(12)	1760(6)	5320(7)	37(6)
O6	-374(11)	1917(6)	6291(7)	30(5)
N7	1787(16)	1831(8)	5359(10)	41(7)
N8	481(14)	1662(7)	4909(8)	22(6)
N9	-374(15)	2375(8)	6389(10)	35(7)
N10	-195(16)	2420(8)	5539(10)	43(7)
N11	-1724(16)	1311(8)	5345(9)	33(7)
N12	-395(16)	1161(7)	5775(9)	33(7)
C4	1440(20)	1716(10)	4883(13)	40(9)
C5	-1223(17)	1027(8)	5563(10)	8(7)
C6	-299(17)	2657(9)	5961(11)	19(8)
C61	1940(20)	1691(11)	4427(10)	97(14)
C62	2570(30)	1347(10)	4385(13)	170(20)
C63	3040(20)	1290(9)	3926(16)	150(20)

C64	2890(20)	1575(11)	3510(12)	105(15)
C65	2260(20)	1919(10)	3552(11)	116(16)
C66	1787(18)	1976(9)	4010(13)	85(13)
C67	2759(14)	1898(8)	5493(10)	84(13)
C72	3184(17)	1695(7)	5933(9)	62(11)
C71	4115(17)	1798(8)	6105(8)	72(12)
C70	4621(14)	2105(8)	5837(11)	95(14)
C69	4196(18)	2308(8)	5397(10)	105(15)
C68	3264(18)	2205(8)	5225(9)	64(11)
C73	1(14)	1455(7)	4458(7)	38(9)
C74	228(13)	1030(7)	4350(8)	61(11)
C75	-216(16)	822(5)	3919(9)	80(12)
C76	-889(15)	1039(7)	3595(7)	73(12)
C77	-1116(12)	1465(7)	3703(7)	32(9)
C78	-672(14)	1673(5)	4134(8)	54(10)
C80	-1313(15)	312(9)	5195(10)	101(15)
C79	-1597(15)	592(7)	5583(10)	52(10)
C84	-2458(16)	524(7)	5816(9)	49(10)
C83	-3034(14)	177(8)	5661(10)	123(17)
C82	-2750(17)	-102(7)	5274(11)	72(12)
C81	-1889(19)	-35(8)	5041(9)	86(13)
C85	-2612(13)	1266(8)	5037(9)	56(10)
C86	-2626(14)	1071(8)	4546(9)	69(11)
C87	-3494(18)	972(8)	4281(8)	75(12)
C88	-4347(14)	1069(9)	4508(10)	111(16)
C89	-4332(13)	1264(8)	5000(10)	66(11)
C90	-3465(17)	1363(7)	5264(8)	66(11)
C91	269(14)	884(7)	6034(9)	47(10)
C96	-36(13)	644(8)	6453(9)	54(10)
C95	592(18)	363(8)	6720(9)	133(19)
C94	1524(16)	322(7)	6568(9)	73(12)
C93	1828(12)	562(7)	6148(9)	56(10)
C92	1201(15)	843(7)	5881(8)	61(11)
C97	-410(15)	3091(5)	6008(9)	43(9)
C102	382(12)	3345(7)	5919(9)	45(10)
C101	314(13)	3791(6)	5942(9)	86(13)
C100	-547(15)	3983(5)	6054(9)	29(8)
C99	-1339(12)	3729(7)	6143(9)	56(10)

C98	-1270(12)	3283(6)	6119(9)	64(11)
C103	-338(13)	2451(6)	6918(6)	35(9)
C104	170(14)	2808(6)	7109(8)	71(12)
C105	206(13)	2903(5)	7643(8)	42(9)
C106	-266(13)	2642(6)	7987(6)	36(9)
C107	-774(12)	2285(6)	7796(7)	46(10)
C108	-810(12)	2189(5)	7262(7)	13(7)
C109	-82(15)	2659(7)	5054(7)	41(9)
C110	831(12)	2776(7)	4923(8)	66(11)
C111	956(11)	3007(7)	4464(9)	61(11)
C112	168(15)	3120(7)	4137(7)	52(10)
C113	-745(12)	3003(7)	4268(8)	50(10)
C114	-870(11)	2772(7)	4726(8)	38(9)
O7	-1851(14)	1293(7)	6692(8)	47(6)

---

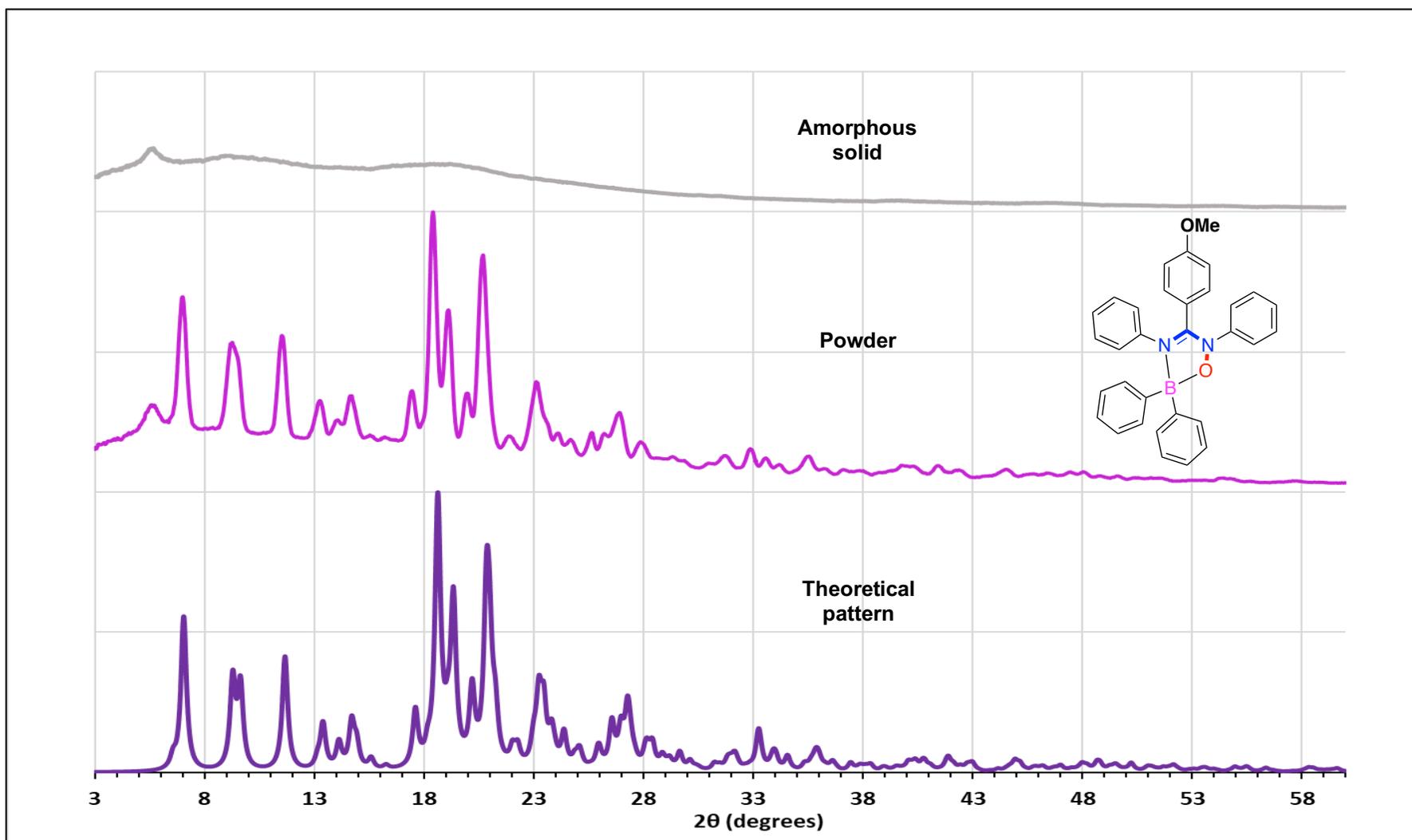
## References

1. Bruker *Apex2 and Saint*, Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA., 2013.
2. Bruker *Sadabs and Twinabs*, Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA., 2014.
3. (a) Sheldrick, G. M., A Short History of Shelx. *Acta Crystallogr, Sect A: Found Crystallogr* **2008**, *64* (1), 112-122; (b) Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr, Sect A* **2015**, *71*, 3-8.
4. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H., *J Appl Cryst* **2009**, *42*, 339-341.
5. Farrugia, L. J., ORTEP-3 for Windows - a Version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (Gui). *J Appl Crystallogr* **1997**, *30* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 565.
6. POV-Ray *Pov-Ray 3.7.0*, Persistence of Vision Pty. Ltd., Persistence of Vision Raytracer, retrieved from <http://www.povray.org/download/>: 2013.

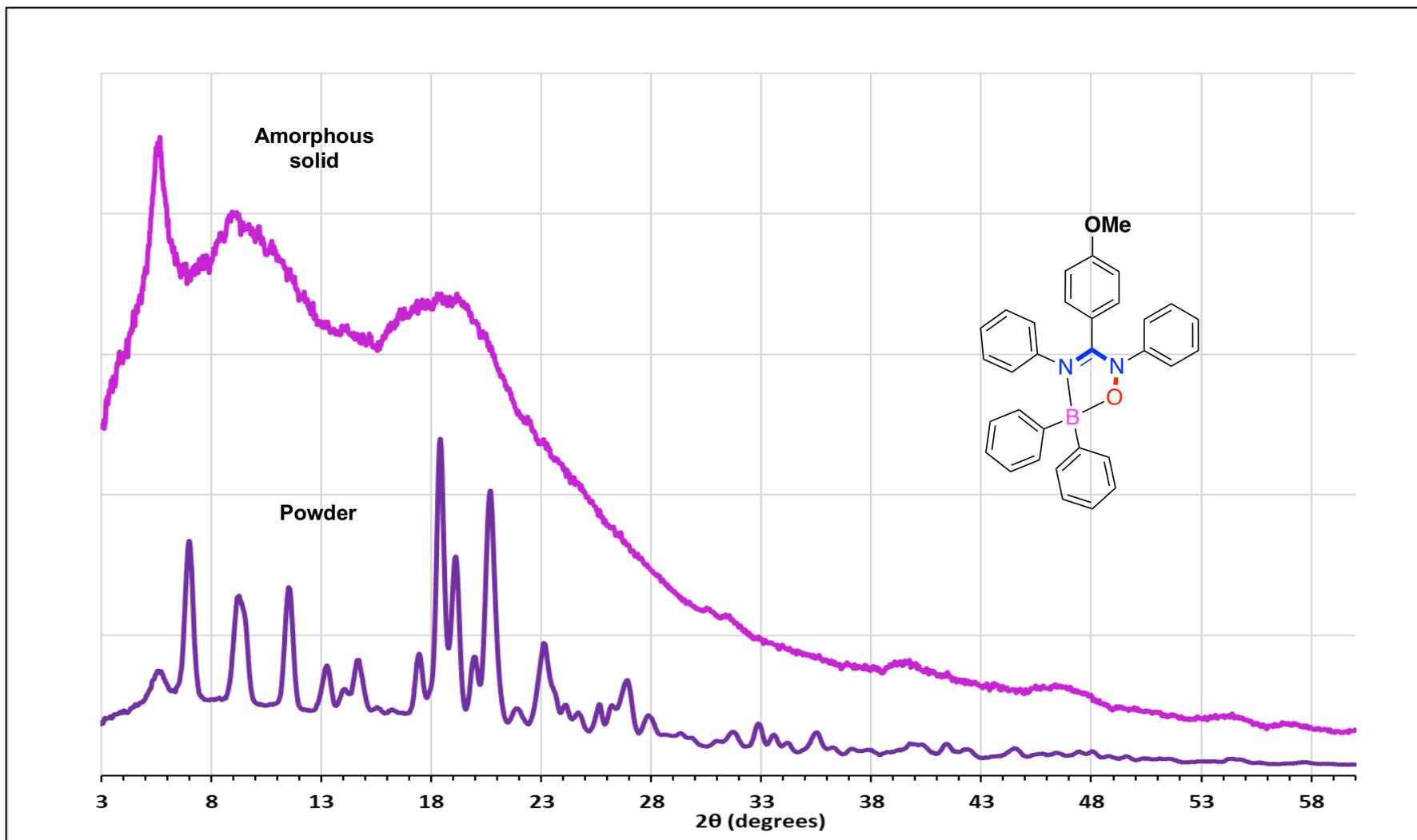
7. Spek, A. L., *Acta Crystallogr, Sect D: Biol Crystallogr* **2009**, *65*, 148-155.
8. CCDC *Mercury 3.10*, 2001-2017.
9. Westrip, S. P., PubCIF: Software for Editing, Validating and Formatting Crystallographic Information Files. *J Appl Crystallogr* **2010**, *43*, 920-925.

## **6.9 Diffraction de rayons X sur poudre**

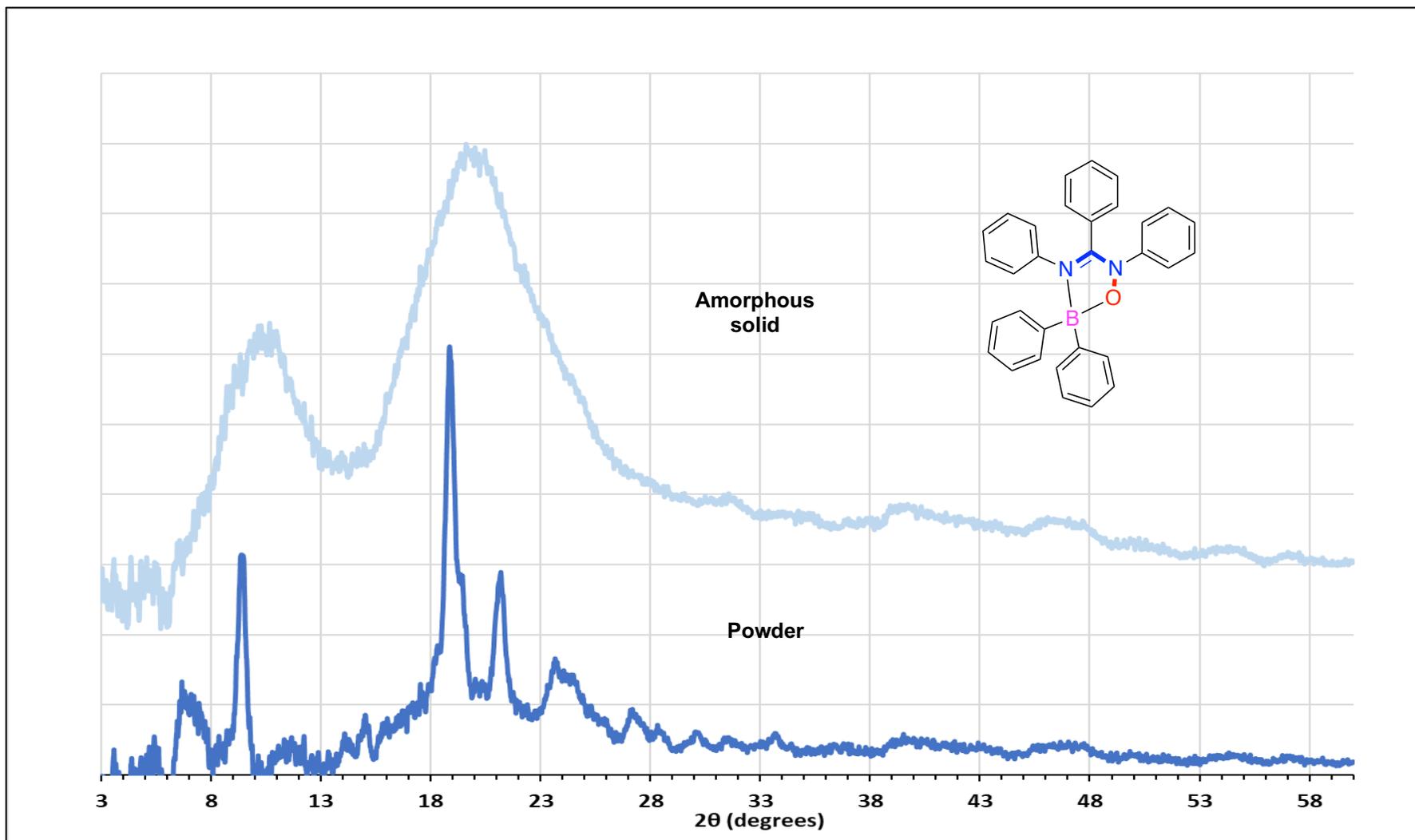
B-1



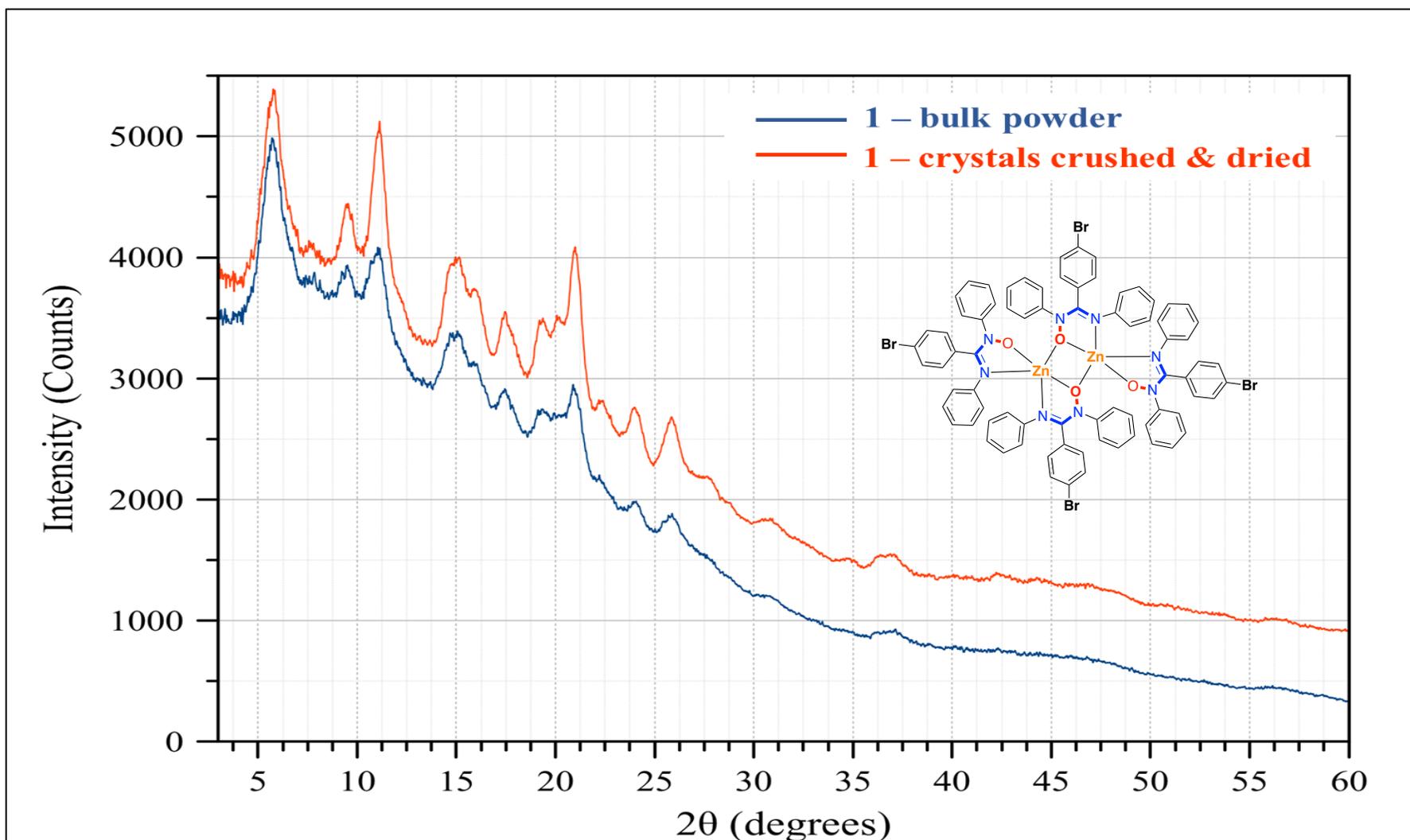
B-1

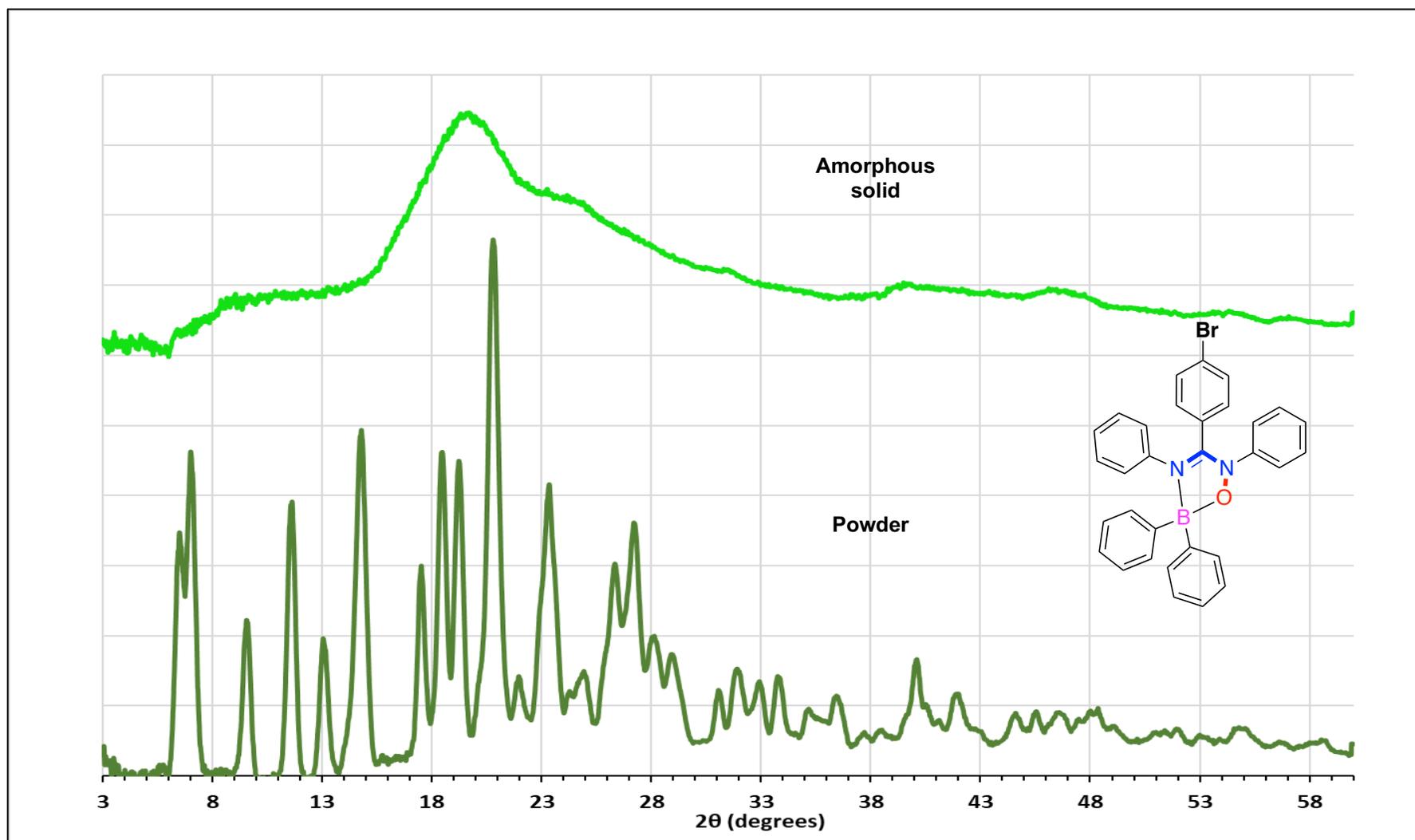


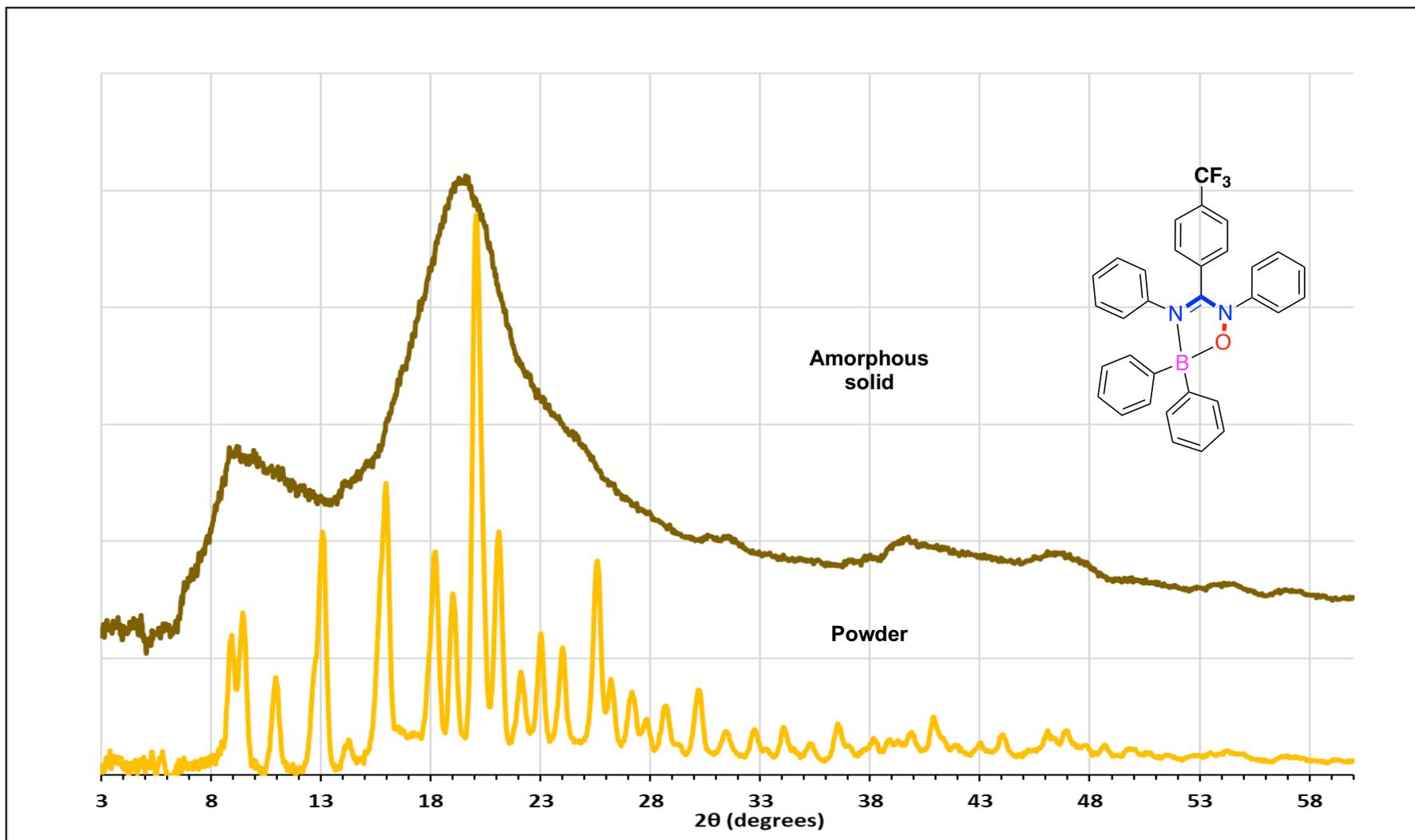
B-2

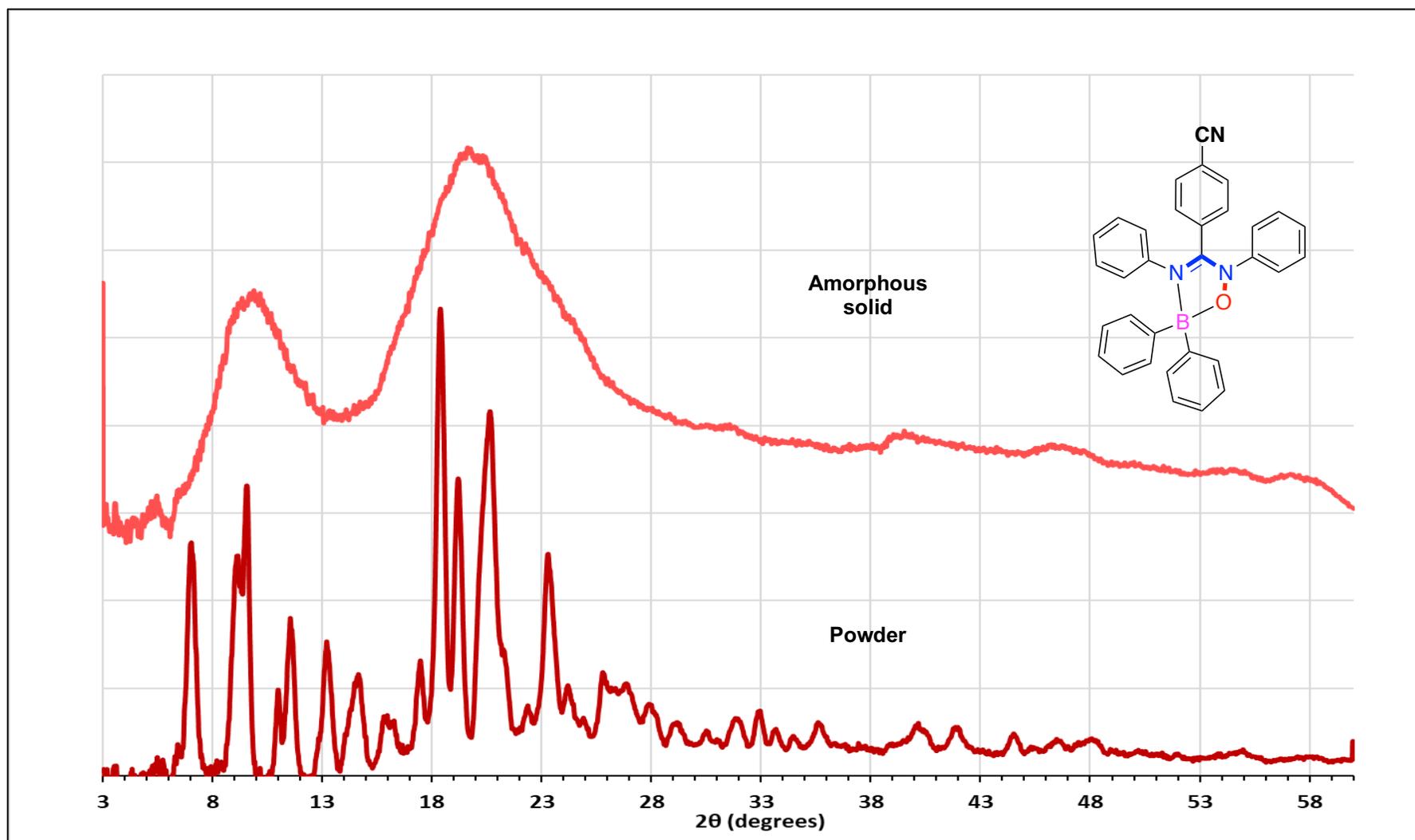


Zn-D3









## **6.10 Résultats de calculs DFT/TDDFT**

## DFT-TDDEFT for Zn(AMOX)<sub>2</sub>

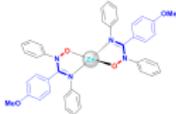
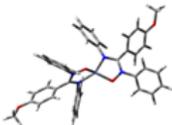
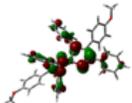
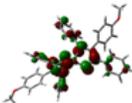
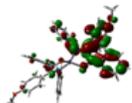
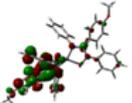
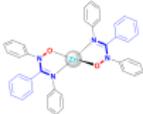
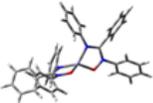
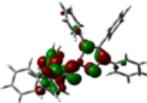
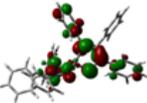
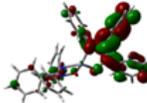
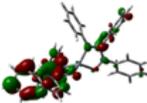
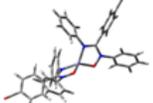
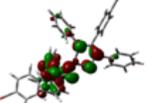
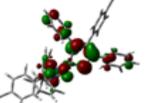
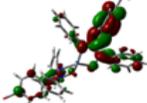
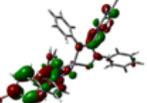
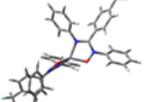
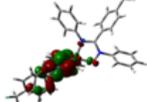
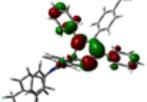
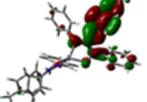
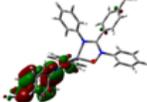
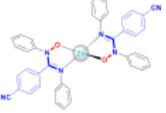
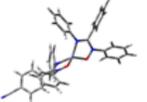
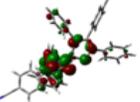
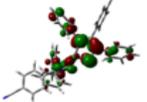
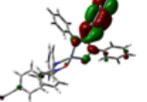
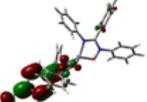
### **Computational details for zinc monomers**

Gaussian09, Revision D.01<sup>1</sup> was used for all theoretical calculations discussed herein, with B3LYP<sup>2</sup> DFT method, 6,31-g(d,p)<sup>3</sup> basis set, in gas phase or using PCM<sup>4</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) solvation model. No symmetry constraints were used for the geometry optimization. Initial atom coordinates for geometry optimization of the monomers were obtained from XRD data (cif) of the dimeric compound (**ZnD3**) by modifying accordingly the structure using GaussView 5.0.<sup>5</sup> The atomic coordinates for the optimized structures are given in Tables S4-S8. No imaginary frequencies were obtained when frequency calculations on optimized geometries were performed. TD-DFT<sup>6</sup> calculations were performed, starting with the optimized geometries of the ground states. GaussView 5.0.<sup>5</sup> Gausssum<sup>7</sup> and Chemissian V.4.44<sup>8</sup> software were used for data analysis, visualisation, and surface plots.

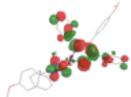
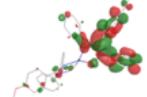
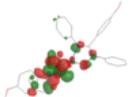
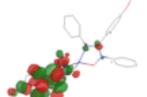
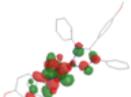
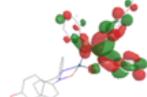
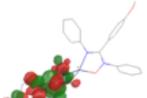
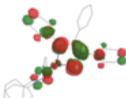
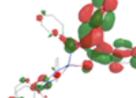
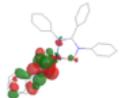
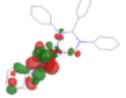
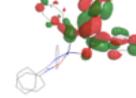
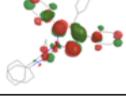
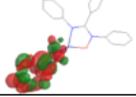
## References

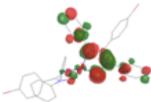
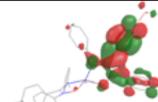
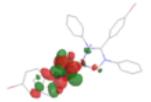
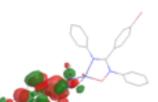
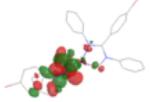
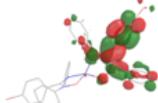
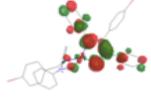
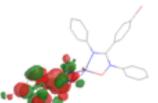
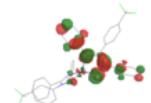
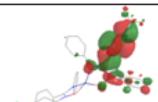
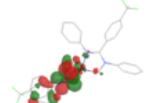
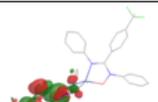
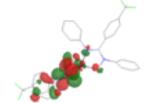
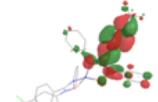
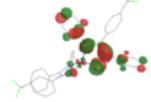
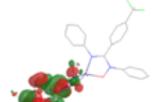
1. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09*. 2009.
2. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
3. Francel, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
4. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
5. Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *Gaussview, 5.0.9*, Semichem, Inc.; Shawnee Mission, KS, 2009.
6. (a) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R., Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J Chem Phys* **1998**, *108* (11), 4439-4449; (b) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J Chem Phys* **1998**, *109* (19), 8218-8224.
7. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M., *J Comp Chem* **2008**, *29*, 839-845.
8. Skripnikov, L. *Chemissian V.4.44*, 2005-2016.

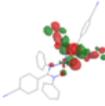
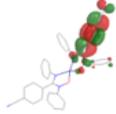
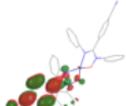
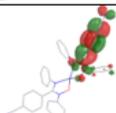
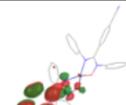
**Table S1.** ChemDraw structures, DFT optimized structures, and frontier MO surfaces for **Zn(AMOX)<sub>2</sub> monomers Zn-1 to Zn-5**  
(theory level: B3LYP<sup>1</sup>/ 6,31-g(d,p)<sup>2</sup> PCM<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

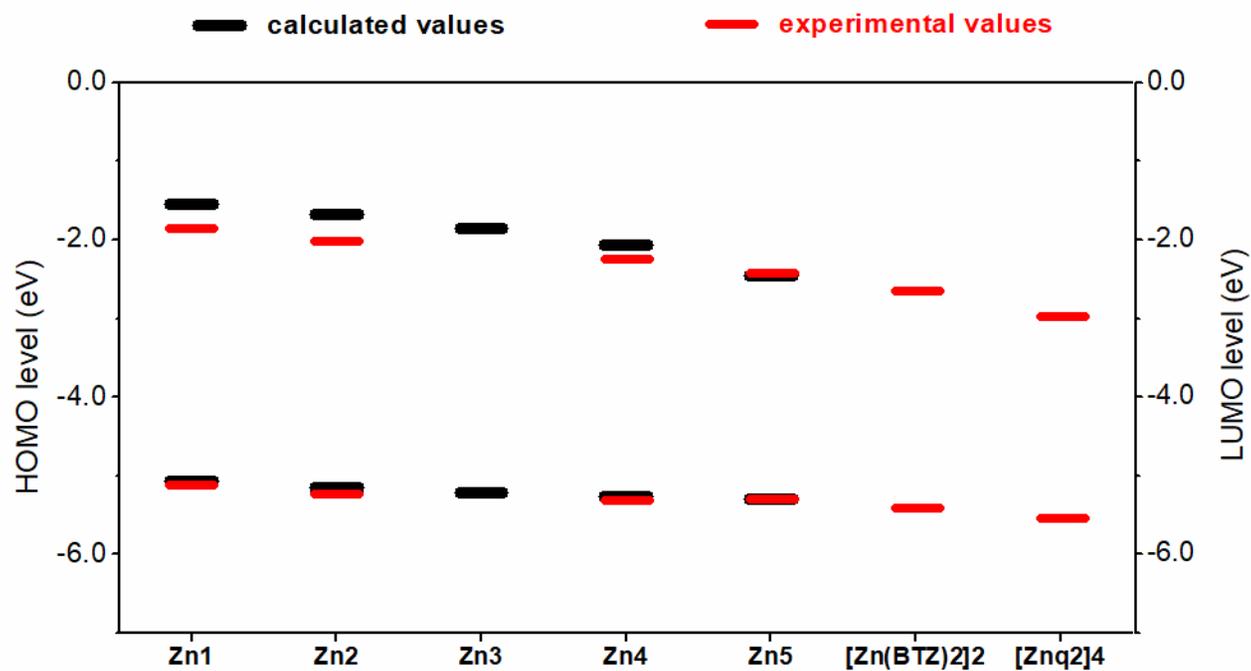
Cpd.	ChemDraw structure	DFT optimized structure	Frontier MO surfaces			
			HOMO/ HOMO-1		LUMO/ LUMO+1	
Zn1						
Zn2						
Zn3						
Zn4						
Zn5						

**Table S2.** TD-DFT calculated lowest energy singlet transitions with selected corresponding NTOs for **Zn(AMOX)<sub>2</sub> monomers Zn-1** to **Zn-5** (theory level: B3LYP<sup>1</sup>/ 6,31-g(d,p)<sup>2</sup> PCM<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

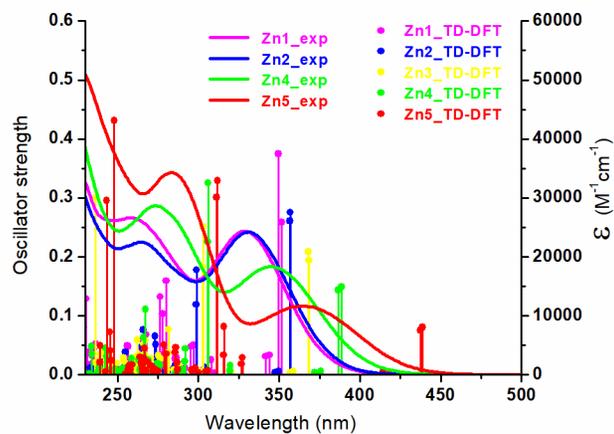
Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
Zn1	351	0.259	HOMO -> LUMO / H-1 -> LUMO	78 / 10		
	350	0.375	HOMO -> L+1 / H-1 -> LUMO	72 / 15		
	344	0.033	H-1 -> LUMO / HOMO -> LUMO	69 / 17		
	342	0.032	H-1 -> L+1 / HOMO -> L+1	74 / 17		
Zn2	357	0.275	HOMO -> LUMO / H-1 -> LUMO H-1 -> L+1 / HOMO -> L+1	42 / 24 20 / 12		
	357	0.261	HOMO -> L+1 / H-1 -> LUMO	55 / 40		
	350	0.006	HOMO -> LUMO H-1 -> LUMO / HOMO -> L+1	54 27 / 15		
	348	0.004	H-1 -> L+1 / HOMO -> L+1	72 / 16		

Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
Zn3	369	0.194	HOMO -> LUMO H-1 -> LUMO / H-1 -> L+1	43 25 / 25		
	368	0.209	HOMO -> L+1 / H-1 -> LUMO	57 / 38		
	359	0.007	HOMO -> LUMO H-1 -> LUMO / HOMO -> L+1	51 24 / 18		
	357	0.004	H-1 -> L+1 HOMO -> L+1 / H-1 -> LUMO	65 19 / 11		
Zn4	389	0.149	H-1 -> LUMO	94		
	386	0.144	HOMO -> L+1	92		
	376	0.006	HOMO -> LUMO	92		
	372	0.004	H-1 -> L+1	96		

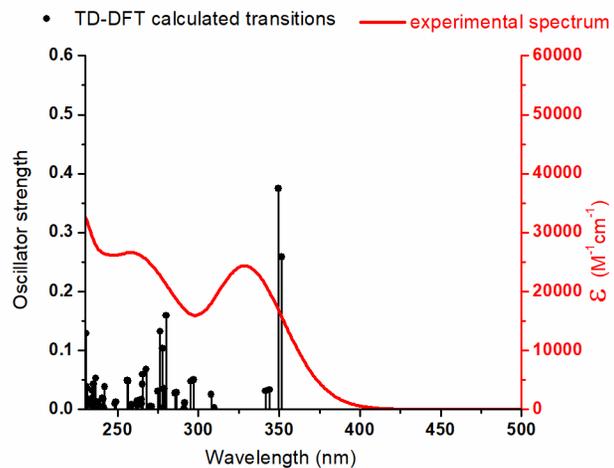
Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
Zn5	439	0.081	H-1 -> LUMO / HOMO -> LUMO	69 / 26		
	438	0.075	HOMO -> L+1 / H-1 -> L+1	71 / 22		
	418	0.005	HOMO -> LUMO / H-1 -> LUMO	66 / 27		
	414	0.004	H-1 -> L+1 / HOMO -> L+1	75 / 21		



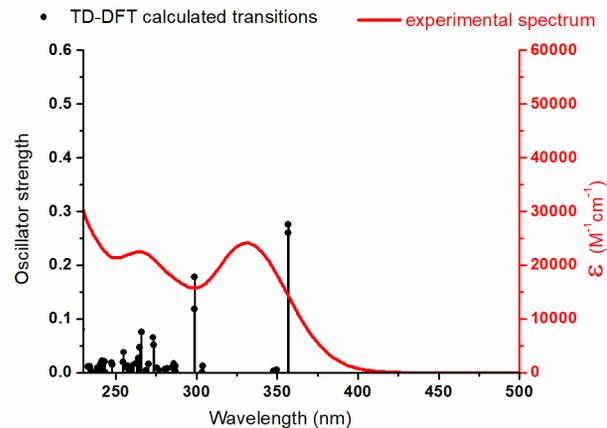
**Fig. S1.** Comparison of experimental and calculated HOMO-LUMO gap for **Zn(AMOX)<sub>2</sub> monomers Zn-1 to Zn-5** vs. those of well-established Zn-based complexes used for *OLEDs* fabrication: [Zn(BTZ)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (BTZ = 2-(2-benzothiazolyl)phenolate)<sup>4</sup> and [Znq<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, (q = quinolin-8-olate).<sup>5</sup>



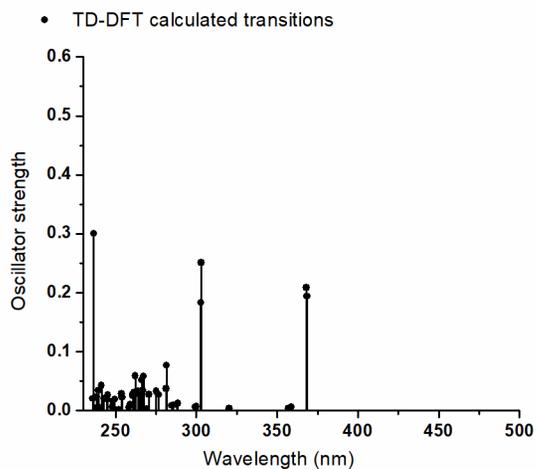
**Fig. S2.** Experimental electronic spectra in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and TD-DFT calculated transitions (theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) for **Zn(AMOX)<sub>2</sub> monomers Zn-1 to Zn-5**



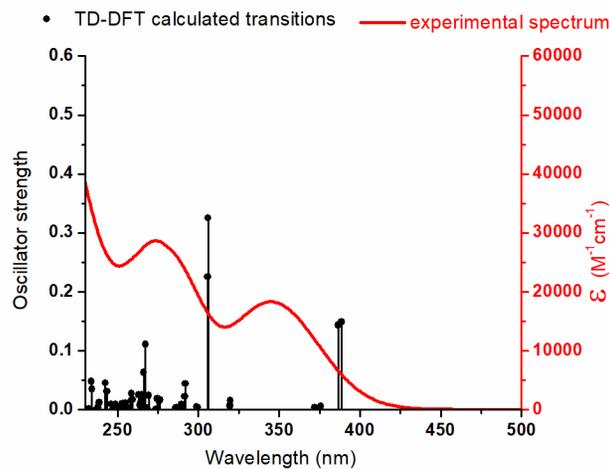
**Fig. S3.** Electronic spectrum of **Zn-1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



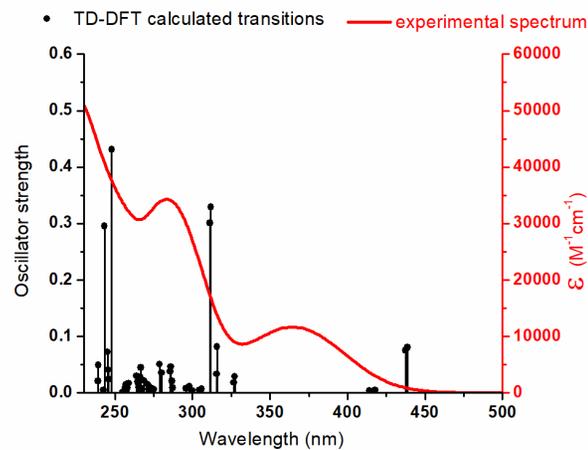
**Fig. S4.** Electronic spectrum of **Zn-2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S5.** TD-DFT calculated transitions for **Zn-3**, theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S6.** Electronic spectrum of **Zn-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S7.** Electronic spectrum of **Zn-5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

## References

1. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
2. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
3. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
4. Yu, G.; Yin, S.; Liu, Y.; Shuai, Z.; Zhu, D., Structures, Electronic States, and Electroluminescent Properties of a Zinc(II) 2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazolate Complex. *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (48), 14816-14824.
5. (a) Hopkins, T. A.; Meerholz, K.; Shaheen, S.; Anderson, M. L.; Schmidt, A.; Kippelen, B.; Padias, A. B.; Hall, H. K., Jr.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R., Substituted Aluminum and Zinc Quinolates with Blue-Shifted Absorbance/Luminescence Bands: Synthesis and Spectroscopic, Photoluminescence, and Electroluminescence Characterization. *Chem Mater* **1996**, *8* (2), 344-51; (b) Sapochak, L. S.; Padmaperuma, A.; Washton, N.; Endrino, F.; Schmett, G. T.; Marshall, J.; Fogarty, D.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R., Effects of Systematic Methyl Substitution of Metal (III) Tris(N-Methyl-8-Quinolinolato) Chelates on Material Properties for Optimum Electroluminescence Device Performance. *J Am Chem Soc* **2001**, *123* (26), 6300-6307.

**Table S4.** Atomic coordinates for DFT optimization of **Zn-1**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.114899	0.895704	1.659637
2	7	0	-2.411392	0.827671	1.211259
3	7	0	-1.721595	-0.714745	-0.321945
4	6	0	-2.731641	-0.050039	0.238836
5	6	0	-4.158676	-0.215581	-0.146181
6	6	0	-4.551693	-0.081945	-1.489648
7	1	0	-3.811327	0.157127	-2.245972
8	6	0	-5.878089	-0.244272	-1.858950
9	1	0	-6.189293	-0.131980	-2.892150
10	6	0	-6.847975	-0.562260	-0.893041
11	6	0	-6.467504	-0.712834	0.447143
12	1	0	-7.192879	-0.965683	1.210280
13	6	0	-5.131638	-0.535059	0.807265
14	1	0	-4.846693	-0.651690	1.847933
15	6	0	-3.249665	1.838215	1.771999
16	6	0	-3.220148	2.021615	3.160086
17	1	0	-2.590361	1.378488	3.763500
18	6	0	-3.989544	3.026749	3.741209
19	1	0	-3.968506	3.160757	4.818562
20	6	0	-4.784347	3.857675	2.946064
21	1	0	-5.382822	4.640303	3.402039
22	6	0	-4.795026	3.682763	1.561222
23	1	0	-5.394712	4.334680	0.933215
24	6	0	-4.021520	2.684088	0.968017
25	1	0	-4.016178	2.562917	-0.108758
26	6	0	-1.888542	-1.821745	-1.185082
27	6	0	-2.735965	-2.905224	-0.895018
28	1	0	-3.332271	-2.891045	0.010603
29	6	0	-2.802093	-3.998919	-1.757803
30	1	0	-3.462664	-4.826915	-1.516111
31	6	0	-2.020632	-4.042741	-2.914770
32	1	0	-2.073534	-4.898613	-3.580666
33	6	0	-1.162600	-2.977719	-3.199039
34	1	0	-0.543823	-2.998850	-4.091661
35	6	0	-1.093986	-1.879532	-2.342904
36	1	0	-0.430359	-1.047930	-2.563458
37	30	0	0.026356	-0.216942	0.516254
38	8	0	1.246560	-1.618383	1.126444
39	7	0	2.543037	-1.221620	0.906968
40	7	0	1.714386	0.581880	-0.209016
41	6	0	2.781695	-0.124347	0.159897
42	6	0	4.184964	0.229308	-0.182762
43	6	0	4.676103	1.510218	0.094721
44	1	0	4.032369	2.238955	0.576550
45	6	0	5.983823	1.869470	-0.229987
46	1	0	6.334385	2.866066	0.007692
47	6	0	6.821125	0.938585	-0.860387
48	6	0	6.333978	-0.345753	-1.154464
49	1	0	6.992281	-1.052440	-1.648594
50	6	0	5.034780	-0.693972	-0.816252
51	1	0	4.671298	-1.689722	-1.048504
52	6	0	3.494968	-1.986493	1.646314
53	6	0	4.448566	-1.377046	2.468882
54	1	0	4.493788	-0.296666	2.538384
55	6	0	5.337137	-2.168430	3.198077
56	1	0	6.077576	-1.690850	3.832601
57	6	0	5.264176	-3.560650	3.130203
58	1	0	5.953914	-4.171954	3.703932
59	6	0	4.290327	-4.163446	2.328471
60	1	0	4.220783	-5.245803	2.276329
61	6	0	3.404126	-3.382969	1.589936
62	1	0	2.638452	-3.837765	0.972450
63	6	0	1.731121	1.614090	-1.172087
64	6	0	2.406860	1.523667	-2.402411
65	1	0	2.992357	0.640114	-2.630613
66	6	0	2.317161	2.558884	-3.333072
67	1	0	2.846407	2.469972	-4.277807
68	6	0	1.548088	3.694101	-3.067049
69	1	0	1.480542	4.494917	-3.797056
70	6	0	0.856667	3.779967	-1.855877
71	1	0	0.245870	4.651287	-1.636883
72	6	0	0.942859	2.751329	-0.919330
73	1	0	0.399851	2.808217	0.019741
74	8	0	-8.118336	-0.704356	-1.356573
75	8	0	8.108131	1.180191	-1.226753
76	6	0	-9.149082	-1.029231	-0.424892
77	1	0	-10.068612	-1.090659	-1.007033
78	1	0	-8.960879	-1.994107	0.059292
79	1	0	-9.255183	-0.252638	0.341025
80	6	0	8.661652	2.467545	-0.957105
81	1	0	8.671931	2.681141	0.117634
82	1	0	9.685844	2.435395	-1.328852
83	1	0	8.110201	3.257334	-1.479556

**Table S5.** Atomic coordinates for DFT optimization of **Zn-2**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.344113	-1.458047	-1.228611
2	7	0	-2.588451	-1.005823	-0.867601
3	7	0	-1.583095	0.870429	-0.047928
4	6	0	-2.712195	0.219178	-0.320520
5	6	0	-4.076656	0.756423	-0.048949
6	6	0	-4.411684	1.193079	1.241134
7	1	0	-3.678663	1.125162	2.038337
8	6	0	-5.682244	1.704883	1.500210
9	1	0	-5.935885	2.031151	2.504132
10	6	0	-6.624062	1.799264	0.472712
11	6	0	-6.291091	1.377962	-0.816472
12	1	0	-7.016802	1.454683	-1.620283
13	6	0	-5.024694	0.855938	-1.077201
14	1	0	-4.768041	0.526532	-2.078821
15	6	0	-3.608137	-1.994216	-1.017393
16	6	0	-3.679942	-2.685647	-2.233200
17	1	0	-2.984135	-2.434295	-3.025083
18	6	0	-4.635232	-3.684588	-2.403876
19	1	0	-4.692379	-4.213787	-3.350279
20	6	0	-5.516226	-4.004609	-1.366502
21	1	0	-6.259708	-4.783835	-1.502986
22	6	0	-5.427130	-3.325270	-0.150566
23	1	0	-6.094903	-3.579387	0.666968
24	6	0	-4.467844	-2.328427	0.034172
25	1	0	-4.386546	-1.816533	0.985795
26	6	0	-1.535784	2.240277	0.301258
27	6	0	-2.203880	3.240127	-0.426727
28	1	0	-2.822543	2.963033	-1.273251
29	6	0	-2.064056	4.582069	-0.074120
30	1	0	-2.588502	5.340047	-0.649214
31	6	0	-1.249648	4.955782	0.997401
32	1	0	-1.141403	6.002243	1.265606
33	6	0	-0.568529	3.968239	1.713079
34	1	0	0.072435	4.242724	2.546146
35	6	0	-0.706243	2.624172	1.368510
36	1	0	-0.182048	1.855049	1.928312
37	30	0	0.020072	-0.220191	-0.576680
38	8	0	1.429906	0.406971	-1.773372
39	7	0	2.657853	0.132520	-1.224907
40	7	0	1.572825	-0.651063	0.620652
41	6	0	2.727890	-0.349625	0.031045
42	6	0	4.063080	-0.517301	0.673842
43	6	0	4.432370	-1.761295	1.206008
44	1	0	3.751389	-2.602451	1.127764
45	6	0	5.670884	-1.918715	1.826381
46	1	0	5.952168	-2.887882	2.226648
47	6	0	6.544735	-0.834289	1.934949
48	6	0	6.176453	0.409792	1.418200
49	1	0	6.848704	1.257788	1.505573
50	6	0	4.943069	0.568652	0.787568
51	1	0	4.659048	1.535604	0.385019
52	6	0	3.734626	0.299409	-2.147289
53	6	0	4.676240	-0.711140	-2.367916
54	1	0	4.611837	-1.642792	-1.818255
55	6	0	5.695066	-0.511174	-3.300574
56	1	0	6.426520	-1.296269	-3.466272
57	6	0	5.763908	0.677206	-4.029249
58	1	0	6.554981	0.825297	-4.757842
59	6	0	4.801773	1.670811	-3.824853
60	1	0	4.842820	2.594762	-4.393724
61	6	0	3.786123	1.485340	-2.890180
62	1	0	3.028426	2.242747	-2.727830
63	6	0	1.443379	-0.935049	1.999123
64	6	0	2.000572	-0.126381	3.005809
65	1	0	2.604832	0.731063	2.730307
66	6	0	1.772184	-0.417118	4.351003
67	1	0	2.211707	0.219015	5.114172
68	6	0	0.978523	-1.505579	4.719812
69	1	0	0.801169	-1.725147	5.768141
70	6	0	0.407864	-2.302397	3.724166
71	1	0	-0.215637	-3.149899	3.994355
72	6	0	0.634587	-2.020135	2.377774
73	1	0	0.195428	-2.640342	1.601885
74	1	0	7.506999	-0.957758	2.422490
75	1	0	-7.611974	2.201495	0.675531

**Table S6.** Atomic coordinates for DFT optimization of **Zn-3**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	35	0	-8.558775	1.372799	-0.783276
2	8	0	-1.171022	-1.886687	1.168718
3	7	0	-2.446313	-1.395559	1.056520
4	7	0	-1.701629	-0.065309	-0.641261
5	6	0	-2.726503	-0.506350	0.085210
6	6	0	-4.137400	-0.064406	-0.108055
7	6	0	-4.450703	1.302008	-0.084764
8	1	0	-3.668761	2.033132	0.090211
9	6	0	-5.761051	1.733713	-0.278085
10	1	0	-6.001693	2.790027	-0.250120
11	6	0	-6.757511	0.786910	-0.509571
12	6	0	-6.470375	-0.576051	-0.549444
13	1	0	-7.255780	-1.298848	-0.737102
14	6	0	-5.157342	-0.996044	-0.345060
15	1	0	-4.927247	-2.055812	-0.373730
16	6	0	-3.310036	-1.823201	2.110848
17	6	0	-3.369031	-3.192218	2.398870
18	1	0	-2.783709	-3.883306	1.803652
19	6	0	-4.171291	-3.642863	3.444232
20	1	0	-4.220834	-4.705655	3.660687
21	6	0	-4.910353	-2.735467	4.209354
22	1	0	-5.535419	-3.090311	5.022892
23	6	0	-4.832063	-1.370431	3.929685
24	1	0	-5.388361	-0.657199	4.530152
25	6	0	-4.024010	-0.907246	2.890110
26	1	0	-3.946663	0.154689	2.687866
27	6	0	-1.851559	0.684059	-1.832276
28	6	0	-2.713808	0.301730	-2.874254
29	1	0	-3.329986	-0.583849	-2.762399
30	6	0	-2.768351	1.045374	-4.052878
31	1	0	-3.441072	0.734101	-4.847040
32	6	0	-1.959716	2.171542	-4.222187
33	1	0	-2.003464	2.744861	-5.143078
34	6	0	-1.087269	2.545546	-3.197401
35	1	0	-0.448421	3.416144	-3.315681
36	6	0	-1.029917	1.809098	-2.014806
37	1	0	-0.355499	2.102081	-1.215389
38	30	0	0.016612	-0.904661	-0.039732
39	35	0	8.483236	1.730736	0.804601
40	8	0	1.269674	-1.892708	-1.170752
41	7	0	2.553071	-1.494628	-0.896826
42	7	0	1.679000	0.092928	0.486506
43	6	0	2.755171	-0.433965	-0.092399
44	6	0	4.143042	0.071000	0.111603
45	6	0	4.651252	0.207531	1.411209
46	1	0	4.040177	-0.071706	2.262793
47	6	0	5.940024	0.692368	1.622720
48	1	0	6.333305	0.787125	2.627959
49	6	0	6.715188	1.055061	0.522540
50	6	0	6.229102	0.940184	-0.778259
51	1	0	6.842196	1.232324	-1.622569
52	6	0	4.941911	0.444645	-0.977673
53	1	0	4.558325	0.351898	-1.988172
54	6	0	3.542667	-2.378586	-1.425466
55	6	0	4.538650	-2.932285	-0.614612
56	1	0	4.584392	-2.680765	0.438540
57	6	0	5.468555	-3.812218	-1.170558
58	1	0	6.242984	-4.237157	-0.539377
59	6	0	5.393388	-4.160060	-2.520006
60	1	0	6.115294	-4.849738	-2.946247
61	6	0	4.376900	-3.625645	-3.317525
62	1	0	4.306670	-3.898048	-4.366191
63	6	0	3.449471	-2.739462	-2.775184
64	1	0	2.650956	-2.324613	-3.379123
65	6	0	1.679389	1.334832	1.161681
66	6	0	2.217149	2.508803	0.605116
67	1	0	2.699686	2.468969	-0.365548
68	6	0	2.122845	3.721016	1.289351
69	1	0	2.544996	4.617211	0.843542
70	6	0	1.483513	3.790855	2.529037
71	1	0	1.409826	4.737285	3.055711
72	6	0	0.932494	2.630910	3.079339
73	1	0	0.428824	2.669494	4.040988
74	6	0	1.026347	1.415255	2.403271
75	1	0	0.604039	0.511214	2.831767

**Table S7. Atomic coordinates for DFT optimization of Zn-4**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	1.157141	1.757236	1.328831
2	7	0	2.434802	1.283968	1.179758
3	7	0	1.704623	0.119808	-0.642224
4	6	0	2.722856	0.492252	0.130045
5	6	0	4.135769	0.069512	-0.096618
6	6	0	4.444675	-1.295102	-0.194483
7	1	0	3.659059	-2.034683	-0.085742
8	6	0	5.755040	-1.704893	-0.419373
9	1	0	5.990259	-2.761813	-0.477672
10	6	0	6.767015	-0.751008	-0.563265
11	6	0	6.466916	0.610591	-0.480033
12	1	0	7.252939	1.348497	-0.592624
13	6	0	5.156591	1.018110	-0.243875
14	1	0	4.926303	2.075689	-0.174708
15	6	0	3.291842	1.615150	2.273502
16	6	0	3.333783	2.950189	2.693796
17	1	0	2.739295	3.688099	2.168126
18	6	0	4.131112	3.306719	3.778378
19	1	0	4.167432	4.343823	4.097541
20	6	0	4.882246	2.338357	4.451620
21	1	0	5.503571	2.619898	5.296098
22	6	0	4.820477	1.006297	4.040332
23	1	0	5.385431	0.244702	4.569022
24	6	0	4.017173	0.636385	2.960444
25	1	0	3.951518	-0.402227	2.658175
26	6	0	1.869234	-0.508667	-1.900027
27	6	0	2.727165	-0.011141	-2.895692
28	1	0	3.325681	0.871096	-2.695809
29	6	0	2.798960	-0.635908	-4.140497
30	1	0	3.467814	-0.237026	-4.897857
31	6	0	2.011476	-1.754677	-4.421505
32	1	0	2.068025	-2.234986	-5.393468
33	6	0	1.143032	-2.242142	-3.441935
34	1	0	0.520781	-3.108573	-3.647016
35	6	0	1.069078	-1.625149	-2.193692
36	1	0	0.398865	-2.005924	-1.428464
37	30	0	-0.020729	0.885409	0.027698
38	8	0	-1.272059	1.926842	-1.056197
39	7	0	-2.555251	1.518072	-0.800369
40	7	0	-1.680313	-0.157837	0.475033
41	6	0	-2.756402	0.407695	-0.065253
42	6	0	-4.146409	-0.105220	0.109092
43	6	0	-4.645683	-0.337679	1.398773
44	1	0	-4.024617	-0.128803	2.262850
45	6	0	-5.937645	-0.823778	1.575512
46	1	0	-6.324987	-0.986344	2.574816
47	6	0	-6.737420	-1.093748	0.461472
48	6	0	-6.243817	-0.878154	-0.827676
49	1	0	-6.865873	-1.087798	-1.690699
50	6	0	-4.954446	-0.383691	-1.001936
51	1	0	-4.574561	-0.212054	-2.003111
52	6	0	-3.541789	2.450885	-1.244278
53	6	0	-4.523760	2.946029	-0.380265
54	1	0	-4.561896	2.610352	0.649489
55	6	0	-5.448250	3.879162	-0.852303
56	1	0	-6.211499	4.259341	-0.180303
57	6	0	-5.380960	4.336828	-2.168905
58	1	0	-6.098211	5.067721	-2.529177
59	6	0	-4.378357	3.858828	-3.018353
60	1	0	-4.314406	4.216567	-4.041435
61	6	0	-3.456686	2.920670	-2.560596
62	1	0	-2.668326	2.548592	-3.204412
63	6	0	-1.674813	-1.446756	1.054147
64	6	0	-2.226848	-2.574010	0.420401
65	1	0	-2.722536	-2.461477	-0.537834
66	6	0	-2.127963	-3.833858	1.011512
67	1	0	-2.561694	-4.692832	0.507375
68	6	0	-1.468913	-3.997988	2.231754
69	1	0	-1.391746	-4.981127	2.685605
70	6	0	-0.901193	-2.884492	2.856338
71	1	0	-0.380460	-2.996573	3.802994
72	6	0	-0.999353	-1.621811	2.273807
73	1	0	-0.562408	-0.753733	2.758632
74	6	0	-8.113207	-1.672451	0.646544
75	6	0	8.170777	-1.196456	-0.868142
76	9	0	9.090132	-0.287172	-0.475201
77	9	0	8.357740	-1.391963	-2.196623
78	9	0	8.472322	-2.366082	-0.259588
79	9	0	-8.094454	-3.028115	0.627171
80	9	0	-8.662844	-1.308182	1.826760
81	9	0	-8.961493	-1.283005	-0.331449

**Table S8.** Atomic coordinates for DFT optimization of **Zn-5**

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	8	0	-1.260676	-0.938620	-1.795644	
2	7	0	-2.528951	-0.771718	-1.307061	
3	7	0	-1.658515	0.645800	0.256774	
4	6	0	-2.734208	0.084935	-0.289413	
5	6	0	-4.130711	0.344243	0.168895	
6	6	0	-4.470000	0.144064	1.515559	
7	1	0	-3.721328	-0.215191	2.212700	
8	6	0	-5.761584	0.396358	1.961516	
9	1	0	-6.024344	0.230841	3.000234	
10	6	0	-6.729807	0.869480	1.059507	
11	6	0	-6.393556	1.085197	-0.287406	
12	1	0	-7.140574	1.456794	-0.979667	
13	6	0	-5.101140	0.820322	-0.724854	
14	1	0	-4.843077	0.985611	-1.764978	
15	6	0	-3.484095	-1.651202	-1.902756	
16	6	0	-3.534247	-1.715635	-3.300620	
17	1	0	-2.870636	-1.087036	-3.882768	
18	6	0	-4.428628	-2.585986	-3.918104	
19	1	0	-4.471383	-2.628955	-5.002095	
20	6	0	-5.268610	-3.398029	-3.149638	
21	1	0	-5.965301	-4.074742	-3.634469	
22	6	0	-5.199186	-3.343620	-1.756924	
23	1	0	-5.834182	-3.984488	-1.153058	
24	6	0	-4.299524	-2.481665	-1.127478	
25	1	0	-4.228201	-2.458565	-0.046206	
26	6	0	-1.719421	1.712455	1.185775	
27	6	0	-2.454934	2.886492	0.951679	
28	1	0	-3.035534	2.982501	0.040294	
29	6	0	-2.427799	3.930593	1.876030	
30	1	0	-3.003071	4.830693	1.678895	
31	6	0	-1.660795	3.830955	3.038989	
32	1	0	-1.640485	4.647613	3.753968	
33	6	0	-0.912335	2.673695	3.267264	
34	1	0	-0.307115	2.583856	4.164788	
35	6	0	-0.937141	1.624529	2.349144	
36	1	0	-0.359941	0.721558	2.526101	
37	30	0	0.013296	0.057884	-0.689128	
38	8	0	1.290783	1.333110	-1.446432	
39	7	0	2.566710	0.964959	-1.114326	
40	7	0	1.668003	-0.717650	0.136996	
41	6	0	2.752699	-0.053764	-0.254609	
42	6	0	4.137775	-0.381873	0.192592	
43	6	0	4.626514	-1.688370	0.041872	
44	1	0	4.002954	-2.447330	-0.417097	
45	6	0	5.907200	-2.015452	0.470385	
46	1	0	6.286694	-3.022950	0.343085	
47	6	0	6.711763	-1.033168	1.072602	
48	6	0	6.224098	0.273999	1.238453	
49	1	0	6.844785	1.027832	1.709508	
50	6	0	4.945148	0.592672	0.797543	
51	1	0	4.569481	1.601712	0.925998	
52	6	0	3.568660	1.665066	-1.854045	
53	6	0	4.556557	0.985011	-2.572959	
54	1	0	4.585035	-0.098434	-2.566865	
55	6	0	5.499191	1.711483	-3.302440	
56	1	0	6.267490	1.181466	-3.856808	
57	6	0	5.443705	3.105466	-3.336835	
58	1	0	6.175033	3.666016	-3.910688	
59	6	0	4.435399	3.776903	-2.638269	
60	1	0	4.381662	4.860881	-2.666839	
61	6	0	3.495482	3.062624	-1.899811	
62	1	0	2.703629	3.569135	-1.360466	
63	6	0	1.657186	-1.653553	1.197399	
64	6	0	2.221488	-1.391521	2.458107	
65	1	0	2.727776	-0.448562	2.634683	
66	6	0	2.121125	-2.331580	3.484159	
67	1	0	2.564817	-2.112163	4.451124	
68	6	0	1.448078	-3.538183	3.280761	
69	1	0	1.370584	-4.264960	4.083403	
70	6	0	0.866365	-3.794465	2.036550	
71	1	0	0.333819	-4.725415	1.864685	
72	6	0	0.965673	-2.861758	1.005246	
73	1	0	0.516864	-3.059068	0.036169	
74	6	0	8.031940	-1.366212	1.521245	
75	7	0	9.103822	-1.636159	1.885107	
76	6	0	-8.062812	1.134653	1.515597	
77	7	0	-9.145105	1.348758	1.885732	

## DFT-TDDFT for [Zn(AMOX)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

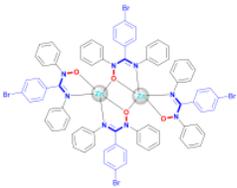
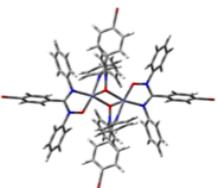
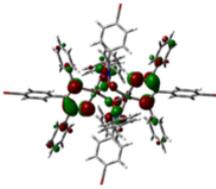
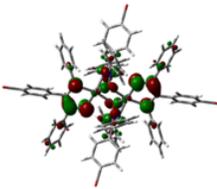
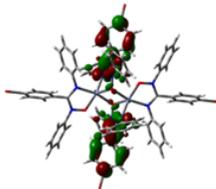
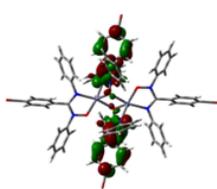
### **Computational details for zinc dimers**

Gaussian09, Revision D.01<sup>1</sup> was used for all theoretical calculations discussed herein, with B3LYP<sup>2</sup> DFT method, 6,31-g(d,p)<sup>3</sup> basis set, in gas phase or using PCM<sup>4</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) solvation model. No symmetry constraints were used for the geometry optimization. Initial atom coordinates for geometry optimization were taken from XRD data (cif) for **ZnD3** and modified for the rest of the series by adding/ replacing the corresponding substituents using GaussView 5.0.<sup>5</sup> The atomic coordinates for the optimized structures are given in Tables S4-S9. No imaginary frequencies were obtained when frequency calculations on optimized geometries were performed. TD-DFT<sup>6</sup> calculations were performed, starting with the optimized geometries of the ground states. GaussView 5.0.<sup>5</sup> Gausssum<sup>7</sup> and Chemissian V.4.44<sup>8</sup> software were used for data analysis, visualisation, and surface plots.

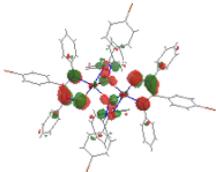
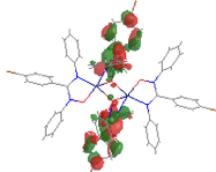
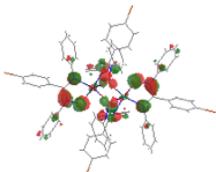
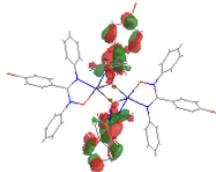
## References

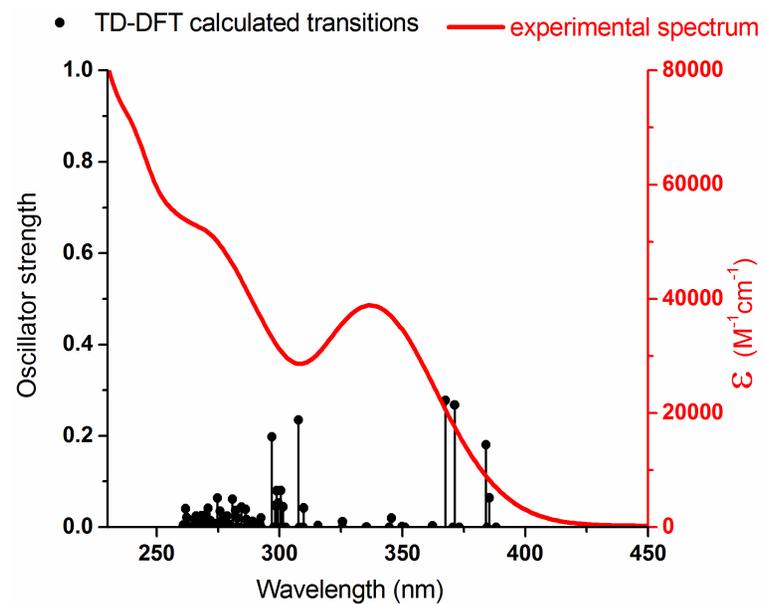
1. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., *Gaussian 09*. 2009.
2. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
3. Francel, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xxiii. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
4. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
5. Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *Gaussview, 5.0.9*, Semichem, Inc.; Shawnee Mission, KS, 2009.
6. (a) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R., Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J Chem Phys* **1998**, *108* (11), 4439-4449; (b) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J Chem Phys* **1998**, *109* (19), 8218-8224.
7. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M., *J Comp Chem* **2008**, *29*, 839-845.
8. Skripnikov, L. *Chemissian V.4.44*, 2005-2016.

**Table S1.** ChemDraw structures, DFT optimized structures, and frontier MO surfaces for  $[\text{Zn}(\text{AMOX})_2]_2$  dimer **Zn-D3** (theory level: B3LYP<sup>1</sup>/ 6,31-g(d,p),<sup>2</sup> PCM:<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cpd.	ChemDraw structure	DFT optimized Structure	Frontier MO surfaces			
			HOMO/ HOMO-1		LUMO/ LUMO+1	
ZnD3						

**Table S2.** TD-DFT calculated lowest energy singlet transitions with selected corresponding NTOs for  $[\text{Zn}(\text{AMOX})_2]_2$  dimer **Zn-D3** (theory level: B3LYP<sup>1</sup>/ 6,31-g(d,p),<sup>2</sup> PCM:<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
ZnD3	388 386	0.0 0.065	HOMO -> LUMO HOMO -> L+1	79 85		
	384 384	0.0 0.181	H-1 -> L+1 / HOMO -> LUMO H-1 -> LUMO	79 / 13 88		



**Fig. S3.** Electronic spectrum of **Zn-D3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## References

1. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
2. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xxiii. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
3. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.

**Table S7.** Atomic coordinates for DFT optimization of **Zn-D3** (theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	30	0	-0.272487	-0.535271	1.492879
2	35	0	-0.052546	-0.741490	10.511706
3	35	0	8.808713	-0.586599	0.870406
4	8	0	1.320177	-1.337872	2.345345
5	8	0	0.641266	-1.175424	-0.401177
6	7	0	1.334880	-1.213839	3.709238
7	7	0	-0.726814	-0.255202	3.553075
8	7	0	2.011861	-1.364075	-0.400412
9	7	0	2.160525	0.886850	-0.736017
10	6	0	0.248870	-0.711298	4.325688
11	6	0	0.200278	-0.720967	5.818867
12	6	0	0.009117	0.474952	6.525017
13	1	0	-0.080810	1.412165	5.986722
14	6	0	-0.060563	0.476261	7.916641
15	1	0	-0.198311	1.404272	8.459264
16	6	0	0.048164	-0.733653	8.599953
17	6	0	0.226569	-1.937636	7.921980
18	1	0	0.303432	-2.870639	8.468105
19	6	0	0.304281	-1.923802	6.530328
20	1	0	0.445973	-2.857922	5.996877
21	6	0	2.574104	-1.580559	4.311391
22	6	0	3.245074	-0.721619	5.189382
23	1	0	2.816061	0.241786	5.438944
24	6	0	4.468810	-1.110754	5.736108
25	1	0	4.983085	-0.442051	6.419635
26	6	0	5.039452	-2.337652	5.392778
27	1	0	5.994120	-2.633343	5.816644
28	6	0	4.378100	-3.179553	4.492779
29	1	0	4.817174	-4.132995	4.214967
30	6	0	3.150643	-2.805628	3.949415
31	1	0	2.635288	-3.443590	3.240836
32	6	0	-1.990540	0.057285	4.112008
33	6	0	-2.794716	-0.927819	4.711840
34	1	0	-2.421784	-1.944554	4.785167
35	6	0	-4.055589	-0.607351	5.215173
36	1	0	-4.659197	-1.382921	5.678214
37	6	0	-4.541511	0.699581	5.126108
38	1	0	-5.521799	0.948803	5.520645
39	6	0	-3.752258	1.681138	4.522605
40	1	0	-4.115234	2.702229	4.447951
41	6	0	-2.491620	1.363689	4.013896
42	1	0	-1.878967	2.127058	3.545377
43	6	0	2.774261	-0.245663	-0.436442
44	6	0	4.230006	-0.345576	-0.132752
45	6	0	5.175613	0.180424	-1.023773
46	1	0	4.851045	0.638727	-1.951990
47	6	0	6.536120	0.105188	-0.732464
48	1	0	7.269941	0.501142	-1.424606
49	6	0	6.939632	-0.486327	0.463913
50	6	0	6.016259	-1.003663	1.370385
51	1	0	6.345221	-1.452295	2.300590
52	6	0	4.658707	-0.934451	1.063474
53	1	0	3.922108	-1.326094	1.755864
54	6	0	2.428091	-2.724012	-0.436775
55	6	0	1.647804	-3.676811	0.234701
56	1	0	0.780433	-3.347403	0.788249
57	6	0	2.007893	-5.021905	0.197871
58	1	0	1.396091	-5.748929	0.723969
59	6	0	3.141895	-5.437668	-0.504968
60	1	0	3.418503	-6.487156	-0.530837
61	6	0	3.906965	-4.489447	-1.185115
62	1	0	4.780224	-4.797120	-1.752801
63	6	0	3.550083	-3.140739	-1.167563
64	1	0	4.133441	-2.424029	-1.729172
65	6	0	2.720129	2.159701	-0.496335
66	6	0	3.299837	2.513171	0.735484
67	1	0	3.362216	1.774609	1.527244
68	6	0	3.775985	3.806386	0.947406
69	1	0	4.219228	4.058467	1.906721
70	6	0	3.675595	4.775898	-0.053178
71	1	0	4.044759	5.782428	0.117813
72	6	0	3.083123	4.437045	-1.271955
73	1	0	2.992072	5.180296	-2.059099
74	6	0	2.605654	3.145630	-1.491238
75	1	0	2.152239	2.882172	-2.441412
76	30	0	0.272487	0.535271	-1.492879
77	35	0	0.052546	0.741490	-10.511706
78	35	0	-8.808713	0.586599	-0.870406
79	8	0	-1.320177	1.337872	-2.345345
80	8	0	-0.641266	1.175424	0.401177
81	7	0	-1.334880	1.213839	-3.709238
82	7	0	0.726814	0.255202	-3.553075
83	7	0	-2.011861	1.364075	0.400412
84	7	0	-2.160525	-0.886850	0.736017
85	6	0	-0.248870	0.711298	-4.325688
86	6	0	-0.200278	0.720967	-5.818867
87	6	0	-0.009117	-0.474952	-6.525017

88	1	0	0.080810	-1.412165	-5.986722
89	6	0	0.060563	-0.476261	-7.916641
90	1	0	0.198311	-1.404272	-8.459264
91	6	0	-0.048164	0.733653	-8.599953
92	6	0	-0.226569	1.937636	-7.921980
93	1	0	-0.303432	2.870639	-8.468105
94	6	0	-0.304281	1.923802	-6.530328
95	1	0	-0.445973	2.857922	-5.996877
96	6	0	-2.574104	1.580559	-4.311391
97	6	0	-3.245074	0.721619	-5.189382
98	1	0	-2.816061	-0.241786	-5.438944
99	6	0	-4.468810	1.110754	-5.736108
100	1	0	-4.983085	0.442051	-6.419635
101	6	0	-5.039452	2.337652	-5.392778
102	1	0	-5.994120	2.633343	-5.816644
103	6	0	-4.378100	3.179553	-4.492779
104	1	0	-4.817174	4.132995	-4.214967
105	6	0	-3.150643	2.805628	-3.949415
106	1	0	-2.635288	3.443590	-3.240836
107	6	0	1.990540	-0.057285	-4.112008
108	6	0	2.794716	0.927819	-4.711840
109	1	0	2.421784	1.944554	-4.785167
110	6	0	4.055589	0.607351	-5.215173
111	1	0	4.659197	1.382921	-5.678214
112	6	0	4.541511	-0.699581	-5.126108
113	1	0	5.521799	-0.948803	-5.520645
114	6	0	3.752258	-1.681138	-4.522605
115	1	0	4.115234	-2.702229	-4.447951
116	6	0	2.491620	-1.363689	-4.013896
117	1	0	1.878967	-2.127058	-3.545377
118	6	0	-2.774261	0.245663	0.436442
119	6	0	-4.230006	0.345576	0.132752
120	6	0	-5.175613	-0.180424	1.023773
121	1	0	-4.851045	-0.638727	1.951990
122	6	0	-6.536120	-0.105188	0.732464
123	1	0	-7.269941	-0.501142	1.424606
124	6	0	-6.939632	0.486327	-0.463913
125	6	0	-6.016259	1.003663	-1.370385
126	1	0	-6.345221	1.452295	-2.300590
127	6	0	-4.658707	0.934451	-1.063474
128	1	0	-3.922108	1.326094	-1.755864
129	6	0	-2.428091	2.724012	0.436775
130	6	0	-1.647804	3.676811	-0.234701
131	1	0	-0.780433	3.347403	-0.788249
132	6	0	-2.007893	5.021905	-0.197871
133	1	0	-1.396091	5.748929	-0.723969
134	6	0	-3.141895	5.437668	0.504968
135	1	0	-3.418503	6.487156	0.530837
136	6	0	-3.906965	4.489447	1.185115
137	1	0	-4.780224	4.797120	1.752801
138	6	0	-3.550083	3.140739	1.167563
139	1	0	-4.133441	2.424029	1.729172
140	6	0	-2.720129	-2.159701	0.496335
141	6	0	-3.299837	-2.513171	-0.735484
142	1	0	-3.362216	-1.774609	-1.527244
143	6	0	-3.775985	-3.806386	-0.947406
144	1	0	-4.219228	-4.058467	-1.906721
145	6	0	-3.675595	-4.775898	0.053178
146	1	0	-4.044759	-5.782428	-0.117813
147	6	0	-3.083123	-4.437045	1.271955
148	1	0	-2.992072	-5.180296	2.059099
149	6	0	-2.605654	-3.145630	1.491238
150	1	0	-2.152239	-2.882172	2.441412

## DFT-TDDFT for Al(AMOX)<sub>3</sub>

### **Computational details for aluminum complexes**

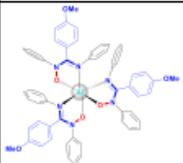
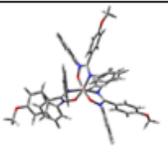
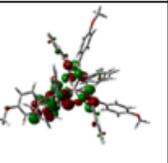
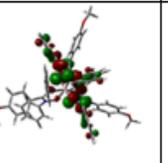
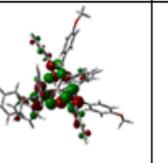
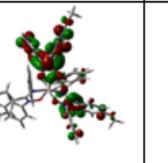
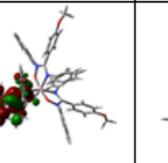
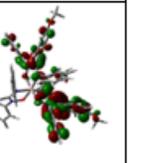
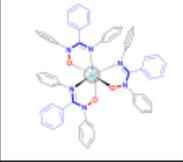
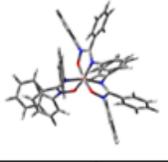
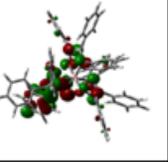
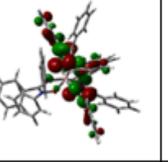
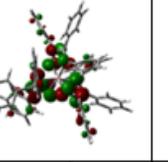
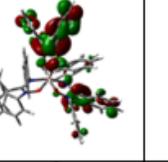
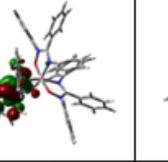
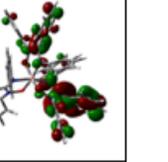
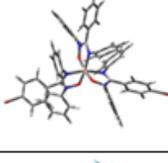
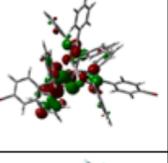
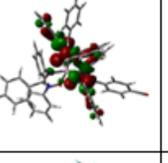
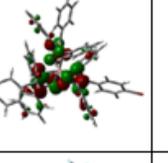
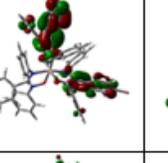
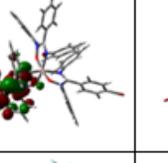
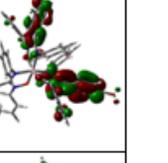
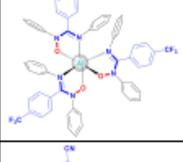
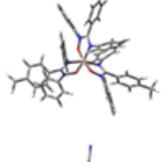
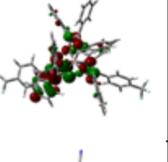
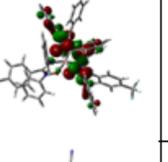
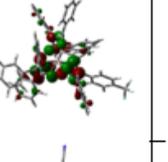
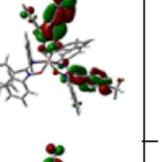
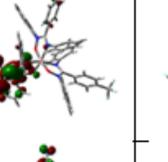
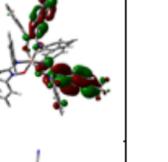
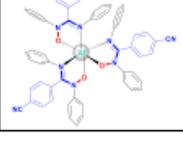
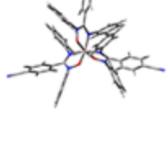
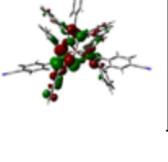
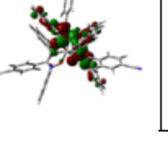
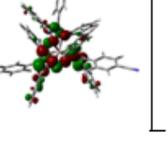
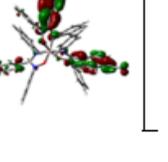
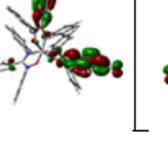
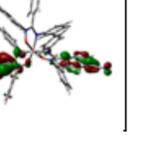
Gaussian16, Revision B.01<sup>1</sup> was used for all theoretical calculations discussed herein, with B3LYP<sup>2</sup> DFT method, 6,31-g(d,p)<sup>3</sup> basis set, in gas phase or using PCM<sup>4</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) solvation model. No symmetry constraints were used for the geometry optimization. Initial atom coordinates for geometry optimization of the compounds were taken from XRD data (cif) for **Al-2** and **Al-5**. For the other Al complexes the initial atomic coordinates were obtained from those of **Al-2** by the addition/ replacement of the corresponding substituent groups in the structures, using GaussView 5.0.<sup>5</sup> The atomic coordinates for the optimized structures are given in Tables S4-S8. No imaginary frequencies were obtained when frequency calculations on optimized geometries were performed. TD-DFT<sup>6</sup> calculations were performed, starting with the optimized geometries of the ground states. GaussView 5.0.<sup>5</sup> Gausssum<sup>7</sup> and Chemission V.4.44<sup>8</sup> software were used for data analysis, visualisation, and surface plots.

## References

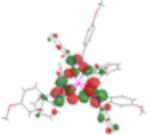
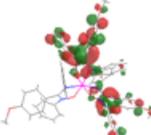
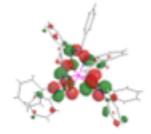
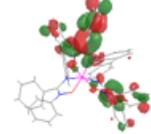
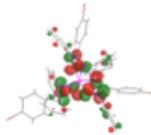
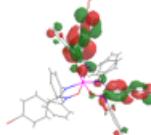
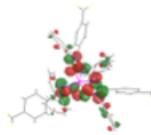
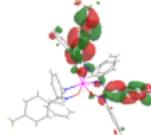
1. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. B.01*, Wallingford, CT, 2016.
2. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
3. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
4. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
5. Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *Gaussview, 5.0.9*, Semichem, Inc.; Shawnee Mission, KS, 2009.
6. (a) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R., Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J Chem Phys* **1998**, *108* (11), 4439-4449; (b) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J Chem Phys* **1998**, *109* (19), 8218-8224.
7. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M., *J Comp Chem* **2008**, *29*, 839-845.

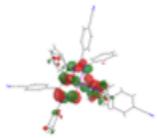
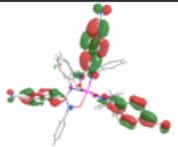
8. Skripnikov, L. *Chemissian V.4.44*, 2005-2016.

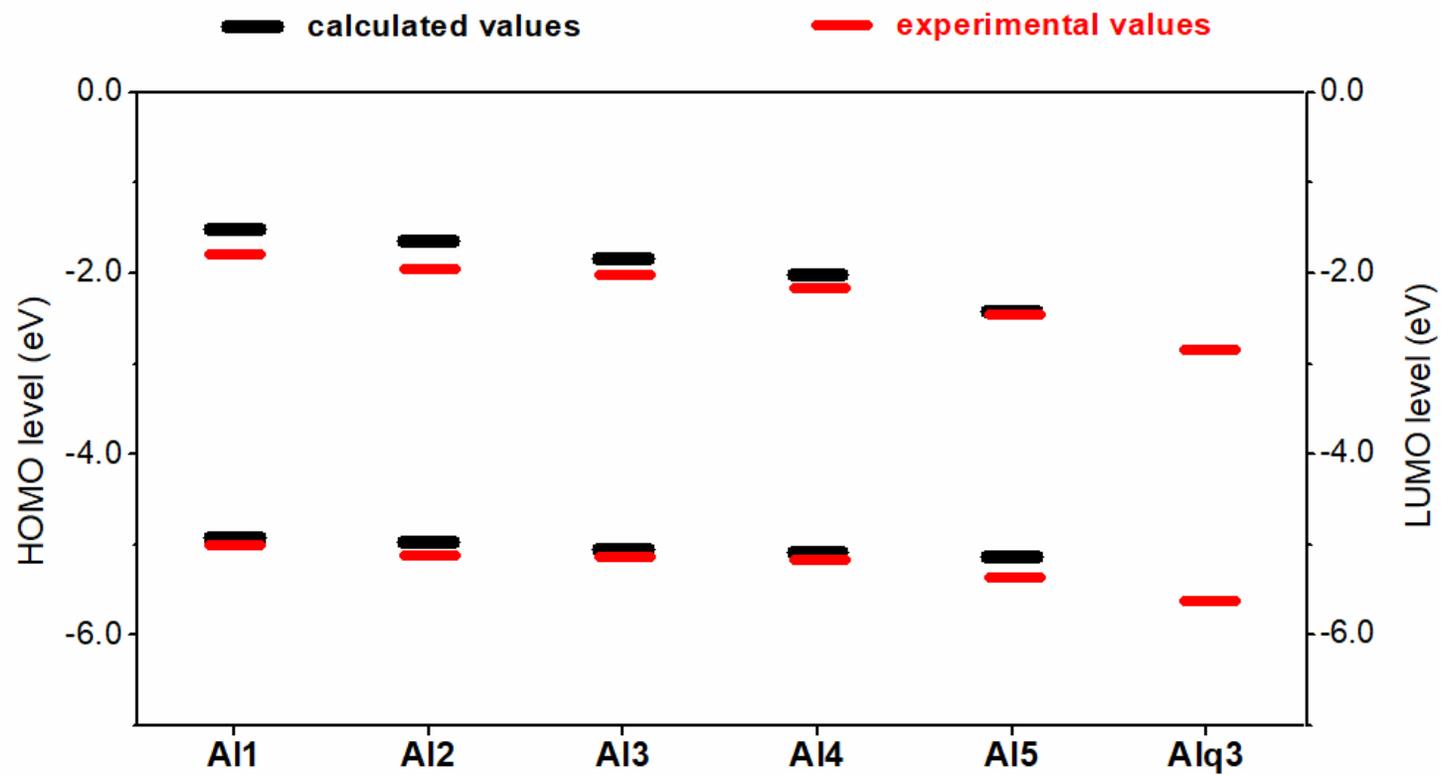
**Table S1.** ChemDraw structures, DFT optimized structures, and frontier MO surfaces for Al(AMOX)<sub>3</sub> Al-1 to Al-5 (theory level: B3LYP<sup>1/</sup> 6,31-g(d,p)<sup>2</sup> PCM<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cpd.	ChemDraw structure	DFT optimized structure	Frontier MO surfaces					
			H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2
Al1								
Al2								
Al3								
Al4								
Al5								

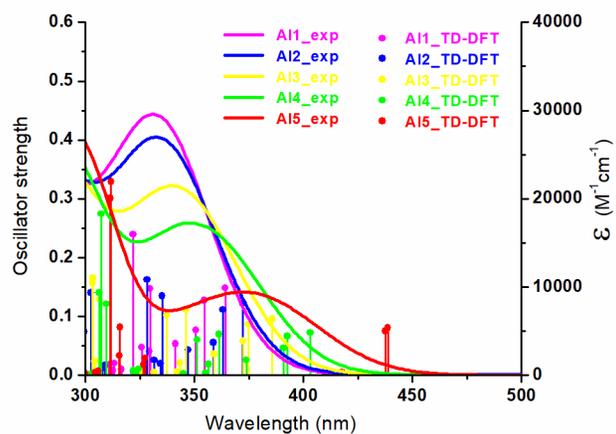
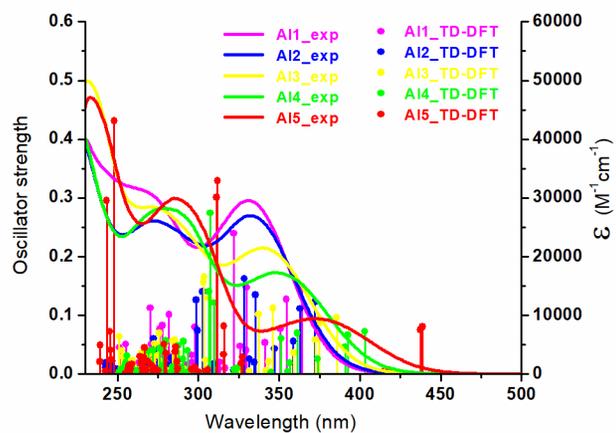
**Table S2.** TD-DFT calculated lowest energy singlet transitions with selected corresponding natural transition orbitals (NTOs) for Al(AMOX)<sub>3</sub> Al-1 to Al-5 (theory level: B3LYP<sup>1</sup>/ 6,31-g(d,p)<sup>2</sup> PCM<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
Al1	364	0.148	HOMO -> LUMO	98		
	355	0.128	HOMO -> L+1	98		
	351	0.077	HOMO -> L+2	91		
	341	0.054	H-1 -> LUMO	91		
Al2	372	0.123	HOMO -> LUMO	98		
	363	0.112	HOMO -> L+1	97		
	359	0.056	HOMO -> L+2	91		
	347	0.043	H-1 -> LUMO	91		
Al3	386	0.096	HOMO -> LUMO	98		
	375	0.087	HOMO -> L+1	96		
	372	0.058	HOMO -> L+2	90		
	359	0.036	H-1 -> LUMO	90		
Al4	403	0.072	HOMO -> LUMO	97		
	393	0.066	HOMO -> L+1	95		
	391	0.047	HOMO -> L+2	89		
	374	0.026	H-1 -> LUMO	88		

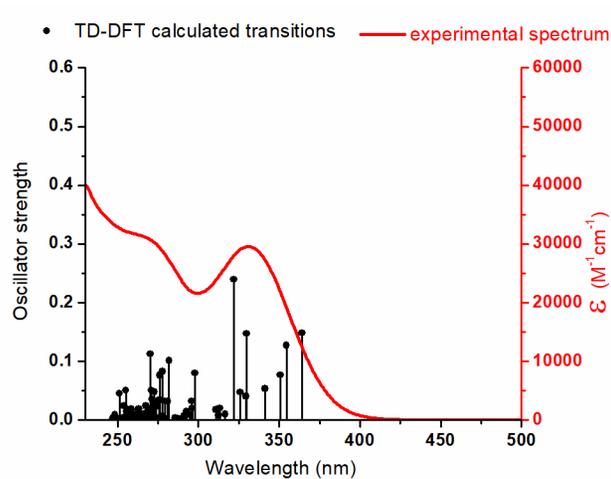
Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
A15	458	0.057	HOMO -> LUMO	94		
	445	0.031	HOMO -> L+1	83		
	443	0.017	HOMO -> L+2	88		
	417	0.021	H-1 -> LUMO	88		



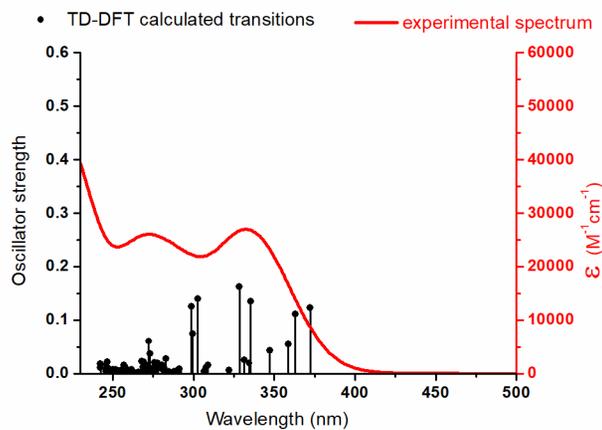
**Fig. S1.** Comparison of experimental and calculated HOMO-LUMO gap for  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  Al-1 to Al-5 vs. those of  $\text{Alq}_3$  (q = quinolin-8-olate),<sup>4</sup> a well-established Al-based complex used for *OLEDs* fabrication



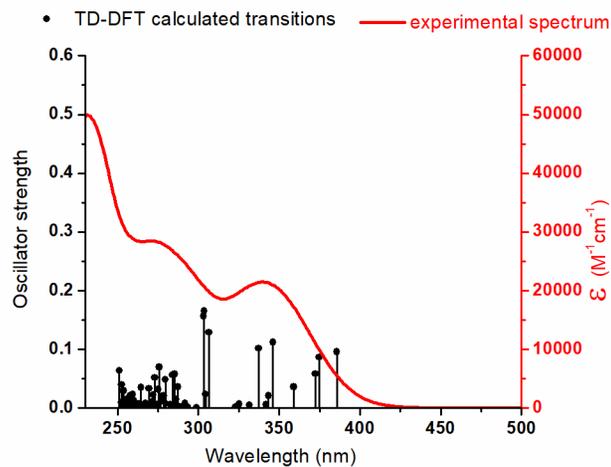
**Fig. S2.** Experimental electronic spectra in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and TD-DFT calculated transitions (theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) for  $\text{Al}(\text{AMOX})_3$  Al-1 to Al-5 (top) with highlight of the lowest energy portion of the spectra (bottom)



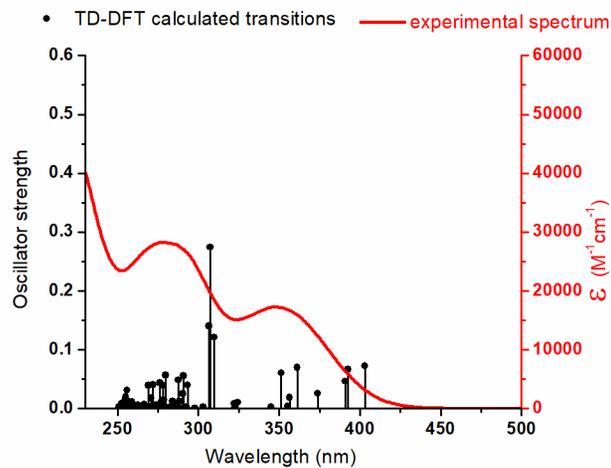
**Fig. S3.** Electronic spectrum of **AI-1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



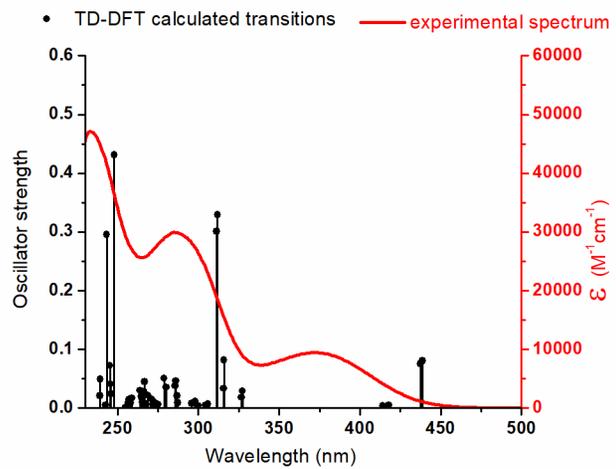
**Fig. S4.** Electronic spectrum of **AI-2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S5.** Electronic spectrum of **Al-3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S6.** Electronic spectrum of **Al-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S7.** Electronic spectrum of **Al-5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## References

1. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
2. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xxiii. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
3. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
4. (a) Yu, G.; Yin, S.; Liu, Y.; Shuai, Z.; Zhu, D., Structures, Electronic States, and Electroluminescent Properties of a Zinc(Ii) 2-(2-Hydroxyphenyl)Benzothiazolate Complex. *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (48), 14816-14824; (b) Hopkins, T. A.; Meerholz, K.; Shaheen, S.; Anderson, M. L.; Schmidt, A.; Kippelen, B.; Padias, A. B.; Hall, H. K., Jr.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R., Substituted Aluminum and Zinc Quinolates with Blue-Shifted Absorbance/Luminescence Bands: Synthesis and Spectroscopic, Photoluminescence, and Electroluminescence Characterization. *Chem Mater* **1996**, *8* (2), 344-51.

**Table S4.** Atomic coordinates for DFT optimization of AI-1

Standard orientation:			
Center Coordinates Number Y	Atomic (Angstroms) Number Z	Atomic Type	X
1	13	0	0.198971
-0.280071	0.190847	8	0
2	8	0	1.106548
-1.524384	1.293803	8	0
3	8	0	0.418797
1.031493	1.535519	8	0
4	8	0	-0.221292
-1.423467	-1.252745	7	0
5	7	0	2.098747
-0.088426	-0.568381	7	0
6	7	0	-1.344320
-2.193446	-1.063210	7	0
7	7	0	-0.657210
1.358401	-0.732171	7	0
8	7	0	-1.577330
-1.037290	0.861714	7	0
9	7	0	2.477797
-1.464419	1.188105	7	0
10	7	0	0.051915
2.308492	1.189308	6	0
11	6	0	-3.371369
-2.662819	0.223890	6	0
12	6	0	-1.695729
-4.583714	-1.562105	1	0
13	1	0	-1.797712
-4.802384	-0.505982	6	0
14	6	0	-2.082748
-1.944541	0.034213	6	0
15	6	0	-1.469881
-3.269169	-1.987551	6	0
16	6	0	2.981199
-0.774903	0.146352	6	0
17	6	0	-4.372669
-2.608994	-0.761068	1	0
18	1	0	-4.202680
-2.041646	-1.670409	6	0
19	6	0	-0.591705
2.455358	0.016098	6	0
20	6	0	-1.534061
1.302803	-1.851843	6	0
21	6	0	-1.174750
3.774345	-0.345531	6	0
22	6	0	0.500497
3.309461	2.094746	6	0
23	6	0	4.436534
-0.852095	-0.152624	6	0
24	6	0	-2.300595
-0.551158	1.981267	6	0
25	6	0	3.174538
-2.082150	2.262332	6	0
26	6	0	-1.028389
0.982937	-3.120571	1	0
27	1	0	0.035458
0.815536	-3.236371	6	0
28	6	0	-0.850918
4.384713	-1.570045	1	0
29	1	0	-0.163192
3.893460	-2.250275	6	0
30	6	0	-2.915462
1.508022	-1.707523	1	0
31	1	0	-3.316032
1.745403	-0.727716	6	0
32	6	0	1.098083
4.496402	1.652306	1	0
33	1	0	1.215382
4.684783	0.591991	6	0
34	6	0	-1.691054
-0.593561	3.245275	1	0
35	1	0	-0.700369
-1.026025	3.326812	6	0
36	6	0	2.465678
0.485518	-1.816173	6	0
37	6	0	5.215489
0.314221	-0.249650	1	0
38	1	0	4.757481
1.283421	-0.084766	6	0
39	6	0	-2.071704
4.422265	0.510708	1	0
40	1	0	-2.342420
3.959810	1.454465	6	0
41	6	0	-1.784811
-5.608563	-2.504849	1	0
42	1	0	-1.963884
-6.625632	-2.169192	6	0
43	6	0	-5.581538
-3.264277	-0.578735	1	0
44	1	0	-6.360913
-3.221359	-1.332253		

58	6	0	-3.257622	1.102708	-4.070995
59	1	0	-3.920228	1.028208	-4.928095
60	6	0	0.390820	3.049298	3.467338
61	1	0	-0.051825	2.114972	3.790412
62	6	0	2.696937	-3.310688	2.738904
63	1	0	1.830366	-3.756931	2.266432
64	6	0	-2.350906	-0.086762	4.364525
65	1	0	-1.868552	-0.136250	5.336934
66	6	0	3.334156	-3.933882	3.809387
67	1	0	2.961643	-4.888419	4.169285
68	6	0	5.052020	-2.089056	-0.373187
69	1	0	4.465128	-2.999771	-0.309590
70	6	0	4.904961	-2.107692	3.949887
71	1	0	5.753628	-1.626350	4.426629
72	6	0	-4.230789	0.530623	2.986478
73	1	0	-5.217866	0.970975	2.875595
74	6	0	7.177808	-1.008053	-0.760617
75	6	0	-3.624514	0.476845	4.242972
76	1	0	-4.135973	0.871016	5.116093
77	6	0	3.064925	0.260683	-4.158890
78	1	0	3.288346	-0.376865	-5.009655
79	6	0	2.787689	2.456377	-3.199511
80	1	0	2.803065	3.538380	-3.296062
81	6	0	1.420346	5.188177	3.952995
82	1	0	1.775802	5.918192	4.673642
83	6	0	4.444713	-3.340586	4.416016
84	1	0	4.939000	-3.829086	5.250080
85	6	0	0.848110	3.989476	4.387908
86	1	0	0.754701	3.784440	5.450262
87	6	0	6.410199	-2.177414	-0.678933
88	1	0	6.853130	-3.150567	-0.850152
89	6	0	3.082573	1.650244	-4.301598
90	1	0	3.322511	2.099512	-5.260547
91	6	0	-1.290158	-2.993008	-3.349141
92	1	0	-1.095800	-1.972623	-3.656841
93	6	0	-3.620693	-3.386159	1.395430
94	1	0	-2.862730	-3.432144	2.170409
95	6	0	-1.369367	-4.026267	-4.280072
96	1	0	-1.236126	-3.805902	-5.335113
97	6	0	-1.622924	-5.336585	-3.864426
98	1	0	-1.685427	-6.138947	-4.593149
99	6	0	-2.634932	5.652344	0.171041
100	1	0	-3.331458	6.123425	0.853300
101	6	0	-3.767914	1.412127	-2.808813
102	1	0	-4.833418	1.578174	-2.676205
103	6	0	4.268380	-1.468467	2.885819
104	1	0	4.614066	-0.499683	2.546523
105	6	0	-1.884377	0.889380	-4.218450
106	1	0	-1.473258	0.651939	-5.195876
107	6	0	-2.292450	6.257352	-1.045715
108	1	0	2.755665	-0.319660	-2.927867
109	6	0	2.724617	-1.398833	-2.820116
110	8	0	-2.772147	7.455269	-1.475263
111	8	0	8.507708	-0.974419	-1.044277
112	8	0	-7.030310	-4.609587	0.675867
113	6	0	-3.687388	8.159990	-0.637682
114	1	0	-3.932086	9.079042	-1.170337
115	1	0	-4.603411	7.581999	-0.471100
116	1	0	-3.234374	8.409455	0.328517
117	6	0	-7.332186	-5.368455	1.845654
118	1	0	-7.317956	-4.741182	2.744120
119	1	0	-8.337890	-5.761142	1.695102
120	1	0	-6.632408	-6.202091	1.973382
121	6	0	9.184651	-2.209647	-1.271328
122	1	0	10.223155	-1.947746	-1.474326
123	1	0	9.139368	-2.858389	-0.389240
124	1	0	8.768801	-2.741073	-2.134807

**Table S5.** Atomic coordinates for DFT optimization of Al-2

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	13	0	-0.162525	-0.224941	-0.171839
2	8	0	-1.087953	-1.409325	-1.325341
3	8	0	-0.729285	1.228773	-1.242362
4	8	0	0.605393	-1.497112	0.995734
5	7	0	-1.931236	-0.399647	0.860604
6	7	0	1.765590	-2.070249	0.533786
7	7	0	0.649640	1.359558	0.876780
8	7	0	1.556935	-0.636153	-1.197741
9	7	0	-2.418618	-1.569005	-1.015287
10	7	0	-0.414850	2.478387	-0.769471
11	6	0	3.597516	-2.083103	-1.091566
12	6	0	2.453725	-4.437129	0.599632
13	1	0	2.392847	-4.497511	-0.480392
14	6	0	2.283410	-1.574625	-0.603951
15	6	0	2.164272	-3.233547	1.252738
16	6	0	-2.826895	-1.100535	0.177764
17	6	0	4.734803	-1.996612	-0.276118
18	1	0	4.652361	-1.563569	0.715660
19	6	0	0.377725	2.532243	0.314162
20	6	0	1.675273	1.252635	1.858662
21	6	0	0.893166	3.848190	0.788963
22	6	0	-1.049189	3.544857	-1.466953
23	6	0	-4.201318	-1.416119	0.663980
24	6	0	2.029241	0.083308	-2.326297
25	6	0	-3.196346	-2.156002	-2.051231
26	6	0	1.379690	0.718999	3.121462
27	1	0	0.360547	0.427408	3.344201
28	6	0	0.661097	4.257118	2.110251
29	1	0	0.094993	3.616606	2.778482
30	6	0	2.999481	1.620561	1.573029
31	1	0	3.238018	2.025614	0.595323
32	6	0	-1.682948	4.595188	-0.792088
33	1	0	-1.688551	4.622568	0.290971
34	6	0	1.232034	0.120821	-3.481267
35	1	0	0.296740	-0.427670	-3.482458
36	6	0	-2.173138	-0.035481	2.213762
37	6	0	-5.089725	-0.384698	1.000969
38	1	0	-4.782623	0.649103	0.884484
39	6	0	1.634842	4.672751	-0.068784
40	1	0	1.825446	4.354019	-1.088548
41	6	0	2.816302	-5.557986	1.347697
42	1	0	3.043992	-6.488192	0.835915
43	6	0	5.967024	-2.455424	-0.741187
44	1	0	6.843803	-2.380188	-0.105303
45	6	0	1.151450	5.482198	2.560212
46	1	0	0.960217	5.795488	3.581977
47	6	0	3.232119	0.806520	-2.308050
48	1	0	3.849633	0.791260	-1.416427
49	6	0	6.072446	-3.008718	-2.019033
50	1	0	7.031588	-3.368985	-2.378558
51	6	0	4.942084	-3.094775	-2.835632
52	1	0	5.019242	-3.523547	-3.830062
53	6	0	-2.316508	1.316840	2.555908
54	1	0	-2.293192	2.062598	1.768432
55	6	0	-6.365929	-0.686511	1.474502
56	1	0	-7.050930	0.118008	1.723925
57	6	0	-2.308244	5.606281	-1.522517
58	1	0	-2.795160	6.420144	-0.993767
59	6	0	3.699558	0.951241	3.793023
60	1	0	4.478274	0.837243	4.541203
61	6	0	-1.080617	3.487826	-2.866573
62	1	0	-0.603608	2.655384	-3.369883
63	6	0	-2.653656	-3.244093	-2.748097
64	1	0	-1.674546	-3.613470	-2.468117
65	6	0	1.641365	0.850368	-4.597162
66	1	0	1.017842	0.860460	-5.486948
67	6	0	-3.373536	-3.828811	-3.787208
68	1	0	-2.949938	-4.675395	-4.319322
69	6	0	-4.602392	-2.750372	0.820816
70	1	0	-3.915448	-3.551262	0.566767
71	6	0	-5.195977	-2.239442	-3.457832
72	1	0	-6.126889	-1.834092	-3.739043
73	6	0	3.636556	1.534805	-3.428455
74	1	0	4.572253	2.086063	-3.397585
75	6	0	-6.761042	-2.017495	1.628917
76	1	0	-7.753857	-2.250216	2.001937
77	6	0	2.845655	1.560300	-4.578528
78	1	0	3.161652	2.127629	-5.448860
79	6	0	-2.396376	-0.619817	4.560036
80	1	0	-2.423063	-1.379815	5.335773
81	6	0	-2.503293	1.694119	3.886573
82	1	0	-2.622971	2.745241	4.133728
83	6	0	-2.329206	5.563601	-2.917573
84	1	0	-2.824483	6.348585	-3.480667
85	6	0	-4.631945	-3.335213	-4.142968
86	1	0	-5.190373	-3.793910	-4.953104
87	6	0	-1.717846	4.497627	-3.583829
88	1	0	-1.734120	4.452413	-4.668692
89	6	0	-5.876067	-3.047896	1.304490

90	1	0	-6.176155	-4.083982	1.427570
91	6	0	-2.543446	0.728284	4.895115
92	1	0	-2.687781	1.022755	5.930205
93	6	0	2.194280	-3.167208	2.651511
94	1	0	1.946704	-2.232050	3.139518
95	6	0	3.710381	-2.628294	-2.378642
96	1	0	2.834054	-2.688751	-3.015512
97	6	0	2.545490	-4.296040	3.388304
98	1	0	2.574200	-4.238728	4.472372
99	6	0	2.864008	-5.493585	2.741186
100	1	0	3.138750	-6.370653	3.319091
101	6	0	2.132648	5.892339	0.388735
102	1	0	2.711098	6.522089	-0.280210
103	6	0	4.001279	1.474278	2.534285
104	1	0	5.019125	1.769338	2.294929
105	6	0	-4.442799	-1.637689	-2.423033
106	1	0	-4.845128	-0.770660	-1.913460
107	6	0	2.384162	0.575593	4.079207
108	1	0	2.134852	0.171254	5.056463
109	6	0	1.888659	6.301353	1.701639
110	1	0	2.273960	7.252849	2.055420
111	6	0	-2.209228	-1.001242	3.230588
112	1	0	-2.080855	-2.046826	2.970285

---

**Table S6.** Atomic coordinates for DFT optimization of Al-3

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	13	0	0.248006	-0.360377	0.276895
2	8	0	1.082713	-1.710902	1.310947
3	8	0	0.431182	0.842662	1.726555
4	8	0	-0.139538	-1.385988	-1.263487
5	7	0	2.178768	-0.153657	-0.388900
6	7	0	-1.282325	-2.142257	-1.171974
7	7	0	-0.540903	1.356524	-0.554710
8	7	0	-1.568961	-1.120880	0.822499
9	7	0	2.454544	-1.720001	1.222927
10	7	0	0.069874	2.141392	1.472868
11	6	0	-3.358826	-2.670012	0.010958
12	6	0	-1.631276	-4.486831	-1.847742
13	1	0	-1.740849	-4.781317	-0.810721
14	6	0	-2.052639	-1.958153	-0.085884
15	6	0	-1.398035	-3.146640	-2.176092
16	6	0	3.009390	-0.949367	0.271534
17	6	0	-4.326384	-2.515204	-0.991055
18	1	0	-4.122202	-1.879658	-1.846260
19	6	0	-0.510564	2.384482	0.286316
20	6	0	-1.355636	1.404507	-1.721916
21	6	0	-1.074638	3.734570	0.002373
22	6	0	0.446592	3.065092	2.489108
23	6	0	4.471500	-1.055814	-0.002984
24	6	0	-2.326388	-0.705099	1.948513
25	6	0	3.102326	-2.513108	2.210860
26	6	0	-0.780537	1.198106	-2.984179
27	1	0	0.288235	1.037215	-3.057377
28	6	0	-0.664540	4.441791	-1.136551
29	1	0	0.075450	4.011286	-1.802553
30	6	0	-2.742588	1.602049	-1.633938
31	1	0	-3.196298	1.751483	-0.659826
32	6	0	1.082511	4.274886	2.186340
33	1	0	1.291591	4.538636	1.156421
34	6	0	-1.761869	-0.846722	3.225937
35	1	0	-0.779112	-1.296427	3.310316
36	6	0	2.615372	0.560501	-1.539160
37	6	0	5.296032	0.074451	0.083414
38	1	0	4.876208	1.030181	0.376925
39	6	0	-2.039191	4.297363	0.849065
40	1	0	-2.372501	3.753378	1.726534
41	6	0	-1.715188	-5.440627	-2.862999
42	1	0	-1.900709	-6.478631	-2.604156
43	6	0	-5.556792	-3.163149	-0.895866
44	1	0	-6.305265	-3.038215	-1.669505
45	6	0	-1.195292	5.698491	-1.419759
46	1	0	-0.870995	6.247643	-2.295889
47	6	0	-3.588636	-0.103396	1.826275
48	1	0	-4.027010	0.022389	0.842025
49	6	0	-5.810035	-3.972620	0.209502
50	6	0	-4.865314	-4.140114	1.220680
51	1	0	-5.079139	-4.772973	2.073956
52	6	0	2.673767	1.961266	-1.507214
53	1	0	2.434902	2.476115	-0.582457

54	6	0	6.658114	-0.018257	-0.195734
55	1	0	7.295477	0.854794	-0.119162
56	6	0	1.448547	5.138464	3.219434
57	1	0	1.938216	6.077235	2.979004
58	6	0	-2.955062	1.412432	-4.039037
59	1	0	-3.569866	1.418309	-4.934037
60	6	0	0.218658	2.703696	3.823318
61	1	0	-0.255214	1.753168	4.037651
62	6	0	2.575805	-3.781369	2.489400
63	1	0	1.709603	-4.125833	1.937382
64	6	0	-2.456491	-0.414213	4.355153
65	1	0	-2.010586	-0.541169	5.337775
66	6	0	3.168012	-4.575091	3.468765
67	1	0	2.759923	-5.559664	3.676613
68	6	0	5.028627	-2.282628	-0.388249
69	1	0	4.398948	-3.162742	-0.465077
70	6	0	4.789554	-2.841522	3.908563
71	1	0	5.640689	-2.464503	4.467413
72	6	0	-4.278736	0.328100	2.960740
73	1	0	-5.256008	0.788981	2.847818
74	6	0	7.188189	-1.249981	-0.575713
75	6	0	-3.718636	0.174205	4.230080
76	1	0	-4.256896	0.510366	5.111181
77	6	0	3.307774	0.615744	-3.865740
78	1	0	3.549974	0.084642	-4.781808
79	6	0	3.051079	2.679368	-2.643014
80	1	0	3.101929	3.763649	-2.599106
81	6	0	1.209661	4.791710	4.550162
82	1	0	1.504035	5.463434	5.350527
83	6	0	4.280870	-4.113195	4.177510
84	1	0	4.740331	-4.735266	4.939347
85	6	0	0.599297	3.569363	4.845973
86	1	0	0.415241	3.288580	5.878635
87	6	0	6.387819	-2.385748	-0.678856
88	1	0	6.814999	-3.334663	-0.981123
89	6	0	3.369200	2.010606	-3.827619
90	1	0	3.661885	2.570213	-4.710785
91	6	0	-1.204951	-2.771175	-3.511470
92	1	0	-1.005685	-1.731593	-3.743237
93	6	0	-3.642448	-3.480245	1.119174
94	1	0	-2.904688	-3.600291	1.905098
95	6	0	-1.278244	-3.734204	-4.515239
96	1	0	-1.134905	-3.439063	-5.550373
97	6	0	-1.539732	-5.070243	-4.197197
98	1	0	-1.597992	-5.817216	-4.982833
99	6	0	-2.584345	5.549351	0.570534
100	1	0	-3.334290	5.980071	1.223492
101	6	0	-3.533872	1.609759	-2.784066
102	1	0	-4.604884	1.768713	-2.695221
103	6	0	4.197246	-2.032238	2.938453
104	1	0	4.577345	-1.034756	2.753773
105	6	0	-1.575684	1.207045	-4.130706
106	1	0	-1.112038	1.056703	-5.101774
107	6	0	-2.151727	6.237789	-0.561071
108	6	0	2.930485	-0.106212	-2.732231
109	1	0	2.866812	-1.188754	-2.765769
110	35	0	-2.890736	7.960934	-0.947928
111	35	0	9.057576	-1.383510	-0.967061
112	35	0	-7.495222	-4.871300	0.345141

**Table S7.** Atomic coordinates for DFT optimization of Al-4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	13	0	0.241347	-0.363140	0.273575
2	8	0	1.065658	-1.712117	1.318176
3	8	0	0.425504	0.845888	1.718537
4	8	0	-0.145659	-1.395412	-1.262753
5	7	0	2.175135	-0.169054	-0.385923
6	7	0	-1.294561	-2.141909	-1.173563
7	7	0	-0.534978	1.353717	-0.569268
8	7	0	-1.581125	-1.111563	0.816822
9	7	0	2.437102	-1.731075	1.233017
10	7	0	0.066458	2.143685	1.459705
11	6	0	-3.376755	-2.654458	0.007728
12	6	0	-1.655302	-4.485695	-1.844055
13	1	0	-1.762172	-4.777839	-0.806037
14	6	0	-2.065646	-1.949345	-0.090163
15	6	0	-1.416703	-3.147492	-2.175975
16	6	0	2.998272	-0.965956	0.281853
17	6	0	-4.344931	-2.489682	-0.992205
18	1	0	-4.135718	-1.854443	-1.846082
19	6	0	-0.504588	2.383873	0.268747
20	6	0	-1.341811	1.402841	-1.742194
21	6	0	-1.059927	3.736934	-0.024890
22	6	0	0.435060	3.070476	2.476513
23	6	0	4.462436	-1.077029	0.013515
24	6	0	-2.340375	-0.689046	1.939459
25	6	0	3.078466	-2.529655	2.220993
26	6	0	-0.759509	1.189148	-2.999887
27	1	0	0.308625	1.020964	-3.065428
28	6	0	-0.629311	4.439232	-1.159453
29	1	0	0.117335	4.001775	-1.812926
30	6	0	-2.728010	1.609136	-1.663638
31	1	0	-3.187442	1.763447	-0.692933
32	6	0	1.082549	4.274249	2.175282
33	1	0	1.308941	4.529889	1.146931
34	6	0	-1.782414	-0.832894	3.219411
35	1	0	-0.803238	-1.289396	3.308998
36	6	0	2.622742	0.540606	-1.535296
37	6	0	5.289407	0.050297	0.117107
38	1	0	4.869563	1.002155	0.422008
39	6	0	-2.037079	4.300858	0.806533
40	1	0	-2.385562	3.755286	1.676763
41	6	0	-1.746968	-5.441002	-2.857313
42	1	0	-1.936675	-6.477637	-2.596157
43	6	0	-5.575763	-3.132517	-0.890743
44	1	0	-6.321310	-3.003722	-1.667267
45	6	0	-1.155314	5.694834	-1.448431
46	1	0	-0.818274	6.236015	-2.325375
47	6	0	-3.597823	-0.079053	1.810309
48	1	0	-4.030565	0.048860	0.823788
49	6	0	-5.844167	-3.949969	0.210062
50	6	0	-4.884880	-4.118030	1.212845
51	1	0	-5.093247	-4.758108	2.062741
52	6	0	2.694426	1.940688	-1.504290
53	1	0	2.457211	2.458877	-0.581000
54	6	0	6.650030	-0.050089	-0.157575
55	1	0	7.288907	0.820596	-0.061263
56	6	0	1.438877	5.142028	3.208352
57	1	0	1.937600	6.076397	2.969564
58	6	0	-2.925629	1.414669	-4.069549
59	1	0	-3.534409	1.422155	-4.968616
60	6	0	0.185491	2.718062	3.809155
61	1	0	-0.297556	1.771858	4.022287
62	6	0	2.548025	-3.797868	2.491840
63	1	0	1.683408	-4.138355	1.934873
64	6	0	-2.479395	-0.394213	4.344786
65	1	0	-2.039030	-0.522956	5.329639
66	6	0	3.134949	-4.596801	3.470042
67	1	0	2.724282	-5.581437	3.672272
68	6	0	5.014327	-2.303334	-0.380555
69	1	0	4.379737	-3.178884	-0.464945
70	6	0	4.758633	-2.868356	3.923264

71	1	0	5.608377	-2.495535	4.486962
72	6	0	-4.290315	0.358532	2.941016
73	1	0	-5.263951	0.825723	2.823048
74	6	0	7.192049	-1.277255	-0.550131
75	6	0	-3.736963	0.202532	4.213007
76	1	0	-4.276985	0.543427	5.091176
77	6	0	3.325236	0.586447	-3.858892
78	1	0	3.566175	0.052058	-4.773345
79	6	0	3.083337	2.653798	-2.639304
80	1	0	3.144664	3.737549	-2.596348
81	6	0	1.178755	4.804443	4.537367
82	1	0	1.465652	5.479168	5.337904
83	6	0	4.246206	-4.139990	4.184726
84	1	0	4.701527	-4.766242	4.945597
85	6	0	0.556802	3.587552	4.831908
86	1	0	0.356233	3.314364	5.863497
87	6	0	6.373671	-2.403641	-0.664679
88	1	0	6.796438	-3.354771	-0.967820
89	6	0	3.399879	1.980628	-3.821850
90	1	0	3.701651	2.536456	-4.704316
91	6	0	-1.225692	-2.774905	-3.512377
92	1	0	-1.022378	-1.736625	-3.746587
93	6	0	-3.658561	-3.467709	1.114374
94	1	0	-2.915591	-3.595481	1.893784
95	6	0	-1.306514	-3.739451	-4.514025
96	1	0	-1.164871	-3.447084	-5.550142
97	6	0	-1.573595	-5.073631	-4.192540
98	1	0	-1.637775	-5.821678	-4.976669
99	6	0	-2.571128	5.552621	0.513555
100	1	0	-3.335088	5.980264	1.152936
101	6	0	-3.511588	1.618900	-2.819070
102	1	0	-4.582127	1.784754	-2.737802
103	6	0	4.171366	-2.053695	2.954463
104	1	0	4.553380	-1.055729	2.776221
105	6	0	-1.547001	1.200143	-4.151620
106	1	0	-1.077967	1.044298	-5.119193
107	6	0	-2.127508	6.251219	-0.612249
108	6	0	2.936247	-0.130618	-2.726164
109	1	0	2.861920	-1.212505	-2.758945
110	6	0	8.650456	-1.368897	-0.906059
111	6	0	-7.191607	-4.603758	0.347571
112	9	0	9.403052	-0.509340	-0.182449
113	9	0	9.146268	-2.609947	-0.702450
114	9	0	8.868415	-1.071655	-2.210878
115	9	0	-8.066120	-3.814971	1.019693
116	9	0	-7.121703	-5.770911	1.026648
117	9	0	-7.752421	-4.868245	-0.853888
118	6	0	-2.658049	7.629615	-0.896222
119	9	0	-3.921051	7.791188	-0.442032
120	9	0	-1.905275	8.588521	-0.302172
121	9	0	-2.665464	7.907526	-2.219340

---

**Table S8.** Atomic coordinates for DFT optimization of Al-5

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	13	0	-0.074560	-0.394594	0.102326
2	8	0	0.722949	-1.283591	-1.360885
3	8	0	-0.731650	0.722913	1.486728
4	8	0	-0.665223	-1.903284	1.086017
5	7	0	-0.692905	2.069491	1.236414
6	7	0	1.997541	-1.736323	-1.124611
7	7	0	0.364801	1.473779	-0.669697
8	7	0	-1.929441	-0.650197	-0.747874
9	7	0	1.795322	-0.694836	0.871809
10	6	0	2.564454	-1.385926	0.041075
11	6	0	-1.997888	3.360823	4.449400
12	1	0	-1.857946	3.177579	5.510406
13	6	0	2.475206	-2.671537	-2.089219
14	6	0	-1.439132	2.862256	2.154958
15	7	0	-1.961315	-2.278105	0.829630
16	6	0	3.396517	0.738002	2.101325
17	1	0	3.914367	0.972459	1.177539
18	6	0	-0.053494	2.454977	0.123060
19	6	0	1.330544	1.743962	-1.682677
20	6	0	3.259658	2.196619	-3.683136
21	1	0	4.001063	2.373527	-4.456355
22	6	0	-1.266301	2.620815	3.523863
23	1	0	-0.560219	1.862135	3.840868
24	6	0	3.543153	2.501599	-2.350640
25	1	0	4.509522	2.916844	-2.078996
26	6	0	3.979513	-1.777613	0.306306
27	6	0	-4.070067	-1.864846	-0.343303
28	6	0	-3.408228	1.280090	-1.126992
29	1	0	-3.564366	1.357827	-0.055926
30	6	0	-5.878096	-2.490211	-1.830566
31	1	0	-6.227977	-2.802746	-2.807922
32	6	0	-2.362891	3.817252	1.716097
33	1	0	-2.523698	3.971525	0.655657
34	6	0	2.589065	2.274053	-1.357223
35	1	0	2.815283	2.505701	-0.321720
36	7	0	0.953415	9.140131	-1.176861
37	7	0	-9.324532	-2.743157	-1.186085
38	6	0	-6.794593	-2.318349	-0.779408
39	6	0	4.299886	-2.521703	1.451403
40	1	0	3.515516	-2.822635	2.136641
41	6	0	0.153690	3.907790	-0.143516
42	6	0	0.782656	8.010776	-0.954181
43	6	0	2.295013	-0.131707	2.075775
44	6	0	-6.345884	-1.916452	0.489673
45	1	0	-7.056129	-1.780054	1.297347
46	6	0	2.415138	-2.315885	-3.442080
47	1	0	2.040398	-1.336044	-3.714108
48	6	0	-2.588838	0.257693	-1.627016
49	6	0	2.934521	-3.937336	-1.710560
50	1	0	2.940821	-4.222984	-0.665080
51	6	0	-4.998988	-1.694346	0.701390
52	1	0	-4.642684	-1.384215	1.680736
53	6	0	1.623372	-0.412911	3.275916
54	1	0	0.766740	-1.076352	3.244493
55	6	0	-3.081221	4.560494	2.654123
56	1	0	-3.794430	5.303668	2.311071
57	6	0	-2.902671	4.336703	4.019973
58	1	0	-3.469672	4.911831	4.745291
59	6	0	-4.010171	2.189784	-1.998060
60	1	0	-4.646700	2.973641	-1.597552
61	7	0	9.099962	-3.143333	1.305684
62	6	0	4.999032	-1.381609	-0.571597
63	1	0	4.756312	-0.794194	-1.450222
64	6	0	2.845211	-3.220135	-4.410330
65	1	0	2.805057	-2.940779	-5.458810
66	6	0	-3.799362	2.094618	-3.375953
67	1	0	-4.269600	2.802418	-4.051686
68	6	0	-0.088834	5.812186	-1.621827
69	1	0	-0.439228	6.243227	-2.552864
70	6	0	0.812292	4.718525	0.792269
71	1	0	1.164446	4.290519	1.724325
72	6	0	3.826031	1.298983	3.305605
73	1	0	4.681891	1.967992	3.307251
74	6	0	-2.620981	-1.587466	-0.113531
75	6	0	-2.385784	-3.446459	1.525017
76	6	0	-2.967689	-4.527186	0.853460
77	1	0	-3.108873	-4.487951	-0.220187
78	6	0	2.010086	1.663796	-4.011300
79	1	0	1.773723	1.430063	-5.045685
80	6	0	1.053911	1.434810	-3.021265
81	1	0	0.082274	1.030407	-3.275997
82	6	0	-0.288196	4.463370	-1.353674
83	1	0	-0.796923	3.839240	-2.079473
84	6	0	1.024914	6.066815	0.529603
85	1	0	1.539320	6.691153	1.251394
86	6	0	5.617023	-2.880790	1.710531
87	1	0	5.862730	-3.463924	2.590844
88	6	0	-3.137729	-5.728059	2.950517
89	1	0	-3.432700	-6.613490	3.504955
90	6	0	-4.525621	-2.257759	-1.610338

## DFT-TD-DFT for B(AMOX)Ph<sub>2</sub>

### **Computational details for boron complexes**

Gaussian16, Revision B.01<sup>1</sup> was used for all theoretical calculations discussed herein, with B3LYP<sup>2</sup> DFT method, 6,31-g(d,p)<sup>3</sup> basis set, in gas phase or using PCM<sup>4</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) solvation model. No symmetry constraints were used for the geometry optimization. Initial atom coordinates for geometry optimization of the compounds were taken from XRD data (cif) for **B-1** and **B-2**. For the other compounds in the series, the initial atomic coordinates were obtained from those of **B-1** by the addition/ replacement of the corresponding substituent groups in the structures, using GaussView 5.0.<sup>5</sup> The atomic coordinates for the optimized structures are given in Tables S4-S8. No imaginary frequencies were obtained when frequency calculations on optimized geometries were performed. TD-DFT<sup>6</sup> calculations were performed, starting with the optimized geometries of the ground states. GaussView 5.0.<sup>5</sup> Gausssum<sup>7</sup> and Chemission V.4.44<sup>8</sup> software were used for data analysis, visualisation, and surface plots (isovalue 0.03).

## References

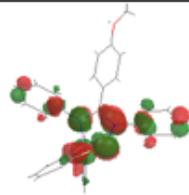
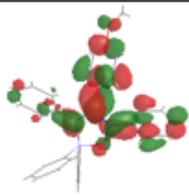
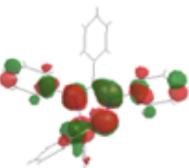
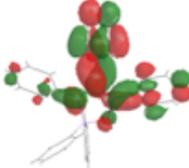
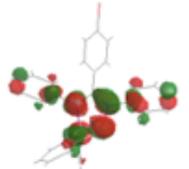
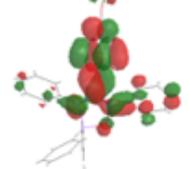
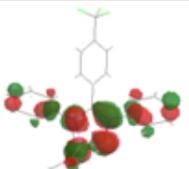
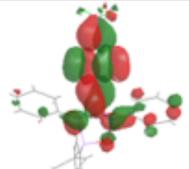
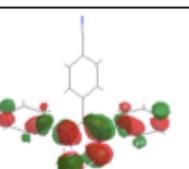
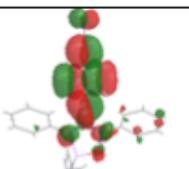
1. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. B.01*, Wallingford, CT, 2016.
2. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
3. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
4. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
5. Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *Gaussview, 5.0.9*, Semichem, Inc.; Shawnee Mission, KS, 2009.
6. (a) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R., Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J Chem Phys* **1998**, *108* (11), 4439-4449; (b) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J Chem Phys* **1998**, *109* (19), 8218-8224.
7. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M., *J Comp Chem* **2008**, *29*, 839-845.

8. Skripnikov, L. *Chemissian V.4.44*, 2005-2016.

**Table S1.** ChemDraw structures, DFT optimized structures, and frontier MO surfaces for **B(AMOX)Ph<sub>2</sub> B-1 to B-5** (theory level: B3LYP<sup>1/</sup> 6,31-g(d,p)<sup>2</sup> PCM<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cpd.	ChemDraw structure	DFT optimized structure	Frontier MO surfaces					
			H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2
B1								
B2								
B3								
B4								
B5								

**Table S2.** TD-DFT calculated lowest energy singlet transitions with corresponding natural transition orbitals (NTOs) for **B(AMOX)Ph<sub>2</sub> B-1** –àto **B-5** (theory level: B3LYP<sup>1</sup>/ 6,31-g(d,p)<sup>2</sup> PCM<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cpd.	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions		NTO surfaces	
			Transition	Contr. (%)	'Hole'	'Particle'
<b>B1</b>	361	0.280	HOMO -> LUMO	99		
<b>B2</b>	369	0.248	HOMO -> LUMO	99		
<b>B3</b>	381	0.206	HOMO -> LUMO	99		
<b>B4</b>	395	0.162	HOMO -> LUMO	99		
<b>B5</b>	437	0.097	HOMO -> LUMO	100		

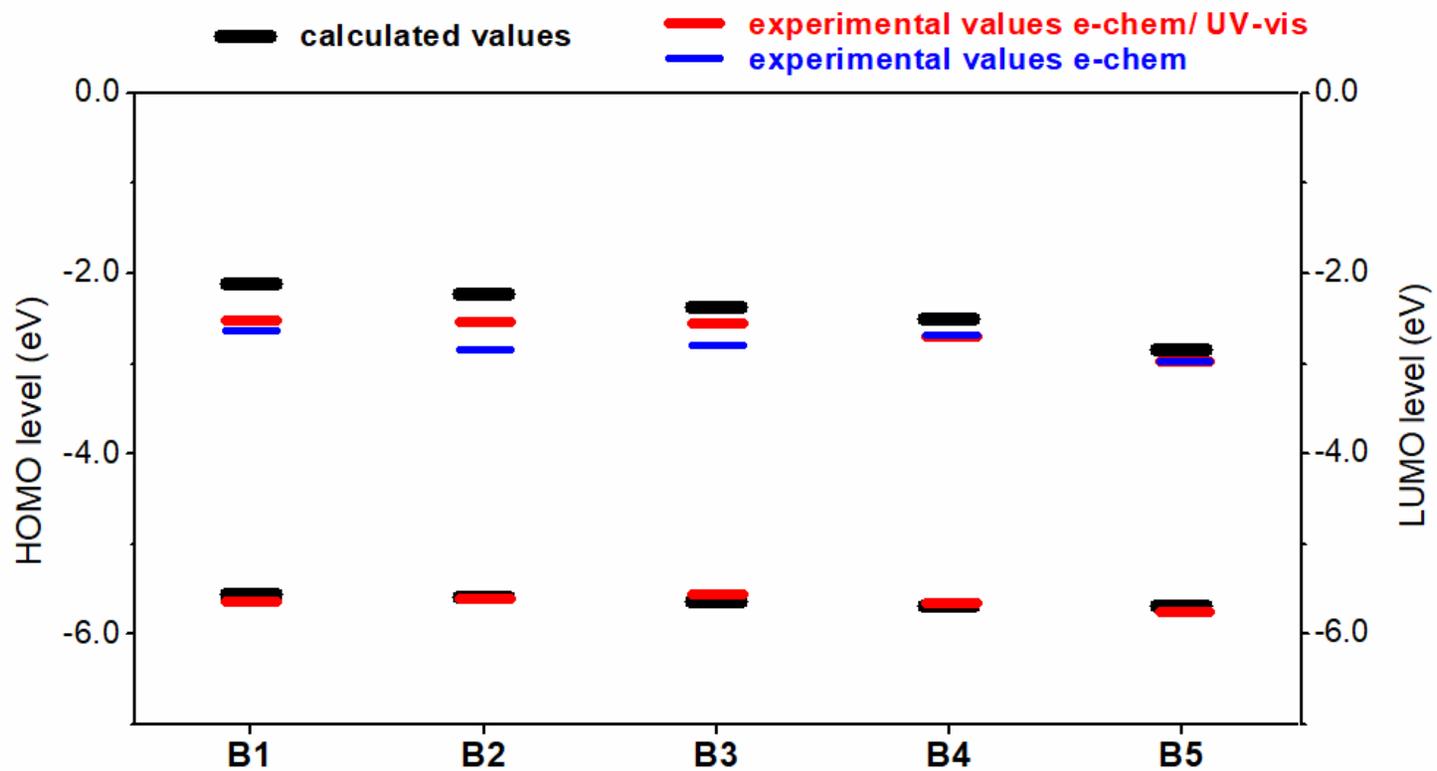
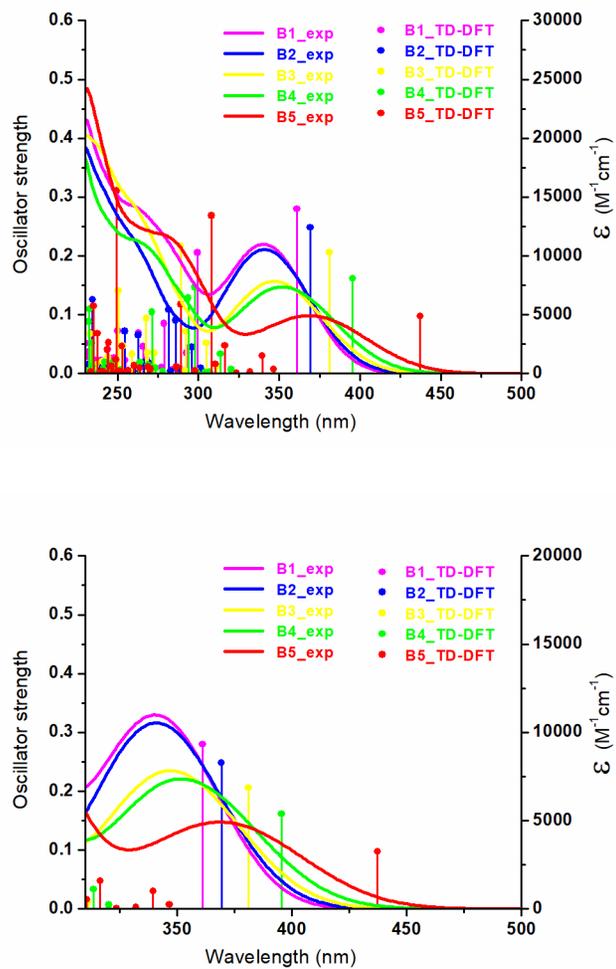
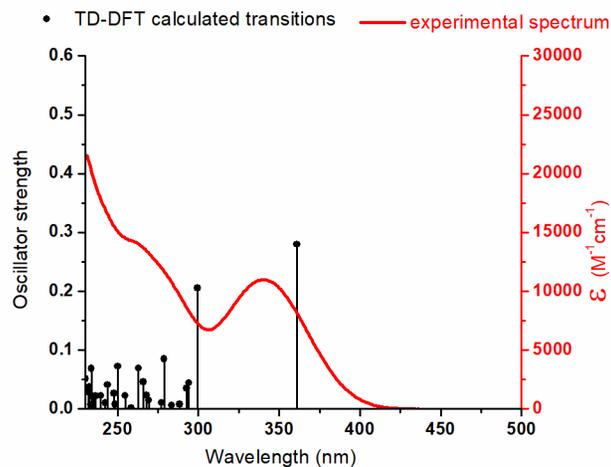


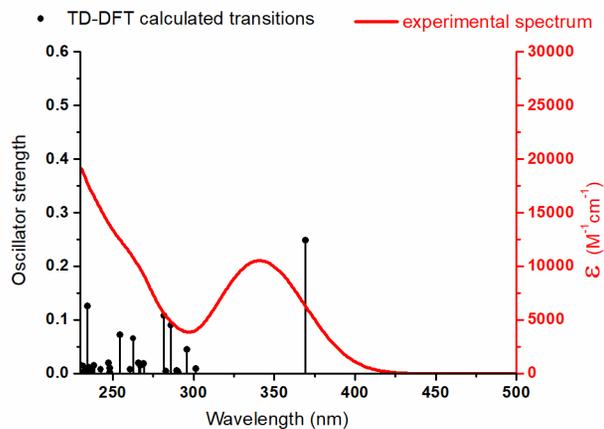
Fig. S1. Comparison of experimental and calculated HOMO-LUMO gap for  $B(\text{AMOX})\text{Ph}_2$  B-1 to B-5.



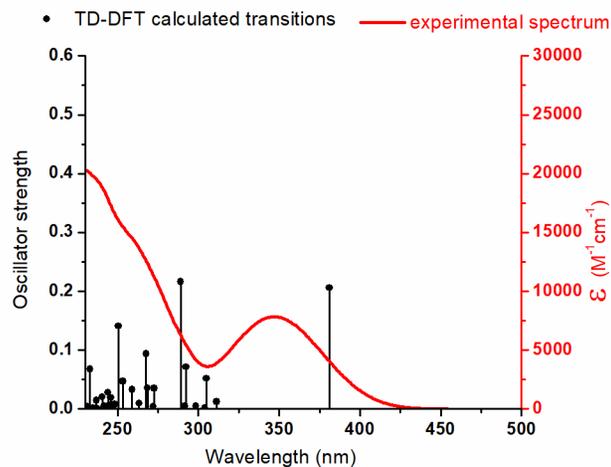
**Fig. S2.** Experimental electronic spectra in  $CH_2Cl_2$  and TD-DFT calculated transitions (theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $CH_2Cl_2$ ) for **B(AMOX)Ph<sub>2</sub> B-1 to B-5** (top) with highlight of the lowest energy portion of the spectra (bottom)



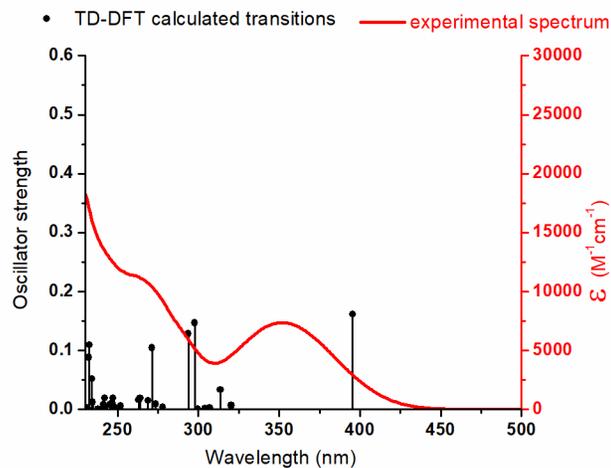
**Fig. S3.** Electronic spectrum of **B-1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



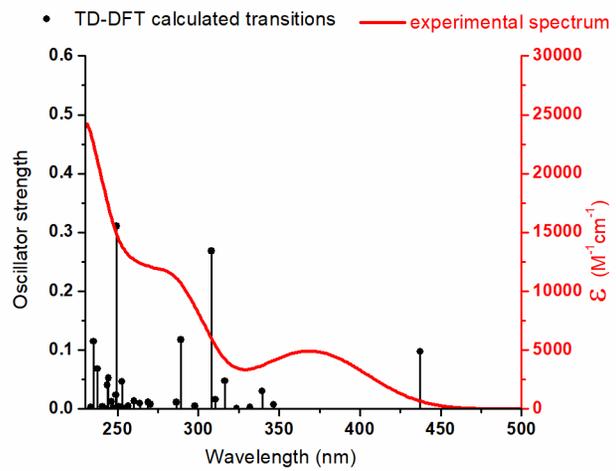
**Fig. S4.** Electronic spectrum of **B-2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S5.** Electronic spectrum of **B-3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S6.** Electronic spectrum of **B-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Fig. S7.** Electronic spectrum of **B-5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: experimental spectrum (in red) and TD-DFT calculated transitions (in black), theory level: B3LYP/ 6,31-g(d,p), PCM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## References

1. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B: Condens Matter* **1988**, *37* (2), 785-9; (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (3), 200-6.
2. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xxiii. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J Chem Phys* **1982**, *77* (7), 3654-65.
3. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999-3094.

**Table S4.** Atomic coordinates for DFT optimization of B-1

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	5.770941	-1.992276	0.712404
2	8	0	-0.965525	1.540721	-0.892694
3	7	0	-0.541001	-0.550496	0.100005
4	7	0	0.377563	1.332016	-0.585386
5	6	0	-0.646297	-1.960004	0.280041
6	6	0	-2.679432	-0.093342	-2.559034
7	1	0	-1.805110	0.425067	-2.943759
8	6	0	1.807622	4.475029	-1.901122
9	1	0	1.647268	5.147099	-2.738397
10	6	0	-3.542560	1.833520	1.240172
11	1	0	-4.105525	1.934255	0.315266
12	6	0	2.195585	2.750062	0.265995
13	1	0	2.324906	2.096484	1.120156
14	6	0	-4.018069	-0.834187	-0.715986
15	1	0	-4.209832	-0.901851	0.351800
16	6	0	-0.025175	-2.852917	-0.604382
17	1	0	0.561647	-2.469297	-1.431802
18	6	0	-3.586466	-0.661237	-3.456780
19	1	0	-3.412681	-0.584009	-4.527390
20	6	0	2.940823	-0.288601	-0.924575
21	1	0	2.694811	0.222393	-1.849367
22	6	0	2.806138	4.747851	-0.962829
23	1	0	3.425314	5.633242	-1.066622
24	6	0	-1.439114	-2.458551	1.321742
25	1	0	-1.926549	-1.765881	1.998285
26	6	0	2.302122	-1.119796	1.255035
27	1	0	1.559714	-1.250727	2.034644
28	6	0	-1.673563	0.982399	2.466672
29	1	0	-0.748323	0.413174	2.521325
30	6	0	-4.717094	-1.328399	-2.979560
31	1	0	-5.425583	-1.773609	-3.673077
32	6	0	-3.326439	2.340703	3.596721
33	1	0	-3.699423	2.821378	4.497110
34	6	0	-4.929584	-1.414349	-1.601987
35	1	0	-5.806853	-1.929276	-1.218241
36	6	0	-2.145312	1.598326	3.630143
37	1	0	-1.590966	1.498999	4.560193
38	6	0	2.994770	3.882897	0.117114
39	1	0	3.754609	4.097320	0.862119
40	6	0	-4.024291	2.458793	2.391679
41	1	0	-4.945437	3.035000	2.351700
42	6	0	-1.587954	-3.835799	1.487609
43	1	0	-2.201567	-4.211486	2.300926
44	6	0	-0.171430	-4.227854	-0.425583
45	1	0	0.316413	-4.910208	-1.115197
46	6	0	3.580601	-1.618565	1.440214
47	1	0	3.852445	-2.135032	2.354324
48	6	0	4.225366	-0.798447	-0.753703
49	1	0	4.954073	-0.674758	-1.544672
50	6	0	-0.951671	-4.725790	0.620364
51	1	0	-1.067859	-5.796928	0.753437
52	6	0	6.806497	-1.873615	-0.265124
53	1	0	6.532342	-2.378325	-1.197898
54	1	0	7.679741	-2.361091	0.167651
55	1	0	7.040033	-0.823485	-0.471544
56	6	0	0.604553	0.093082	-0.125586
57	6	0	1.216826	2.470644	-0.695233
58	6	0	-2.355022	1.074679	1.239140
59	6	0	1.011717	3.338601	-1.774800
60	1	0	0.231397	3.113286	-2.493379
61	6	0	1.965276	-0.439250	0.069995
62	6	0	-2.867465	-0.160905	-1.166288
63	6	0	4.553835	-1.464197	0.436722
64	5	0	-1.775407	0.463879	-0.151664

**Table S5.** Atomic coordinates for DFT optimization of B-2

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.095724	-1.531957	-0.843730
2	7	0	0.371907	0.566181	0.118845
3	7	0	-1.234827	-0.795049	-0.532983
4	6	0	1.029394	1.818452	0.295542
5	6	0	2.063025	-0.713195	-2.595017
6	1	0	1.043642	-0.858732	-2.942649
7	6	0	-3.820949	-3.066166	-1.877030
8	1	0	-3.944277	-3.743581	-2.716213
9	6	0	2.259408	-2.782890	1.218808
10	1	0	2.724117	-3.088765	0.284592
11	6	0	-3.483740	-1.337349	0.295529
12	1	0	-3.340055	-0.690950	1.152756
13	6	0	3.647499	-0.524125	-0.808408
14	1	0	3.887905	-0.523543	0.251664
15	6	0	0.797396	2.888458	-0.579724
16	1	0	0.094906	2.772031	-1.397738
17	6	0	3.086391	-0.546801	-3.531076
18	1	0	2.858679	-0.562149	-4.594204
19	6	0	-2.899564	1.760524	-0.880160
20	1	0	-2.861835	1.222439	-1.821409
21	6	0	-4.852837	-2.902085	-0.949415
22	1	0	-5.781615	-3.451942	-1.063600
23	6	0	1.971130	1.957400	1.323115
24	1	0	2.156483	1.125164	1.992365
25	6	0	-2.013401	2.174088	1.342196
26	1	0	-1.292689	1.953778	2.122249
27	6	0	0.870612	-1.292134	2.472425
28	1	0	0.227019	-0.417683	2.539298
29	6	0	4.402477	-0.360596	-3.101790
30	1	0	5.202664	-0.229272	-3.825362
31	6	0	1.919121	-3.167941	3.583863
32	1	0	2.104287	-3.751459	4.481662
33	6	0	4.680075	-0.348256	-1.733176
34	1	0	5.700648	-0.205750	-1.386642
35	6	0	1.102231	-2.037427	3.632562
36	1	0	0.645218	-1.736119	4.571952
37	6	0	-4.678583	-2.037599	0.133099
38	1	0	-5.467001	-1.918815	0.869666
39	6	0	2.496367	-3.540833	2.367194
40	1	0	3.134021	-4.419910	2.315328
41	6	0	2.654302	3.163010	1.484327
42	1	0	3.379275	3.261525	2.286703
43	6	0	1.477641	4.092998	-0.405466
44	1	0	1.288020	4.916011	-1.087938
45	6	0	-2.985213	3.152354	1.543115
46	1	0	-3.020056	3.689278	2.485583
47	6	0	-3.860426	2.748948	-0.676877
48	1	0	-4.571400	2.977078	-1.464428
49	6	0	2.407538	4.236538	0.626533
50	1	0	2.939711	5.173846	0.755976
51	6	0	-0.937404	0.430398	-0.083904
52	6	0	-2.467644	-1.487020	-0.655462
53	6	0	1.442400	-1.634918	1.233071
54	6	0	-2.627633	-2.361124	-1.737742
55	1	0	-1.818938	-2.483717	-2.447904
56	6	0	-1.970810	1.468500	0.130289
57	6	0	2.311626	-0.709140	-1.210206
58	6	0	-3.907529	3.442380	0.534837
59	5	0	1.100023	-0.853312	-0.150302
60	1	0	-4.660012	4.208830	0.692286

**Table S6.** Atomic coordinates for DFT optimization of **B-3**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.673993	1.533370	-0.766446
2	7	0	-0.880708	-0.522411	0.069296
3	7	0	-0.300076	1.513019	-0.549957
4	6	0	-0.750875	-1.937801	0.182323
5	6	0	-3.167553	-0.243968	-2.500296
6	1	0	-2.419446	0.452739	-2.869208
7	6	0	0.591924	4.860614	-1.834532
8	1	0	0.289515	5.525020	-2.637862
9	6	0	-4.204108	1.232819	1.438670
10	1	0	-4.814036	1.274602	0.539482
11	6	0	1.346832	3.152565	0.247995
12	1	0	1.614978	2.504221	1.073459
13	6	0	-4.266493	-1.351356	-0.682321
14	1	0	-4.395236	-1.530711	0.382034
15	6	0	-0.049869	-2.679225	-0.778690
16	1	0	0.414437	-2.171387	-1.617032
17	6	0	-3.995623	-0.902307	-3.412532
18	1	0	-3.886584	-0.716455	-4.478296
19	6	0	2.443933	0.283231	-1.131403
20	1	0	2.064498	0.762060	-2.027472
21	6	0	1.598474	5.246332	-0.945398
22	1	0	2.081349	6.212212	-1.054225
23	6	0	-1.389992	-2.601106	1.237554
24	1	0	-1.940683	-2.026187	1.973124
25	6	0	2.075094	-0.653345	1.073726
26	1	0	1.411055	-0.898059	1.895162
27	6	0	-2.161290	0.680821	2.554710
28	1	0	-1.146133	0.290232	2.547459
29	6	0	-4.963859	-1.799480	-2.955903
30	1	0	-5.609910	-2.315903	-3.660881
31	6	0	-3.986192	1.650619	3.812551
32	1	0	-4.402947	2.007512	4.750495
33	6	0	-5.095678	-2.023612	-1.583755
34	1	0	-5.846905	-2.718117	-1.215998
35	6	0	-2.688856	1.138422	3.766033
36	1	0	-2.087705	1.095655	4.670930
37	6	0	1.971096	4.389807	0.092296
38	1	0	2.737639	4.689905	0.799742
39	6	0	-4.743408	1.699030	2.639124
40	1	0	-5.755145	2.096399	2.661562
41	6	0	-1.306269	-3.989870	1.339893
42	1	0	-1.801669	-4.494307	2.163983
43	6	0	0.036652	-4.066081	-0.663303
44	1	0	0.584346	-4.630413	-1.411987
45	6	0	3.428455	-0.965971	1.171885
46	1	0	3.817287	-1.446089	2.061901
47	6	0	3.796454	-0.036413	-1.046180
48	1	0	4.466831	0.191659	-1.866172
49	6	0	-0.589389	-4.727178	0.395564
50	1	0	-0.524881	-5.807561	0.479474
51	6	0	0.134095	0.304572	-0.173470
52	6	0	0.361074	2.763767	-0.666296
53	6	0	-2.898897	0.708093	1.356697
54	6	0	-0.029300	3.620920	-1.702428
55	1	0	-0.813797	3.312332	-2.382697
56	6	0	1.574480	-0.021441	-0.073776
57	6	0	-3.278423	-0.446332	-1.112502
58	6	0	4.274713	-0.654747	0.108343
59	5	0	-2.273600	0.289341	-0.083137
60	35	0	6.131010	-1.088445	0.234498

**Table S7.** Atomic coordinates for DFT optimization of **B-4**

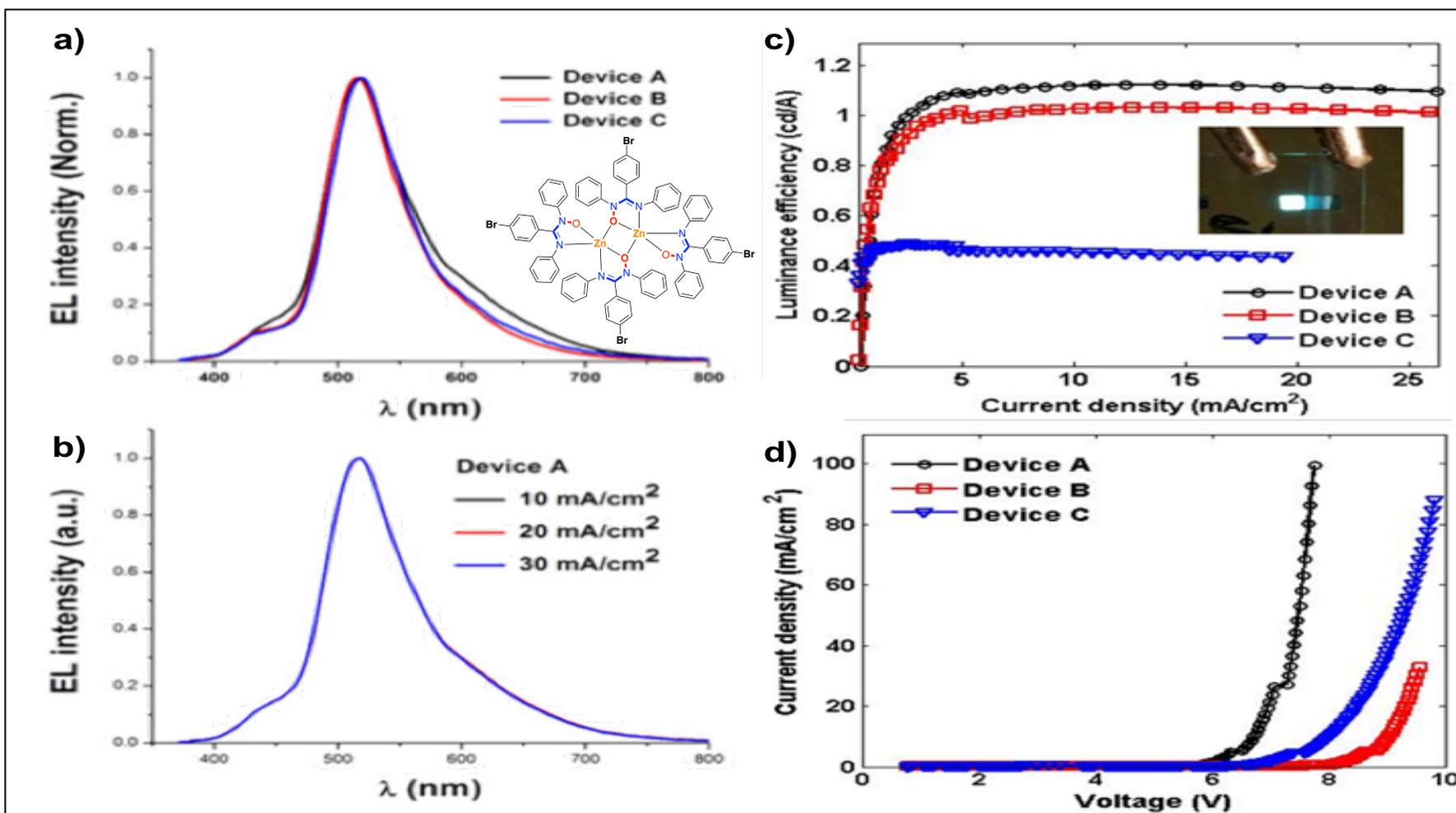
Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-1.605285	1.565470	-0.737783
2	7	0	-0.849875	-0.515345	0.074276
3	7	0	-0.231237	1.513113	-0.532405
4	6	0	-0.743622	-1.933575	0.180664
5	6	0	-3.119918	-0.157718	-2.509118
6	1	0	-2.369373	0.544954	-2.861350
7	6	0	0.734274	4.840112	-1.817080
8	1	0	0.445286	5.512118	-2.618996
9	6	0	-4.168484	1.248617	1.442707
10	1	0	-4.776182	1.294773	0.542288
11	6	0	1.455188	3.113265	0.262102
12	1	0	1.709946	2.458756	1.087015
13	6	0	-4.224818	-1.302025	-0.717628
14	1	0	-4.355781	-1.504471	0.342317
15	6	0	-0.065882	-2.682123	-0.791223
16	1	0	0.396577	-2.178392	-1.633106
17	6	0	-3.947868	-0.794175	-3.436952
18	1	0	-3.836520	-0.585373	-4.498212
19	6	0	2.482350	0.215091	-1.136449
20	1	0	2.105245	0.691596	-2.034440
21	6	0	1.752511	5.201134	-0.930773
22	1	0	2.257705	6.155414	-1.040523
23	6	0	-1.382214	-2.590229	1.240257
24	1	0	-1.915120	-2.009255	1.984095
25	6	0	2.104498	-0.693925	1.081252
26	1	0	1.436539	-0.918102	1.905002
27	6	0	-2.127359	0.693906	2.560729
28	1	0	-1.111356	0.305434	2.553659
29	6	0	-4.918869	-1.698887	-3.001696
30	1	0	-5.564767	-2.198362	-3.718907
31	6	0	-3.957434	1.652150	3.819719
32	1	0	-4.377267	2.002367	4.758795
33	6	0	-5.053706	-1.952664	-1.634968
34	1	0	-5.807078	-2.653402	-1.283823
35	6	0	-2.658882	1.142773	3.773438
36	1	0	-2.060036	1.095522	4.679623
37	6	0	2.108214	4.335487	0.105192
38	1	0	2.883819	4.616953	0.810372
39	6	0	-4.711688	1.706384	2.644760
40	1	0	-5.724230	2.101671	2.667047
41	6	0	-1.320632	-3.980609	1.335768
42	1	0	-1.815142	-4.480349	2.163222
43	6	0	-0.001264	-4.070789	-0.682637
44	1	0	0.528511	-4.641011	-1.439673
45	6	0	3.450940	-1.033448	1.170398
46	1	0	3.829081	-1.520742	2.061674
47	6	0	3.826348	-0.134775	-1.050433
48	1	0	4.493425	0.067077	-1.880535
49	6	0	-0.626680	-4.725659	0.380363
50	1	0	-0.579464	-5.807314	0.459110
51	6	0	0.178691	0.294332	-0.165429
52	6	0	0.457986	2.748761	-0.649589
53	6	0	-2.862115	0.727088	1.360967
54	6	0	0.084372	3.615414	-1.683925
55	1	0	-0.709090	3.325780	-2.362127
56	6	0	1.614662	-0.061018	-0.069992
57	6	0	-3.233932	-0.390019	-1.126373
58	6	0	4.310389	-0.754892	0.104386
59	5	0	-2.229538	0.319123	-0.078339
60	6	0	5.776760	-1.076753	0.222894
61	9	0	6.468806	-0.046217	0.765494
62	9	0	6.336146	-1.333500	-0.979630
63	9	0	5.995284	-2.152148	1.010842

**Table S8.** Atomic coordinates for DFT optimization of B-5

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	-0.853943	1.619037	-0.770668
2	7	0	-0.458632	-0.539173	0.095005
3	7	0	0.488998	1.351350	-0.534496
4	6	0	-0.582451	-1.954027	0.223776
5	6	0	-2.587744	0.114482	-2.540733
6	1	0	-1.720387	0.668537	-2.889853
7	6	0	2.021709	4.444642	-1.851619
8	1	0	1.874877	5.131398	-2.679195
9	6	0	-3.466752	1.772307	1.363721
10	1	0	-4.042461	1.900206	0.450346
11	6	0	2.378354	2.684210	0.292816
12	1	0	2.492471	2.020566	1.141648
13	6	0	-3.912219	-0.772056	-0.751999
14	1	0	-4.099602	-0.918690	0.308633
15	6	0	-0.006270	-2.818474	-0.716946
16	1	0	0.551696	-2.410852	-1.553043
17	6	0	-3.491537	-0.397553	-3.474649
18	1	0	-3.322262	-0.241589	-4.537310
19	6	0	2.976422	-0.356879	-1.045887
20	1	0	2.701210	0.166265	-1.954608
21	6	0	3.050674	4.663349	-0.931591
22	1	0	3.705872	5.521623	-1.040985
23	6	0	-1.344714	-2.480918	1.274122
24	1	0	-1.797904	-1.808707	1.993571
25	6	0	2.404102	-1.175135	1.168378
26	1	0	1.688669	-1.281923	1.975585
27	6	0	-1.565999	0.909831	2.532969
28	1	0	-0.628362	0.358831	2.553626
29	6	0	-4.613077	-1.109733	-3.043551
30	1	0	-5.318995	-1.511743	-3.765419
31	6	0	-3.233667	2.182679	3.737509
32	1	0	-3.606136	2.616194	4.661670
33	6	0	-4.819956	-1.297273	-1.675185
34	1	0	-5.690095	-1.848414	-1.327372
35	6	0	-2.036979	1.464631	3.726739
36	1	0	-1.470306	1.337095	4.645756
37	6	0	3.224467	3.781803	0.136885
38	1	0	4.008210	3.956043	0.867202
39	6	0	-3.947570	2.337568	2.546400
40	1	0	-4.880750	2.895322	2.541055
41	6	0	-1.506270	-3.861452	1.391937
42	1	0	-2.095101	-4.261060	2.211991
43	6	0	-0.164995	-4.197611	-0.585811
44	1	0	0.287594	-4.858733	-1.318580
45	6	0	3.675657	-1.719940	1.299654
46	1	0	3.954388	-2.245461	2.205644
47	6	0	4.246184	-0.908496	-0.926398
48	1	0	4.960969	-0.816478	-1.735976
49	6	0	-0.913760	-4.724908	0.468294
50	1	0	-1.040237	-5.798733	0.564516
51	6	0	0.690210	0.091394	-0.135444
52	6	0	1.370554	2.458447	-0.651182
53	6	0	-2.263828	1.040018	1.317896
54	6	0	1.179376	3.343346	-1.719149
55	1	0	0.376199	3.164158	-2.423662
56	6	0	2.049453	-0.485291	-0.000475
57	6	0	-2.770856	-0.054891	-1.156193
58	6	0	4.600712	-1.588817	0.250495
59	5	0	-1.683587	0.503969	-0.100676
60	6	0	5.912466	-2.153851	0.381209
61	7	0	6.976713	-2.611376	0.487715

## **6.11 Fabrication et caractérisation des dispositifs *OLED***

### Zn-D3

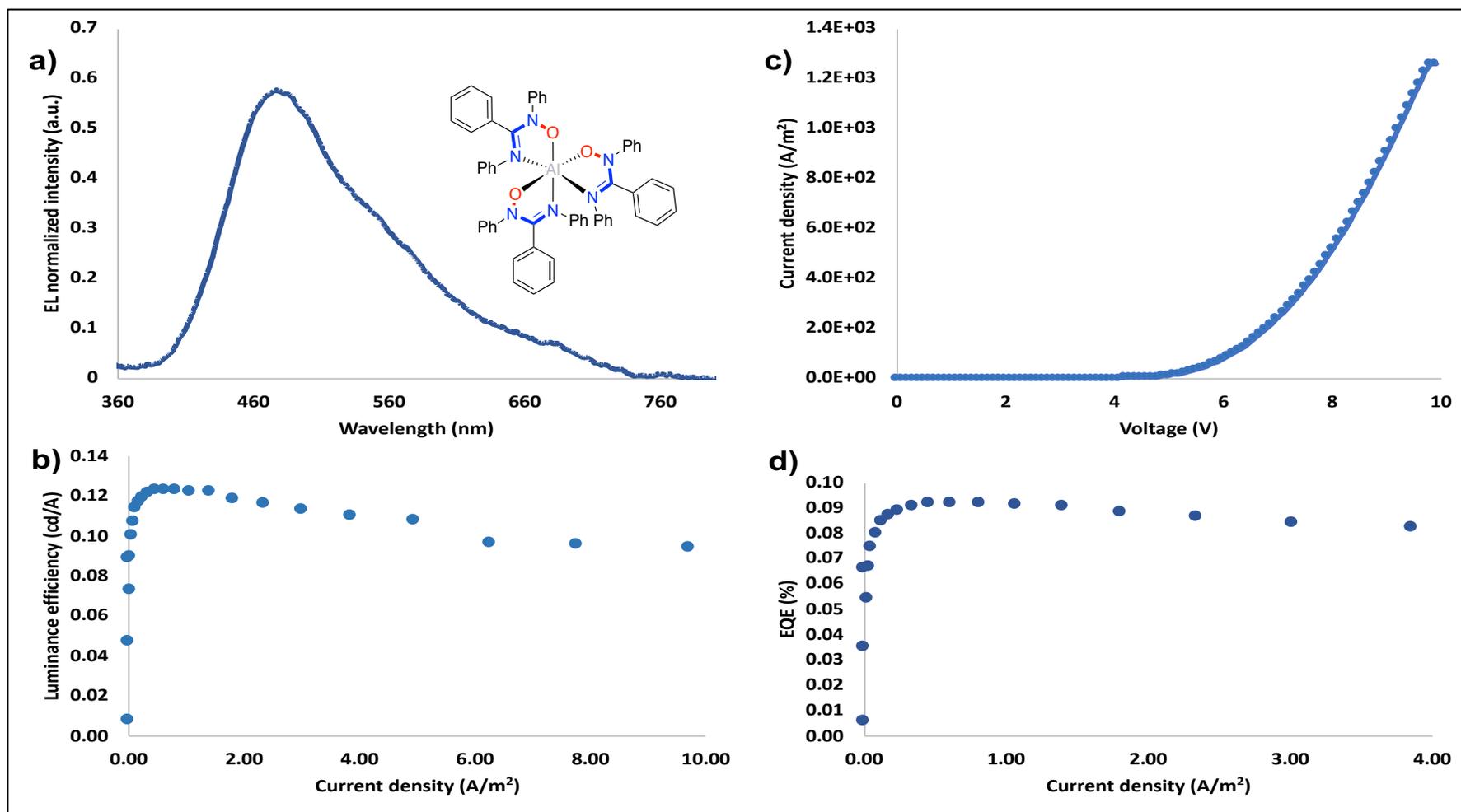


**Method:** solution processed WOLED from chlorobenzene solution.

**Device structure:** ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/PVK-h (15 nm) /PVK-I:PBD:Zn-D3 (3, 6, 12 wt%) (30 nm)/BCP (10 nm) / Alq3 (40 nm)/Al (150 nm).

**Characterization:** **a)** Electroluminescence spectra of devices A (3%), B (6%) and C (12%) **b)** Electroluminescence spectra of device A at different current densities **c)** Luminance efficiency vs current density **d)** Current density vs applied voltage.

## Al-2

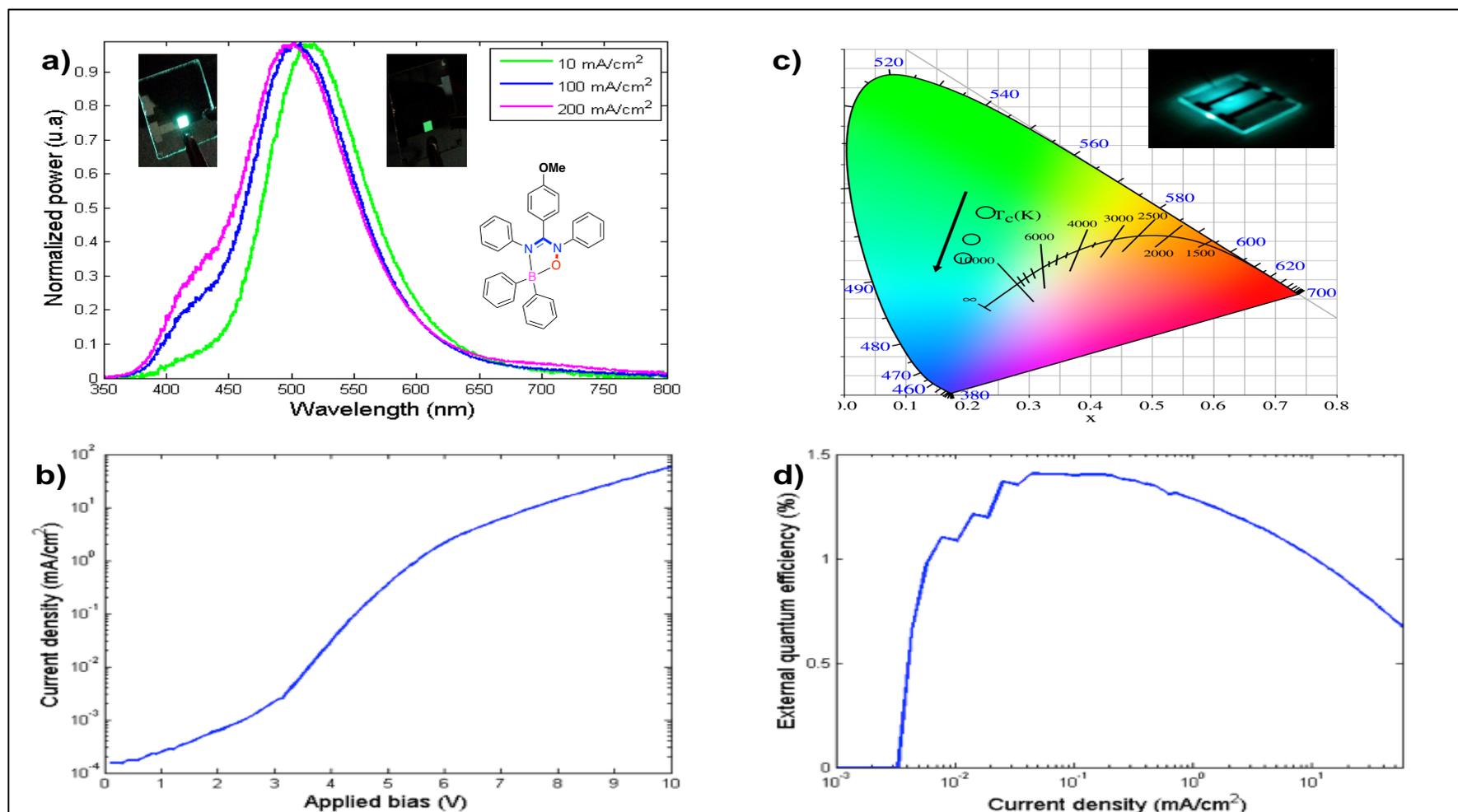


**Method:** solution processed OLED from chlorobenzene solution.

**Device structure:** ITO/PEDOT:PSS/VNPB (30 nm)/**Bulk Al-2 (40 nm)**/BmPyPhB (40 nm)/Ba.

**Characterization:** **a)** Electroluminescence spectrum of the device **b)** Luminance efficiency vs current density **c)** Current density vs applied voltage **d)** External quantum efficiency vs current density.

B-1

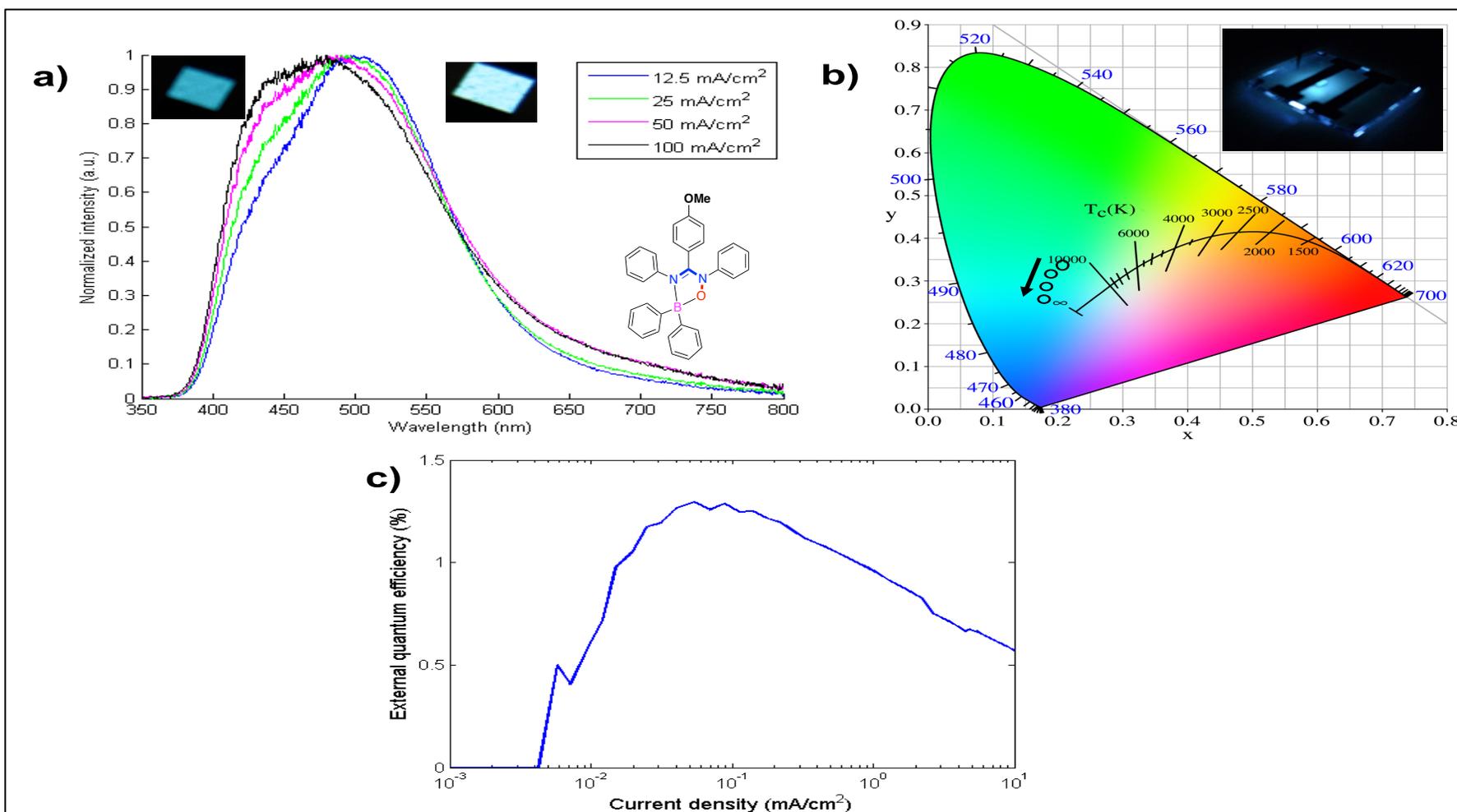


**Method:** OLED by vapor deposition

**Device structure:** ITO(125 nm)\HAT-CN (10 nm)\TAPC (40 nm)\mCP (10 nm)\ mCP:B-1 (1wt%) (20 nm)\B3PYMPM (40 nm)\LiF (1 nm)\Al.

**Characterization:** **a)** Electroluminescence spectra of the device at different current densities **b)** Current density vs applied voltage **c)** Chromaticity coordinates at different current densities **d)** External quantum efficiency vs current density

## B-1

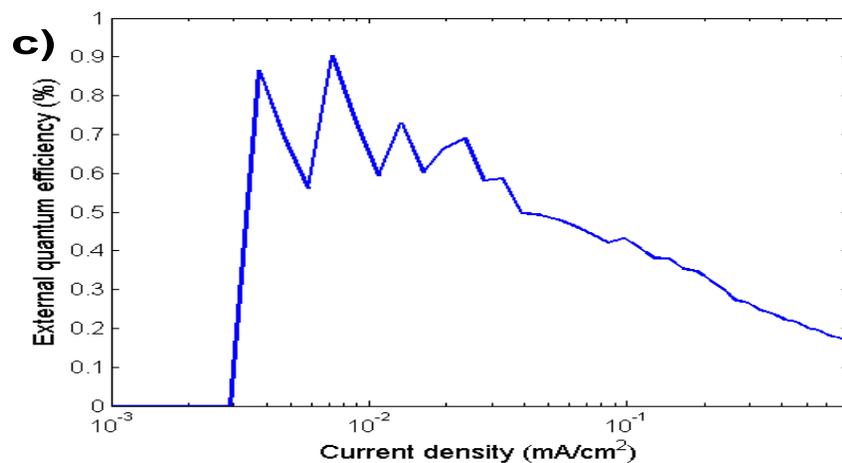
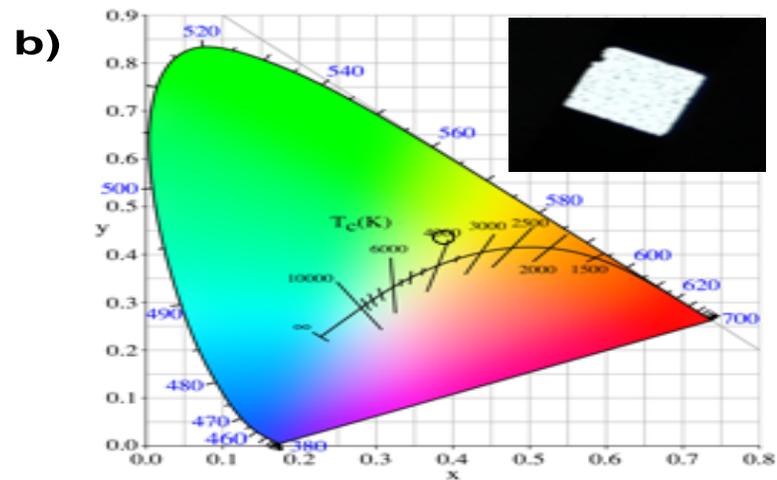
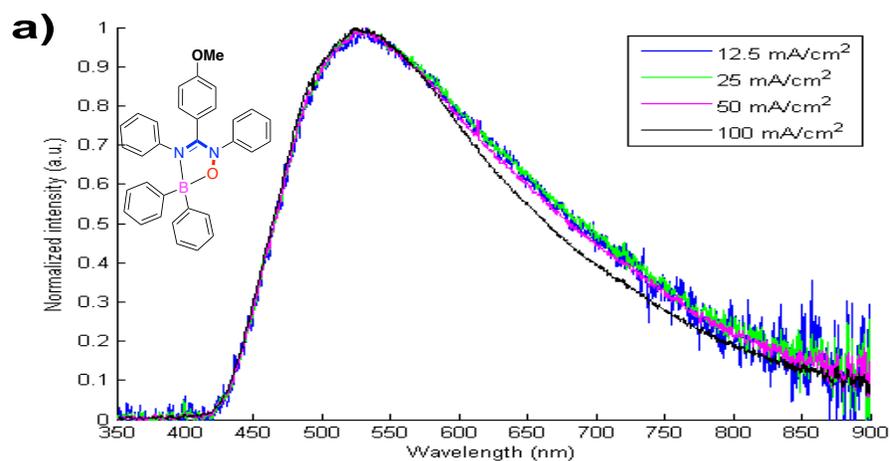


**Method:** OLED by vapor deposition.

**Device structure:** ITO(125 nm)\HAT-CN (10 nm)\TAPC (40 nm)\mCP (10 nm)\ **mCP:B-1 (5wt%) (20 nm)**\B3PYMPM (40 nm)\LiF (1 nm)\Al.

**Characterization:** **a)** Electroluminescence spectra of the device at different current densities **b)** Chromaticity coordinates at different current densities **c)** External quantum efficiency vs current density.

## B-1

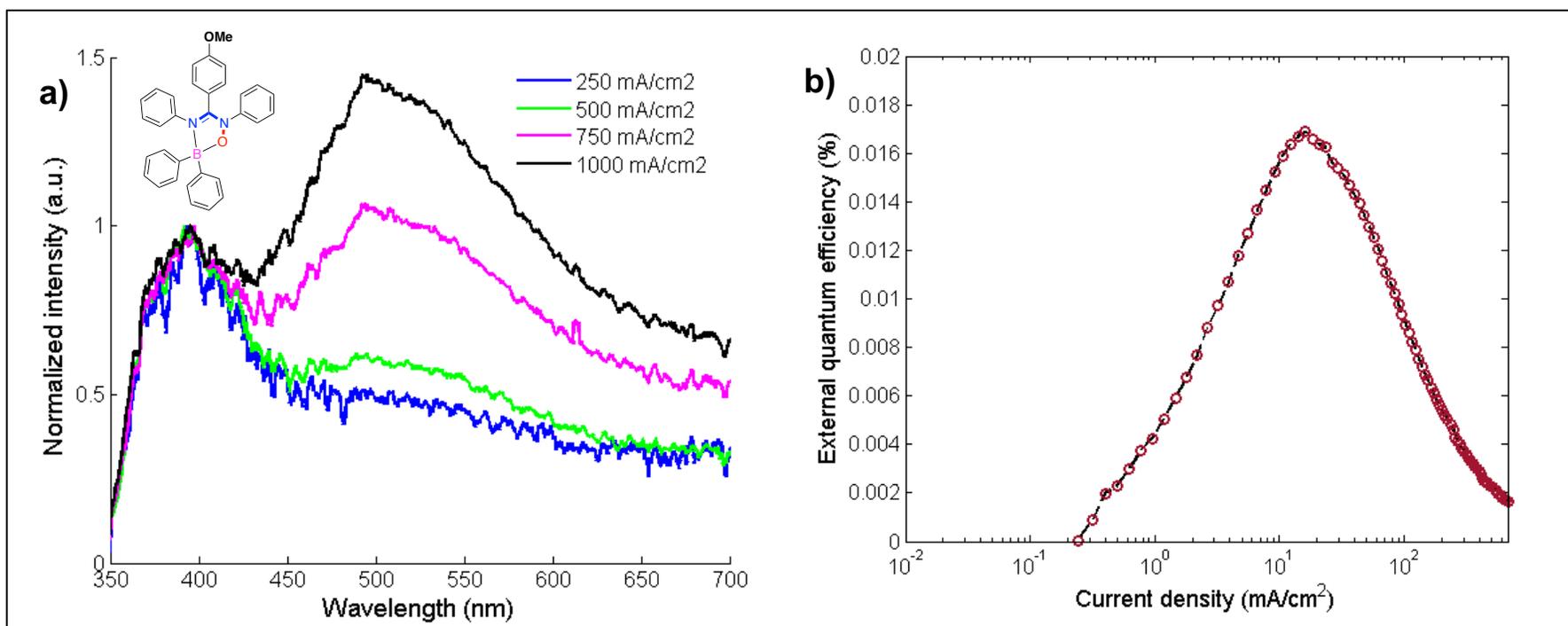


**Method:** OLED by vapor deposition

**Device structure:** ITO(125 nm)\HAT-CN (10 nm)\TAPC (40 nm)\mCP (10 nm)\ **Bulk B-1 (20 nm)** \B3PYMPM (40 nm)\LiF (1 nm)\Al.

**Characterization:** **a)** Electroluminescence spectra of the device at different current densities **b)** Chromaticity coordinates **c)** External quantum efficiency vs current density.

## B-1



**Method:** solution processed OLED from dichlorobenzene solution.

**Device structure:** ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/Bulk B-1 (40 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (1nm)/Al (100nm).

**Characterization:** a) Electroluminescence spectra of the device at different current densities b) External quantum efficiency vs current density.