

Université de Montréal

**Hydroxyamidinates et polymères de coordination :
Suspensions et valences mixtes**

Par
Mathieu Leblanc

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
En vue de l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.) en chimie

Juillet 2015

©Mathieu Leblanc, 2015

Résumé

Dans un contexte où l'énergie représente un enjeu majeur pour les pays et organisations à économies émergentes et développées, la recherche de nouvelles sources renouvelables et la démocratisation des vecteurs énergétiques permettant l'approvisionnement mondial de façon durable constitue un devoir pour la communauté scientifique internationale. D'ailleurs, il serait essentiel que les nombreuses disciplines de la chimie concertent leurs efforts. Plus particulièrement, la croissance de la recherche en chimie de coordination orientée vers la photosynthèse artificielle ainsi que le développement de matériaux fonctionnels démontre l'importance indéniable de ce champ de recherche. Ce travail présente dans un premier temps l'étude des différentes voies de synthèse d'hydroxyamidines, un ligand chélatant aux propriétés de coordination prometteuses ne recevant que très peu d'attention de la part de la communauté scientifique. Dans un deuxième temps, nous présenterons le développement d'une stratégie d'assemblage de leurs complexes supramoléculaires impliquant des métaux de transition abondants et peu dispendieux de la première rangée. Dans un troisième temps, il sera question de l'investigation de leurs propriétés photophysiques et électrochimiques à des fins d'applications au sein de matériaux fonctionnels. Pour ce faire, les différentes voies de synthèse des hydroxyamidines et de leurs amidines correspondantes qui ont précédemment été étudiées par les membres du groupe seront tout d'abord perfectionnées, puis investiguées afin de déterminer leur versatilité. Ensuite, les propriétés de complexation des amox résultantes comportant des motifs sélectionnés seront déterminées pour enfin étudier les propriétés photophysiques et électrochimiques d'une série de complexes de métaux de transition de la première rangée. En somme, plusieurs designs qu'offrent les amox et bis-amox sont étudiés et les propriétés des architectures résultantes de leur auto-assemblage sont déterminées.

Mots-clés : Hydroxyamidine, amidine, synthèse de ligand, ligand bidentate, ligand pontant, ligand bis-bidentate, PPSE, *m*-CPBA, *N,O* ligand, polymère de coordination, transfert d'électron, photophysique, électrochimie, théorie de la fonctionnelle de la densité, nickel, cuivre, cobalt, classification Robin-Day, ligand innocent, valence mixte.

Abstract

In a context where energy supply represents a major challenge for countries and organizations with emerging and developed economies, the search for new renewable resources and the democratization of energy vectors allowing sustainable worldwide supply is a responsibility for the international scientific community. Besides, it would be essential that the many disciplines of chemistry concerted their efforts. In particular, the growth of research in coordination chemistry oriented toward artificial photosynthesis and the development of functional materials demonstrates the undeniable importance of this field of research. The first part of the work presents different synthetic routes to hydroxyamidines, a chelating ligand with promising properties and receiving very little attention from the scientific community. Secondly, we present the development of a strategy of assembly of their supramolecular complexes involving abundant and cheap first row transition metal. Thirdly, we will discuss the investigation of their photophysical and electrochemical properties for their purposes in functional materials applications. To do this, the different synthesis routes of hydroxyamidines and their corresponding amidines which have previously been studied by other members of the group will first be improved then investigated to determine their versatility. Next, the complexing properties of the resulting amox having selected patterns will be determined to finally study the photophysical and electrochemical properties of a series of first row transition metal complexes. In sum, the various designs offered by amox and the bis-amox complexes are studied and the properties of the resulting architectures of their self-assemblies are determined.

Keywords : Hydroxyamidine, amidine, ligand synthesis, bidentate ligand, bridging ligand, bis-bidentate ligand, PPSE, m-CPBA, *N,O* ligand, coordination polymer, electron transfer, photophysical, electrochemistry, Density Functional Theory, nickel, copper, cobalt, Robin-Day classification, innocent ligand, mixed valence.

Table des Matières

Hydroxyamidates et polymères de coordination : Suspensions et valences mixtes	i
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 Amidinates et guanidates en chimie de coordination	2
1.2 L'hydroxyamidine en chimie de coordination : un ligand <i>N,O</i> qui rayonne par l'insuffisance de l'attention lui étant portée	3
1.3 Les hydroxyamidines et autres base de Schiff : Particularités structurales et électroniques communes des amox avec les 8-hydroxyquinoline, les salicylaldoximes et d'autres ligands majeurs en chimie de coordination.	4
1.4 Ligands organiques pontant : 8-hydroxyquinoline, salen et autre ligands bis <i>N,O</i> bidentates en chimie supramoléculaire	6
1.5 La bis-hydroxyamidine en chimie supramoléculaire : un ligand bis <i>N,O</i> bidentate pontant inconnu qui possède un potentiel infini	7
1.6 Objectif et horizon	11
1.7 Bibliographies	12
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des ligands amox	15
2.1 Introduction : rétrospective et intentions	16
2.2 Résultats et Discussion	20
2.3 Conclusion	35
2.4 Partie expérimentale	36
2.5 Bibliographies	56
Chapitre 3 : Complexes polymétalliques de Nickel (II), de Cuivre (II) et de Cobalt (II)	58
3.1 Introduction	59
3.2 Résultats et Discussion	70
3.3 Conclusion	135
3.4 Partie expérimentale	137
3.5 Bibliographies	158
Chapitre 4 : Conclusion	162
Chapitre 5 : Information Supplémentaire	xxi
5.1 Echem	xxii
5.2 UV-vis	xxviii
5.3 DFT calculation	xxxiv

5.4	^1H RMN	lv
5.5	^{13}C RMN	lxix
5.6	ESI-HRMS	lxxix
5.7	Final X-ray diffraction	cliv

Liste des Figures

Figure 1.1 – Structures N-C-N conjuguée des amidinates et guanidines a) structure générale de l'amidine <i>N,N'</i> et <i>C</i> trisubstituée, b) structure générale de la guanidine <i>N,N'</i> et <i>N''</i> trisubstituée, c) amidinate et d) amidinium.	2
Figure 1.2 – Structure générale de a) l'hydroxyamidine et de b) l' α -aminonitrone	3
Figure 1.3 – Structure de ligands analogues et principe logique derrière l'intérêt pour l'amox	5
Figure 1.4 – Structures exemplaires de ligands bis-bidentates <i>N,O</i> et <i>O,O</i> en chimie supramoléculaire	7
Figure 1.5 – Extensibilité du système π conjugué de rubans de complexes multi-homométalliques de Nickel (II) assemblé de façon discrète	9
Figure 1.6 – Spectres d'absorption UV-vis-NIR du ligand pontant et de ses oligomères coordonnés. Code de couleur : ligand dans DCM (orange), n = 1 dans DCM (bleu), n = 2 dans THF (rouge), n = 3 dans DMSO (vert)* et n = 4 dans DMSO (violet)*. (*) dérivé du mélange en solution	10
Figure 2.1 – Composition du polymère de PPSE	20
Figure 2.2 – Structures des amidines et bis-amidines préparées par activation aux micro-ondes	26
Figure 2.3 – Synthèse de l'hydroxyamidine par activation au PPSE aux micro-ondes	27
Figure 2.4 – Visualisation ORTEP avec numérotation pour l'amidine précurseur P9 (Ellipsoïdes à 50% de probabilité, les molécules de solvant et atomes d'hydrogène sont omis pour améliorer la clarté)	28
Figure 2.5 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) de P9	29
Figure 2.6 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) de P1 a) à 343 K b) à 273 K	30
Figure 2.7 – Mécanisme d'époxydation de l'amidine vers la formation de l' <i>N</i> -oxyde hydroxyamidine	31
Figure 2.8 – Structure de la paire ionique formée à partir du méta-chlorobenzoate et de l'amidinium	32
Figure 2.9 – Structures des bis-amox préparées par <i>N</i> -oxydation de l'amidine correspondante	33
Figure 3.1 – Illustration servant d'analogie entre les deux stratégies d'assemblages présentés et Sébastien et son fils qui assemblent des Lègos. Assemblage contrôlé : Sébastien travaille et Arthur gère; auto-assemblage : Arthur travail et Sébastien gère.	60

- Figure 3.2 – Structure d'un complexe de Creutz-Taube comportant deux ions métalliques avec les configurations électroniques d^6-d^5 respectivement et pontés par un ligand pyrazine. 62
- Figure 3.3 – Exemples d'architectures accessibles à partir de bis-amox et d'ions métalliques de géométrie tétraédrique et plan-carrée. 67
- Figure 3.4 – Exemples de structure de polymères de coordination à base de 8,8'-dihydroxy-5,5'-bisquinoline (bisquinoline) dos-à-dos. 69
- Figure 3.5 – Types d'assemblages possibles à partir des modules de départ amox **L1**, bis-amox **L2**, **L3** et **L4** et d'un ion métallique **M** 75
- Figure 3.6 – Structures des complexes d'amox et de bis-amox de Ni(II). **a)** amox **L1** et complexe **NiL12** et l'illustration de la proximité des protons méthines du groupement hydroxyde ou du métal. **b)** surfaces d'énergie potentielle calculées du complexe **NiL12** **c)** bis-amox **L2** et complexe **NiL22** et l'illustration de la proximité des protons méthines du groupement hydroxyde ou du métal. **d)** épimérisation²¹ du complexe **NiL12** 79
- Figure 3.7 – Spectres ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) des ligands **L1** et **L2** et des complexes **NiL12** et **NiL22** à température ambiante. 80
- Figure 3.8 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du complexe **Ni2L12L2** à température ambiante. 81
- Figure 3.9 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) du complexe **NiL1L3** 82
- Figure 3.10 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) du complexe **Co2L12L2** 83
- Figure 3.11 – Visualisation ORTEP avec numérotation pour CuL12 (Ellipsoïdes à 50% de probabilité, les molécules de solvant et atomes d'hydrogène sont omis pour améliorer la clarté.) 85
- Figure 3.12 – Visualisation ORTEP avec numérotation pour les dimères A) $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\text{L3})]$ et B) $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\text{L4})]$ (Ellipsoïdes à 50% de probabilité, les molécules de solvant et atomes d'hydrogène sont omis pour améliorer la clarté.) 89
- Figure 3.13 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **L2**, **NiL12** et **NiL22** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s 93
- Figure 3.14 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **NiL12**, **CuL12** et **CoL12** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s 94
- Figure 3.15 – Voltampérogrammes des composés **L2**, **NiL22**, **CuL22** et **CoL22** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s 95
- Figure 3.16 – Voltampérogrammes des composés **NiL12**, **NiL22** et **Ni2L12L2** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s 96

- Figure 3.17 – Voltampérogrammes des composés **Cu₂L₁L₂**, **Cu₂L₁L₃** et **Cu₂L₁L₄** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s 97
- Figure 3.18 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **L2**, **NiL₁L₂** et **NiL₂L₂** à température ambiante dans le DCM 100
- Figure 3.19 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **NiL₁L₂**, **CuL₁L₂** et **CoL₁L₂** à température ambiante dans le DCM 103
- Figure 3.20 – Spectres d'absorption électronique des composés **L2**, **NiL₂L₂**, **CuL₂L₂** et **CoL₂L₂** à température ambiante dans le DCM 105
- Figure 3.21 – Spectres d'absorption électronique des composés **NiL₁L₂**, **NiL₂L₂** et **Ni₂L₁L₂L₂** à température ambiante dans le DCM 106
- Figure 3.22 – Spectres d'absorption électronique des composés **Ni₂L₁L₂L₂**, **Ni₂L₁L₂L₃** et **Ni₂L₁L₂L₄** à température ambiante dans le DCM 108
- Figure 3.23 – Spectres d'absorption électronique expérimentale et calculé par TD-DFT du complexe **NiL₁L₂** 110
- Figure 3.24 – Spectres d'absorption électronique expérimentale et calculé par TD-DFT du complexe **Ni₂L₁L₂L₃** 115
- Figure 3.25 – Résultats de l'expérience spectroélectrochimique des complexes **NiL₁L₂** et **Ni₂L₁L₂L₂**. Les durées pour lesquelles un potentiel a été appliqué au système ont été variées de **t = 0 sec.** (devant) à **t = 600 sec.** (derrière) ou jusqu'à ce qu'aucune évolution spectrale ne soit observée. 123
- Figure 3.26 – Spectres d'absorption électronique expérimentale et calculé par TD-DFT du complexe **NiL₁L₂** de degré d'oxydation +1 126
- Figure 3.27 – Représentation des surfaces d'énergie potentielles de composé aux valences mixtes exprimant différents degrés de couplage électronique. a) $2HAB = 0$: Classe I, b) $2HAB \neq 0$: Classe II, c) $2HAB > 0$: Classe II/III, d) $2HAB \gg 0$: Classe III. 131
- Figure 3.28 – Illustration des caractéristiques spectroscopiques attendues pour des composés appartenant à des classes différentes selon la classification de Robin-Day et de la théorie de Hush.^{8,34,35} 132
- Figure 5.1 – Voltampérogrammes des composés **L1** et **L2** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s xxii
- Figure 5.2 – Voltampérogrammes des composés **Ni₂ L₁L₂ L₂**, **Ni₂ L₁L₂ L₃** et **Ni₂ L₁L₂ L₄** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s xxiii
- Figure 5.3 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **L2**, **CuL₁L₂** et **CuL₂L₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s xxiv

Figure 5.4 – Voltampérogrammes des composés **CuL1₂**, **CuL2₂** et **Cu₂ L1₂ L2** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s xxv

Figure 5.5 – Voltampérogrammes des dimères de Ni(II) et de Cu(II) **Ni₂ L1₂ L2**, **Ni₂ L1₂ L3**, **Ni₂ L1₂ L4**, **Cu₂ L1₂ L2**, **Cu₂ L1₂ L3** et **Cu₂ L1₂ L4** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s. xxvi

Figure 5.6 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **L2**, **CoL1₂** et **CoL2₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s xxvii

Figure 5.7 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1** et **L2** à température ambiante dans le DCM xxviii

Figure 5.8 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **L2**, **CuL1₂** et **CuL2₂** à température ambiante dans le DCM xxix

Figure 5.9 – Spectres d'absorption électronique des composés **CuL1₂**, **CuL2₂** et **Cu₂ L1₂ L2** à température ambiante dans le DCM xxx

Figure 5.10 – Spectres d'absorption électronique des composés **Cu₂ L1₂ L2**, **Cu₂ L1₂ L3** et **Cu₂ L1₂ L4** à température ambiante dans le DCM xxxi

Figure 5.11 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **L2**, **CoL1₂** et **CoL2₂** à température ambiante dans le DCM xxxii

Figure 5.12 – Spectres d'absorption électronique des dimères de Ni(II) et de Cu(II) **Ni₂ L1₂ L2**, **Ni₂ L1₂ L3**, **Ni₂ L1₂ L4**, **Cu₂ L1₂ L2**, **Cu₂ L1₂ L3** et **Cu₂ L1₂ L4** à température ambiante dans le DCM xxxiii

Figure 5.13 – Déconvolution de la bande IVCT du dimère **Ni₂ L1₂ L2** xxxiv

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 – Conversions et rendements brute* vers la formation de l'amide déterminés par spectroscopie ^1H RMN.	24
Tableau 2.2 – Rendements des réactions par activation aux micro-ondes	25
Tableau 2.3 – Déplacements chimiques et résolution en spectroscopie ^1H RMN des protons affectés par interactions de liaisons hydrogènes dans différents solvants et à haute température de l'amidine précurseur P1 .	29
Tableau 2.4 – Rendements des réactions de <i>N</i> -oxydation des amidines par <i>m</i> -CPBA	33
Tableau 3.1 – Rendements de réaction et analyse élémentaires	84
Tableau 3.2 – Comparaison des paramètres de maille cristalline pour les trois complexes monométalliques $[\text{M}(\text{L}_1)_2]$	86
Tableau 3.3 – Distances (Å) et angles (°) caractéristiques pour les composés de la famille $[\text{M}(\text{L}_1)_2]$	86
Tableau 3.4 – Comparaison des paramètres de maille cristalline pour les dimères $(\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2(\text{LX}))$	87
Tableau 3.5 – Distance (Å) et angles (°) caractéristiques pour les dimères $\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2(\text{L}_3)$ et $\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2(\text{L}_4)$	90
Tableau 3.6 – Potentiels de demi-vagues pour les ligands L1 et L2 et pour les complexes de Ni(II), Cu(II) et de Co(II)	91
Tableau 3.7 – Potentiels de demi-vagues, séparation des pics et constantes d'équilibre de comproportionation pour les complexes de Ni(II) et de Cu(II)	98
Tableau 3.8 – Données spectroscopiques et photophysiques des ligands L1 et L2 et des complexes de Ni(II), Cu(II) et de Co(II) en solution dans du DCM dégazé à l'argon	98
Tableau 3.9 – Données des calculs TD-DFT du complexe NiL12	112
Tableau 3.10 – Données des calculs TD-DFT du complexe Ni2L12L3	116
Tableau 3.11 – Données des calculs TD-DFT spin-unrestricted du complexe $[\text{NiL12}]^{1+}$	127
Tableau 3.12 – Donnée caractéristique de la classification de Robin-Day.	129
Tableau 3.13 – Données d'absorption spectroscopique de la bande IVCT dans la région NIR	133

Tableau 3.14 – Exemples d’ions de Creutz-Taube et les données relatives à leur bande d’inter-valence	134
Tableau 5.1 – Coordonnées des atomes calculées après optimisation géométrique du complexe NiL₁L₂	xxxiv
Tableau 5.2 – Orbitales moléculaires calculées par TD-DFT du complexe NiL₁L₂	xxxix
Tableau 5.3 – Coordonnées des atomes calculées après optimisation géométrique du complexe Ni₂ L₁L₂ L₂	xl
Tableau 5.4 – Orbitales moléculaires calculées par TD-DFT du complexe Ni₂ L₁L₂ L₂	xlvi
Tableau 5.5 – Coordonnées des atomes calculées après optimisation géométrique du complexe NiL₁L₂ de degré d’oxydation +1	xlvii

Liste des Schémas

Schéma 2.1 : Voie 1 : Synthèse de l'hydroxyamidine par voie classique ¹⁻⁴	16
Schéma 2.2 : Voie 2 : Synthèse de l'hydroxyamidine en deux étapes développée par Cibian <i>et al.</i> ⁵	17
Schéma 2.3 : Voie 3 : Réaction général pour la préparation d'amidines à partir d'acides carboxyliques et d'amines activée par PPSE	18
Schéma 2.4 : Mécanisme de la condensation des amines et de l'acide carboxylique active par PPSE	21
Schéma 2.5 : Réaction de bis-amox N-pontées par voie de synthèse à un-pot/deux-étapes par activation aux micro-ondes dans PPSE. Bis-amide N-pontée (B) et amidine symétrique (C).	23
Schéma 3.1 : Réaction de l'amox L1 et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe NiL1₂	71
Schéma 3.2 : Réaction de l'amox L2 et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe NiL2₂	73
Schéma 3.3 : Réaction de l'amox L2 et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe Ni₂L2 acac₂ . Le complexe NiL2₂ et ses oligomères plus longs ont été isolés de cette réaction.	74
Schéma 3.4 : Réaction des amox L1 et L2 et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe NiL1₂L2	76

Liste des sigles et autres abréviations

8-hq	8-Hydroxyquinoline
Å	Angström
acac	Acetylacetonate
ACN	Acétonitrile
AcOEt	Acétate d'éthyle
amox	Hydroxyamidine
B3LYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional</i>
bpy	2,2'-Bipyridine
cif	<i>Crystallographic information file</i>
Δ	Chauffage
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
CV	<i>Cyclic voltametry</i>
δ	Déplacement chimique (ppm)
d	Doublet
DCM	Dichlorométhane
dd	Doublet de doublet
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EA	Analyse élémentaire
eq.	Équivalent
EtOAc	<i>Ethyl acetate</i>
EtOH	Éthanol
ESI	<i>Electrospray ionisation</i>
fwhm	<i>Full-width at half-maximum</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>

ILCT	<i>Intra-ligand charge transfer</i>
IVCT	<i>Inter-valence charge transfer</i>
<i>J</i>	Constante de couplage
LMCT	<i>Ligand-to-metal charge transfer</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Métal
m	Multiplet
MC	<i>Metal centered</i>
MLCT	<i>Metal-to-ligand charge transfer</i>
HR-MS	<i>High resolution mass spectrometry</i>
m/z	masse/charge
min.	Minute
NIR	Near infrared
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
NTO	<i>Natural transition orbital</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
ppm	Partie par million
RMN	Résonance magnétique nucléaire
s	Singulet
SCE	<i>Saturated calomel electrode</i>
sept	Septuplet
SWV	<i>Square-wave voltametry</i>
t	Triplet
TBAN	<i>Tetrabutylammonium Nitrate</i>
TBAP	<i>Tetrabutylammonium hexafluorophosphate</i>
TD-DFT	<i>Time-dependent density functional theory</i>
TEA	Triéthylamine

THF	Tetrahydrofuran
TLC	<i>Thin-layer chromatography</i>
UV	Ultraviolet

I would like to thank my research director, Pr. Garry S. Hanan without whom this M.Sc. would not have been achieved. I would also like to thank the other professors of the inorganic groups at UdeM, Pr. Franck Hein Schaper, Pr. Christian Reber and Pr. Davit Zargarian for their judicious advices. Finally, I would like to thank my colleagues for their support and friendship as well as the UdeM services for contributing to this work. Crude and very personal french acknowledgments following.

En 2006 j'étais militaire. J'ai joint les Forces Canadiennes après mon secondaire, enthousiaste à l'idée de me surpasser dans un tel projet. La vérité c'est que l'école, qui m'avait toujours fait savoir que je n'étais pas à ma place, avait fini par me répugner. Après 2 ans comme réserviste dans la marine, les jokes de fesses, je les connaissais toutes. Je m'étais rendu compte qu'on m'avait menti, et que l'école ça avait été ma place depuis le début. En 2008 j'étais étudiant. Assis sur les bancs d'école avec les p'tits jeunes de 17 ans (j'en avais 19), je me suis mis à devenir un homme.

Tout d'abord, j'aimerais remercier le monsieur d'une soixantaine d'année dont j'ai oublié le nom. Cet homme enseignait aux adultes (jeunes décrocheurs) à la Polyvalente Manikoutai de Sept-Îles depuis plusieurs années. Il avait appris à enseigner aux *underachievers*. Il était donc très rébarbatif à m'encourager dans mon projet de compléter le cours de chimie de secondaire 5 en deux semaines. Je l'ai convaincu. Il n'a pas été déçu. C'était la première expérience positive étudiant-enseignant que j'avais vécu et ça allait me permettre de poursuivre mon projet de devenir un scientifique. J'aimerais aussi remercier Denis, Jérôme et Clément, respectivement profs de math, de français et de chimie du CEGEP de Sept-Îles, pour leur enseignement de la curiosité. Denis faisait des *brain teaser* en *metal wire*, les mains dans ses poches en marchant les matins froids d'hiver. Drôle de monsieur, il m'a appris à réfléchir. Jérôme, pour sa part, m'a appris que j'étais passionné de la littérature et de la langue française, et que j'étais bon ! Enfin, la dernière fois que j'ai vu Clément, après avoir vu mon 97 % en chimie, il m'a dit avec sa petite voix « peut-être qu'on va faire un chimiste avec toi ». Clément m'a alors appris que j'étais un chimiste.

En 2009 j'étais émancipé. J'aimerais remercier deux vieux profs du CEGEP Limoilou à Québec. D'abord, Raymond, prof de physique, pour sa rigueur et son sens (très inhibé) de

l'humour. Raymond m'a tout de même appris la physique moderne ! Le deuxième, Normand, prof de chimie, pour avoir confirmé l'hypothèse de Clément. J'aimerais aussi remercier deux professeurs de l'Université Laval pour m'avoir transmis leur passion et pour m'avoir enseigné, eux aussi, à être curieux. Le premier est le Professeur Thanh Tung Nguyen Dang (M'sieur Dang). M'sieur Dang m'a encouragé et m'a très bien encadré lors de mes recherches dans son laboratoire de dynamique quantique. Mon passage dans le laboratoire du Professeur Dang m'a convaincu que je devais poursuivre aux études graduées. Ensuite, j'aimerais remercier le Professeur Frédéric-George Fontaine pour m'avoir soutenu dans cette transition. Fred est un prof passionné qui sait transmettre son amour de la chimie. Enfin, j'aimerais remercier le Professeur Garry S. Hanan d'avoir rendu ce projet de vie possible. Garry m'a soigneusement dirigé lors de cette maîtrise et j'aimerais le remercier spécialement de m'avoir accordé autant de liberté et d'avoir contribué à mon autonomie.

Aux amis et collègues. J'ai une pensée pour Louis et Fred qui sont en opération secrète. Merci à mes chums du bac, Diego, Louis, Étienne et Marillon pour leur amitié. Merci à Sebastien et tous mes autres amis faiseurs de films qui me font voir autre chose que de la chimie au moins quelques heures par mois (et qui m'ont bien accueilli à Montréal). J'aimerais aussi remercier tous mes collègues, plus précisément Baptiste, Daniel, Mihaela, Élodie, Thomas et Brenden. Merci à Mihaela pour le projet en entier et pour ton support. Merci à Thomas pour le travail effectué comme cristallographe et merci à Brenden pour ton travail comme stagiaire sous ma supervision. Adeline, je te souhaite un PhD.

Finalement, j'aimerais remercier de la famille. Jean-Yves, France et Fred pour m'avoir permis de me développer autant durant les sept dernières années. Sans aucun doute, mes succès seront à jamais façonnés par votre amitié et les centaines de soupers du dimanche qui m'ont servi à m'exprimer et à découvrir. J'aimerais remercier mes grands-parents pour la pêche et les tartes.

Je remercie mes parents de s'être aimés au moins une nuit. Ma mère, de m'avoir appris à aimer. Mon père, de m'avoir appris à être un homme. Je remercie Anne-Sophie d'être à mes côtés durant mes up et mes down depuis sept ans. Dans l'absurde, dans mes révoltes et dans l'amour. Je t'aime et ce travail t'est dédié.

L'absurde

« Il n'était même pas sûr d'être en vie puisqu'il vivait comme un mort. »

L'Étranger (1942), Albert Camus

La révolte

« La vraie générosité envers l'avenir consiste à tout donner au présent. »

L'Homme révolté (1951), Albert Camus

L'amour

« Permettez-moi de formuler ici tout de suite cette prière : autant que possible, lisez peu d'ouvrages critiques ou esthétiques. Ce sont, ou bien des produits de l'esprit de chapelle, pétrifiés, privés de sens dans leur durcissement sans vie, ou bien ce sont d'habiles jeux de mots où telle conception l'emporte aujourd'hui et la vision contraire le lendemain. Les œuvres d'art sont d'une infinie solitude ; rien n'est pire que la critique pour les aborder. Seul l'amour peut les saisir, les garder, être juste envers elles. [...] Il est bon d'être seul parce que la solitude est difficile. Qu'une chose soit difficile doit nous être une raison de plus de nous y tenir. Il est bon aussi d'aimer ; car l'amour est difficile. L'amour d'un être humain pour un autre, c'est peut-être l'épreuve la plus difficile pour chacun de nous, c'est le plus haut témoignage de nous-même ; l'œuvre suprême dont toutes les autres ne sont que les préparations. »

Lettres à un jeune poète (1937), Rainer Maria Rilke

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Amidinates et guanidines en chimie de coordination

Les amidinates $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ et les guanidines $[\text{R}_2\text{NC}(\text{NR}')_2]^-$ (Figure 1.1) sont des ligands bidentates de type **LX** qui ont en commun la structure N-C-N conjuguée le long de laquelle une charge peut se délocaliser. Ils sont connus pour être des agents chélatants efficaces formant un cycle robuste à quatre membres avec l'ion. Ils ont été profondément étudiés depuis plusieurs décennies en chimie analytique ainsi qu'en chimie de coordination pour leur nature nucléophile et leurs propriétés de complexation.¹⁻⁷ Par ailleurs, les complexes d'amidinates ont notamment démontré des fonctions catalytiques⁸⁻¹⁰ et une activité biologique d'intérêt pour la recherche dans les domaines biomédicaux. Enfin, ils ont aussi été étudiés pour leurs propriétés thérapeutiques et pharmaceutiques.¹¹ Ces systèmes relativement simples possèdent plusieurs caractéristiques cruciales pour le design de nouveaux ligands qui possèdent des propriétés ajustables essentielles en catalyse et en chimie de coordination, par exemple leur grande stabilité et leur environnement stérique et électronique accordable en regard des propriétés désirées.

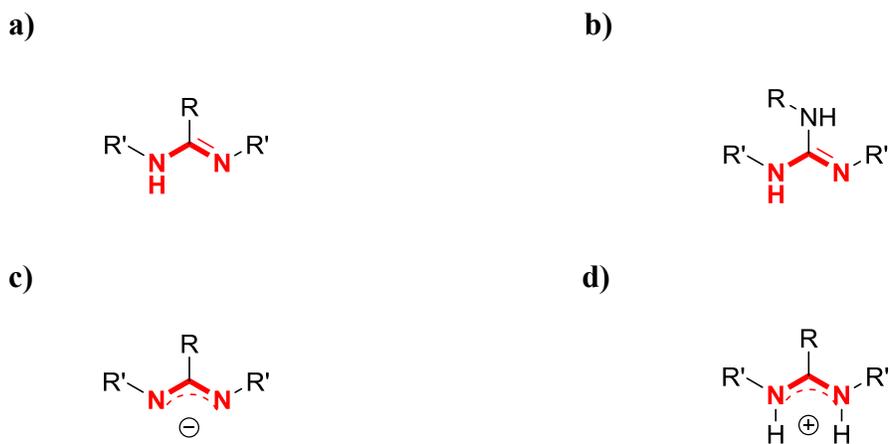


Figure 1.1 – Structures N-C-N conjuguée des amidinates et guanidines a) structure générale de l'amidine N,N' et C trisubstituée, b) structure générale de la guanidine N,N' et N'' trisubstituée, c) amidinate et d) amidinium.

1.2 L'hydroxyamidine en chimie de coordination : un ligand *N,O* qui rayonne par l'insuffisance de l'attention lui étant portée

Bien que les molécules qui possèdent la structure N-C-N (Figure 1.1) aient été investiguées de façon exhaustive dans plusieurs domaines de la chimie à ce jour, leurs analogues *N*-oxydées n'ont reçu que très peu d'attention en chimie de coordination et en chimie supramoléculaire. Les *N*-hydroxyamidines / α -aminonitrones (amox) (Figure 1.2) sont des ligands bidentates de type **LX** et forment des cycles stables et robustes à cinq membres avec le centre métallique qui offrent une délocalisation des électrons le long de la structure conjuguée O-N-C-N. Les hydroxyamidines, tout comme leur ascendantes amidines, offrent trois sites de fonctionnalisation *N*, *N'* et *C* qui permettent d'ajuster l'encombrement stérique ainsi que les propriétés électroniques de la molécule. Cette versatilité accorde à l'hydroxyamidine une gamme de modes de coordination ainsi que de propriétés de donation/acceptation électronique avec le métal. Pour ces raisons, l'hydroxyamidine représente un ligand pertinent qui possède des propriétés de coordination intéressantes avec plusieurs métaux du tableau périodique. Bien que l'hydroxyamidine n'aie pas reçu beaucoup d'attention en chimie de coordination lorsque comparé à son analogue amidinate, le potentiel de ce ligand a été démontré¹²⁻²¹ et justifie le travail présenté ici.



Figure 1.2 – Structure générale de a) l'hydroxyamidine et de b) l' α -aminonitron

1.3 Les hydroxyamidines et autres base de Schiff : Particularités structurales et électroniques communes des amox avec les 8-hydroxyquinoline, les salicylaldoximes et d'autres ligands majeurs en chimie de coordination.

Par ailleurs, les unités de coordinations dérivées de pyridines neutres (bipyridines, terpyridine, quarterpyridines, etc.) sont fréquemment employées comme modules dans l'assemblage de structures supramoléculaires. Le ligand dérivé de pyridine le plus utilisé²² est le 2,2' bipyridine (**bipy**) (Figure 1.3) de type **L₂**. Dans un même ordre d'idée, un ligand de type **X₂** tout aussi populaire en chimie de coordination serait le cathecolate (**cat**).²³ La nature de la liaison à 2 électrons confère à ce ligand une chimie de coordination différente du bipy. De plus, un exemple de ligand bidentate hybride **LX** offrant un compromis entre le bipy neutre **L₂** et le cat di-anionique **X₂** serait le ligand bien connu 8-hydroxyquinolate (**8-hq**). Le 8-hq offre une moitié donatrice analogue au bipy et une autre moitié phenolate analogue au cat, faisant de ce ligand un module mono-anionique qui offre une chimie de coordination différente de celle des deux autres ligands. Cependant, ces trois exemples ont en commun des géométries de coordination ainsi que des tailles d'anneau de chelation identiques, ce qui leur confère une robustesse qui joue à leur avantage.

Tout compte fait, les ligands polydentates comportant des unités de coordination *N,O* tel que l'**8-hq** font actuellement l'objet de nombreuses recherches en chimie de coordination²⁴⁻²⁶. Évidemment, d'un point de vue structural, l'**amox** peut être associé à la molécule **8-hq** qui, contrairement au premier, a été étudiée exhaustivement en chimie de coordination. **8-Hq** est un ligand chélatant bidenté ayant des propriétés pharmaceutiques^{27,28} et dont les propriétés de complexation sont exploitées en chimie de coordination pour ses particularités photophysiques (récolte de lumière²⁹⁻³¹, émission de lumière³²⁻³⁷). En effet, en utilisant le même raisonnement ayant permis d'établir un lien structural entre deux ligands très utilisés (**bipy** et **cat**) pour former l'hybride (**8-hq**), il est possible d'établir une liaison entre cette dernière et l'amidine afin d'obtenir l'**amox** (Figure 1.3). Les études qui révèlent le potentiel de l'**amox** témoignent aussi des similarités entre ce ligand et l'**8-hq** en ce qui concerne les propriétés photophysiques et électrochimiques de leurs complexes. Selon ces études, ces similarités sont attribuables à la

liaison donatrice O-M, à la portion accepteuse N-M et au système π conjugué qu'elles ont en commun. Plus précisément, l'**8-hq** a fait l'objet de plusieurs travaux en chimie supramoléculaire depuis la dernière décennie et s'est révélé être un ligand capable de liaisons hydrogènes et d'assemblages supramoléculaires lorsque fonctionnalisé. Les propriétés photophysiques des assemblages résultants se sont révélées intéressantes³⁸.

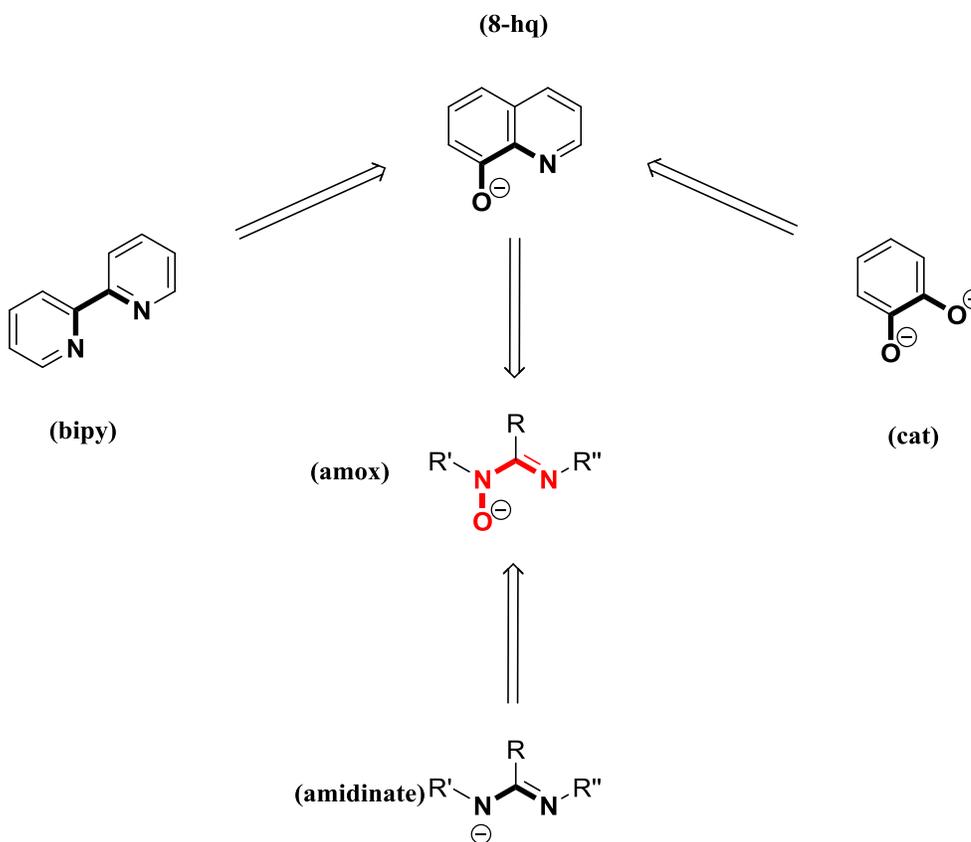


Figure 1.3 – Structure de ligands analogues et principe logique derrière l'intérêt pour l'amox

De toute évidence, les similarités entre les deux ligands de type **LX** illustrées précédemment portent à croire que l'**amox** posséderait des propriétés aussi séduisantes que l'**8-hq** et le peu d'attention porté aux **amox** démontre la valeur ajoutée du travail ici présenté. Le ligand **8-hq** sera donc considéré comme un ligand modèle pour la mise en œuvre du présent travail. Par ailleurs, l'**amox** présente un avantage synthétique par sa simplicité ainsi que par la possibilité de fonctionnalisation facile en position *N*, *N'* et *C* (Figure 1.3).

1.4 Ligands organiques pontant : 8-hydroxyquinoline, salen et autre ligands bis *N,O* bidentates en chimie supramoléculaire

L'assemblage d'agrégats supramoléculaires basé sur la chimie de coordination et sur les liaisons hydrogènes est rendu possible grâce aux modules qui sont les éléments constitutifs de l'assemblage. Afin d'obtenir un assemblage multi-métalliques, ces modules peuvent contenir plusieurs sites de coordination. De tels assemblages ont été démontrés à partir de dérivé d'**8-hq** pontées^{24,39,40} ainsi que d'analogues de salen⁴¹, de polypyridyles⁴² et d'aminoquinolinophenol.⁴³ Les propriétés des assemblages qui en résultent sont alors différentes de celles du complexe analogue ne comportant qu'un seul centre métallique, ce dernier étant alors nommé monomère et servant de modèle dans les discussions portant sur les propriétés des assemblages. La différence entre les propriétés du monomère et de celles de l'assemblage supramoléculaire provient de la nature des nouvelles liaisons M-L créées, du degré de communication entre les centres métalliques ainsi que de l'architecture finale de l'assemblage, dictée par les vecteurs de coordination et par la géométrie de coordination du métal. Les propriétés photophysiques obtenues avec les **8-hq** pontés ont démontré un potentiel pour l'absorption/émission de lumière étendue jusqu'au NIR, un avantage incontestable d'un point de vue énergétique et technologique. Ces matériaux sont investigués dans la fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLED) et de cellules photovoltaïques organiques (OPV).³² *N*-Acylamidine, un autre ligand *N,O* bidenté ayant fait l'objet d'études orientées vers la chimie supramoléculaire des métaux de transition, présente plusieurs architectures intéressantes.⁴⁴

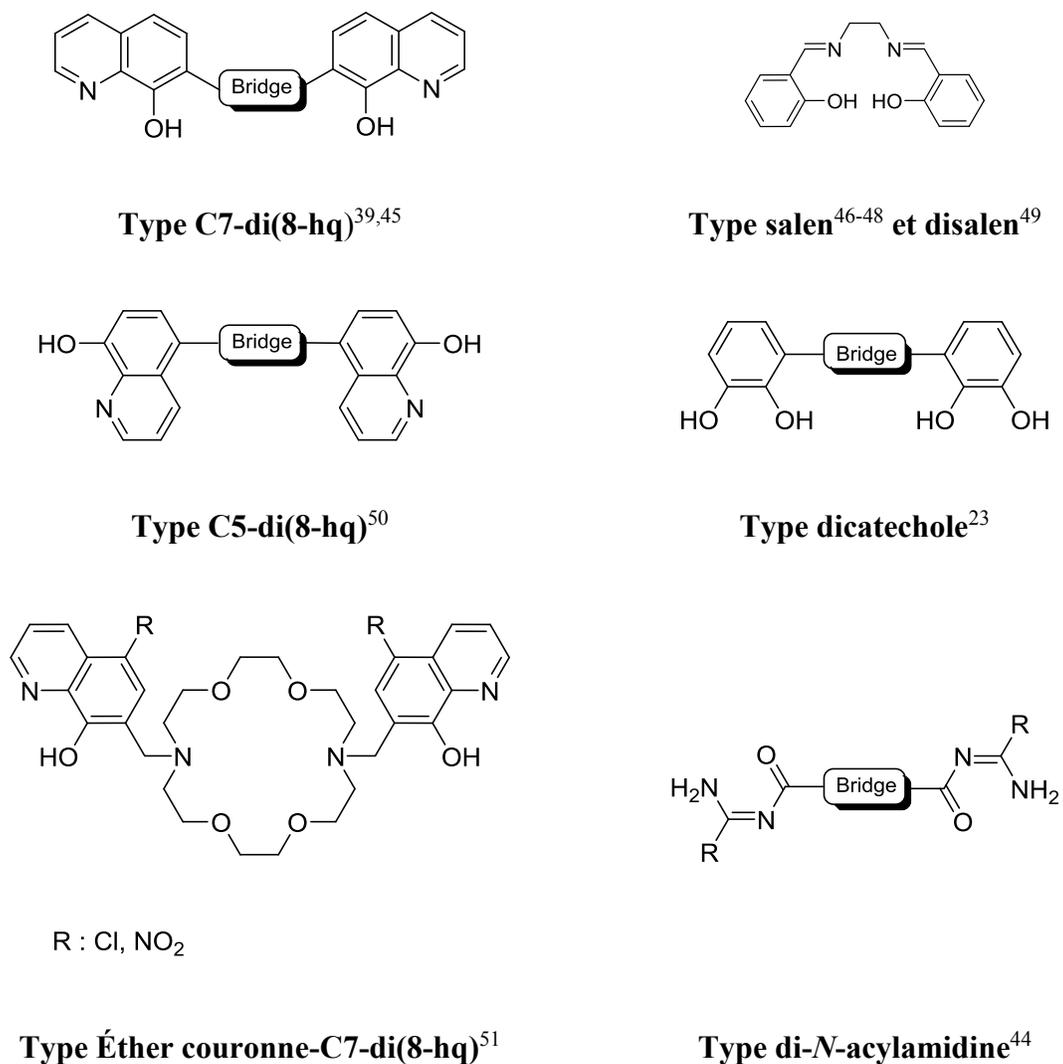


Figure 1.4 – Structures exemplaires de ligands bis-bidentates *N,O* et *O,O* en chimie supramoléculaire

1.5 La bis-hydroxyamidine en chimie supramoléculaire : un ligand bis *N,O* bidentate pontant inconnu qui possède un potentiel infini

Les nombreux exemples présentés précédemment (Figure 1.4) illustrent le potentiel de la recherche orientée vers l'investigation de nouveaux ligands chélatants *N,O* en chimie supramoléculaire. Les applications possibles des complexes d'amox sont en liens avec les applications des molécules apparentées mentionnées précédemment. Par contre, l'étude de complexes mononucléaires comportant des ligands chélatants *N₂O₂* polydentates tels que le

salen dépasse l'objectif de ce travail et ne sera pas effectuée ici. Cependant, il est important de mentionner ces types de ligands afin d'illustrer leur impact en chimie supramoléculaire qui justifie parfaitement l'élaboration de nouveaux ligands bis *N,O* bidentates permettant l'assemblage de polymères de coordinations. De plus, les exemples des bis-amidines tirés de la littérature témoignent de leur propension aux assemblages supramoléculaire,⁵²⁻⁵⁶ alors que leurs analogues *N*-oxydées ne reçoivent que très peu d'attention.

L'extensibilité du système π conjugué des complexes multimétalliques est d'un intérêt incontestable en chimie supramoléculaire en raison de l'étendue des applications, qui vont de la photochimie jusqu'à l'imagerie de biomolécules. Les spectres d'absorptions électroniques de supramolécules polymétalliques pontées par des ligands organiques démontrent un phénomène de « red-shift » qui augmente de façon proportionnelle en fonction de l'étendue du système π conjugué.^{57,58} L'extensibilité du système π est donc une aptitude recherchée et peut se traduire par des propriétés d'inter-valences mixtes^{59,60} permettant la communication entre les nombreux centres métalliques. De tels phénomènes de transfert de charges se produisant le long de tiges moléculaires constituent une portion prépondérante des systèmes photocatalytiques étudiés par notre groupe de recherche et ces tiges jouent le rôle d'antennes servant à capter la lumière et à transférer l'énergie absorbée vers un catalyseur. Ces processus peuvent être contrôlés et ajustés par le design stratégique de supramolécules hétérométalliques comportant des ligands polydentates qui permettent, jusqu'à un certain degré, la communication entre les centres métalliques de façon linéaire. L'essor du domaine de la photosynthèse artificielle dépend en partie du contrôle de ces processus qui jusqu'à ce jour sont rendu possible grâce aux assemblages de métaux de transition photo-actif et redox-actif de la deuxième et troisième rangé tel que les assemblages à base de Ru(II) et de ligands de type polypyridine.⁶¹⁻⁶⁴ Cependant, la faible abondance de ces métaux représente un facteur économique limitant au développement de systèmes photo-catalytiques plus accessibles. C'est pourquoi il urge de développer des systèmes polynucléaire hétérométalliques composés des métaux plus abondants. Dans le cadre du travail présenté ici, l'investigation de systèmes dinucléaires et homométalliques à base de Ni(II) est suffisante afin de démontrer le potentiel des bis-amox en chimie supramoléculaire.

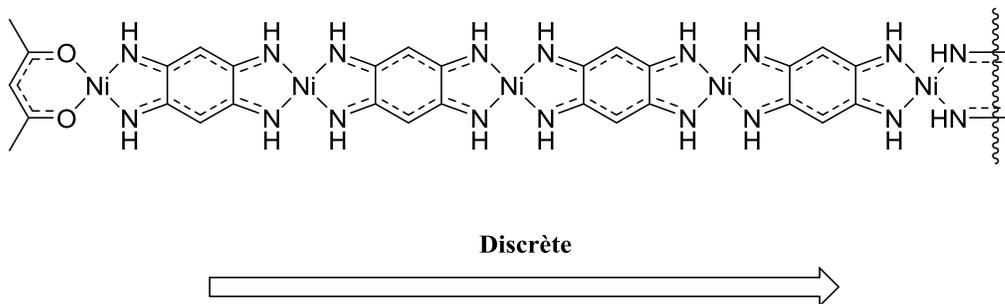


Figure 1.5 – Extensibilité du système π conjugué de rubans de complexes multi-homométalliques de Nickel (II) assemblé de façon discrète

Un exemple de système polynucléaire linéaire à base de nickel (Figure 1.5) est présenté par Audi H. *et al.* comme étant un complexe extensible absorbant la lumière jusqu'à la région du NIR.⁵⁸ Dans cet article, l'auteur fait la démonstration de la faisabilité de l'assemblage discret de rubans moléculaires. Les rubans de différentes longueurs démontrent des propriétés photophysiques distinctes. Les spectres d'absorption UV-vis de chacun des oligomères démontrent que ces derniers ne sont pas la simple addition des propriétés photophysiques des monomères. En effet, on observe un déplacement bathochromique très étendu qui est dû au prolongement du système π conjugué (Figure 1.6). Ce type de délocalisation peut être interprété par la théorie des valences mixtes. Les ligands bis-amox et leur complexes seront donc investigués afin d'observer des propriétés en lien avec celles des rubans moléculaires présentés ci-haut.

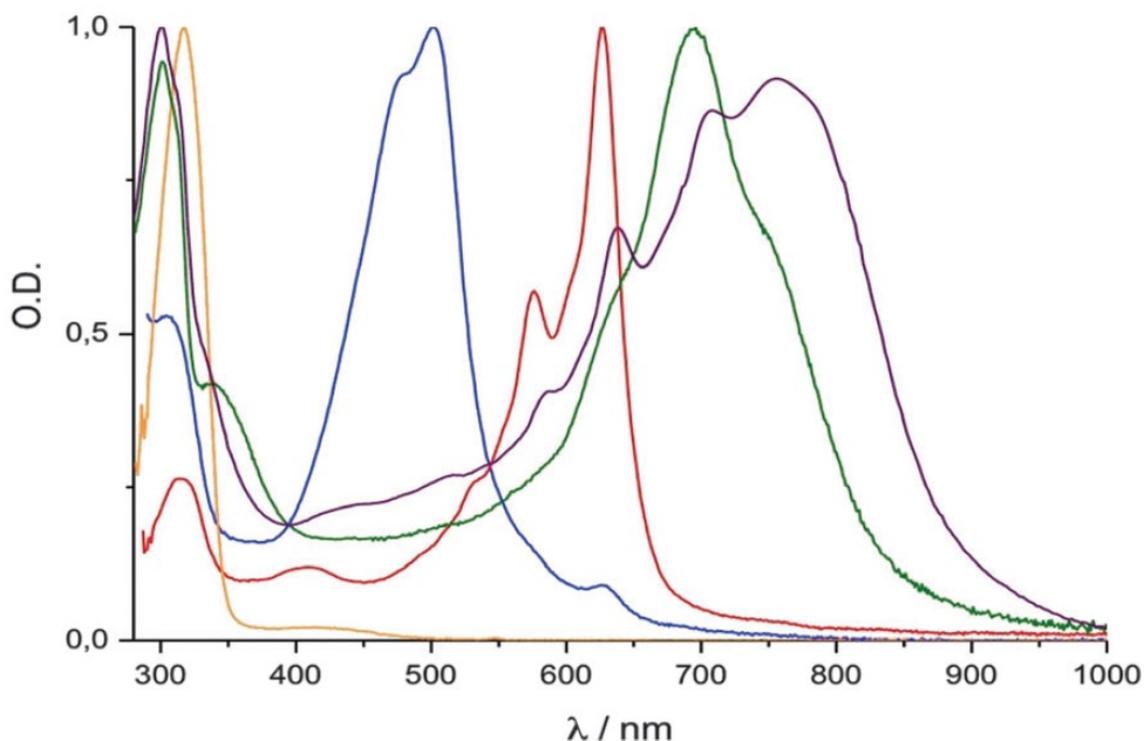
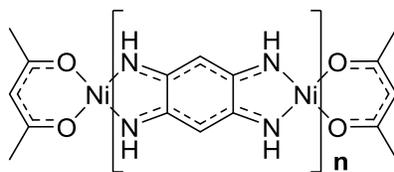


Figure 1.6 – Spectres d'absorption UV-vis-NIR du ligand pontant et de ses oligomères coordonnés. Code de couleur : ligand dans DCM (orange), $n = 1$ dans DCM (bleu), $n = 2$ dans THF (rouge), $n = 3$ dans DMSO (vert)* et $n = 4$ dans DMSO (violet)*. (*) dérivé du mélange en solution

Enfin, le chapitre 2 sera consacré à la synthèse des ligands. Une synthèse rapide par activation aux micro-ondes a été développée et investiguée afin de démontrer sa versatilité. Puis, le chapitre 3 sera consacré à la préparation des complexes de Ni(II), Cu(II) et Co(II) à partir des amox préparés. Une méthode d'assemblage discret a été développée à partir des travaux de Brenden Kunitomo effectués lors de son stage dans notre groupe en 2014. Enfin, une méthode d'auto-assemblage a été développée pour la préparation des complexes faisant l'objet du travail présenté au chapitre 3. Leurs propriétés électrochimiques et photophysiques y sont présentées.

1.6 Objectif et horizon

L'objectif global de ce travail est d'investiguer les propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes de métaux de la première rangée et des ligands hydroxyamidines en vue d'applications au sein de matériaux fonctionnels. Il est question dans un premier temps dans l'étude des différentes voies de synthèse d'hydroxyamidines, un ligand chélatant aux propriétés de coordination prometteuses ne recevant que très peu d'attention de la part de la communauté scientifique. Dans un deuxième temps, nous désirons développer une stratégie d'assemblage de leurs complexes supramoléculaires impliquant des métaux de transition abondants et peu dispendieux de la première rangée. Dans un troisième temps, les propriétés de complexation des amox résultantes comportant des motifs sélectionnés seront déterminées pour enfin étudier les propriétés photophysiques et électrochimiques d'une série de complexes de métaux de transition de la première rangée.

1.7 Bibliographies

- (1) Alcock, N. W.; Barker, J.; Kilner, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *C44*, 712.
- (2) Barker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219.
- (3) Boere, R. T.; Klassen, V.; Wolmershauser, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4147.
- (4) Edelmann, F. T. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183.
- (5) Jones, C. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1273.
- (6) Coles, M. P. *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- (7) Bailey, P. J.; Pace, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91.
- (8) Nagashima, H.; Kondo, H.; Hayashida, T.; Yamaguchi, Y.; Gondo, M.; Masuda, S.; Miyazaki, K.; Matsubara, K.; Kirchner, K. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 177.
- (9) Collins, S. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 118.
- (10) Edelmann, F. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253.
- (11) Crundwell, E. J. *J. Chem. Soc.* **1956**, 368.
- (12) Tiwari, S. C.; Mohabey, H. *Asian J. Chem.* **2005**, *17*, 2565.
- (13) Briggs, L. H.; Cambie, R. C.; Dean, I. C.; Rutledge, P. S. *Aust. J. Chem.* **1976**, 357.
- (14) Cibian, M.; Derossi, S.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1038.
- (15) Gould, R. O.; Jameson, R. F. *J. Chem. Soc.* **1962**, 296.
- (16) Gould, R. O.; Jameson, R. F. *J. Chem. Soc.* **1963**, 15.
- (17) A. Mishra, M. H. M. *Asian J. Chem.* **2002**, *14*, 1794.
- (18) Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; De Mendonça, F. G.; Touaibia, S.; Derossi, S.; Spasyuk, D.; Hanan, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 73.
- (19) Krajete, A.; Steiner, G.; Kopacka, H.; Ongania, K.-H.; Wurst, K.; Kristen, M. O.; Preishuber-Pflügl, P.; Bildstein, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1740.
- (20) Verma, A. N.; Gholve, S. B.; Sangal, S. P. *J. Indian Chem. Soc.* **1995**, *72*, 685.
- (21) Clement, B. *Drug Metab. Rev.* **2002**, *34*, 565.
- (22) Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- (23) Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281.
- (24) Al-Mandhary, M. R. A.; Steel, P. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 954.
- (25) dos Santos, C. M. G.; Harte, A. J.; Quinn, S. J.; Gunnlaugsson, T. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2512.
- (26) Elhabiri, M.; Albrecht-Gary, A.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1079.
- (27) Chan, S. H.; Chui, C. H.; Chan, S. W.; Kok, S. H. L.; Chan, D.; Tsoi, M. Y. T.; Leung, P. H. M.; Lam, A. K. Y.; Chan, A. S. C.; Lam, K. H.; Tang, J. C. O. *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *4*, 170.
- (28) Prachayasittikul, V.; Prachayasittikul, S.; Ruchirawat, S.; Prachayasittikul, V. *Drug Des. Devel. Ther.* **2013**, *7*, 1157.
- (29) Bomben, P. G.; Robson, K. C. D.; Sedach, P. A.; Berlinguette, C. P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9631.
- (30) Bonacin, J. A.; Toma, S. H.; Freitas, J. N.; Nogueira, A. F.; Toma, H. E. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 35.

- (31) Pramanik, N.; Bhattacharya, S. *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 429.
- (32) Bronson, R. T.; Bradshaw, J. S.; Savage, P. B.; Fuangswasdi, S.; Lee, S. C.; Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4752.
- (33) Chen, C. H.; Shi, J. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161.
- (34) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1421.
- (35) Ciobotaru, I. C.; Polosan, S.; Ciobotaru, C. C. *J. Lumin.* **2014**, *145*, 259.
- (36) Han, P. J.; Rheingold, A. L.; Trogler, W. C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12033.
- (37) Luo, J.; Zhang, C.; Yang, C.; Lu, M. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 431.
- (38) Albrecht, M.; Fiege, M.; Osetska, O. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 812.
- (39) Albrecht, M.; Blau, O.; Wegelius, E.; Rissanen, K. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 667.
- (40) Deraeve, C.; Pitie, M.; Mazarguil, H.; Meunier, B. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 193.
- (41) Mukherjee, S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 863.
- (42) Glasson, C. R. K.; Lindoy, L. F.; Meehan, G. V. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 940.
- (43) Sik Min, K.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Dalton Trans.* **2004**, 178.
- (44) Clodt, J. I.; Fröhlich, R.; Eul, M.; Würthwein, E.-U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1210.
- (45) Comby, S.; Imbert, D.; Chauvin, A.-S.; Bünzli, J.-C. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *45*, 732.
- (46) Das, L. K.; Kirillov, A. M.; Ghosh, A. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 3029.
- (47) Dong, W. K.; Sun, Y. X.; Yao, J.; Wang, L.; Dong, X. Y.; Gao, X. H. *J. Struct. Chem.* **2013**, *54*, 613.
- (48) Ghosh, S.; Biswas, S.; Bauzá, A.; Barceló-Oliver, M.; Frontera, A.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7508.
- (49) Clarke, R. M.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9380.
- (50) Thomsen, D. L.; Phely-Bobin, T.; Papadimitrakopoulos, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6177.
- (51) Bronson, R. T.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Lamb, R. D.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Savage, P. B. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11139.
- (52) Hagadorn, J. R. *Chem. Commun.* **2001**, 2144.
- (53) Cordes, A. W.; Haddon, R. C.; Hicks, R. G.; Oakley, R. T.; Palstra, T. T. M.; Schneemeyer, L. F.; Waszczak, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5000.
- (54) Chen, C.-T.; Huang, C.-A.; Tzeng, Y.-R.; Huang, B.-H. *Dalton Trans.* **2003**, 2585.
- (55) Tanaka, S.; Mashima, K. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2831.
- (56) Chartrand, D.; Hanan, G. S. *Chem. Commun.* **2008**, 727.
- (57) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- (58) Audi, H.; Chen, Z.; Charaf-Eddin, A.; D'Aleo, A.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Siri, O. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15140.
- (59) Beckmann, U.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1045.
- (60) Dunn, T. J.; Chiang, L.; Ramogida, C. F.; Hazin, K.; Webb, M. I.; Katz, M. J.; Storr, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9606.
- (61) Cooke, M. W.; Tremblay, P. M.; Hanan, G. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1365.
- (62) Friese, V.; Nag, S.; Wang, J.; Santoni, M.-P.; Rodrigue-Witchel, A.; Hanan, G. S.; Schaper, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 39.
- (63) Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1763.

- (64) Polson, M. I.; Medlycott, E. A.; Hanan, G. S.; Mikelsons, L.; Taylor, N. J.; Watanabe, M.; Tanaka, Y.; Loiseau, F.; Passalacqua, R.; Campagna, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3640.

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des ligands amox

2.1 Introduction : rétrospective et intentions

La voie de synthèse la plus répandue pour la préparation d'hydroxyamidines et de leurs molécules parentes, les amidines, comporte plusieurs étapes dont la chloruration d'un acide carboxylique en présence d'une amine afin de former l'amide correspondant, puis la chloruration de l'amide en présence d'une hydroxylamine pour former l'hydroxyamidine correspondante (**voie 1**). Cette voie de synthèse nécessite l'utilisation d'agents de chloruration tels que le chlorure de thionyle ou le pentachlorure de phosphore, connus pour leur toxicité et pour leur corrosivité (Schéma 2.1). Par ailleurs, chacune des étapes doit être menée en atmosphère inerte afin de prévenir la formation de chlorure d'hydrogène, ce qui rend la voie de préparation globale quelque peu fastidieuse. Enfin, la préparation des hydroxylamines représente l'étape limitante de cette voie, en raison de leur instabilité. Cette étape est donc celle qui affecte le rendement global de la réaction.

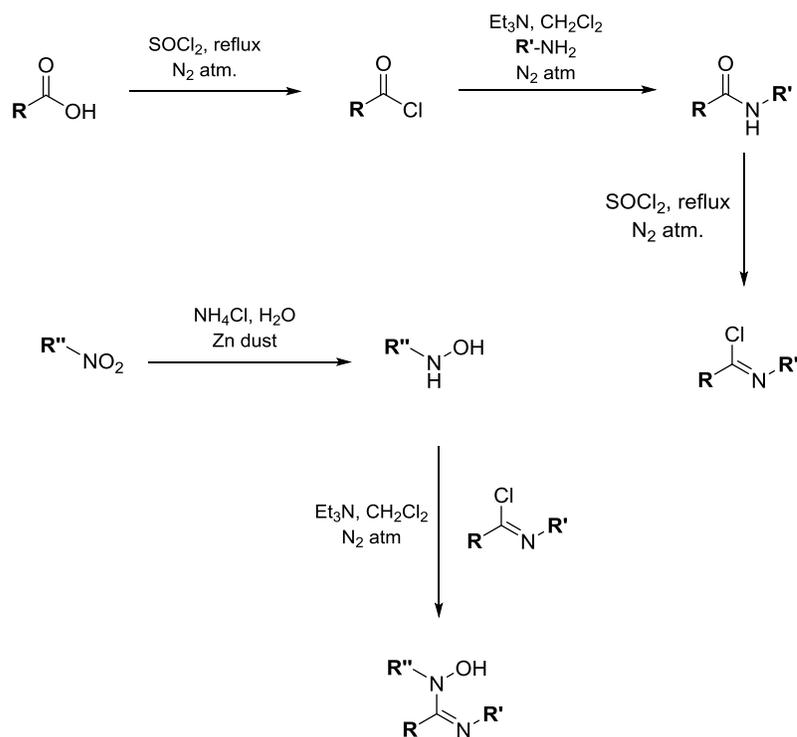


Schéma 2.1 : Voie 1 : Synthèse de l'hydroxyamidine par voie classique¹⁻⁴

Ceci dit, cette voie de synthèse s'applique à une multitude de substituants et offre la possibilité d'obtenir des hydroxyamidines portant des fonctions R' et R'' non-symétriques. Par contre, elle représente un facteur limitant dans la recherche portée sur les fonctions des hydroxyamidines en chimie supramoléculaire pour les raisons énumérées ci-haut.

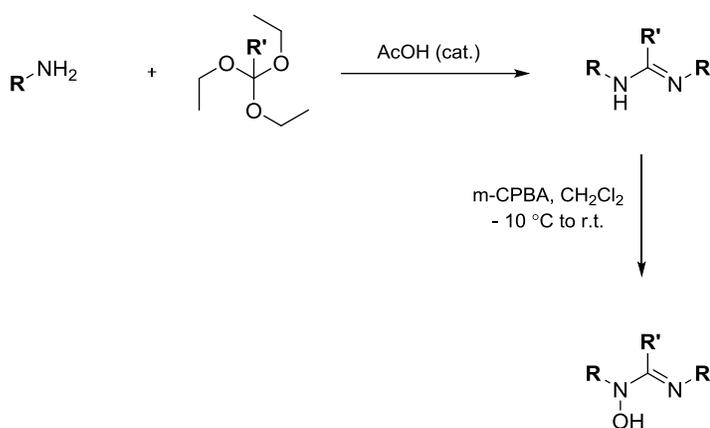


Schéma 2.2 : Voie 2 : Synthèse de l'hydroxyamidine en deux étapes développée par Cibian *et al.*⁵

Afin de s'affranchir de l'hydroxyaniline, une stratégie envisageable serait la préparation de l'amox en deux étapes, dont la première constitue la préparation de l'amidine correspondante. La nécessité de développer une voie de synthèse des amidines ne comportant qu'une seule étape a motivé le travail précédemment démontré par ma collègue Mihaela Cibian (**voie 2**) et a résulté de l'obtention d'une voie de synthèse rapide impliquant une activation par micro-ondes^{5,6} (Schéma 2.2). Il s'agit de la condensation de deux équivalents d'une amine et d'un orthoester en excès en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique. Cette voie de synthèse permet la préparation d'une large gamme d'amidines *N,N'* disubstituées par des réactions qui durent de 10 à 30 minutes seulement⁵. La deuxième étape permettant l'obtention de l'hydroxyamidine implique l'utilisation d'un réactif capable

d'oxyder les amines secondaires vers leur *N*-oxydes par le mécanisme des époxydes, soit l'acide métachloroperoxybenzoïque. Cette combinaison forme une synthèse simple en deux étapes et permet d'obtenir une gamme varié d'hydroxyamidine *N,N'* disubstituées rapidement et avec de meilleurs rendements que par la voie de synthèse impliquant l'utilisation d'agents de chloruration a été démontré. Par contre, cette voie de préparation des hydroxyamidines n'a illustré son efficacité que pour la formation des formamidines, acétamidines et benzamidines. En effet, le facteur limitant de cette voie se situe dans la condensation des amines avec l'orthoester portant le substituant **R'**, et ce, en raison du nombre limité d'orthoester fonctionnalisés en cette position. Ainsi, une gamme d'amidines portant des substituants plus variées sur le carbone central n'a pu être investiguée. Enfin, une voie de synthèse rendant accessible la fonctionnalisation du carbone central par une large gamme de substituants était donc nécessaire.

Une troisième voie de synthèse des hydroxyamidines (**voie 3**) a été amorcée par Mihaela Cibian à partir des travaux de Kakimoto en 1984⁷ et de Ogata en 1986.⁸ Celle-ci implique l'utilisation d'acide polyphosphorique de l'ester trimethylsilyle (PPSE) comme agent de condensation d'acide carboxylique et d'amine vers la formation d'amidines (Schéma 2.3). Le PPSE possède un caractère d'acide de Lewis ainsi que d'agent déshydratant lors de cette réaction. Cette voie de synthèse s'est montrée efficace avec une large gamme d'acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques. De plus, les amines aromatiques portant des substituants allant d'électroattracteurs à électrodonneurs ont été précédemment préparées par cette méthode. Cependant, bien que cette voie permette l'accès à tous les substituants possibles et d'intérêt pour la mise en œuvre de ce travail, cette réaction nécessite une activation thermique à 180 °C durant 8 heures et représente un problème pour la préparation rapide d'une large gamme d'amidine.

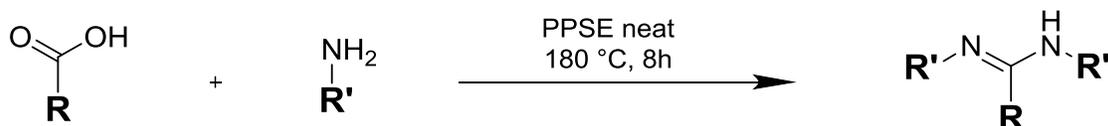


Schéma 2.3 : Voie 3 : Réaction général pour la préparation d'amidines à partir d'acides carboxyliques et d'amines activée par PPSE

Le passage de la **voie 2** qui permettait la synthèse rapide d'une gamme restreinte d'amox vers la **voie 3** qui permet une synthèse plus polyvalente mais plus lente représentait une concession plutôt qu'un avantage. À cet égard, l'activation de la **voie 3** par irradiation aux micro-ondes plutôt que par irradiation thermique présente un avantage synthétique possible pour plusieurs raisons, notamment la diminution considérable des durées de réaction, l'augmentation de la conversion totale et, enfin, l'automatisation du procédé permettant la synthèse facile et rapide. L'obtention d'une telle voie de synthèse a pour objectif de faciliter de l'étude de leurs complexes. Dès lors, cette étape d'optimisation est pertinente et s'inscrit dans les efforts déployés pour l'étude de leurs complexes. Dans un premier temps, l'application d'une méthode de synthèse par micro-onde utilisant l'agent de condensation PPSE a été tentée. Dans un deuxième temps, la méthode de synthèse des amox par la *N*-oxydation des amidines à l'aide du réactif *m*-CPBA a été investiguée puis améliorée afin d'obtenir une méthode générale applicable à une large gamme d'amidines. Enfin, la versatilité et la facilité de la combinaison de ces deux méthodes ont été démontrées par la préparation, à partir de plusieurs acides carboxyliques et anilines différentes, d'une gamme d'amidines et d'hydroxyamidines possédant un et deux sites de coordinations.

2.2 Résultats et Discussion

2.2.1 Modification apportée à la méthode de condensation utilisant la combinaison PPSE/Sulfolane.

La réaction du pentoxyde de phosphore et d'hexamethyldisiloxane dans le dichlorométhane à reflux durant une heure produit l'acide polyphosphorique de l'ester trimethylsilyle (PPSE), un polymère inorganique visqueux d'apparence incolore et translucide. La composition du mélange constituant le polymère (Figure 2.1) ainsi que le mécanisme de phosphorylation de l'acide carboxylique menant à la condensation de l'acide et des amines (Schéma 2.4) ont été précédemment élucidés par Ogata *et al.*⁸ et sont présentés ici sous forme de cycle à huit membres **1**, à six membres **2**, de tétramère linéaire **3** et de dimère linéaire **4**. Cependant, l'activation par micro-ondes n'a jamais été rapportée.

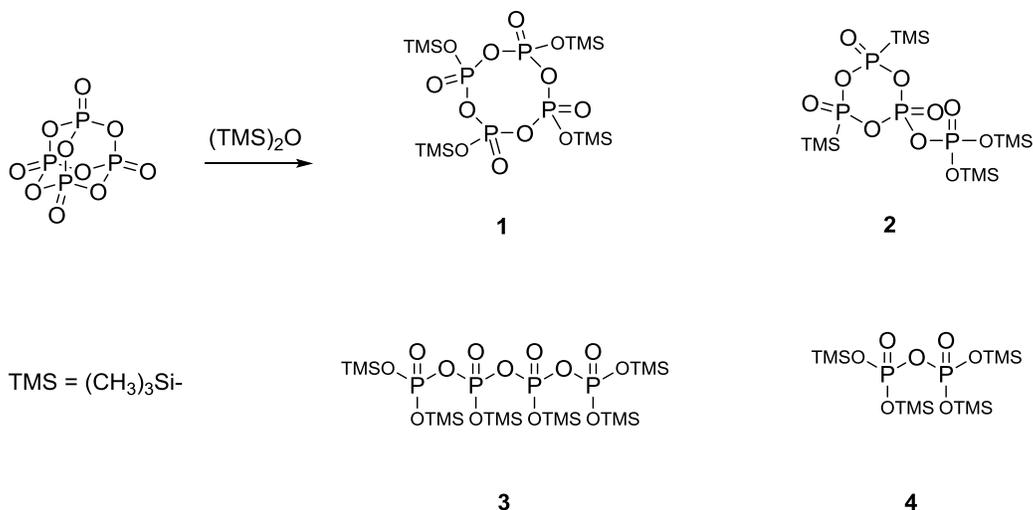


Figure 2.1 – Composition du polymère de PPSE

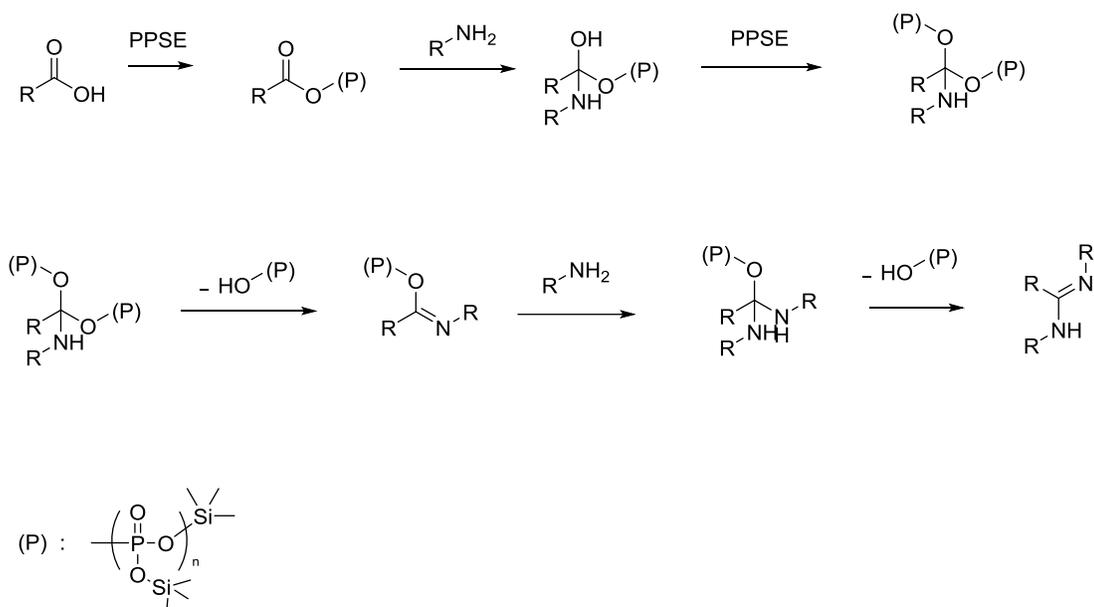


Schéma 2.4 : Mécanisme de la condensation des amines et de l'acide carboxylique active par PPSE

Un des avantages de l'activation par micro-ondes réside dans le mécanisme de transfert de chaleur induite par l'absorption des radiations électromagnétiques par le solvant, qui génère des points chauds de façon homogène dans le mélange réactionnel. Le PPSE étant pratiquement solide à la température ambiante, son absorption des micro-ondes est pratiquement nulle et la conduite de la réaction est impossible sans l'ajout d'un solvant. Ogata *et al.* suggèrent quelques solvants aprotiques dans lesquels le PPSE a démontré être soluble tels que le benzène, les hydrocarbures chlorés ainsi que le sulfolane. Le sulfolane a donc été sélectionné afin de tenter la réaction par activation aux micro-ondes pour son point d'ébullition de 285 °C, suffisamment élevé pour soutenir la température nécessaire à la réaction précédemment menée par activation thermique à 180 °C. Aucune tentative à température plus élevée que 190 °C n'a été menée car le PPSE a démontré une diminution de son activité aux alentours de 210 °C causée par sa décomposition. Celle-ci a été observé par

Mihaela Cibian lors de travaux non-publiés. Plusieurs ratios de PPSE/sulfolane ont été investigués, les variations en proportion de sulfolane n'ont eu d'effets que sur la viscosité du mélange réactionnel final et n'ont pas influencées le rendement de la réaction. Le rapport de 80 : 20 a été sélectionné uniquement pour des considérations pratiques, car d'une part un ratio plus faible en sulfolane rend le mélange réactionnel trop visqueux pour que la réaction soit conduite par activation aux micro-ondes et provoque une dispersion moins efficace de la température au sein du mélange réactionnel, nécessitant des durées de réaction beaucoup plus longues. D'autre part, les ratios plus élevés en sulfolane tel que 50 : 50 n'a démontré aucun effet sur le rendement et ne s'est avéré que moins pratique, par le fait qu'une moins grande quantité de l'amidine pouvait être obtenue par volume de réaction.

De plus, l'ajout de sulfolane au mélange réactionnel facilite considérablement les manipulations lors de l'étape de purification qui implique le traitement basique du mélange. L'ajout du mélange réactionnel à une solution d'hydroxyde de sodium 1M froide provoque l'hydrolyse du polymère et résulte en la précipitation de l'amidine ainsi que de la formation de silicates et de phosphates solubles. En effet, la présence de sulfolane soluble en milieu aqueux facilite l'action de la base forte sur le polymère. Les tentatives menées utilisant de plus faibles quantités de sulfolane ont démontré que le mélange réactionnel, trop visqueux à température ambiante, adhère aux parois de la verrerie et doit être chauffé avant d'être ajouté à la solution basique, puis le mélange doit être agité durant une heure afin d'assurer la miscibilité du polymère et de la solution basique. Le lavage du solide résultant à l'eau ainsi que sa recristallisation dans un mélange d'eau et d'éthanol ont suffi à se débarrasser du solvant soufré à haut point d'ébullition.

Enfin, la réaction de condensation impliquant le PPSE (**voie 3**) a été adaptée et optimisée pour son activation par irradiation aux micro-ondes et a résulté en l'obtention de rendements aussi bons que ceux obtenus par Mihaela Cibian lors de travaux non-publiés. Néanmoins, pour certains couples d'acide carboxylique et d'aniline, les durées nécessaires à la complétion des condensations ont été drastiquement réduites jusqu'à 1 minute. Bien entendu, l'automatisation de la synthèse des amidines a aussi été démontrée (Tableau 2.1).

2.2.2 Un-pot/deux-étapes : amidines non-symétriques et bis-amidines *N*-pontées

La synthèse de l'amide par condensation d'un acide carboxylique et d'une aniline à l'aide du réactif PPSE est d'intérêt car elle permet la préparation d'amidines *N,N'* et *C* trisubstituées non-symétriques ainsi que de bis-amidines *N*-pontées comportant plusieurs sites de coordinations nécessaires aux assemblages supramoléculaires. Ce défi synthétique a été abordé ici. Afin de former ces amidines non-symétriques en deux étapes (Schéma 2.5), la synthèse contrôlée de l'amide est nécessaire. Pour ce faire, la réaction a été tenté à plusieurs températures et durées différentes ainsi qu'en limitant le nombre d'équivalents d'amine et d'acide à 1 pour 2. Les pourcentages de conversion ont été déterminés par spectroscopie ^1H RMN.

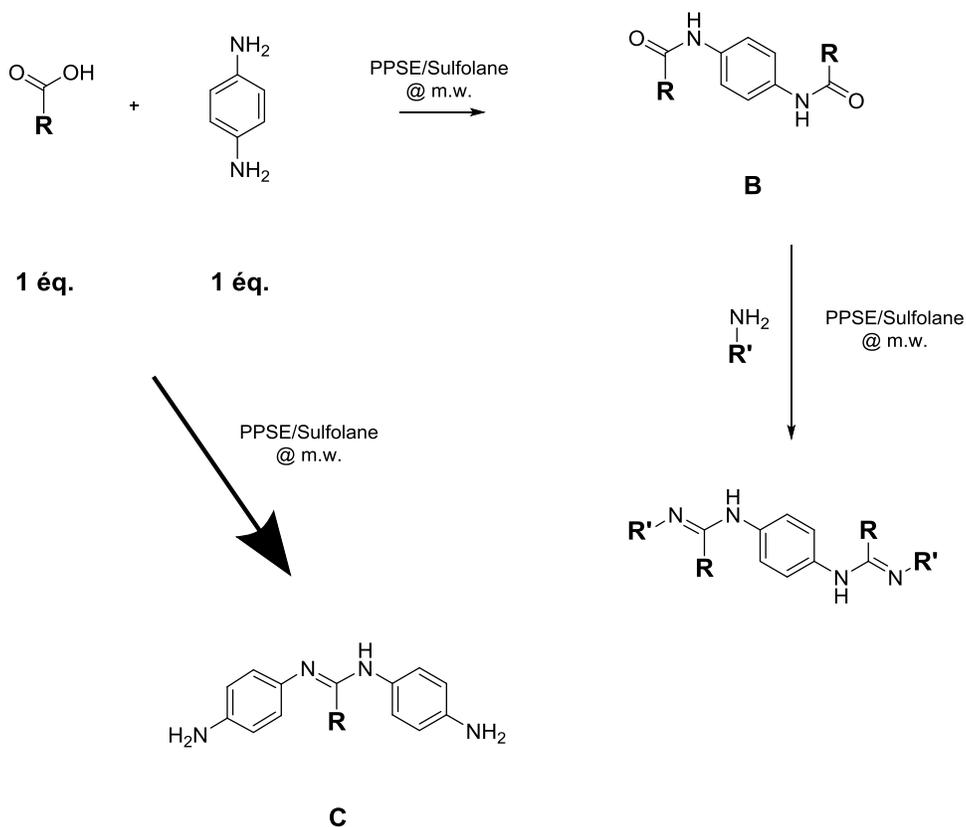


Schéma 2.5 : Réaction de bis-amox *N*-pontées par voie de synthèse à un-pot/deux-étapes par activation aux micro-ondes dans PPSE. Bis-amide *N*-pontée (B) et amidine symétrique (C).

L'expérience menée à 80 °C durant 60 minutes a démontré le pourcentage de conversion vers l'amide le plus élevé soit de 83 % (Tableau 2.1) mais le faible rendement brute de la réaction représente un facteur limitant considérant qu'une deuxième étape doit être menée par la suite. De plus, dans ces conditions interprétées comme optimales, une quantité considérable de l'amidine est formée et cette quantité augmente drastiquement au détriment de celle de l'amide lorsque les paramètres de la réaction sont modifiés dans le but d'augmenter le rendement de l'amide. Bien que le PPSE ait permis cette approche en employant des température plus faible lorsqu'activé de façon thermique⁹, la réaction menée par activation aux micro-ondes n'a pas démontré cette aptitude. En effet, la voie optimisée par micro-ondes s'est révélé incontrôlable et démontre une trop grande efficacité vers la formation de l'amidine. Enfin, aucune condition n'a permis l'obtention de l'amide dans des quantités représentatives pour la préparation de bis-amidines *N*-pontées par une voie de synthèse un-pot/deux-étapes par micro-ondes. Par conséquent, la voie de synthèse utilisant l'intermédiaire chlorure d'acyle est conservée pour la préparation de ces deux types d'amidines et l'investigation de la réaction utilisant le PPSE par micro-ondes est limité à la préparation des amidines symétriques ainsi qu'aux bis-amidines *C*-pontées.

Tableau 2.1 – Conversions et rendements brute* vers la formation de l'amide déterminés par spectroscopie ¹H RMN.

T (°C)	Durée (min)	Pourcentage de conversion (%) ^a		Rendement brute (%) ^b
		B	C	
60	20	11.7	0.0	22.0
80	20	72.5	0.0	31.0
100	20	62.9	10.4	49.0
120	20	1.7	73.5	62.0
140	20	3.3	96.7	71.0
160	20	0.0	100.0	77.0
180	20	0.0	100.0	88.0
80	60	83.3	16.7	45.0

100	15	69.2	30.8	52.0
100	25	29.3	70.7	58.0
180	1	0.0	100.0	91.0

* : 9 Équivalents de P₂O₅ ont été réagis avec 13.5 équivalents de HMDSO. PPSE a réagi avec 2 équivalents d'acide benzoïque et 1 équivalent de *p*-phénylènediamine dans les conditions réactionnelles ci-haut.

^a : Il s'agit du pourcentage de conversion calculé à partir des réactifs de départ suite à une analyse par spectroscopie ¹H RMN du mélange réactionnel brute.

^b : Il s'agit du rendement en pourcentage massique après isolation des produits de réaction.

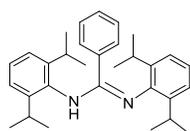
2.2.3 Amidines symétriques et bis-amidines C-pontées

Les amidines symétriques et les bis-amidines C-pontées ont toutes été obtenues par réaction de l'acide carboxylique et de l'amine avec le polymère PPSE dans le sulfolane, dans un rapport de 80 : 20, par activation aux micro-ondes durant 40 minutes et à une température de 180 °C. Cette voie de synthèse a démontré une constance et une versatilité considérable permettant d'obtenir 9 amidines comportant des groupements fonctionnels différents dans des rendements allant de bons à modérés et les méthodes de purification nécessaires se sont révélées simples et rapides (Tableau 2.2). Les amidines et bis-amidines ont d'abord été isolées par un traitement basique du mélange réactionnel, puis purifiées par recristallisation dans un mélange d'éthanol / eau. Certaines amidines et bis-amidines plus huileuses ont dû être purifiées par chromatographie. Enfin, les

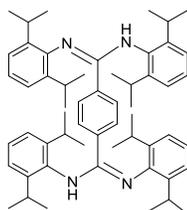
Tableau 2.2 – Rendements des réactions par activation aux micro-ondes

Composé	Rendement (%)
P1	72
P2	77
P3	81
P4	75
P5	84
P6	82
P7	78
P8	45
P9	62

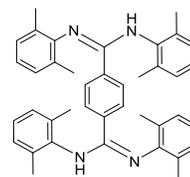
analyses élémentaires de quelques amidines se sont révélées peu satisfaisantes. En effet, la décomposition du polymère PPSE en solution aqueuse alcaline forme des silicates et des phosphates qui peuvent ensuite contaminer les résultats des analyses élémentaires. Comme ces amidines ont été utilisées telles quelles pour la préparation des amox et que ceux-ci ont été obtenus pure par la suite, la conquête d'analyses élémentaires parfaite a été négligée.



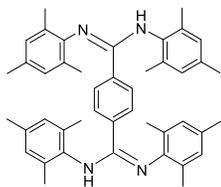
P1



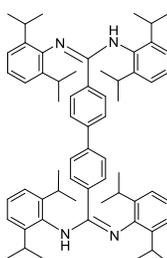
P2



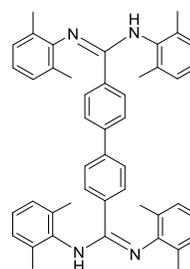
P3



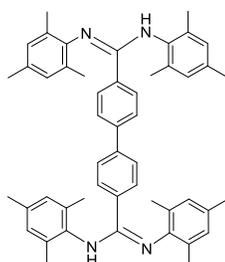
P4



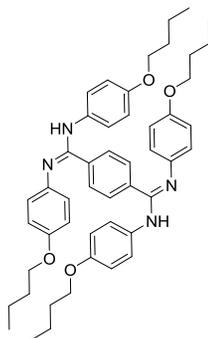
P5



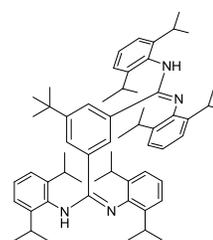
P6



P7



P8



P9

Figure 2.2 – Structures des amidines et bis-amidines préparées par activation aux micro-ondes

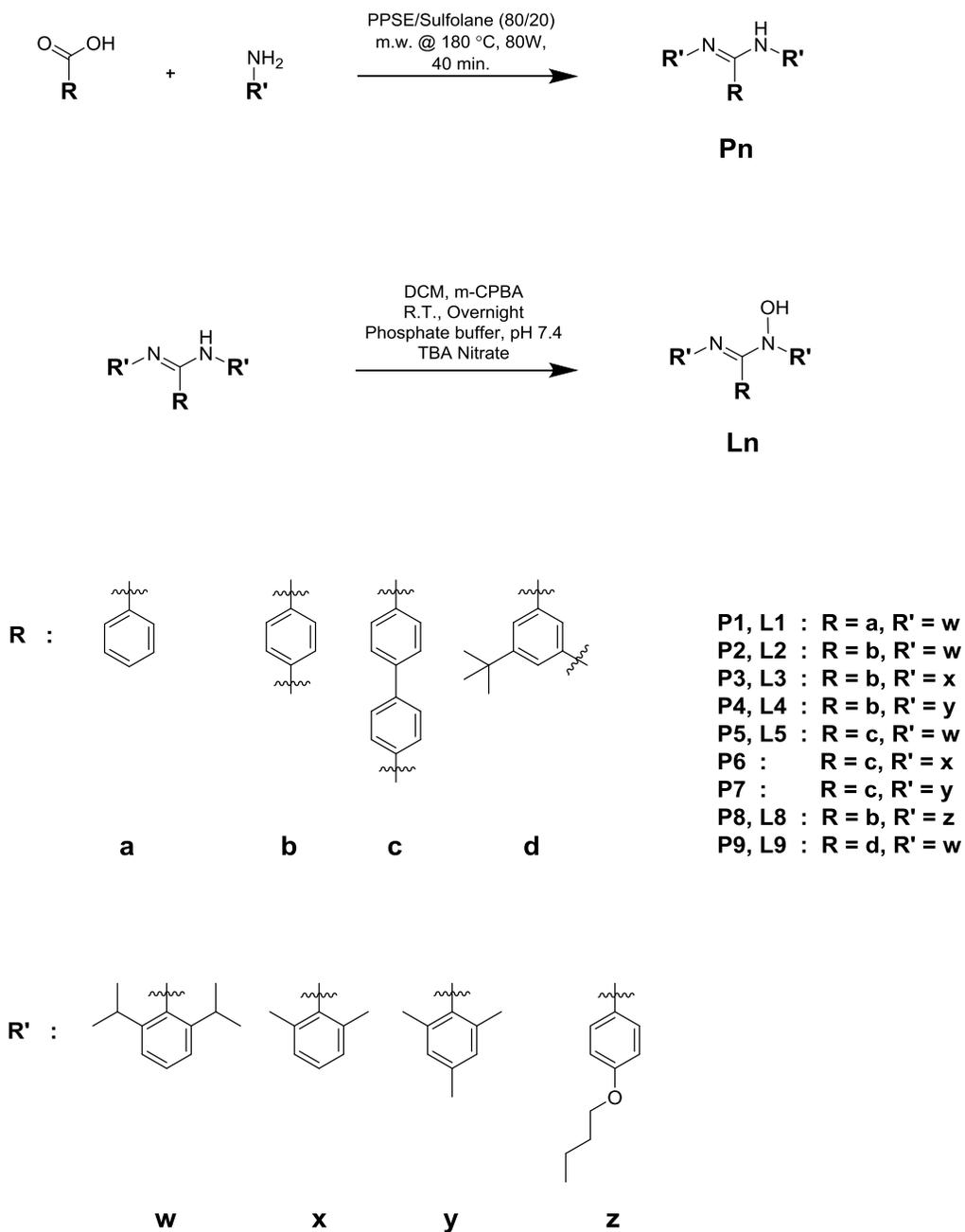


Figure 2.3 – Synthèse de l'hydroxyamidine par activation au PPSE aux micro-ondes

Certaines amidines se sont révélées moins résolues en spectroscopie ^1H RMN dont la bis-amidines **P9** (Figure 2.5) pour laquelle la complexité du spectre démontre la présence de plusieurs espèces. La structure de cet amidine a été déterminée par diffraction des rayons X

(Figure 2.4). Cette amidine représente un exemple typique où plusieurs isomères de conformation sont présents en solution dû à la formation de liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaire ainsi qu'aux échanges de protons. Pour ces raisons, ces spectres ^1H RMN et ^{13}C RMN n'ont pu être assignés totalement. Cependant, la somme des intégrations concorde avec le nombre total de protons de la molécule, ce qui indique qu'une seule molécule est présente, mais que seuls les noyaux impliqués dans les interactions de liaisons hydrogènes ou ceux à proximité sont affectés et expriment des déplacements chimiques ainsi que des intégrations relatives inhabituelles. Les noyaux associés aux protons $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ des groupements isopropyle génèrent une série de deux septuplets à différents déplacements chimiques entre 3.4 et 2.7 ppm et démontrent des résolutions variées tandis que les protons de la fonction tertbutyle à 0.79 ppm n'exprime qu'un seul pic fin. Une tentative d'expérience à température variable sur un système plus simple, soit l'amidine **P1**, a été menée afin d'observer la variation de la résolution et la coalescence/séparation des pics affectés par l'isomérisation ainsi que par les liaisons hydrogènes en solution (Tableau 2.3). Il a aussi été démontré par des expériences ^1H RMN et ^{13}C RMN dans différents solvants deutérés que la présence d'isomères de conformation est affectée par la nature du solvant, ce qui est en accord avec la capacité des différents solvants utilisés à stabiliser les liaisons hydrogènes augmentant avec leur polarité.^{10,11}

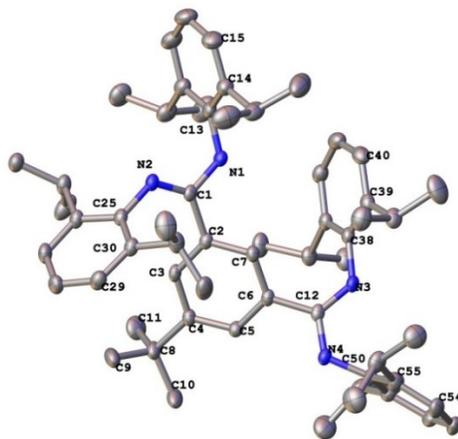


Figure 2.4 – Visualisation ORTEP avec numérotation pour l'amidine précurseur P9 (Ellipsoïdes à 50% de probabilité, les molécules de solvant et atomes d'hydrogène sont omis pour améliorer la clarté)

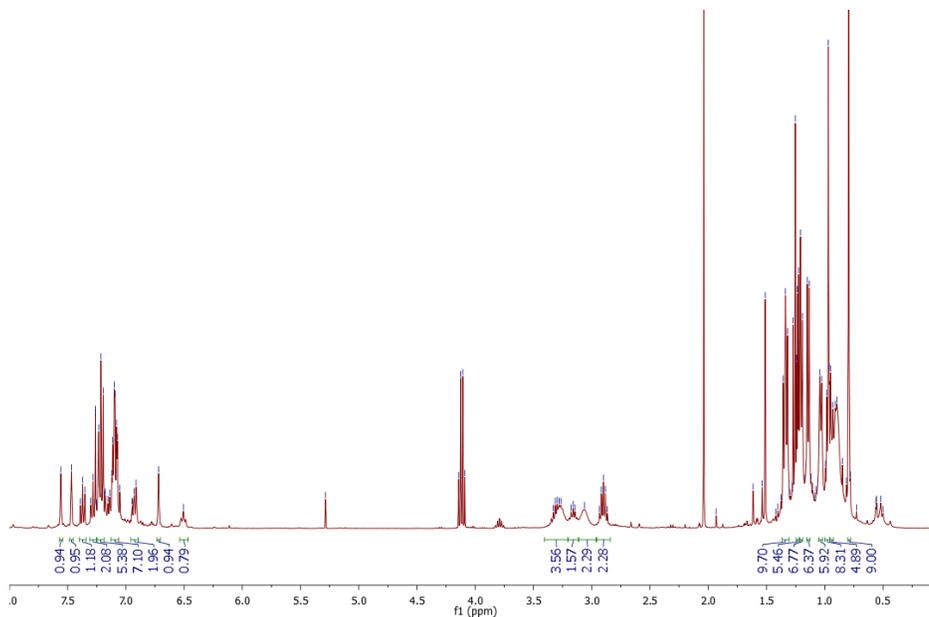


Figure 2.5 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) de **P9**

Tableau 2.3 – Déplacements chimiques et résolution en spectroscopie ^1H RMN des protons affectés par interactions de liaisons hydrogènes dans différents solvants et à haute température de l'amidine précurseur **P1**.

	C_6D_6	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6 T. 343 K
- <u>N</u> H	5.93 (s)	5.72 (s)	8.21 (s)	5.85 (s)
- <u>C</u> H(CH_3) ₂	3.50 (m)	3.27 (sept)	3.47 (m)	3.41 (s)
	3.29 (m)	3.18 (sept)	3.03 (m)	
-CH(<u>C</u> H ₃) ₂	1.39 (t)	1.37 (d)	1.29 (d)	1.31 (s)
	0.90 (dd)	1.25 (d)	1.24 (d)	0.97 (s)
		1.00 (d)	0.89 (d)	
		0.89 (d)	0.78 (d)	

Notamment, l'expérience menée à 343 K dans le C_6D_6 démontre une coalescence des pics associés à la présence d'isomères de conformation (Figure 2.6).¹² La température maximale pouvant être appliquée a été atteinte avant de pouvoir observer la résolution des pics. Il est donc impossible de conclure sur la multiplicité et la résolution des pics résultant. Cependant, l'observation de ce changement représente une preuve de concept pouvant être appliqué au spectre du composé **P9**, il est raisonnable d'assumer qu'un seul composé est bel et bien représenté par ce spectre.

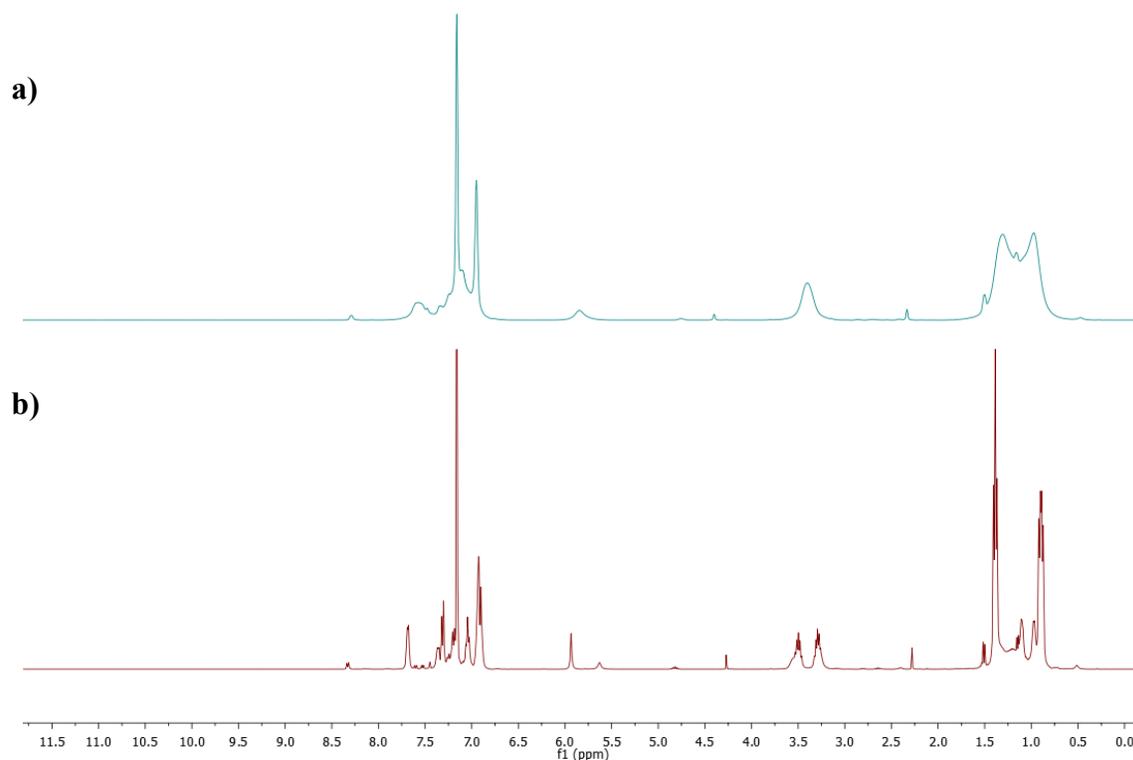


Figure 2.6 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) de **P1** **a)** à 343 K **b)** à 273 K

Enfin, la préparation d'amidines symétriques et de bis-amidines *C*-pontées par la méthode d'activation aux micro-ondes décrite précédemment s'est révélée simple, rapide et applicable à une large gamme d'acides carboxyliques et d'anilines. Les amidines préparées ont été caractérisées par les méthodes usuelles, soit par spectroscopie ^1H RMN, ^{13}C RMN et COSY, par spectrométrie de masse par ionisation par électronébuliseur ainsi que par analyse élémentaire.

2.2.4 Amox : *N*-oxydation de l'amidine par *m*-CPBA

Quoique que la réaction d'oxydation des amidines par voie d'époxydation (Figure 2.7) à l'aide de l'acide métachloroperoxybenzoïque ait précédemment été reportée et démontrée efficace par ma collègue Mihaela Cibian, un aspect de cette voie de synthèse demeurerait un

facteur limitant à l'obtention d'une voie de synthèse générale permettant l'obtention d'une gamme d'hydroxyamidines plus vaste.

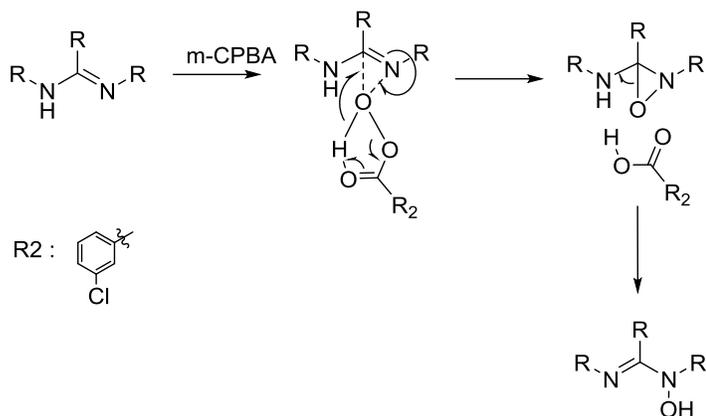


Figure 2.7 – Mécanisme d'époxydation de l'amidine vers la formation de l'*N*-oxyde hydroxyamidine

Il a précédemment été démontré par ma collègue que la réaction du *m*-CPBA et de l'amidine produit l'acide metachlorobenzoïque qui forme une paire ionique stable avec l'amidine de départ (Figure 2.8). Une fois cette paire ionique formée, l'amidine n'est plus disponible afin de participer à la réaction et seule l'action d'une base forte peut efficacement libérer l'amidine. Le rendement théorique de cette réaction est donc limité à 50% et l'interaction de ce produit secondaire avec l'amidine de départ représente le facteur limitant de la réaction. Toutefois, des rendements plus élevés ont précédemment été obtenus impliquant la *N*-oxydation d'amidines portant des substituants plus stériquement encombrés. L'hypothèse est que la formation de la paire ionique varie de façon proportionnelle avec le pKa de l'amidinium et de façon inversement proportionnelle avec l'encombrement stérique. L'hydroxyamidine la plus affectée par la formation de la paire ionique est celle préparée à partir de l'amidine portant des substituants 4-butoxyphenyl à la fois plus basique et moins encombrée. Une tentative a été menée afin de parfaire la voie de synthèse des hydroxyamidines vers une voie applicable aux amidiniums moins encombrés et ayant des

pKa plus élevés. Il s'agit de limiter la formation de la paire ionique en effectuant la réaction en milieu bi-phasique à un pH contrôlé. Le réactif *m*-CPBA est vendu à un pourcentage massique d'environ 70% due à la présence du produit de la dégradation de l'acide méta-chloroperoxybenzoïque en acide méta-chlorobenzoïque et d'une importante quantité d'eau dans le but de diminuer les risques d'explosion. La méthode de purification usuelle du *m*-CPBA implique le lavage du solide par une solution tampon à un pH de 7.5.¹³ Les modifications apportées à la voie de synthèse ont donc été inspirée de cette manipulation. Les hydroxyamidines symétriques et les bis-hydroxyamidines C-pontées ont toutes été obtenues par réaction de leur amidine associée et de l'acide méta-chloroperoxybenzoïque à température ambiante dans une biphasé de dichlorométhane et d'une solution tampon phosphate salin à pH de 7.4 contenant un catalyseur de transfert de phase, le nitrate de tétrebutylammonium.

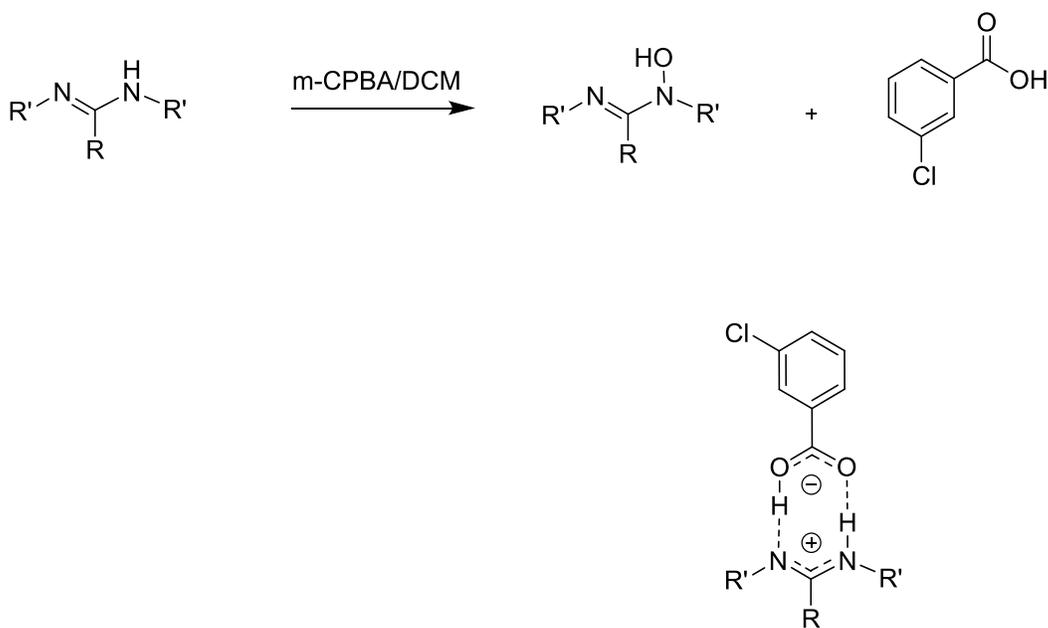
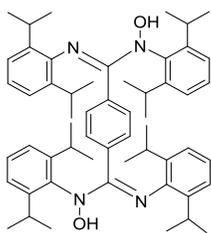
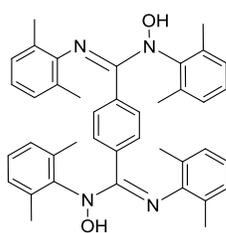


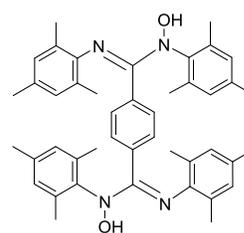
Figure 2.8 – Structure de la paire ionique formée à partir du méta-chlorobenzoate et de l'amidinium



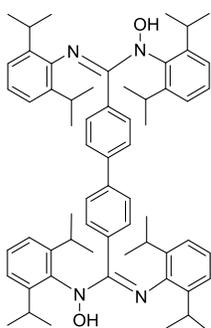
L2



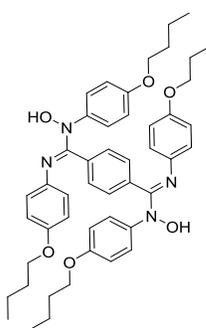
L3



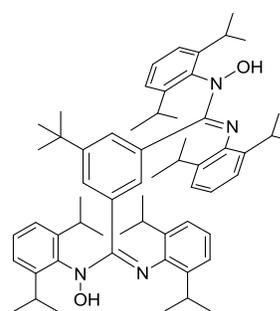
L4



L5



L8



L9

Figure 2.9 – Structures des bis-amox préparées par *N*-oxydation de l'amidine correspondante

Les rendements obtenus lors de ces réactions vont de bons à faibles (Tableau 2.4). Bien que la conduite de la réaction dans les conditions présentées précédemment apporte un élément limitant les interactions entre l'acide produite et l'amidine de départ, la formation de la paire ionique est favorisée thermodynamiquement et ne peut être évitée totalement. Le rendement le plus affecté par ce facteur est celui de l'amox L9 principalement parce que ces substituants 4-butoxyphényl ne

Tableau 2.4 – Rendements des réactions de *N*-oxydation des amidines par *m*-CPBA

Composé	Rendement (%)
L1	40
L2	80
L3	30
L4	70
L5	10
L8	11
L9	17

comportent aucune fonction en position 2,6 qui ont démontré affecter la formation de la paire ioniques pour des considération stériques par les expériences précédentes. Un second défi dans la préparation d'amox dans des rendements plus réguliers réside dans leur purification. En effet, les composés **L1**, **L5**, **L8** et **L9** sont obtenues sous formes de résines et contiennent plusieurs impuretés huileuses. Elles n'ont pu être isolées que par chromatographie flash. Un phénomène de co-élution a été observé pour ces quatre composés et l'utilisation de **TEA** s'est avéré un élément clé de leur purification due à leur affinité pour la phase stationnaire de gel de silice interagit avec l'hydroxyde de l'amox. Le faible rendement obtenu pour ces quatre amox peut, en partie, être attribué aux nombreuses interactions avec les impuretés et le gel de silice pouvant survenir lors de la purification de celles-ci. Cependant, la purification des composés **L2**, **L3** et **L4** s'est avéré plus régulière. **L3** et **L4** ont été purifiés par chromatographie flash dans les mêmes conditions que pour les composés précédents. **L2** a été obtenu par trituration à l'hexane et n'a pas été affecté par la présence d'impuretés huileuses malgré les substituants 2,6-diisopropylphényl communs entre elle et **L1**, **L5** et **L9**.

Enfin, la préparation d'amox symétriques et de bis-amox C-pontées par la méthode décrite précédemment s'est révélée simple, rapide et applicable à plusieurs amidines. L'utilisation d'un système bi-phasique à pH contrôlé ainsi que d'un catalyseur de transfert de phase a démontré la diminution de la formation de la paire ionique qui représentait un facteur limitant considérable à l'application de l'*N*-oxydation de l'amidine par le *m*-CPBA. Ceci dit, les rendements obtenus vont de bon à faibles et sont principalement affectées par la méthode de purification choisie. Les ligands amox ont été caractérisés par les méthodes usuelles soient par spectroscopie ¹H RMN, ¹³C RMN et COSY, par spectrométrie de masse par ionisation par électronébuliseur ainsi que par analyse élémentaire.

2.3 Conclusion

L'investigation de la réaction activée par PPSE a été orientée vers la préparation de molécules comportant deux fonctions amidines étant donné l'intérêt du groupe pour la préparation de ligands ayant plusieurs sites de coordinations afin de déterminer leurs aptitudes en chimie supramoléculaire. Pour ce faire, une mono-amidine modèle ne portant qu'un substituant -phényle **P1** sur le carbone central de l'amidine a été préparée et comparée à plusieurs bis-amidines différentes pontées par le carbone central. Les bis-amidines préparées comportent trois types de ponts soient : 1,4-phenylène, 4,4'-biphenylène et 1,3-phenylène-5-terbutyl ainsi que quatre différents substituants aromatiques situés sur les azotes soient : 2,6-diisopropylphenyl, 2,6-dimethylphenyl, 2,4,6-trimethylphenyl et 4-butoxyphenyl. La préparation des bis-amidines **P2** et **P3** et de l'amidine **P1** a été précédemment rapporté dans la littérature utilisant soit un agent de chloruration¹⁴, un lithien¹⁵ ou le PPSE¹⁶⁻¹⁸ activé de façon thermique. Cependant, toutes les autres bis-amidines présentées dans ce travail n'ont jamais été rapportées auparavant. De plus, la méthode de préparation des amidines et bis-amidines démontrée dans ce travail se veut être une méthode améliorée. Toutes les amidines sont caractérisées par les méthodes usuelles de spectroscopie à résonance magnétique, de spectroscopie de masse et d'analyse élémentaire. Ensuite, sept de ces amidines ont été sélectionnées pour leur potentiel intéressant dans le cadre de la chimie de coordination afin de préparer leurs analogues *N*-oxydés. Aucune des amox présentées dans ce travail n'a été rapportées auparavant. Une autre voie vers l'*N*-oxydation de l'amidine par Oxone présente un avantage de par l'absence de la formation de la paire ionique ainsi que par la faible toxicité du réactif. Cette voie est donc d'intérêt pour la recherche effectués sur les hydroxyamidines¹⁹⁻²⁴.

2.4 Partie expérimentale

2.4.1 Starting materials and solvents

All starting materials were bought from Aldrich and VWR and m-CPBA (77%) was purchased from Acros. They were used without any further purification except distillation of certain solvents and Kugelrohr distillation of 4-butoxyaniline. Solvents from Fischer were used as received.

2.4.2 Measurements

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in CDCl_3 , C_6D_6 and $\text{DMSO-}d_6$ at room temperature (r.t.) on a Bruker ARX400 spectrometer. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) relative to residual solvent protons (7.26 ppm for CDCl_3 , 7.16 ppm for C_6D_6 and 2.50 for $\text{DMSO-}d_6$) and the carbon resonance of the solvent (77.16 ppm for CDCl_3 , 128.06 ppm for C_6D_6 and 39.52 for $\text{DMSO-}d_6$). Accurate mass measurement were performed on a micrOTOF-Q II mass spectrometer from Bruker Daltonics, in positive electrospray mode. Appropriate $[\text{M}]^{n+}$ species were used for empirical formula determination, and exact masses were calculated using the Compass DataAnalysis V4.0 SP5 software package from Bruker Daltonics. Elemental analysis were performed on the desolvated bulk samples by the university departmental service at Université de Montréal. Absorption spectra were measured in spectrometric grade dichloromethane at r.t. on a Cary 500i UV-Vis-NIR Spectrophotometer in a 1 nm quartz cell. Electrochemical measurements were carried out in argon-purged and dry dichloromethane at room temperature with a BAS CV50W multipurpose equipment. The working electrode was glassy carbon electrode. The counter electrode was a Pt wire, and the pseudo-reference electrode was a silver wire. The reference was set using an internal 0.25 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ sample at 940 mV vs. ferrocene/ferrocinium, for which the latter is 460 mV vs SCE in DCM^{25,26}. The concentration of the compounds was about 0.25 mM. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAP) was used as supporting electrolyte and its concentration was 0.025 M. Cyclic voltamograms were obtained at scan rates of 10, 50, 100, 200, and 500 mV/s. For irreversible oxidation processes, the cathodic peak was used as E, and the anodic peak was used for irreversible reduction processes. For reversible processes, half-

wave potential (vs SCE) were measured by square-wave voltammetry (SWV) experiments performed with a step rate of 4 mV, a square-wave amplitude of 25 mV, and a frequency of 15 Hz. The criteria for reversibility were the separation of 60 mV between cathodic and anodic peaks, the close to unity ratio of the intensities of the cathodic and anodic currents, and the constancy of the peak potential on changing scan rate. The number of exchanged electrons was measured by using $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ as the internal reference.

2.4.3 Synthetic procedure

General procedure for mono-amidines

A mixture of phosphorous pentoxide (5.11 g, 36 mmol, 18 eq.) and hexamethyldisiloxane (11.48 mL, 54 mmol, 27 eq.) in a round-bottomed flask containing a magnetic stir bar was refluxed in DCM (15 mL) for 1 h. The DCM was evaporated and yielded a viscous, colorless polymer (10 mL). Sulfolane (2.5 mL) was added to the polymer to bring the proportions to 8:2 of PPSE:sulfolane. Carboxylic acid (2 eq.) and aniline (4.4 eq.) were placed in a 20 mL microwave flask containing a magnetic stirrer to which a mixture of PPSE:sulfolane 8:2 (12.5 mL) was added. The vial was sealed and placed in the microwave for 40 minutes at 190 °C with a fixed irradiation of 80 watts. The resulting mixture was poured into a cold aqueous solution of NaOH (100 mL, 1 M). A solid was recovered by filtration and reprecipitated in EtOH (200 mL) by adding demineralized water until no further precipitation was observed and finally recrystallized in hot hexane.

General procedure for mono-amox

Amidine (1 eq.) was solubilized in DCM (100 mL) in a 1000 mL round-bottomed flask containing a small stirrer and was combined with tetrabutylammonium nitrate (122 mg, 0.4 mmol, 0.1 eq.) and a phosphate buffer (200 mL, 0.05 M, pH 7.4). The mixture was stirred vigorously. *m*-Chloroperoxybenzoic acid (70 %, 1.1 eq.) in DCM (100 mL) was added dropwise to the flask with an addition funnel over 1 h. The resulting emulsion was stirred vigorously overnight. The organic phase was recovered and washed twice with NaOH (0.1M, 100 mL), once with the phosphate buffer (100 mL) and once with brine (100 mL). The organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered, and the filtrate was evaporated to dryness.

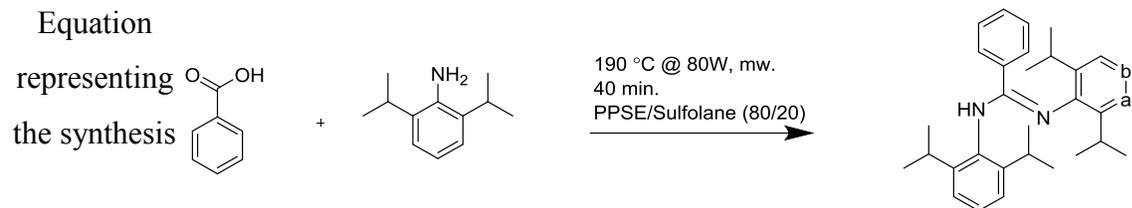
General procedure for bis-amidines

A mixture of phosphorous pentoxide (5.11 g, 36 mmol, 18 eq.) and hexamethyldisiloxane (11.48 mL, 54 mmol, 27 eq.) in a round-bottomed flask containing a magnetic stirrer was refluxed in DCM (15 mL) for 1 h. The DCM was evaporated and yielded a viscous, colorless polymer (10 mL). Sulfolane (2.5 mL) was added to the polymer to bring the proportions to 8:2 of PPSE:sulfolane. Carboxylic acid (1 eq.) and aniline (4.4 eq.) were placed in a 20 mL microwave flask containing a magnetic stirrer to which a mixture of PPSE:sulfolane 8:2 (12.5 mL) was added. The vial was sealed and placed in the microwave for 40 minutes at 190 °C with a fixed irradiation of 80 watts. The resulting mixture was poured into a cold aqueous solution of NaOH (100 mL, 1 M). A solid was recovered by filtration and reprecipitated in EtOH (200 mL) by adding demineralized water until no further precipitation was observed and finally recrystallized in hot hexane.

General procedure for bis-amox

Amidine (1 eq.) was solubilized in DCM (100 mL) in a 1000 mL round-bottomed flask containing a small stirrer and was combined with tetrabutylammonium nitrate (122 mg, 0.4 mmol, 0.1 eq.) and a phosphate buffer (200 mL, 0.05 M, pH 7.4). The mixture was stirred vigorously. Meta-chloroperoxybenzoic acid (70 %, 2.2 eq.) in DCM (100 mL) was added dropwise to the flask with an addition funnel over 1 h. The resulting emulsion was stirred vigorously overnight. The organic phase was recovered and washed twice with NaOH (0.1M, 100 mL), once with the phosphate buffer (100 mL) and once with brine (100 mL). The organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered, and the filtrate was evaporated to dryness.

P1



Experimental *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-benzamidine

procedure As per the general procedure, benzoic acid (977 mg, 4 mmol, 2 eq.) and 2,6-diisopropylaniline (1.66 mL, 8.8 mmol, 2.2 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to the general procedure.

Yield 1.27 g, 72%

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7.31 (d, *J* = 8 Hz, 2Ha), 7.19 (d, *J* = 8 Hz, 2Ha), 7.04 (t, *J* = 8 Hz, 2Hb), 6.92 (m, 5H), 5.93 (s, 1H, NH), 3.55 – 3.44 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 3.34 – 3.24 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1.39 (t, *J* = 8 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.90 (dd, *J* = 12, 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂).

¹H NMR (400 MHz CDCl₃) δ 7.40 (d, *J* = 7 Hz, 2H, Ha), 7.20-7.30 (5H, m, N-C-Ar), 7.15 (t, *J* = 8 Hz, 1H, Hb), 7.10 (t, *J* = 8 Hz, 1H, Hb), 7.00 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ha), 5.72 (s, 1H, NH), 3.27 (sept, *J* = 7 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂), 3.18 (sept, *J* = 7 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂), 1.37 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.25 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.00 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 0.89 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂).

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.21 (s, 1H), 7.32 (s, 5H), 7.29 – 7.23 (m, 1H), 7.20 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 6.79 – 6.72 (m, 1H), 3.53 – 3.40 (m, 2H), 3.10 – 2.96 (m, 2H), 1.29 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 1.24 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 0.91 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 0.78 (d, *J* = 7 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 152.89 (N-C=N), 145.08 (Ar-C), 144.80 (Ar-C), 139.24, 135.54, 134.91, 129.49, 129.42, 128.96, 128.67, 127.90, 126.16, 125.43, 124.04, 123.80, 123.46, 122.97, 29.19 (-CH(CH₃)₂), 28.81 (-CH(CH₃)₂), 24.98 (-CH(CH₃)₂), 24.61 (-CH(CH₃)₂), 23.03 (-CH(CH₃)₂), 22.47 (-CH(CH₃)₂).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.6 (N-C=N), 145.1 (Ar-C) , 143.7 , 139.3 , 134.9 , 133.9 , 129.1 , 128.7 , 127.7 , 127.5 , 123.6 , 123.4 , 123.2 , 28.5 (-CH(CH₃)₂) , 28.3 (-CH(CH₃)₂) , 25.1 (-CH(CH₃)₂) , 24.4 (-CH(CH₃)₂) , 22.5 (-CH(CH₃)₂) ,22.3 (-CH(CH₃)₂).

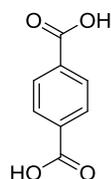
¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 147.02, 137.74, 129.11, 128.02, 127.77, 127.53, 122.57, 122.41, 28.30, 27.13, 25.25, 24.34, 22.64, 22.30.

Elemental Anal. Calcd. for C₃₂H₄₀N₂: C, 84.33; H, 9.20; N, 6.36. Found: C, 84.49; H, 9.15; Analysis²⁷ N, 6.36.

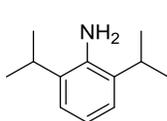
HRMS²⁷ (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₃₂H₄₀N₂) calcd.: 239.15428 ; found : 239.15398

P2

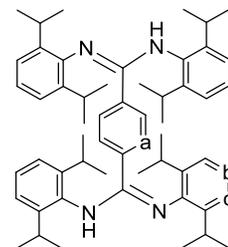
Equation
representing
the synthesis



+



190 °C @ 80W, mw.
40 min.
PPSE/Sulfolane (80/20)



Experimental **1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)amidine]**

procedure

As per the general procedure, terephthalic acid (332.26 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,6-dimethylaniline (1.66 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure.

Yield

1.24 g, 77%

¹H NMR

¹H NMR (400 MHz CDCl₃) δ 7.23 (s, 4H, Ha), 7.19 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Hc), 7.12 (t, *J* = 8 Hz, 2H, Hb), 7.07 (t, *J* = 7 Hz, 2H, Hb), 6.96 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Hc), 5.66 (s, 2H, -NH), 3.25 – 3.05 (m, 8H, -CH(CH₃)₂), 1.33 (d, *J* = 6 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 1.18 (d, *J* = 6 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.95 (d, *J* = 6 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.86 (d, *J* = 6 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂).

¹³C NMR

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.33 (N=C-N), 145.28 (Ar-C), 143.48, 139.13, 135.94, 133.66, 127.91, 127.61, 123.63, 123.44, 123.18, 77.32, 77.00, 76.68, 28.57 (CH(CH₃)₂), 28.30 (CH(CH₃)₂), 25.36 (CH(CH₃)₂), 24.19 (CH(CH₃)₂), 22.38 (CH(CH₃)₂), 22.32 (CH(CH₃)₂).

Elemental
Analysis

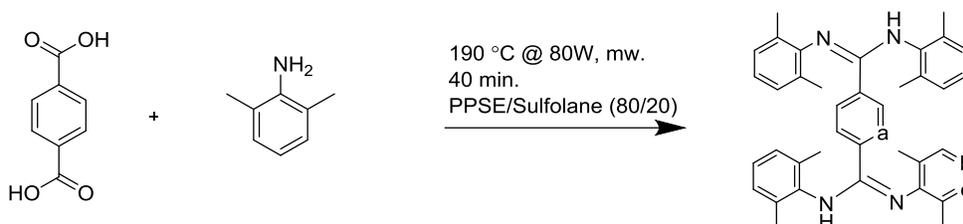
Anal. Calcd. for C₅₆H₇₄N₄: C, 83.30; H, 9.24; N, 6.93. Found: C, 83.53; H, 9.33; N, 6.97.

HRMS

(ESI, DCM) (*m/z*): [M+H]⁺ (C₅₆H₇₄N₄) calcd.: 803.59862 ; found : 803.59892, [M+2H]²⁺ calcd.: 402.30295 ; found : 402.30447

P3

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)amidine]**

procedure

As per the general procedure, terephthalic acid (332.26 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,6-dimethylaniline (1.12 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure although the final recrystallization was carried out in hot toluene.

Yield 0.94 g, 81%

¹H NMR **(400 MHz, DMSO)** δ 8.27 (s, 2H, -NH), 7.23 – 7.18 (m, 4 H, Hc), 7.13 – 7.04 (m, 6H, Ha,b), 6.75 (d, *J* = 7 Hz, 4H, Hc), 6.63 – 6.54 (m, 2H, Hb), 2.37 (s, 12H, -CH₃), 1.83 (s, 12H, -CH₃).

¹³C NMR **(101 MHz, DMSO)** δ 137.53(N=C-N), 128.90(Ar-C), 128.21, 127.57, 126.92, 126.23, 18.68 (-CH₃), 18.22 (-CH₃).

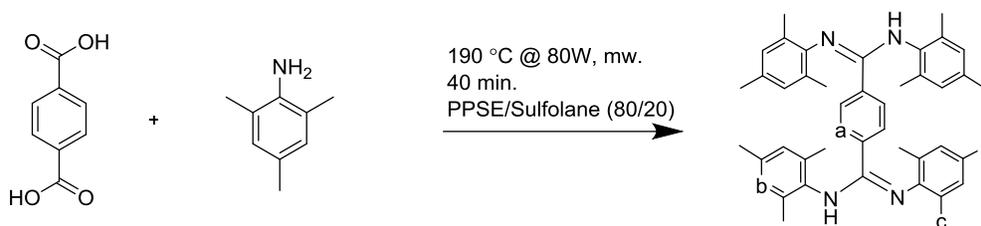
Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₄₀H₄₂N₄·(SiO₄)_{0.65}* : C, 75.23; H, 6.63; N, 8.77. Found: C, 74.93; H, 6.62; N, 8.55.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₄₀H₄₂N₄) calcd.: 579.3482 ; found : 579.3523

*Traces of silicates coming from decomposition of PPSE in alkaline aqueous solution

P4

Equation
representing
the synthesis



Experimental procedure

1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)amidine]
As per the general procedure, terephthalic acid (332.26 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,4,6-trimethylaniline (1.24 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure although the final recrystallization was carried out in hot toluene.

Yield 0.95 g, 75%

¹H NMR **(400 MHz, DMSO)** δ 8.10 (s, 2H, -NH), 7.18 (s, 4H, Ha), 6.90 (s, 4Hb), 6.55 (s, 4HHb), 2.32 (s, 12H, Hc), 2.22 (s, 6H, Hd), 2.08 (s, 6H, Hd), 1.77 (s, 12H, Hc).

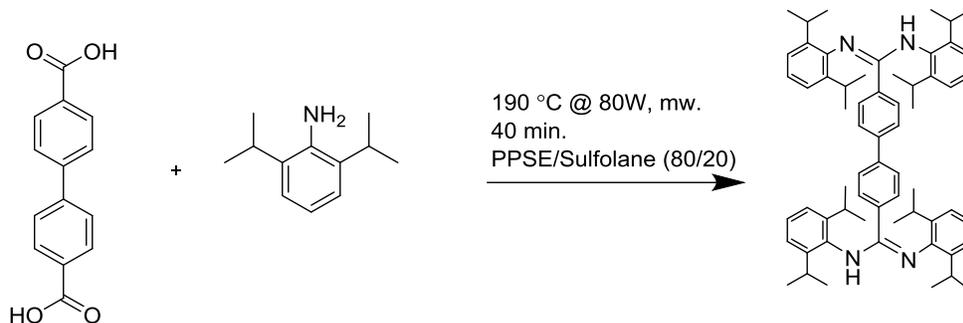
¹³C NMR **(101 MHz, DMSO)** δ 129.08, 129.01, 128.95, 128.92, 127.92, 40.60, 21.41 (-CH₃), 21.19 (-CH₃), 19.45 (-CH₃), 18.99 (-CH₃).

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₄₄H₅₀N₄: C, 82.69; H, 7.89; N, 8.75. Found: C, 82.79; H, 7.98; N, 8.80.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₄₄H₅₀N₄) calcd.: 635.4108; found: 635.4177

P5

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-biphenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)amidine]**

procedure

As per the general procedure, 4,4' biphenylene dicarboxylic acid (484.46 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,6-diisopropylaniline (1.66 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure.

Yield 1.48 g, 84%

¹H NMR **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 7.43 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.21 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.15 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.09 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.00 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 5.72 (s, 2H), 3.30 – 3.11 (m, 8H), 1.35 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.24 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 0.99 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 0.89 (d, *J* = 7 Hz, 12H).

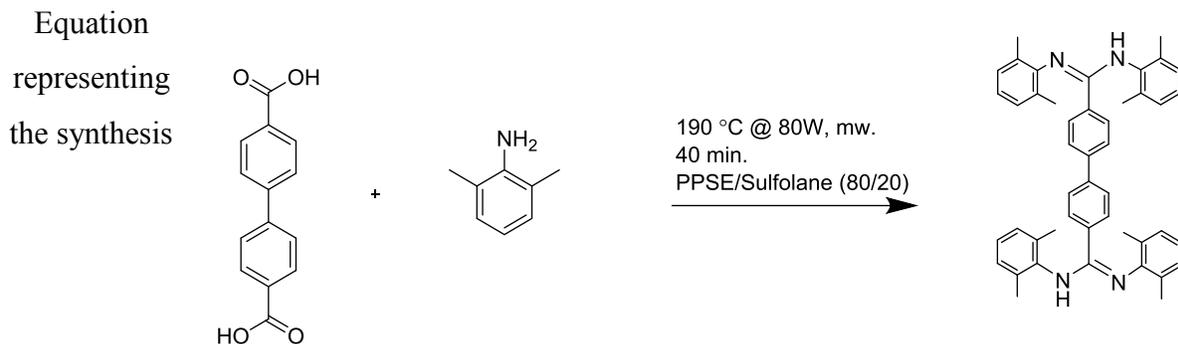
¹³C NMR **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ 153.15, 145.28, 139.37, 134.09, 129.35, 127.68, 126.42, 123.85, 123.58, 123.39, 77.16, 28.73, 28.51, 28.08, 25.25, 24.53, 22.95, 22.59, 22.54.

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₆₂H₇₈N₄·(H₂O)_{0.5}* : C, 83.83; H, 8.96; N, 6.31. Found: C, 83.82; H, 8.91; N, 6.14.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₆₂H₇₈N₄) calcd.: 879.6299; found: 879.6341

*As confirmed by ¹H NMR

P6



Experimental procedure **1,4-biphenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)amidine]**

As per the general procedure, 4,4' biphenylene dicarboxylic acid (484.46 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,6-dimethylaniline (1.08 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure although the final recrystallization was carried out in hot toluene.

Yield 1.07 g, 82%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.39 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.17 (dd, *J* = 8, 3 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.96 (dd, *J* = 6, 2.4 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 7 Hz, 4H), 5.74 (s, 2H), 2.36 (s, 12H), 2.15 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.55, 150.55, 146.02, 141.42, 137.26, 135.02, 134.63, 129.19, 129.04, 128.74, 128.62, 128.38, 126.97, 126.82, 126.48, 123.15, 19.23, 18.18.

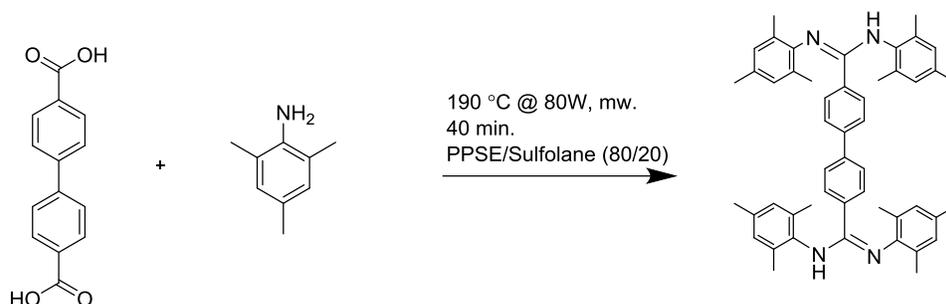
Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₄₆H₄₆N₄·(C₇H₈)_{0.2}* : C, 84.55; H, 7.13; N, 8.32. Found: C, 84.28; H, 7.17; N, 7.93.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₄₆H₄₆N₄) calcd.: 655.3795; found: 655.3838

*As confirmed by ¹H NMR

P7

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-biphenylene-bis[*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)amidine]**

procedure

As per the general procedure, 4,4' biphenylene dicarboxylic acid (484.46 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,4,6-trimethylaniline (1.24 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure although the final recrystallization was carried out in hot toluene.

Yield 1.11 g, 78%

$^1\text{H NMR}$ **$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3)$** δ 7.50 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.39 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 6.93 (s, 4H), 6.72 (s, 4H), 5.70 (s, 2H), 2.31 (s, 12H), 2.28 (s, 6H), 2.18 (s, 6H), 2.10 (s, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ **$^{13}\text{C NMR (101 MHz, CDCl}_3)$** δ 154.02, 143.42, 141.29, 136.31, 134.76, 134.67, 132.15, 129.38, 129.27, 128.88, 128.72, 126.43, 20.97, 20.89, 19.13, 18.10.

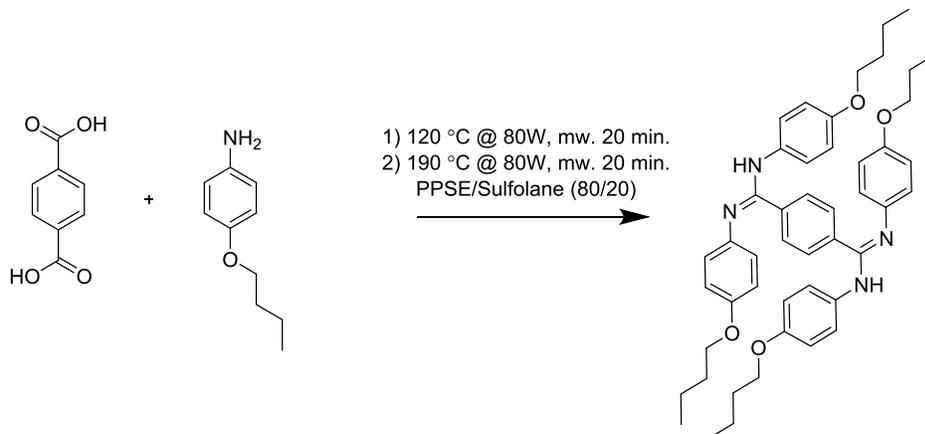
Elemental Analysis Anal. Calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.4} \cdot (\text{SiO}_4)_{0.4}^{**}$: C, 79.54; H, 7.32; N, 7.42.
Found: C, 79.29; H, 7.33; N, 7.30.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_4$) calcd.: 711.4421; found: 711.4485

*As confirmed by $^1\text{H NMR}$

**Traces of silicates coming from decomposition of PPSE in alkaline aqueous solution

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(4-butoxyphenyl)amidine]**

procedure

4-Butoxyaniline was purified beforehand by Kugelrohr technique to yield 50% of pure aniline. As per the general procedure, terephthalic acid (332.26 mg, 2 mmol, 1 eq.) and pure 4-butoxyaniline (1.47 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. A solid was recuperated by filtration and purified according to general procedure.

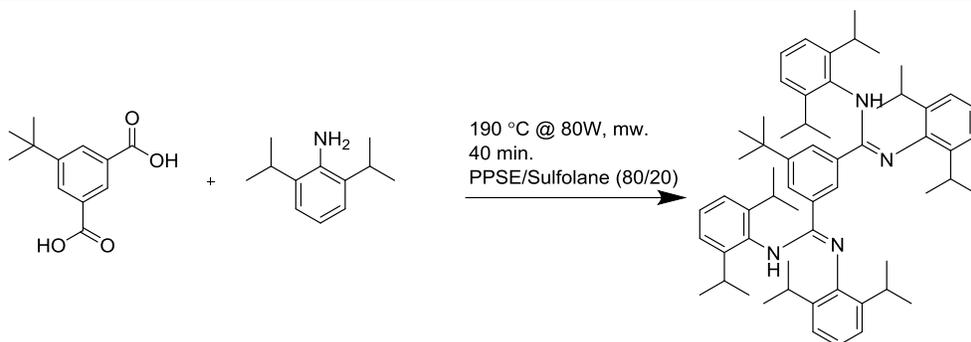
Yield 0.68 g, 45%

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.58 – 7.40 (m, 2H), 7.25 – 7.09 (m, 2H), 7.09 – 6.78 (m, 8H), 6.79 – 6.47 (m, 8H), 4.00 – 3.81 (m, 8H), 1.79 – 1.68 (m, 8H), 1.53 – 1.41 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 155.61, 155.56, 129.29, 129.23, 129.06, 114.88, 87.15, 77.48, 77.16, 76.84, 68.09, 31.53, 19.39, 14.02.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4$) calcd.: 755.4531; found: 755.4606

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,3-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)amidine]-5-terbutyl**

procedure

As per the general procedure, 5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxylic acid (444.48 mg, 2 mmol, 1 eq.) and 2,6-diisopropylaniline (1.66 mL, 8.8 mmol, 4.4 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography using 100 % hexane to yield 1.07 g of a beige solid.

Yield 1.07 g, 62%

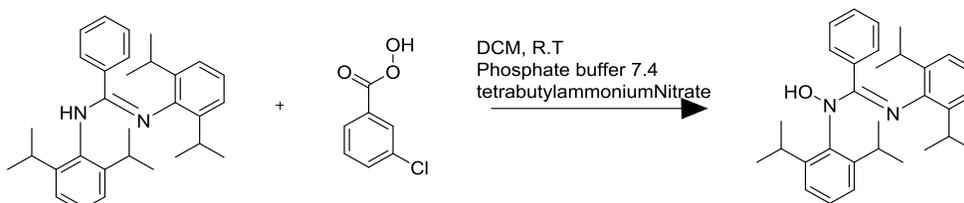
$^1\text{H NMR}$ (**400 MHz, CDCl_3**) δ 7.56 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.36 – 7.28 (m, 1H), 7.25 – 7.17 (m, 4H), 7.17 – 6.91 (m, 5H), 6.85 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 6.76 (m, 2H), 5.79 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 5.11 (s, 1H), 3.38 – 3.23 (m, 2H), 3.23 – 3.01 (m, 4H), 2.91 (m, 2H), 1.38 – 1.31 (m, 6H), 1.28 (d, $J = 7$ Hz, 6H), 1.24 (d, $J = 6$ Hz, 12H), 1.01 (d, $J = 7$ Hz, 4H), 0.99 – 0.94 (m, 7H), 0.91 (d, $J = 6$ Hz, 4H), 0.86 (s, 10H), 0.75 (d, $J = 7$ Hz, 6H), 0.67 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (**101 MHz, CDCl_3**) δ 153.59, 151.75, 150.59, 146.74, 145.88, 145.13, 138.92, 138.49, 138.27, 134.65, 134.00, 127.79, 127.44, 127.30, 127.01, 125.91, 124.55, 123.96, 123.34, 123.23, 123.11, 122.96, 122.79, 122.06, 34.64, 31.74, 31.00, 30.87, 28.88, 28.65, 28.07, 25.09, 24.79, 24.48, 24.32, 24.04, 22.81, 22.60, 22.44, 22.20, 14.27.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{85}\text{N}_4$) calcd.: 859.6612; found: 859.6665

L1

Equation
representing
the synthesis



Experimental ***N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-*N*-hydroxybenzamidine :**

procedure

As per the general procedure, **P1** (1.76 g, 4 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 1.1 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography (50/50 hexane/EtOAc) to yield 660 mg (36 %) of a pure yellow solid.

Yield 0.737 g, 40 %

¹H NMR **¹H NMR 400 MHz (CDCl₃)** δ 7.16-7.27 (m, 3H) ; 7.06 (d, *J* = 8 Hz, 2H) ; 7.05 (d, *J* = 8 Hz, 2H) ; 6.96 (t, *J* = 8 Hz, 2H) ; 6.80 (d, *J* = 8 Hz, 2H) ; 3.32 (sept, *J* = 7 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂) ; 3.13 (sept, *J* = 7 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂) ; 1.35 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂) ; 1.21 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂) ; 0.98 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂) ; 0.97 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂)

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.24 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.13 – 7.02 (m, 7H), 6.80 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 3.26 (s, 2H), 3.17 – 3.06 (m, 2H), 1.24 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 1.17 (d, *J* = 6 Hz, 6H), 0.99 (d, *J* = 7 Hz, 12H).

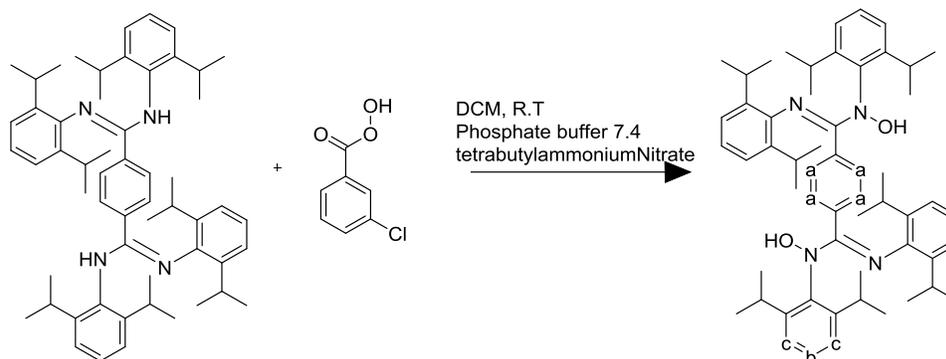
¹³C NMR **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ 150.9 (N=C=N) ; 145.3 (Ar-C) ; 144.7 ; 138.4 ; 132.5 ; 129.5 ; 129.3 ; 129.2 ; 127.6 ; 127.5 ; 126.7 ; 123.8 ; 123.5 ; 28.9 (-CH(CH₃)₂) ; 28.6 (-CH(CH₃)₂) ; 26.0 (-CH(CH₃)₂) ; 25.4 (-CH(CH₃)₂) ; 22.4 (-CH(CH₃)₂) ; 22.1 (-CH(CH₃)₂) ;

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₃₁H₄₀N₂O₁ : C, 81.53; H, 8.83; N, 6.13. Found: C, 81.59; H, 8.76; N, 6.13.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₃₁H₄₀N₂O₁) calcd.: 457.32134; found: 457.32206, [M+Na]⁺ calc. : 479.30328; found: 479.30284

L2

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-*N*-hydroxyamidine]**

procedure

As per the general procedure, **P2** (1.61 g, 2 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 2.2 eq.) were used. The yellow solid was rinsed twice with hexane (10 mL) and dried to yield 1.35 g (80 %) of the beige solid.

Yield 1.35 g, 80%

¹H NMR **¹H NMR 400 MHz (CDCl₃)** δ 7.15 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H_b) ; 7.09 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H_b) ; 6.91 (d, *J* = 7 Hz, 4H, H_c) ; 6.89 (d, *J* = 7 Hz, 4H, H_c) ; 6.48 (s, 4H, H_a) ; 3.10 (sept, *J* = 7 Hz, 4H, -CH(CH₃)₂) ; 2.89 (sept, *J* = 7 Hz, 4H, -CH(CH₃)₂) ; 1.25 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂) ; 1.11 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂) ; 0.74 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂) ; 0.71 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂)

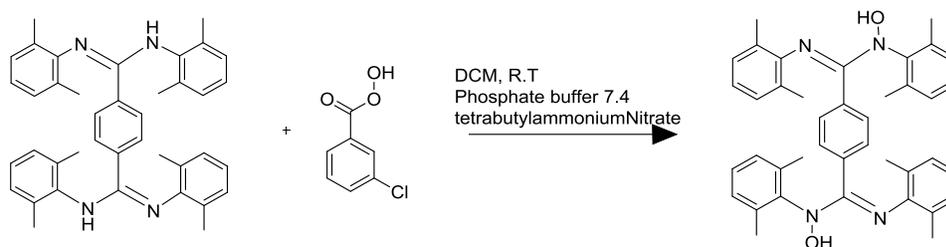
¹³C NMR **¹³C NMR 101 MHz (CDCl₃)** δ 149.8 (N=C-N). 145.5 ; 129.3 (Ar-C) ; 128.3 127.8 ; 124.0 ; 123.7 ; 123.4 ; 122.8 ; 29.7 (-CH(CH₃)₂) ; 28.8 (-CH(CH₃)₂) ; 28.4 (-CH(CH₃)₂) ; 27.9 (-CH(CH₃)₂) ; 26.3 (-CH(CH₃)₂) ; 25.5 (-CH(CH₃)₂) ; 22.4(-CH(CH₃)₂) ; 22.3 (-CH(CH₃)₂) ; 22.0 (-CH(CH₃)₂)

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₅₆H₇₄N₄O₂ : C, 80.53; H, 8.93; N, 6.71. Found: C, 80.35; H, 9.05; N, 6.67.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₅₆H₇₄N₄O₂) calcd.: 835.58845; found: 835.58634, [M+2H]²⁺ calc. :418.29787; found: 418.29843

L3

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)-*N*-hydroxyamidine]**

procedure

As per the general procedure, **P3** (1.16 g, 2 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 2.2 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography starting with 30 % hexane/EtOAc, 100% EtOAc and 20 % EtOH/EtOAc containing 1 % of TEA to yield 366 mg (30 %) of a pure yellow solid.

Yield 366 mg, 30%

¹H NMR **¹H NMR 400 MHz (C₆D₆)** δ 6.76 – 6.79 (m, 4H, H_b) ; 6.72 (d, *J* = 7 Hz, 4H, H_c) ; 6.62 (d, *J* = 7 Hz, 4H, H_c) ; 6.49 (s, 4H, H_a) ; 2.06 (s, 12H, -C(CH₃)) ; 1.87 (s, 12H, -C(CH₃))

¹³C NMR **¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆)** δ 151.47, 144.16, 140.86, 135.81, 133.06, 128.57, 128.41, 128.18, 128.14, 127.94, 127.48, 125.22, 18.58, 17.78.

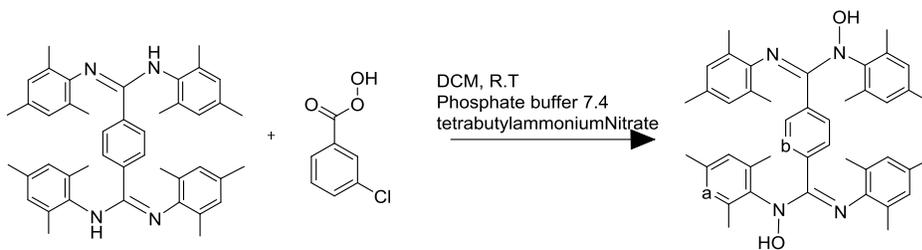
Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₄₀H₄₂N₄O₂·(H₂O)_{0.75}* : C, 76.96; H, 7.02; N, 8.97. Found: C, 76.93; H, 6.83; N, 8.86.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₄₀H₄₂N₄O₂) calcd.: 611.3381; found: 611.3374

*As confirmed by ¹H NMR

L4

Equation
representing
the synthesis



Experimental **1,4-phenylene-bis[*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-*N*-hydroxyamidine]**

procedure

As per the general procedure, **P4** (1.27 g, 2 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 2.2 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography starting with 50 % hexane/EtOAc, 100% EtOAc and 20 % EtOH/EtOAc containing 1 % of TEA to yield 931 mg (70 %) of a pure yellow solid.

Yield 931 mg, 70 %

¹H NMR **¹H NMR (400 MHz, C₆D₆)** δ 6.56 (s, 4H_b), 6.54 (s, 4H_a), 6.44 (s, 4H_a), 2.07 (s, 6H, -C(CH₃)), 2.06 (s, 9H, -C(CH₃)), 1.99 (s, 6H, -C(CH₃)), 1.89 (s, 9H, -C(CH₃)).

¹³C NMR **¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆)** δ 158.13, 157.47, 151.44, 145.74, 137.96, 136.80, 135.31, 134.44, 133.13, 128.99, 128.41, 128.18, 127.94, 127.51, 20.97, 20.90, 18.51, 17.68.

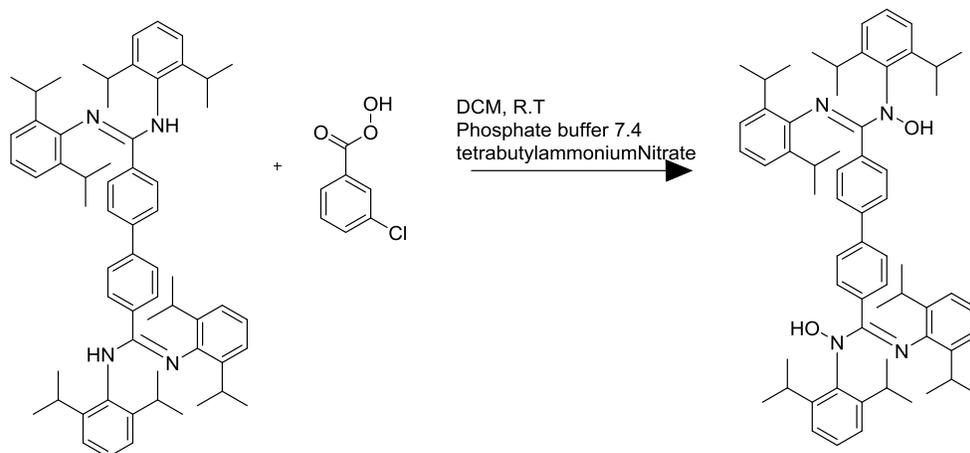
Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₄₄H₅₀N₄O₂·(H₂O)_{0.5}*: C, 78.19; H, 7.61; N, 8.29. Found: C, 78.12; H, 7.68; N, 8.29.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₄₄H₅₀N₄O₂) calcd.: 667.4007; found: 667.4028

*As confirmed by ¹H NMR

L5

Equation
representing
the synthesis



Experimental procedure **1,4-biphenylene-bis[*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-*N*-hydroxyamidine]**

As per the general procedure, **P5** (1.76 g, 2 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 2.2 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography starting with 100 % hexane containing 1 % of TEA to yield 182 mg (10 %) of a pure yellow solid.

Yield 182 mg, 10 %

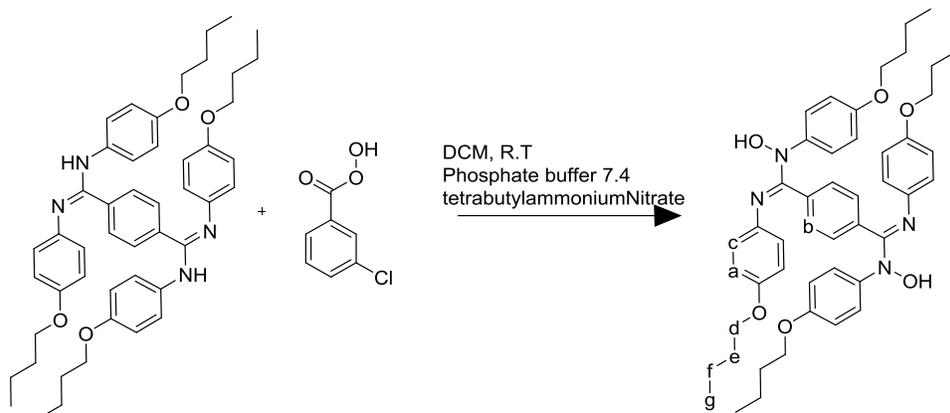
¹H NMR **¹H NMR 400 MHz (CDCl₃)** δ 7.43 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.22 (d, 4H), 7.18 – 7.05 (m, 4H), 7.00 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 3.24 (sept, *J* = 7 Hz, 4H), 3.17 (sept, *J* = 7 Hz, 4H), 1.36 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.24 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.00 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 0.89 (d, *J* = 7 Hz, 12H)

¹³C NMR **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ 130.00, 124.03, 116.23, 26.31, 25.71, 25.44, 22.59, 22.35.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₆₂H₇₈N₄O₂) calcd.: 911.6198; found: 911.6147

L8

Equation
representing
the synthesis



Experimental procedure As per the general procedure, **P8** (1.51 g, 2 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 2.2 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography starting with 100 % EtOAc and going to 10 % EtOH/EtOAc containing 1 % of TEA to yield 173 mg (11 %) of a pure brown solid.

Yield 173 mg, 11 %

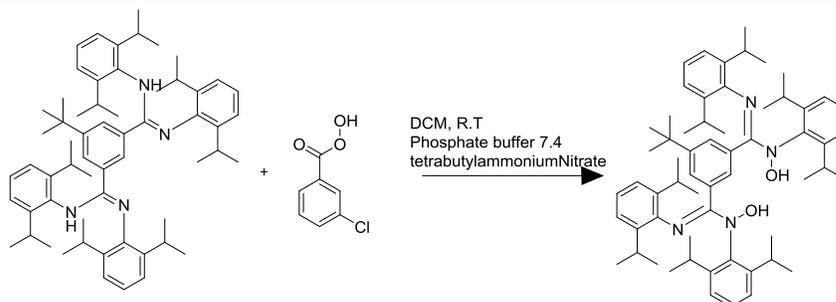
¹H NMR **¹H NMR 400 MHz (CDCl₃)**: δ 7.01 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Ha), 6.91 (s, 4H, Hb), 6.65 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Hc), 6.61 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Ha), 6.54 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Hc), 3.90 (dt, *J* = 14, 7 Hz, 8H, Hd), 1.79 – 1.68 (m, 8H, He), 1.53 – 1.41 (m, 8H, Hf), 0.96 (t, *J* = 7 Hz, 12H, Hg).

¹³C NMR **¹³C NMR 100 MHz (CDCl₃)** δ 130.05, 115.75, 115.07, 59.21, 24.33, 19.35, 14.00, 13.84.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₄₈H₅₈N₄O₆) calcd.: 786.4351; found: 786.4326

L9

Equation
representing the
synthesis



Experimental procedure As per the general procedure, **P9** (1.72 g, 2 mmol, 1 eq.) and *m*-CPBA 70 % (1.08 g, 4.4 mmol, 2.2 eq.) were used. The product was isolated by flash chromatography starting with 100 % hexane containing 1 % of TEA to yield 303 mg (17 %) of a pure brown solid.

Yield 303 mg, 17 %

¹H NMR **¹H NMR 400 MHz (CDCl₃)** δ 7.56 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.37 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.28 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.25 – 7.19 (m, 4H), 7.10 (td, *J* = 8, 3 Hz, 5H), 6.93 (dd, *J* = 10, 4 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 3.41 – 3.20 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 3.20 – 3.11 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 3.06 (s, 2H, -CH(CH₃)₂), 2.90 (dt, *J* = 14, 7 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂), 1.37 – 1.31 (m, 9H, -CH(CH₃)₂), 1.25 – 1.22 (m, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.20 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.14 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.03 (d, *J* = 7 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.00 – 0.96 (m, 9H, -CH(CH₃)₂), 0.94 (d, *J* = 8 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 0.79 (d, *J* = 6 Hz, 9H, -CH(CH₃)₃).

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₆₀H₈₅N₄O₂) calcd.: 893.6667; found: 893.6318

2.5 Bibliographies

- (1) Briggs, L. H.; Cambie, R. C.; Dean, I. C.; Rutledge, P. S. *Aust. J. Chem.* **1976**, 357.
- (2) Krajete, A.; Steiner, G.; Kopacka, H.; Ongania, K.-H.; Wurst, K.; Kristen, M. O.; Preishuber-Pflügl, P.; Bildstein, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1740.
- (3) Tian, L.; Xu, G.-Y.; Ye, Y.; Liu, L.-Z. *Synthesis* **2003**, 1329.
- (4) Kamm, O.; Marvel, C. S. *Org. Synth.* 1925, 4, 57.
- (5) Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; Hanan, G. S. *Synlett* **2011**, 405.
- (6) Cibian, M.; Derossi, S.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1038.
- (7) Kakimoto, M.; Ogata, S.; Mochizuki, A.; Imai, Y. *Chem. Lett.* **1984**, 821.
- (8) Ogata, S.-i.; Mochizuki, A.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2171.
- (9) Ogata, S.; Mochizuki, A.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2171.
- (10) Cook, J. L.; Hunter, C. A.; Low, C. M.; Perez-Velasco, A.; Vinter, J. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 3706.
- (11) Rospenk, M.; Zeegers-Huyskens, T. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3974.
- (12) Lutz, H. D. *J. Mol. Struct.* **2003**, 646, 227.
- (13) Aggarwal, V. K.; Gultekin, Z.; Grainger, R. S.; Adams, H.; Spargo, P. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2771.
- (14) Tanaka, S.; Mashima, K. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2831.
- (15) Li, M.; Hong, J.; Chen, Z.; Zhou, X.; Zhang, L. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8288.
- (16) Chi, S.-H.; Luo, Y.-J.; Chen, J. *Synth. React. Inorg. Chem.* **2013**, 44, 611.
- (17) Yang, J.; Xu, P.; Luo, Y. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28, 457.
- (18) Lei, Y.; Chen, F.; Luo, Y.; Xu, P.; Wang, Y.; Zhang, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 368, 179.
- (19) Fields, J. D.; Kropp, P. J. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5937.
- (20) Gella, C.; Ferrer, E.; Alibes, R.; Busque, F.; de March, P.; Figueredo, M.; Font, J. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6365.
- (21) Hood, T. S.; Bryan Huehls, C.; Yang, J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4679.
- (22) Hussain, H.; Green, I. R.; Ahmed, I. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3329.
- (23) Priewisch, B.; Rueck-Braun, K. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2350.
- (24) Brik, M. E. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5519.
- (25) Pucci, D.; Bellusci, A.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Godbert, N.; Szerb, E. I.; Talarico, A. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7643.
- (26) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- (27) Bisiaux, L. *Synthèse et caractérisation d'hydroxyamidines et de leurs complexes de Ni (II) et Co (II)*, Université Claude Bernard Lyon I, Rapport de stage groupe Hanan, 2011.

Chapitre 3 : Complexes polymétalliques de Nickel (II), de Cuivre (II) et de Cobalt (II)

3.1 Introduction

La recherche portée sur les complexes polymétalliques à base de métaux de transitions est un champ d'étude de la chimie moderne qui, par sa croissance accrue dans les dernières années, a permis à plusieurs domaines des sciences de s'affranchir des frontières qui les isolaient les unes des autres. L'unification des efforts scientifiques provenant des domaines de la chimie, de la physique et de la biologie a rendu possible la découverte des propriétés uniques et indispensables de ces composés en matière de catalyse, d'optique, de photochimie, d'électronique et de magnétisme. Tout au long de ce travail, les termes polymétallique, multimétallique, supramolécule, métalpolymère et polymère de coordination réfèrent aux molécules formées de complexes métalliques pontés par des ligands organiques polynucléotants. En effet, les supramolécules peuvent ne contenir que des molécules organiques ou des ions métalliques, mais l'étude de ce type de composé dépasse l'objectif de ce travail et le terme supramolécule sera utilisé pour désigner des composés contenant des ions métalliques. Une étape essentielle de la recherche sur de tels composés est la synthèse, à laquelle le terme assemblage est associé. En raison de la complexité et de la variété des architectures possibles, la synthèse de ces complexes polymétalliques impose le développement de stratégies d'assemblage par lesquelles un certain contrôle est appliqué afin d'obtenir le complexe désiré. Bien qu'une quantité colossale d'architectures différentes soit rendue accessible par ces complexes par leur stratégie de mise en œuvre, seulement quelques unes d'entre elles, majoritairement celles à une seule dimension, feront l'objet de ce travail. Cependant, il sera d'abord question de stratégie d'assemblage.

3.1.1 Assemblage contrôlé étape-par-étape (discret) : Sébastien travaille et Arthur gère.

L'engouement pour la préparation de composés polymétalliques de plus en plus complexes ayant des propriétés de plus en plus remarquables et uniques nécessite une approche incontestablement soignée. De ce fait, l'assemblage discret est une excellente stratégie pour obtenir des molécules dont les propriétés peuvent être anticipées et contrôlées. Il s'agit d'ajouter individuellement chacun des modules afin d'obtenir, de façon contrôlée, l'assemblage désiré. Il est possible d'illustrer plus intuitivement cette stratégie grâce à l'analogie suivante : Arthur (presque 2 ans) sélectionne un à un les blocs Lego puis les tends à

Sébastien (son père), afin qu'il les assemble au gré de son fils. Dans cette situation, Sébastien (le chimiste) a l'impression de jouir d'un certain contrôle sur le résultat final. Par contre en vérité, Sébastien dépend exclusivement du bon-vouloir d'Arthur (La Chimie). La structure de l'assemblage final est alors dictée par la capacité de Sébastien à assembler correctement les blocs qu'Arthur veut bien lui fournir. Bien que cette approche permette souvent la préparation de molécules hautement complexes et organisées, elle s'avère être pour le moins fastidieuse et nécessite plusieurs étapes. Ainsi, la préparation de molécules plus larges représente un défi de taille et une stratégie alternative serait l'auto-assemblage.

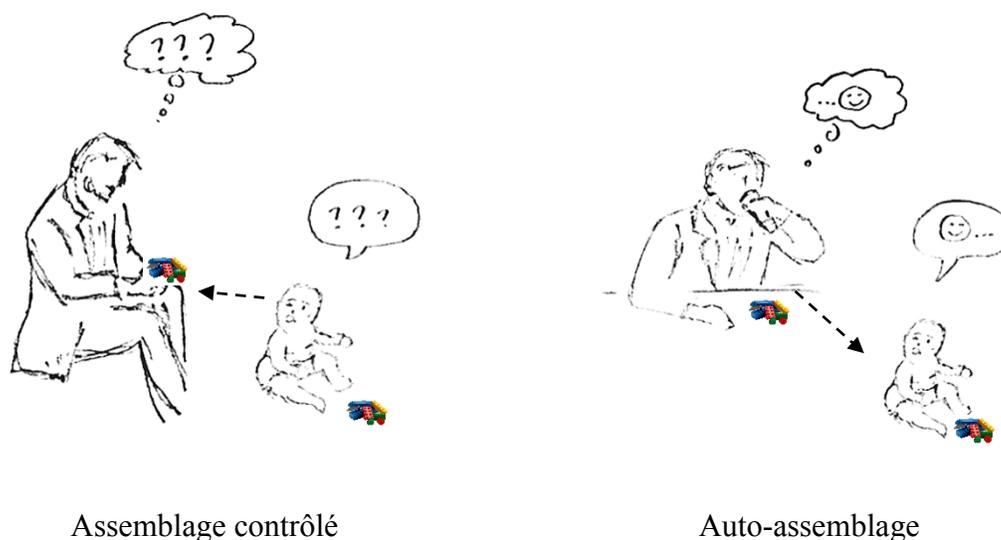


Figure 3.1 – Illustration servant d'analogie entre les deux stratégies d'assemblages présentés et Sébastien et son fils qui assemblent des Légos. Assemblage contrôlé : Sébastien travaille et Arthur gère; auto-assemblage : Arthur travail et Sébastien gère.

3.1.2 Auto-assemblages supramoléculaires : Arthur travaille et Sébastien gère.

L'auto-assemblage a été démontré comme étant une approche synthétique indispensable au design de structures supramoléculaires complexes à partir de modules simples. La synthèse de métallopolymères ou de métallomacrocycles par auto-assemblage de ligands et d'ions métalliques fait l'objet de plusieurs recherches et constitue un champ important de la chimie de coordination supramoléculaire. Ce type d'assemblage est gouverné, notamment, par la formation de liaisons hydrogènes, par les interactions de type électrostatique ainsi que par la coordination d'ions métalliques. Les interactions favorables entre les fragments qui mènent à la formation de certaines structures de manière préférentielle constituent la force motrice sur

laquelle repose la stratégie d'auto-assemblage. Par opposition à l'assemblage discret, l'auto-assemblage repose sur la compréhension ainsi que la gestion des forces menant à la formation sélective d'une espèce plutôt qu'une autre. Bref, la première stratégie tente de limiter la formation de certaines espèces, tandis que la seconde tente de la favoriser. En ce sens, cette dernière peut être illustrée par une révolte de Sébastien, qui serait maintenant celui qui fournit les blocs à Arthur (Figure 3.1). Les rôles enfin inversés, Sébastien peut maintenant savourer sa bière pendant que la structure de l'assemblage final est dictée par ce qu'Arthur (La Chimie) est le plus probable de construire selon la nature et le nombre des blocs mis à sa disposition par Sébastien (le chimiste). Dans cette analogie, on associe le chimiste à l'adulte qui possède des fonctions cognitives et la chimie à un enfant qui n'a pas encore atteint la maturité de son système nerveux. On suppose que l'enfant est totalement dénué de fonctions cognitives et qu'il interagit avec son environnement d'une manière chaotique¹ régie uniquement par des forces de la nature. Selon cette définition, l'assemblage discret représente le chimiste qui subit la chimie alors que l'auto-assemblage représente le chimiste qui maîtrise la chimie. Enfin, ces deux stratégies, soit l'assemblage discret et l'auto-assemblage possèdent des avantages qui leur sont propres. Pour la préparation des complexes polymétalliques présentés dans cet ouvrage, il sera question d'une approche qui inclut les deux méthodes.

3.1.3 Bis-amox comme ligand bis *N,O* bidentate

Les hydroxyamidines présentées précédemment (Figure 2.9) ont démontré être des ligands polydentates bis-chélatant, c'est-à-dire qu'ils possèdent un ou deux sites de coordination. Par ailleurs, ces ligands manifestent des vecteurs de coordination séparés par des angles et des distances variables. Ces trois éléments sont des facteurs déterminants dans le design de nouveaux ligands servant de modules en chimie supramoléculaire. Les ligands bis-amox répondent à ces exigences et leurs aptitudes d'auto-assemblage sont investiguées dans cet ouvrage. De plus, la recherche portée sur les matériaux supramoléculaires aux propriétés photophysiques, électrochimiques, optiques et magnétiques uniques a été grandement

¹ Chaos : (Théologie) Confusion générale des éléments avant leur séparation et leur arrangement pour former le monde. Selon Larousse

influencée par les complexes redox actifs à partir de couples métal-ligand donneur-accepteur (D^+-A^-) et de complexes à valences mixtes ($M-L-M^+$) comportant un ligand pontant non-innocent. Les composés multimétalliques à valences mixtes ont démontré des fonctions de transporteur de spin, d'interrupteur et de conducteur moléculaire, de superconducteur à haute température ainsi que la possibilité d'atteindre des états excités générés par transfert de charge pouvant être facilement oxydés ou réduits et possédant des fonction de photosensibilisateur ou d'émetteur¹.

3.1.4 Transfert d'électron et composé à valences mixtes

En ce qui a trait à la construction de matériaux moléculaires, un complexe à valences mixtes du type ($M-L-M^+$) peut être considéré comme un module et la polymérisation de celui-ci pourrait potentiellement conduire à des tiges conductrices de masse moléculaire importante. Plusieurs complexes di-nucléaires à valences mixtes de ruthénium comportant un ligand pontant polarisable ont démontré des fonctions uniques et intéressantes pour la conception de dispositifs électroniques moléculaires. Ces complexes démontrent une absorption intense dans la région NIR associée au transfert de charge. L'intensité et l'énergie de ces transitions peuvent être modulées et ajustées par le degré de communication entre les centres métalliques.²⁻⁵ La valence mixte est caractérisée par la capacité d'un composé d'avoir des degrés d'oxydation différents et par sa capacité à échanger ses électrons de valence. Par exemple, un composé possédant deux ions métalliques dans des états d'oxydation différents et qui exprime des valences mixtes permettra un transfert d'un électron moyennant un très faible coût énergétique. Le degré d'oxydation sera donc distribué sur les deux ions métalliques. Un exemple commun ayant permis l'étude de ce phénomène est le complexe de Creutz-Taube dont la formule est $[Ru(NH_3)_5]_2(C_4H_4N_2)^{5+}$ (Figure 3.2).⁶

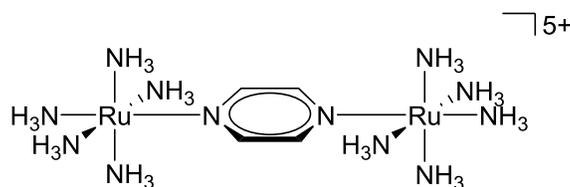


Figure 3.2 – Structure d'un complexe de Creutz-Taube comportant deux ions métalliques avec les configurations électroniques d^6-d^5 respectivement et pontés par un ligand pyrazine.

Advenant le cas où une communication existe entre les deux centres métalliques de degré d'oxydation différent, il est possible d'observer le saut d'un électron d'un centre métallique à l'autre et les deux configurations électroniques peuvent être mélangées. De ce fait, la combinaison linéaire des fonctions d'onde des électrons de valence de l'état fondamental et de l'état excité génèrent une nouvelle fonction d'onde de l'état fondamental mélangé :

$$(1 - \alpha)^{1/2} (\phi_A^{II} \phi_B^{III}) + \alpha (\phi_A^{III} \phi_B^{II}) \quad 3.1$$

Où $\phi_A^{II} \phi_B^{III}$ est la fonction d'onde de l'état fondamental d'ordre zéro des deux ions A et B, $\phi_A^{III} \phi_B^{II}$ est celle de l'état excité, et α est le coefficient de mélange. Enfin, il existe une classification du degré de communication entre deux ions métalliques au sein d'une molécule. Il s'agit de la classification de Robin-Day, basée sur le degré de délocalisation électronique ainsi que sur les similitudes des sites cationiques⁷.

D'une part, un composé spécifique de la classe I serait caractérisé par un processus redox à 2 électrons. Pour cette classe, la communication entre les sites cationiques est totalement nulle, c'est-à-dire que les processus redox au sein des deux centres se produisent simultanément. Si on observait un tel composé possédant un degré d'oxydation impair, il serait possible de conclure que leurs électrons de valence sont piégés et que la symétrie des deux sites cationiques est différente :

Classe I : isolant localisé



L'état d'oxydation d'un tel composé peut être considéré comme la somme des états d'oxydation des centres redox individuels. Ces composés n'expriment aucune bande d'intervallence, leur coloration est similaire à celle des centres isolés et ils sont considérés comme isolants et ayant les propriétés magnétiques des centres isolés.

D'autre part, un composé pour lequel la communication entre les deux centres est sans limite est de classe III. Les propriétés électrochimiques ne peuvent être considérées comme celles des centres individuels et doivent être décrites par une orbitale moléculaire. Il s'agit alors de deux processus redox à un électron. Comme la symétrie entre les deux sites cationiques est dite similaire, une bande d'intervalle sera observée autour du NIR. De plus, le composé exprime des propriétés d'isolant et est dilué magnétiquement :

Classe III : isolant délocalisé

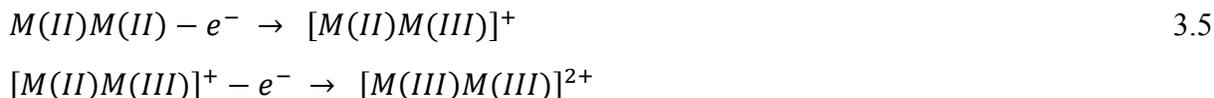


Par conséquent, l'état d'oxydation de chacun des sites cationiques est fractionnel et ne peut être défini. Ainsi, l'état d'oxydation doit être considéré pour le fragment entier :



Enfin, une molécule dont les sites cationiques expriment un certain degré de communication, sans que celle-ci soit totale, est définie par la classe II. Dans ce cas, il y a délocalisation des électrons moyennant une certaine énergie de réorganisation. La symétrie des deux ions est quasi-similaire et il s'agit alors de deux processus redox à un électron centré sur des sites cationiques dont le degré d'oxydation individuel peut être déterminé :

Classe II : semi-conducteur partiellement délocalisé



Ces composés, qui possèdent une bande d'intervalle dans le visible ou le NIR, ont des propriétés de semi-conducteur et sont dilués magnétiquement, mais deviennent ferromagnétique ou antiferromagnétique à faible température.

Partant de l'état de départ $M(II)M(III)$, la rapidité du transfert électronique de l'ordre de $10^{16}/s$ est nettement supérieure à celle du réarrangement des noyaux par relaxation vibrationnelle. De ce fait, il y a conversion de cet état de départ vers une configuration excitée

$M(III)M(II)$ au sein de laquelle l'ion $M(III)$ possède l'environnement géométrique de l'ion $M(II)$, et vice-versa. Cet état excité constitue le centre réactif pertinent en catalyse :



Il est possible de déterminer le degré de délocalisation des molécules dimériques, soit la classe de Robin-Day à laquelle elle appartient, par plusieurs méthodes dont l'électrochimie et la spectroélectrochimie. En ce qui concerne la voltampérométrie cyclique, la présence de composés de classe I s'exprime par deux processus redox confondus pouvant être interprétés comme à deux électrons. Par conséquent, la constante de comproportionation sera faible ($K_c < 100$). En présence d'un composé de classe III, deux potentiels redox différents sont observés et la constante de comproportionation sera élevée ($K_c > 10^6$), et ce, étant donné la relation exponentielle entre cette constante et la séparation entre les deux processus ($E_1^{\circ'} - E_2^{\circ'}$). Enfin, lorsqu'en présence d'un composé de classe II, deux processus sont observés mais sont plus rapprochés et la constante de comproportionation est moyenne ($100 < K_c < 10^6$) :

$$K_c = e^{\left[\frac{(E_1^{\circ'} - E_2^{\circ'}) F}{RT} \right]} \quad 3.7$$

Pour ce qui est de la spectroscopie d'absorption électronique et de la spectroélectrochimie, un composé de classe I n'exprime pas de bande d'intervallence. Par contre, celle d'un composé de classe III est intense, asymétrique et indépendante de la température et du solvant tandis que celle d'un composé de classe II est large, symétrique, à faible intensité et dépendante de la température et du solvant. De plus, selon quelques équations dérivées de la théorie de Hush, il est possible d'effectuer des calculs permettant de prédire les propriétés spectroscopiques d'un composé de classe II.^{8,9}

3.1.5 Non-innocence, innocence et suspicion

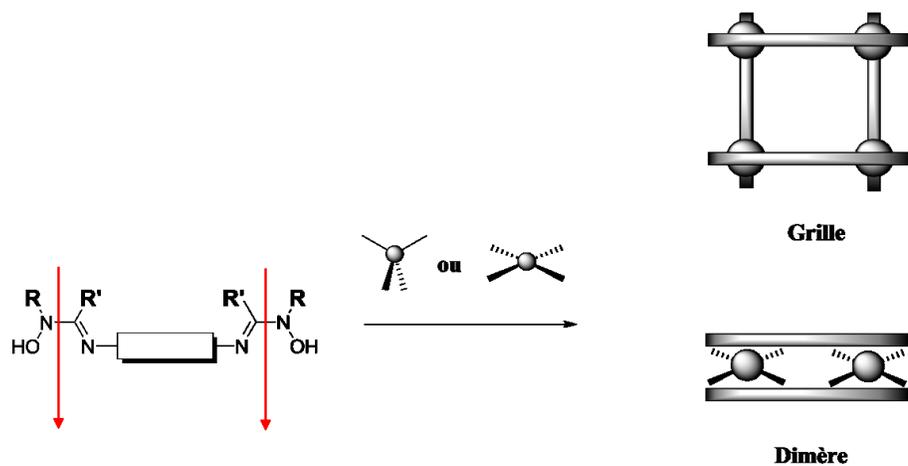
Les notions de non-innocence et d'innocence d'un ligand réfèrent aux propriétés électrochimiques de son complexe. Lorsque l'on oppose l'innocence à la non-innocence de façon simplifiée, la première serait caractérisée par un processus redox uniquement localisé sur le métal tandis que la deuxième serait caractérisée par un processus redox localisé sur le ligand. En réalité, aucun processus électrochimique ne peut être aussi simplement défini et un spectre comportemental complet sépare l'innocence de la non-innocence. À des fins de simplification de langage dans cet ouvrage, il sera question d'innocence lorsque le ligand permet au processus redox d'être localisé sur le métal, de non-innocence lorsque le processus possède un fort caractère de ligand et de suspect lorsqu'il s'agit de situations moins certaines ou, lorsqu'il s'agit d'un ligand redox inactif ayant un comportement non-innocent. Le terme non-innocent est souvent exclusivement employé lorsqu'il désigne la fonction d'un ligand redox actif. La notion d'innocence, quant à elle, est sans ambiguïté car elle s'applique lorsque les orbitales frontières centrées sur le ligand et celles centrées sur le métal sont à des énergies très différentes. Toutefois, lorsque les énergies des orbitales centrées sur le ligand et le métal sont à proximité, le processus redox ne peut pas être attribué sans ambiguïté, et le terme suspect peut décrire un tel comportement. Par exemple, un ligand redox actif pourrait exprimer un comportement innocent et un ligand redox inactif pourrait exprimer un comportement non-innocent.¹⁰ En principe, l'oxydation à un électron d'un complexe monométallique de Ni(II) pourrait permettre la formation du radical métal-ligand (Ni(II)-L•) ou la forme oxydé du métal (Ni(III)-L) :



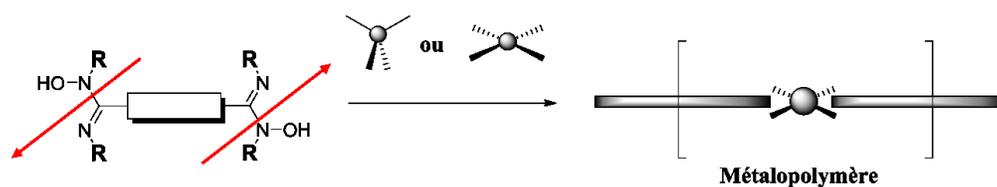
La détermination de la structure électronique de l'espèce oxydé est de première importance afin d'élucider la nature du transfert électronique pouvant survenir dans un complexe comportant deux ions métalliques.

3.1.6 Architectures

a)



b)



c)

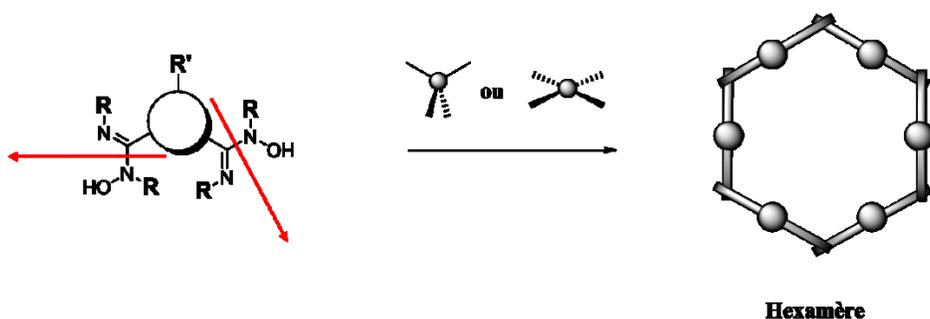
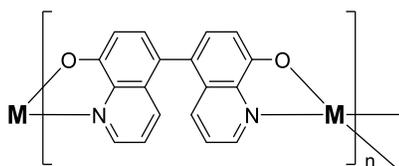


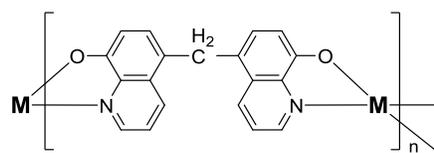
Figure 3.3 – Exemples d'architectures accessibles à partir de bis-amox et d'ions métalliques de géométrie tétraédrique et plan-carrée.

L'architecture obtenue (Figure 3.3) dépend des vecteurs de coordination des ligands et de la géométrie des ions métalliques. Pour des ligands qui possèdent des vecteurs de coordination parallèles de même direction et un ion métallique de géométrie tétraédrique,

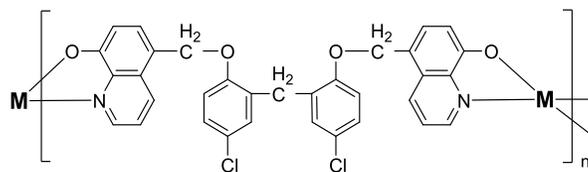
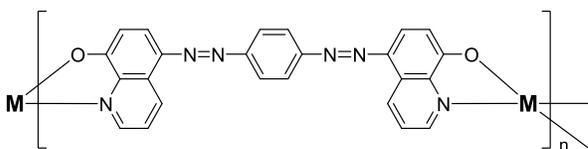
l'architecture finale attendue est de type grille [2 x 2], tandis que pour des ligands qui possèdent des vecteurs de coordinations parallèles de directions opposées et un ion métallique qui possède une géométrie plan carré, l'architecture finale attendue est linéaire.¹¹ Les polymères de coordinations linéaires (1D) ont été étudiés de façon exhaustive durant les dernière décennies.¹² Ils ont démontré pouvoir adopter une multitude d'architectures différentes et leurs applications se sont révélées être orientées vers plusieurs domaines de la recherche. Sans aucun doute, ces composés expriment des propriétés bien distinctes de celles de leurs monomères et les applications qui en découlent le sont tout autant. Par contre, lorsqu'il s'agit de l'insertion de centres métalliques différents à des intervalles réguliers dans le polymère, des propriétés photophysiques uniques sont générées et de nouveaux types de transfert de charge sont rendus accessibles. Ainsi, le polymère linéaire est couramment référé à une tige, alors que les processus de transfert énergétique sont illustrés grâce à l'analogie entre le polymère et une antenne. Plusieurs assemblages à base de polypyridyles ont été investigué de façon exhaustive par le passé.¹³ De tels assemblages à partir d'hydroxyamidines n'ont jamais été préparés, mais quelques polymères de coordination à base de 8,8'-dihydroxy-5,5'-bisquinoline (bisquinoline) (Figure 3.4) dos à dos ont déjà été rapportés dans la littérature,^{14,15} ainsi que d'autres bisquinolines comportant des ponts différents mais résultants de la formation de structure linéaires.¹⁶⁻²⁰ Ces composés seront donc utilisés à des fins de comparaison pour l'étude des complexes de bis-amox.



a¹⁵



b¹⁴



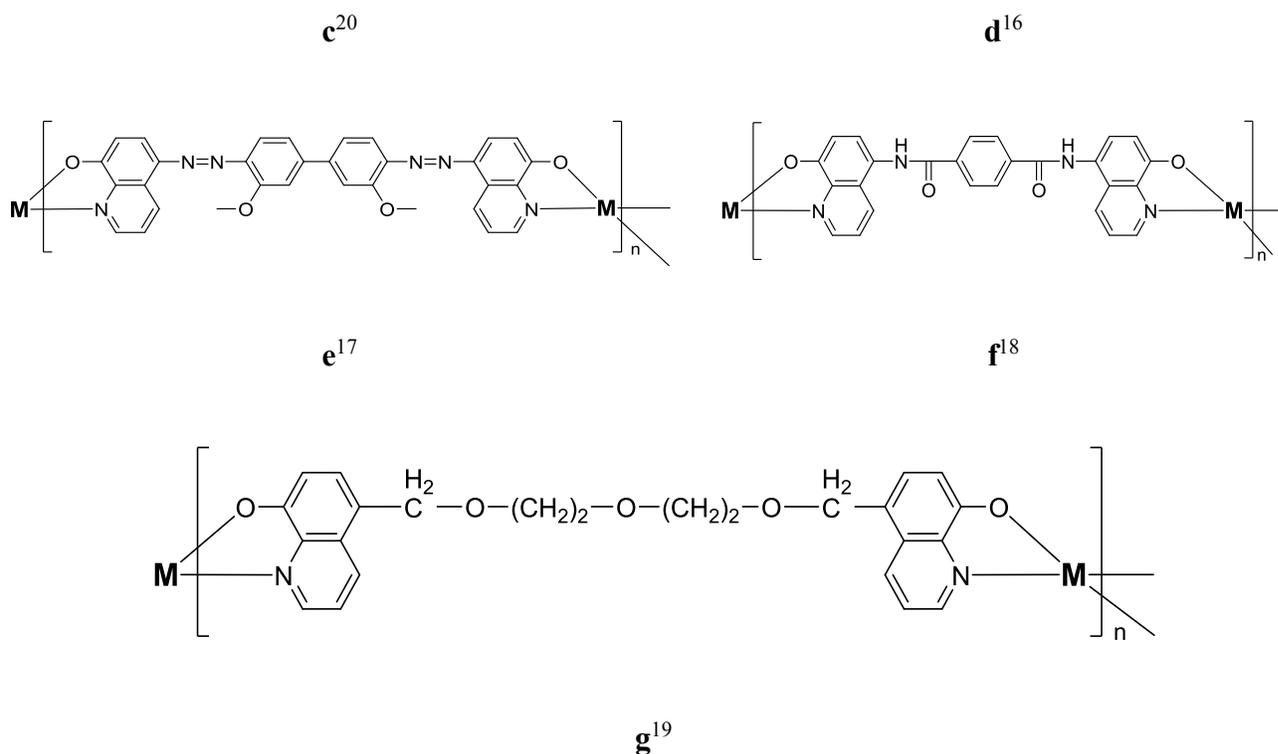


Figure 3.4 – Exemples de structure de polymères de coordination à base de 8,8'-dihydroxy-5,5'-bisquinoline (bisquinoline) dos-à-dos.

3.1.7 Métaux de première rangée : Nickel(II), Cuivre(II) et Cobalt(II)

Les assemblages supramoléculaires à base de métaux de transition tels que Ru, Re, Os, Ir etc. ont été investigués de façon exhaustive pour leurs propriétés photochimiques et électrochimiques, tandis que les métaux de la première rangée, plus abondants et moins dispendieux, l'ont été considérablement moins. De plus, les métaux de première rangée ont la capacité d'adopter une géométrie plan-carré stable, ce qui favorise la planarité nécessaire afin de maximiser l'étendue du système π conjugué du complexe. Enfin, étant donné la position des groupements offrant l'encombrement stérique, des interactions inter-ligand sont attendues lorsque complexées à des ions métalliques relativement petits de la première rangée.²¹

3.1.8 Objectif

Bien que les polymères de coordination à base d'8-hq aient déjà été précédemment reportés dans la littérature et qu'ils aient été sommairement étudiés, on y présente majoritairement l'investigation de leurs propriétés thermodynamiques et photophysiques en phase solide en ignorant leurs propriétés photophysiques et électrochimiques orientées vers l'étude des processus de transferts énergétiques entre les unités. De ce fait, l'étude des polymères de coordination linéaires solubles à base de bis-amox et d'ions métalliques de métaux de la première rangée représente un défi sans précédents ainsi qu'une avancée incontestable en chimie de coordination supramoléculaire. Dans un premier temps, une stratégie synthétique a été sélectionnée afin de préparer des complexes monométalliques à des fins de comparaisons. Dans un deuxième temps, trois designs supramoléculaires différents ainsi que leurs voies de synthèses respectives ont été étudiés. Les structures obtenues ont été élucidées par spectroscopie RMN ^1H et par COSY. Dans un troisième temps, un seul design a été sélectionné pour la suite et a été investigué d'un point de vue synthétique. Des motifs différents ont été introduits dans le but de modifier les propriétés photophysiques et électrochimiques de l'assemblage final. Les assemblages résultants ont été déterminés par spectroscopie RMN ^1H et par COSY, par spectrométrie de masse à haute résolution, par analyse élémentaire ainsi que par diffraction des rayons-X. Enfin, les propriétés photophysiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques de ces composés ont été étudiées et des calculs TD-DFT ont été faits afin de soutenir les éléments de discussion. La nature des processus redox a été investiguée et le degré de délocalisation a été déterminé à l'aide de la classification de Robin-Day et de la théorie de Hush.

3.2 Résultats et Discussion

3.2.1 Monomère

3.2.1.1 Mono-amox

Les complexes mono-métalliques d'hydroxyamidines ont été précédemment étudiés par le groupe pour leur potentiel comme catalyseur dans la réaction de réduction du proton vers la formation de dihydrogène et comme médiateur redox dans les cellules à pigments

photosensibles²²⁻²⁴. Le métal ciblé lors de ces précédentes recherches est principalement le **Co(II)**. Dans le travail ici présenté, les complexes mono-métalliques de l'amox **L1** à base de **Ni(II)**, de **Co(II)** et de **Cu(II)** sont préparés selon la procédure générale présentée (Schéma 3.1) et sont investigués afin de servir de modèles pour la construction subséquente d'assemblages plus complexes.

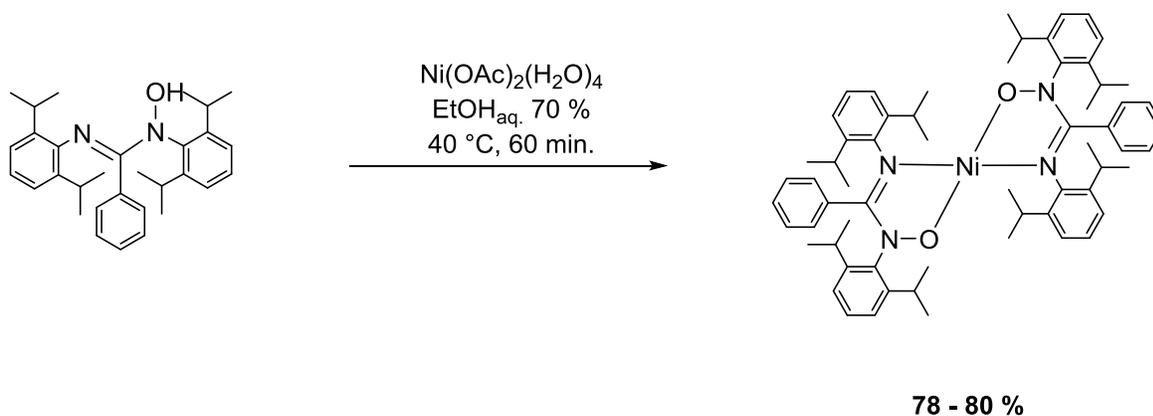


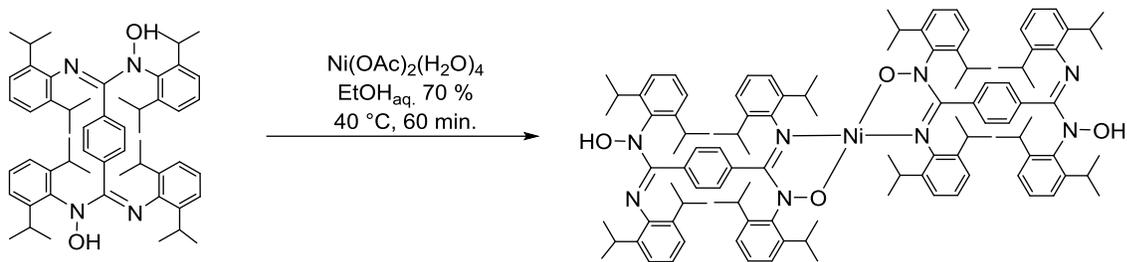
Schéma 3.1 : Réaction de l'amox **L1** et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe **NiL12**

3.2.1.2 Bis-amox

L'introduction d'un second site de coordination sur le ligand amox rend possible la formation de polymères de coordination possédant un système π conjugué plus étendu que le monomère. L'approche synthétique par assemblage discret a été privilégié pour ce type de complexe afin d'isoler, étape après étape, les oligomères ayant des nombres d'unités connus et ainsi permettre l'assemblage de composés poly-hétérométalliques d'intérêt pour la recherche en photochimie. Les propriétés photophysiques et électrochimiques des espèces mono-métalliques de bis-amox **L2** se sont avérées prometteuses et ont motivé les efforts déployés vers la préparation d'espèces polymétalliques possédant des groupements solubilisant afin de faciliter la caractérisation et les manipulations. La faible solubilité des complexes **NiL22**, **CuL22** et **CoL22** rend leur caractérisation structurale plus difficile par les méthodes usuelles telles que la chromatographie sur couche mince, la spectroscopie RMN ainsi que la cristallisation nécessaire à la diffraction des rayons-X. Il est possible d'imaginer que la caractérisation des espèces plus étendue sera encore plus fastidieuse. Cependant, bien que

plusieurs des études effectuées sur les polymères de coordinations insolubles d'**8-hq** (Figure 3.4) démontrent l'efficacité et la pertinence des techniques de caractérisation en phase solide des propriétés photophysiques, mécaniques, magnétiques et thermales qui auraient pu être utilisées dans ce présent travail, telles que la spectroscopie de réflectance UV-vis et IR, la thermogravimétrie et la susceptibilité magnétique. Par contre, cette approche visant à caractériser des polymères de coordination constitués d'un mélange d'oligomères dont les applications ne sont qu'en phase solide n'est pas adaptée aux motivations de ce présent travail et n'a pas été envisagée. En effet, deux facteurs majeurs ont permis d'écarter cette approche. Tout d'abord, le design de polymères de coordination aux propriétés photophysiques et électrochimiques ajustables nécessite l'emprunt de voies de synthèse permettant un contrôle très fin sur la nature et le nombre des modules formant l'espèce supramoléculaire, sur la nature, le nombre et la position de ions métalliques qui joignent les modules ainsi que sur l'architecture finale de l'assemblage. De ce fait, s'assurer que chaque étape de l'assemblage génère des composés solubles pour la caractérisation est une stratégie judicieuse et permet l'ajustement méticuleux des propriétés. De plus, les composés poly-hétérométalliques résultant de ces assemblages méticuleux doivent être soluble afin de jouer leur rôle d'antenne dans les processus photocatalytiques tel que mentionné précédemment.

Par conséquent, la voie de synthèse visant l'assemblage discret de polymères de coordinations poly-hétérométalliques à partir du ligand **L2** a été abandonnée dû à la faible solubilité des modules et les méthodes de caractérisation employées sur les polymères de coordinations insolubles d'**8-hq** (Figure 3.4) ne seront pas utilisées dans ce présent travail. Enfin, les complexes monométalliques de l'amox **L2** à base de **Ni(II)** (Schéma 3.2 :), de **Co(II)** et de **Cu(II)** ont été préparés selon la procédure générale présentée précédemment et ont été investigués afin de servir de modèles pour la construction subséquente d'assemblages plus complexes comportant des ligands mixte.



74 - 89 %

Schéma 3.2 : Réaction de l'amox **L2** et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe **NiL2₂**

3.2.2 Oligomère

3.2.2.1 Ligands mixtes

Les précédentes tentatives de formation d'oligomères linéaires solubles ayant échouées, une approche synthétique visant à limiter les interactions de liaison hydrogène intermoléculaires entre les sites non-coordonnés localisés en bouts de chaînes a été développée. Il s'agit donc de l'auto-assemblage de ligands mixtes et d'ions métalliques dans des conditions de réactions optimisables permettant la formations d'oligomères au nombre d'unités contrôlé tel qu'illustré par Audi *et al.*²⁵ (Figure 1.5). Cette stratégie a pour objectif de contrer la faible solubilité des métalpolymères de bis-amox qui représente un facteur limitant indiscutable à la caractérisation complète de ces molécules et à la mise en œuvre de la recherche leur étant destinée. Tout d'abord, la stratégie employée pour boucher les sites de coordination libre est celle illustrée par Audi *et al.* dans leur préparation de ruban à partir de sels de nickel bis(acac). L'utilisation du contre anion acétylacétone, par opposition à l'acétate, stabilise le sel et ralentit la réaction. En effet, le ligand acac est mono-anionique bidentate et forme un anneau chélatant stable. De plus, la conduite de la réaction dans le toluène à température ambiante vient ralentir la réaction. La réaction du sel de Ni(acac)₂ a donc été mené dans des conditions similaires à celles illustrés par Audi (Schéma 3.3) impliquant la réaction du métal et du ligand dans un rapport 2 : 1. La réaction a été suivie par CCM et NiL₂₂ a été formé préférentiellement et

$\text{Ni}_2\text{L}_2 \text{ acac}_2$ n'a pas été formé indiquant que malgré les conditions réactionnelles favorisait la formation du dimère.

Selon l'approche utilisée par Audi, une seconde stratégie a donc été tentée afin de former un complexe dimérique de bis-amox dont les sites de coordination libres sont bouchés par la présence d'une mono-amox. Il s'agit de la synthèse par auto-assemblage à partir de trois modules et dont découle la formation de quelques structures différentes (Figure 3.5).

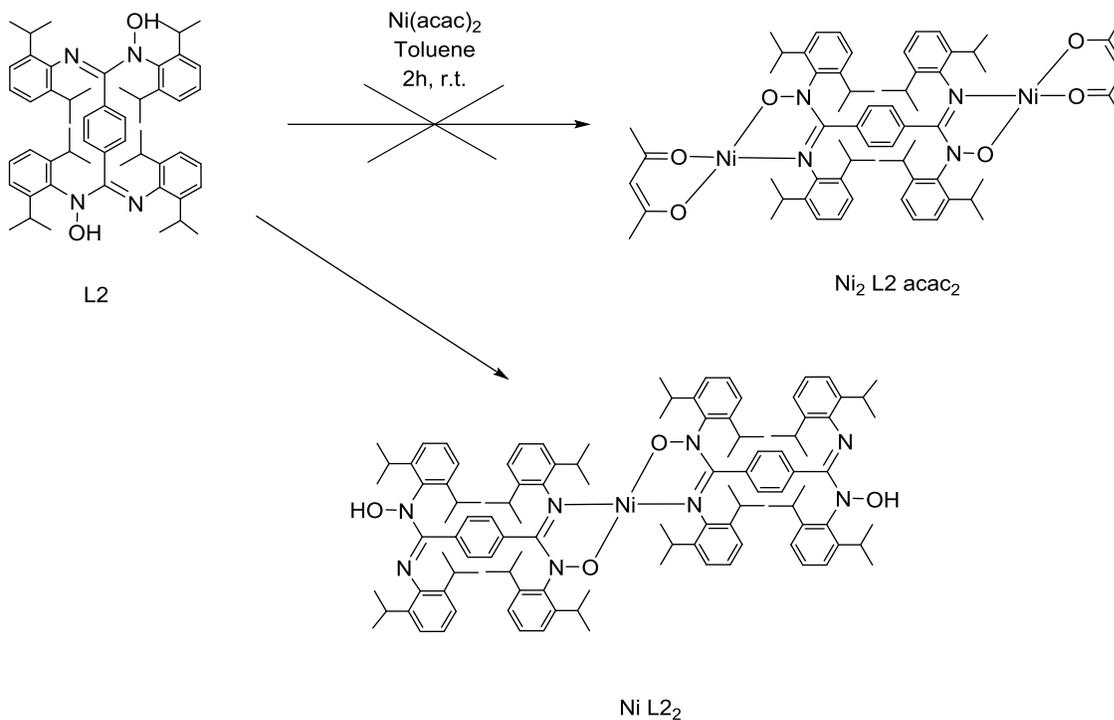


Schéma 3.3 : Réaction de l'amox **L2** et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe $\text{Ni}_2\text{L}_2 \text{ acac}_2$. Le complexe NiL_2OH et ses oligomères plus longs ont été isolés de cette réaction.

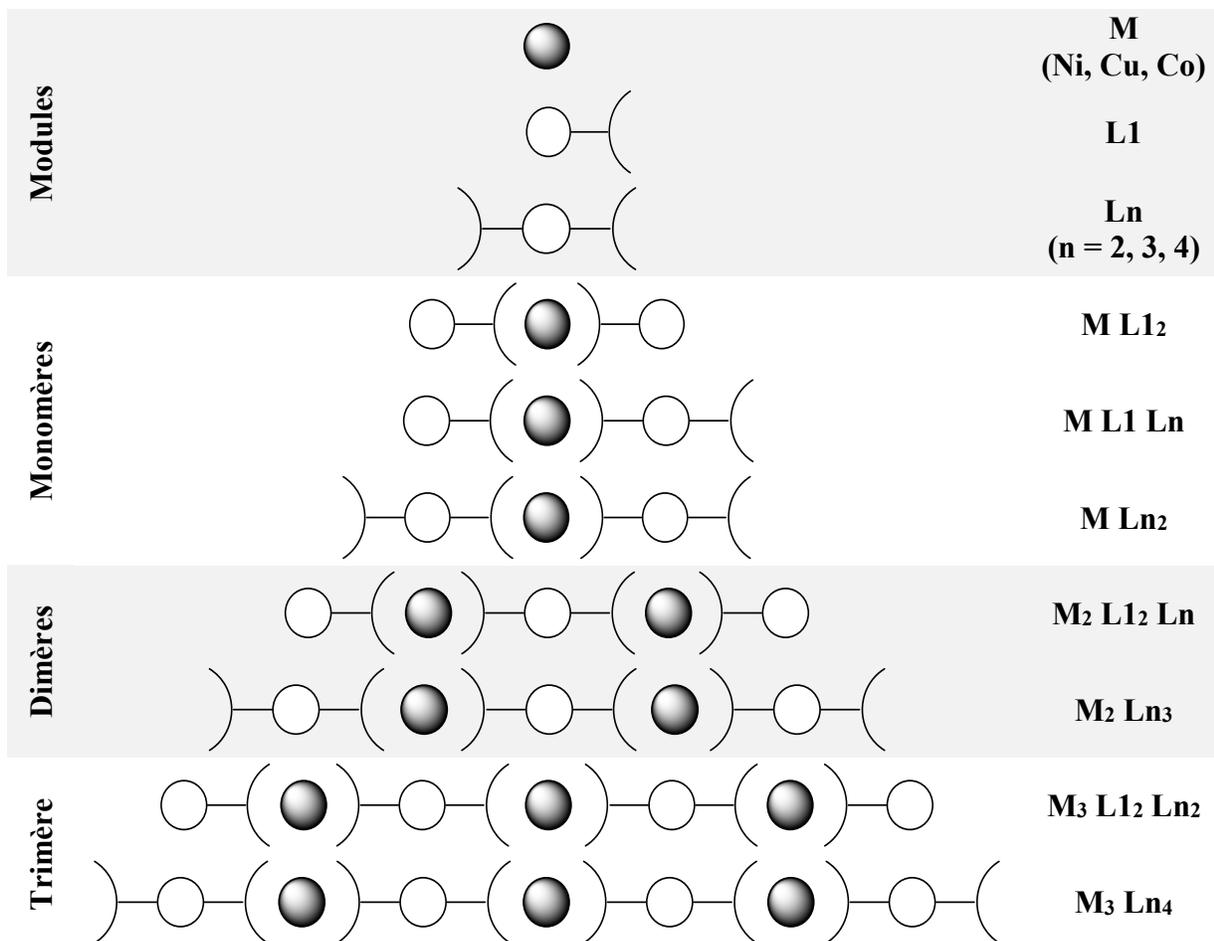


Figure 3.5 – Types d’assemblages possibles à partir des modules de départ amox **L1**, bis-amox **L2**, **L3** et **L4** et d’un ion métallique **M**

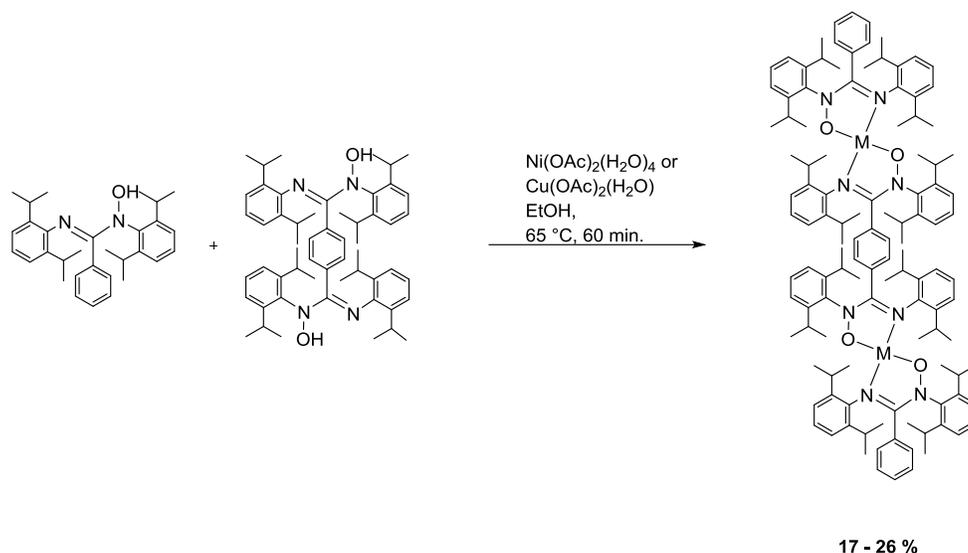


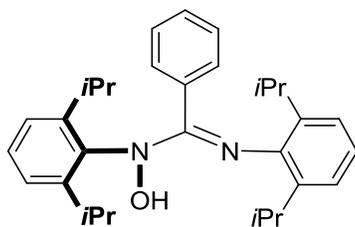
Schéma 3.4 : Réaction des amox **L1** et **L2** et d'un sel de Ni(II) pour former le complexe **NiL1₂L2**

3.2.3 Spectroscopie ¹H RMN

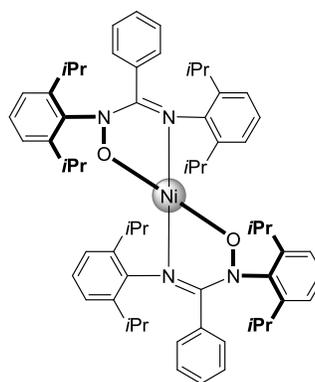
Une des méthodes de caractérisation de choix pour l'élucidation de la structure des oligomères obtenus est la spectroscopie **RMN**. Les complexes de **Cu(II)** et de **Co(II)** étant paramagnétiques, la caractérisation par **RMN** a été concentrée sur les complexes de **Ni(II)** et les conclusions qui en découlent d'un point de vue structural peuvent être appliquées aux complexes des deux autres métaux. Lors de la complexation des amox **L1** et **L2** à un ion métallique de **Ni(II)**, le proton méthine des groupements isopropyles voit son environnement électronique altéré. Donc, il est possible d'observer une translation de déplacement chimique vers le champ bas assez important pour pouvoir conclure sur la coordination du ligand au métal. L'amox non-coordonnées exprime deux septuplets associés aux protons méthine des groupements isopropyl entre 2.9 et 3.5 ppm. Le proton se trouvant à proximité de la fonction hydroxyde voit sa densité électronique attirée par ce dernier. Ce proton est donc légèrement déblindé par rapport à son homologue (Figure 3.6). Lors de la complexation du ligand **L1** à un ion de **Ni(II)**, ce proton est considérablement déblindé et on observe une translation marquée (Figure 3.7). De plus, d'après les surfaces d'énergie potentielle calculées à partir de la structure du complexe de Ni(II) **NiL1₂**, les protons méthine se trouvant à proximité de

l'hydroxyde est sensiblement déblindé par rapport à ceux plus éloignés, ce qui confirme l'hypothèse émise plus tôt. Les notions d'interactions σ et π peuvent être introduite afin de rationaliser ces observations. En effet, la portion **X** du ligand démontre des propriétés de donation σ et π alors que la portion **L** possède des propriétés d'accepteur π . Ces tendances se confirment suite à la coordination du ligand **LX** avec le métal où les protons méthines de la portion **X** sont considérablement plus déblindés que ceux associés à la portion **L** légèrement blindé par la rétro-donation du métal. Dans un autre ordre d'idée, la séparation des septuplets associés aux protons méthine des amidines coordonnées à un métal, bien que celui-ci soit de symétrie D_{2h} , a été précédemment observée par Nijhuis C. A. *et al.*²¹ Les auteurs identifient la cause de cette séparation au sein de ce système hautement symétrique par un processus d'épimérisation étant relativement lent par rapport à l'échelle de temps de l'expérience RMN. Malgré que les complexes d'amox ne fassent pas partie de ce groupe de symétrie, cette observation s'est révélée d'un intérêt particulier et implique que des considérations purement électroniques ne suffisent pas à l'explication de la séparation de ces deux septuplets. Enfin, l'assignation précise des spectres RMN dépasse l'objectif de ce travail et cette séparation ne servira qu'à illustrer la présence ou l'absence d'interactions de coordination entre le ligand et le métal.

a)

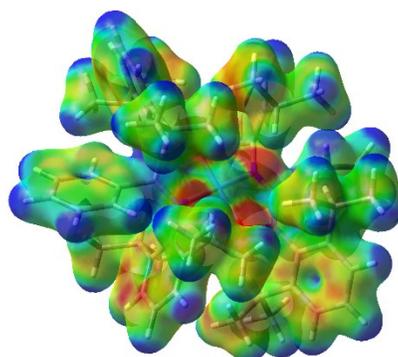
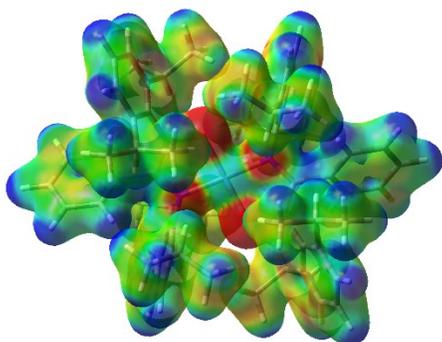


L1



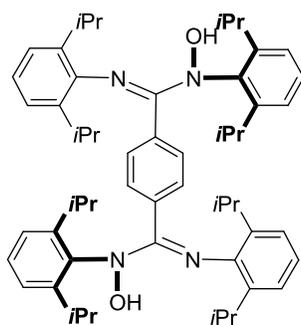
NiL12

b)

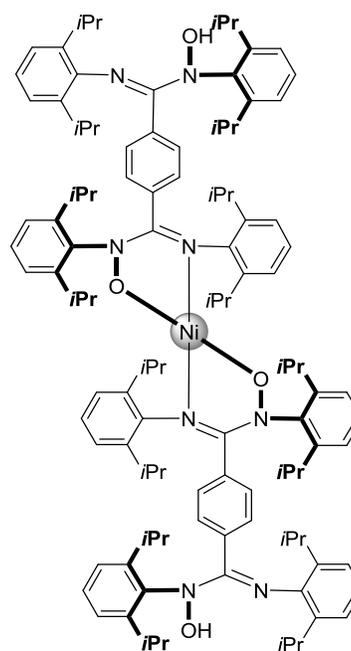


NiL1₂

c)



L2



NiL2₂

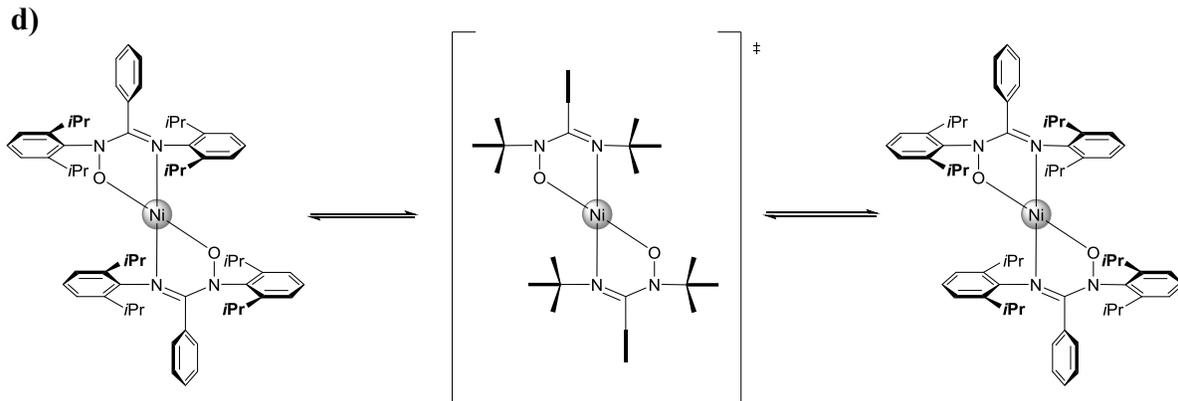


Figure 3.6 – Structures des complexes d'amox et de bis-amox de Ni(II). **a)** amox **L1** et complexe **NiL1₂** et l'illustration de la proximité des protons méthines du groupement hydroxyde ou du métal. **b)** surfaces d'énergie potentielle calculées du complexe **NiL1₂** **c)** bis-amox **L2** et complexe **NiL2₂** et l'illustration de la proximité des protons méthines du groupement hydroxyde ou du métal. **d)** épimérisation²¹ du complexe **NiL1₂**

Tout comme lors de la coordination de la mono-amox **L1**, une séparation des pics associés aux protons méthines est attendue suite à la complexation de la bis-amox **L2** avec le métal. En effet, le proton situé sur la portion **X** coordonnée au métal est déblindé alors que celui situé sur la portion **L** coordonnée est légèrement blindé (Figure 3.7). Cette observation est en accord avec la discussion précédente. De plus, par opposition au spectre du complexe de mono-amox **NiL1₂**, deux septuplets supplémentaires sont présents sur le spectre du complexe de bis-amox **NiL2₂**. Ces pics peuvent être associés aux protons méthines des amox non-coordonnées de part et d'autre du complexe qui sont légèrement influencés par la complexation. De tels phénomènes spectroscopiques permettent de conclure sur la complexation de deux bis-amox **L2** et d'un ion métallique de **Ni(II)**.

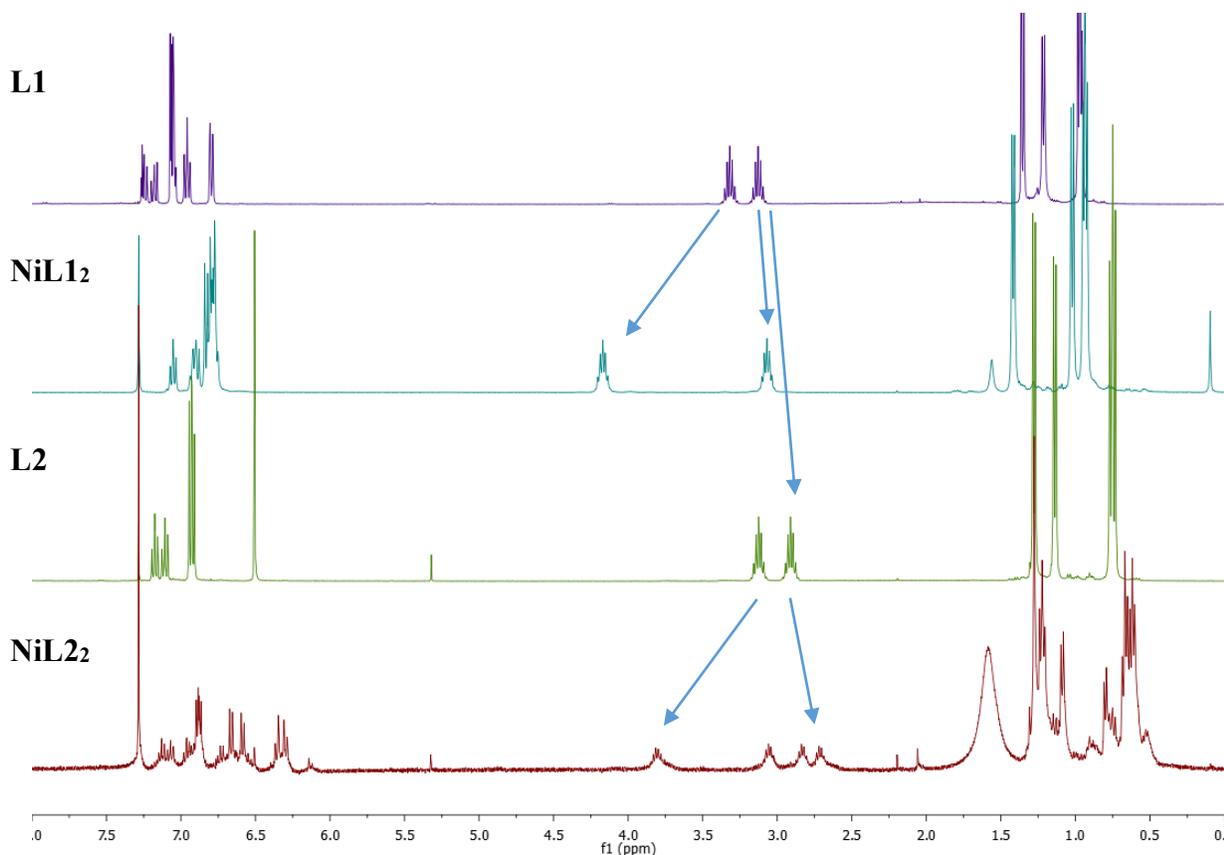


Figure 3.7 – Spectres ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) des ligands **L1** et **L2** et des complexes **NiL1₂** et **NiL2₂** à température ambiante.

Ces observations permettent d'établir des liens entre le déplacement chimie d'un proton méthine coordonné et non-coordonné d'un ligand **L1** ainsi que le déplacement chimique du proton méthine coordonné et non-coordonné d'un ligand **L2**. Contrairement au spectre du complexe **NiL2₂**, le spectre du complexe dimérique de **Ni(II)** comportant des ligands mixtes **Ni₂L1₂L2** (Figure 3.8) ne démontre pas de pics associés aux protons méthines d'amox non-coordonnés, ce qui suggèrent que la structure du composé obtenu est bel et bien celle d'un dimère de **Ni(II)** ponté par une bis-amox **L2** et dont chacun des deux ions métalliques est coordonnés à une mono-amox **L1**. Le spectre RMN du dimère **Ni₂L1₂L2** présente quatre septuplets dont deux peuvent être corrélés avec les deux pics observés dans le spectre du complexe **NiL1₂** et dont les deux autres peuvent être corrélés aux deux pics associés aux amox coordonnées du complexe **NiL2₂**.

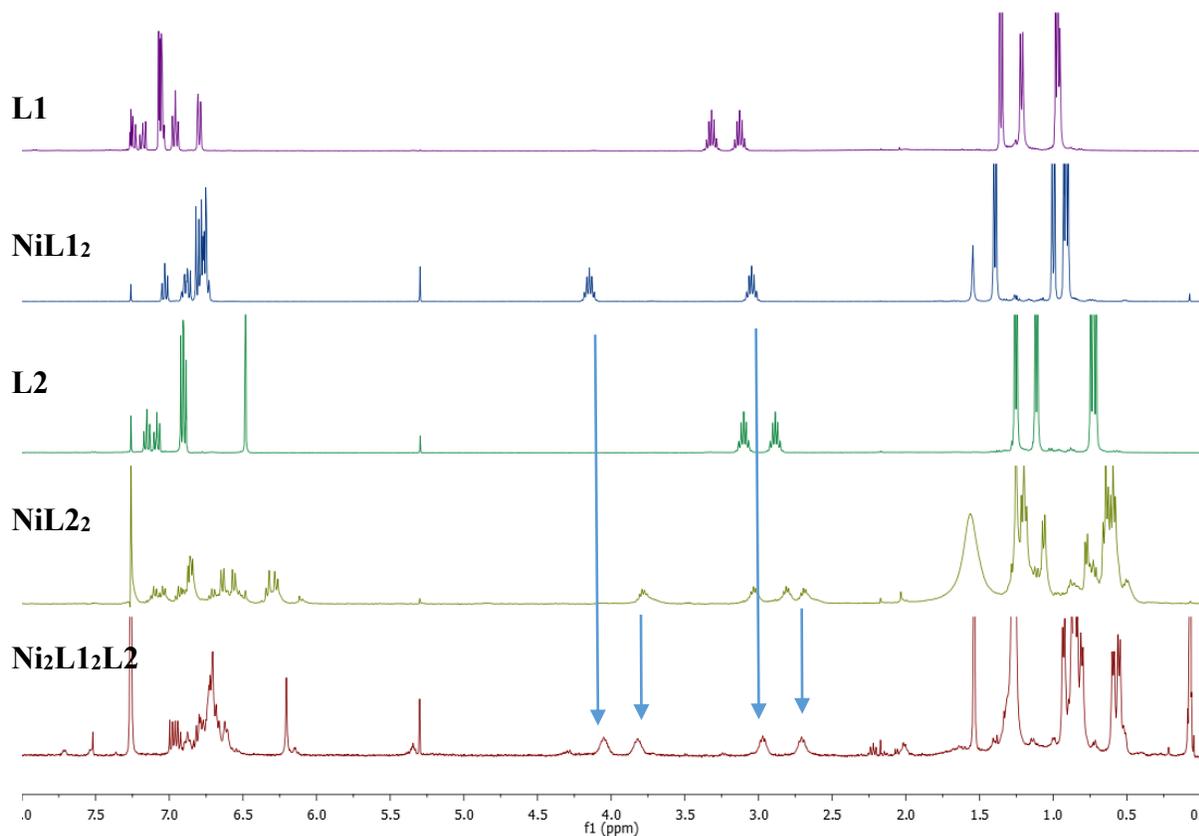


Figure 3.8 – Spectre ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) du complexe **Ni₂L1₂L2** à température ambiante.

Par ailleurs, le complexe hétéroleptique de Ni(II) a été isolé et caractérisé par spectroscopie ¹H RMN (Figure 3.9). Cependant, cette espèce a été isolée en faible quantité comme produit secondaire de la réaction visant à former le complexe **Ni₂L1₂L3** et n'a pas été purifié et caractérisé complètement. L'obtention de chacune des espèces présentées précédemment (Figure 3.5) dépasse de loin l'objectif de ce travail. Donc, aucune méthode de caractérisation additionnelle n'a été employée afin d'obtenir ce composé. Par contre, ce monomère est présenté ici comme une preuve de concept illustrant la faisabilité de l'obtention de ce dernier. En effet, cette espèce est d'un intérêt particulier car il permet la complexation subséquente d'un autre ion métallique rendant possible l'obtention de complexes hétérométalliques.

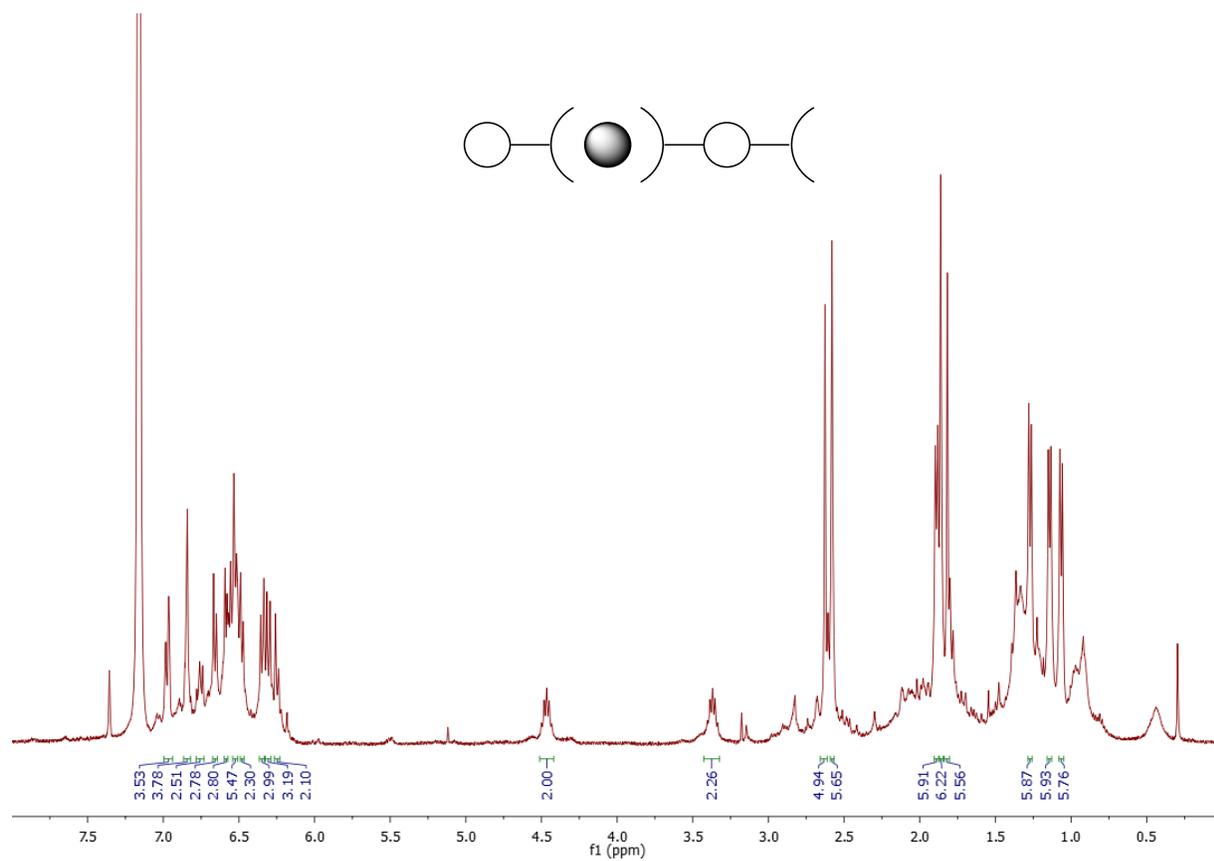


Figure 3.9 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) du complexe **NiL1L3**

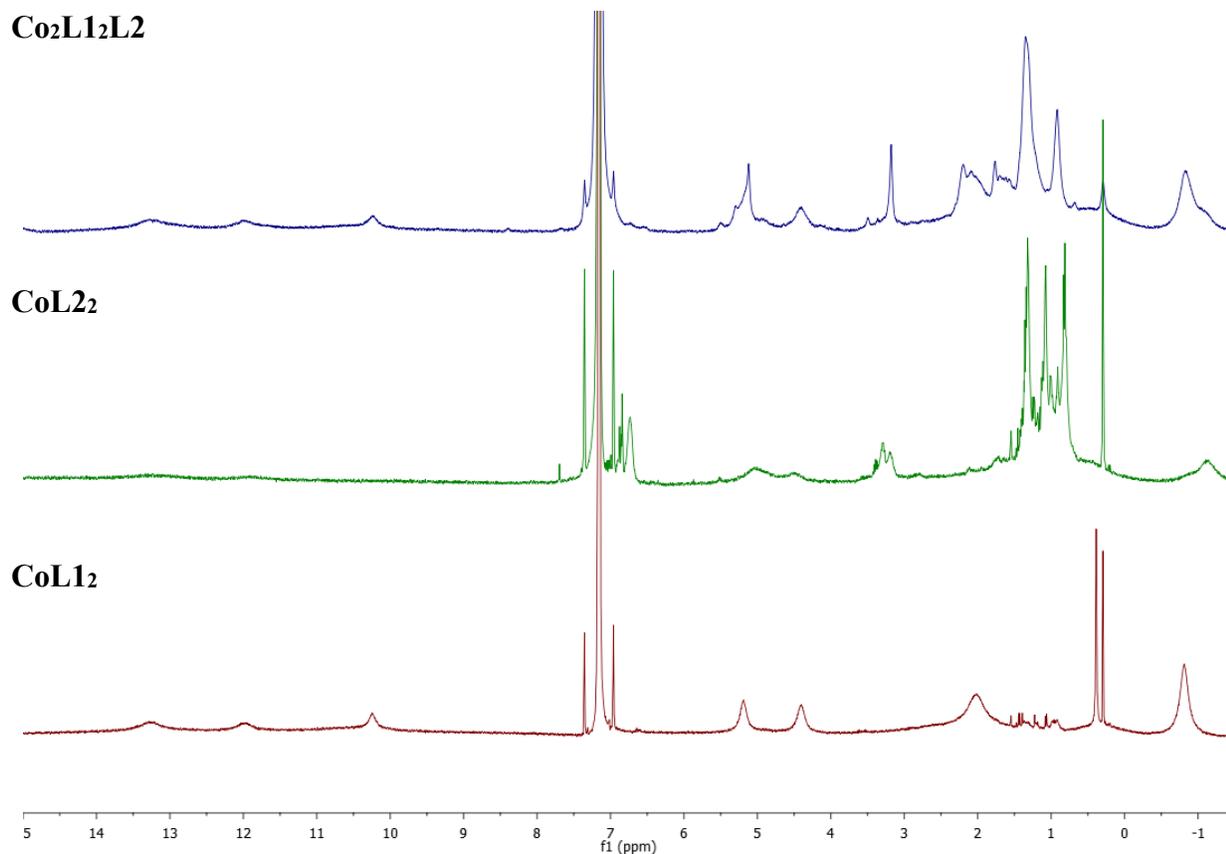


Figure 3.10 – Spectre ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) du complexe $\text{Co}_2\text{L}_{12}\text{L}_2$

Enfin, la préparation des complexes dimériques de $\text{Co}(\text{II})$ a été tentée, mais la purification s'est révélée sans succès. Les rendements de purification de chacune des réactions impliquant des ions métalliques de $\text{Co}(\text{II})$ ont été très bas. Les complexes de $\text{Co}(\text{II})$ purifiée par chromatographie d'exclusion de tailles utilisant une phase stationnaire de SEPHADEX et ont tous exprimés un changement de couleur prononcé allant du rouge au noir. De ce fait, une hypothèse acceptable serait que la phase stationnaire SEPHADEX interagisse avec les complexes et provoque leur décomposition. La SEPHADEX est habituellement nettoyée dans un mélange de MeOH , d'AcN et d'HCl par les autres membres du groupe, donc une quantité résiduelle d'acide peut demeurer dans les pores de la SEPHADEX et provoquer la décomposition du complexe. Le premier complexe tenté est $\text{Co}_2\text{L}_{12}\text{L}_2$ et une colonne SEPHADEX a été effectuée afin d'isoler le dimère. Une expérience en spectroscopie ^1H RMN a été effectuée sur la fraction la plus pure (Figure 3.10). Le spectre présenté ci-haut permet de

comparer les bandes associées aux deux différents monomères complètement caractérisés. On observe que le spectre du complexe **CoL2₂** comporte plusieurs pics fins associées aux amox non-coordonnés. Ces pics sont absents du spectre du complexe **Co₂L₁L₂** signifiant que ces sites non-coordonnés sont inexistantes. Puis, selon une assignation des complexes de Co(II) à base d'hydroxyformamide précédemment effectuée par Cibian M.²⁴ les larges bandes autour du -1 ppm observées dans le spectre des deux monomères sont attribués aux protons méthines des amox. Lorsque l'on observe cette région du spectre du dimère, la bande présente peut être interprétée comme étant un mélange des deux bandes observées pour les monomères. Ces observations ne permettent aucunement de conclure sur la pureté du dimère, par contre une nouvelle espèce est définitivement présente dans cette fraction. Ceci dit, l'obtention des dimères de Co(II) n'a pas été poursuivie considérant le temps nécessaire pour leur purification. Par contre, leur préparation a été démontrée précédemment et s'est avéré non plus complexe que celles des complexes de Ni(II) et de Cu(II).

3.2.4 Analyses élémentaires et cristallographie

Les résultats des synthèses (Tableau 3.1) démontrent que les monomères sont obtenus facilement et selon de bons rendements allant de 74 à 89 % tandis que les dimères sont obtenus selon des rendements un peu plus faibles. Les analyses élémentaires démontrent que les composés ont été obtenus pure. Les analyses élémentaires de quelques dimères démontrent la présence d'une molécule d'eau ou d'une molécule d'éthanol identifiable par spectroscopie ¹H RMN.

Tableau 3.1 – Rendements de réaction et analyse élémentaires

cmpd	Yields (%)	Anal. Calcd. (%)			Found (%)		
		C	H	N	C	H	N
NiL1₂	79	76.77	8.11	5.78	76.73	8.37	5.78
NiL2₂	89	77.89	8.52	6.49	77.74	8.56	6.49
Ni₂L1₂L2^a	17	74.83	8.27	5.82	74.63	8.27	5.79

Ni₂L₁L₃^b	22	74.00	7.31	6.77	74.22	7.18	6.62
Ni₂L₁L₄^c	24	74.38	7.54	6.55	74.77	7.45	6.44
CuL₁₂	80	76.39	8.07	5.75	76.24	8.30	5.73
CuL₂₂	85	77.67	8.50	6.47	77.82	8.60	6.53
Cu₂L₁L₂^d	19	73.94	8.34	5.65	74.31	8.74	5.39
Cu₂L₁L₃	18	74.38	7.22	6.80	74.31	7.45	6.43
Cu₂L₁L₄	26	74.75	7.46	6.58	74.69	7.74	6.31
CoL₁₂	78	76.75	8.10	5.77	76.74	8.37	5.79
CoL₂₂	74	77.88	8.52	6.49	77.81	8.58	6.48

^a C₁₁₈H₁₅₀N₈O₄Ni₂·(H₂O)₁·(C₂H₆O)₁ ^b C₁₀₂H₁₁₈N₈O₄Ni₂·(H₂O)₁ ^c C₁₀₆H₁₂₆N₈O₄Ni₂·(H₂O)₁
^d C₁₁₈H₁₅₀N₈O₄Cu₂·(H₂O)₁·(C₂H₆O)₂

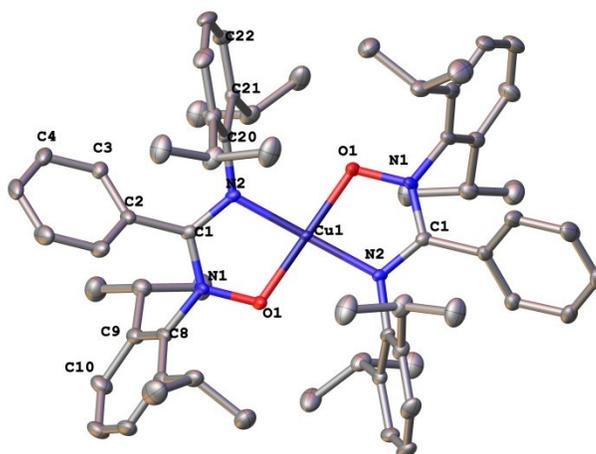


Figure 3.11 – Visualisation ORTEP avec numérotation pour CuL₁₂ (Ellipsoïdes à 50% de probabilité, les molécules de solvant et atomes d'hydrogène sont omis pour améliorer la clarté.)

La structure cristalline des complexes mononucléaires préparés à partir du ligand L1 a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal dans le cas des cations Ni²⁺, Co²⁺ et Cu²⁺. Ces trois complexes de formules communes M(L₁)₂] apparaissent isostructuraux. En effet, dans chaque cas, la structure est monoclinique (groupe d'espace C2/c). Par ailleurs, lors de l'affinement des trois composés, une molécule d'éthanol placée sur un élément de symétrie a été observée bien que nous n'ayons pu modéliser raisonnablement cette molécule que dans le cas du complexe de cuivre. Le Tableau 3.2 permet une comparaison des paramètres de maille pour chacun des trois complexes.

Tableau 3.2 – Comparaison des paramètres de maille cristalline pour les trois complexes

	Ni(L₁)₂	Co(L₁)₂	Cu(L₁)₂
Formule	C ₆₂ H ₇₈ N ₄ NiO ₂	C ₆₂ H ₇₈ CoN ₄ O ₂	C ₆₂ H ₇₈ CuN ₄ O ₂ + 0.5 (C ₂ H ₆ O)
<i>M</i> (g/mol)	969.97	970.21	997.85
<i>T</i> (K)	100	100	100
Longueur d'onde	1.54178	1.34139	1.34139
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c	C2/c
Maille élémentaire:	23.2847(3)	23.3342(5)	23.4511(9)
<i>a</i> (Å)			
<i>b</i> (Å)	10.44190(10)	10.3386(2)	10.2988(4)
<i>c</i> (Å)	26.6665(5)	25.9894(5)	25.9659(14)
α (°)	90	90	90
β (°)	117.6280(10)	114.6130(10)	113.887(2)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5744.32(15)	5700.1(2)	5734.1(4)
<i>Z</i>	4	4	4

La géométrie du centre métallique au sein du complexe peut être comparé notamment en déterminant le paramètre τ_4 décrivant l'écart d'une géométrie purement carrée plane.²⁶ Le Tableau 3.3 contient les angles et distances caractéristiques de chaque complexe et la valeur de τ_4 tirée de ces valeurs. Les trois composés présentent ainsi une géométrie plane carrée légèrement distordu.

Tableau 3.3 – Distances (Å) et angles (°) caractéristiques pour les composés de la famille [M(L₁)₂]

	Ni(L₁)₂	Co(L₁)₂	Cu(L₁)₂
M O1	1.852(1)	1.820(1)	1.892(2)
M N2	1.851(1)	1.888(1)	1.944(2)
O1 N1	1.357(2)	1.395(1)	1.385(2)
N1 C1	1.364(2)	1.333(2)	1.338(3)

C1 N2	1.319(2)	1.327(2)	1.324(3)
M O1 N1	107.90(9)	111.76(7)	110.7(1)
M N2 C1	108.8(1)	112.7(1)	111.8(1)
O1 M N2	88.7(1)	84.8(1)	83.7(1)
N2 M N2'	174.4(1)	174.1(1)	171.5(1)
O1 M O1'	175.7(1)	174.2(1)	172.7(1)
τ_4 = (360 - (N2MN2' + O1MO1')) / 141 ²⁶	0.07	0.08	0.11

Deux dimères de type Ni₂(L1)₂(LX) ont également été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal : Ni₂(L1)₂(L3) et Ni₂(L1)₂(L4). Le dimère contenant le ligand L5 n'a malheureusement donné que des solides se comportant comme des fibres amorphes sous faisceau de rayons X. Le Tableau 3.4 reprend les paramètres caractéristiques des mailles cristallines pour chacun des dimères.

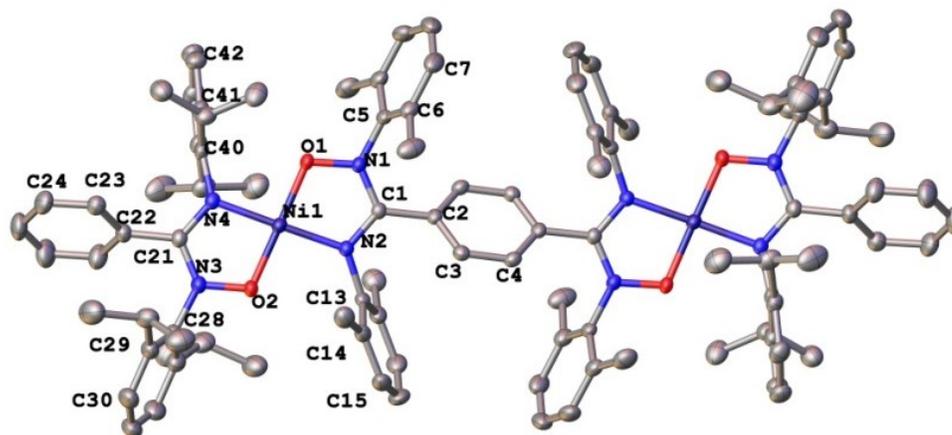
Tableau 3.4 – Comparaison des paramètres de maille cristalline pour les dimères (Ni₂(L1)₂(LX))

	Ni ₂ (L1) ₂ (L3)	Ni ₂ (L1) ₂ (L4)
Formule	C ₁₀₂ H ₁₁₈ N ₈ Ni ₂ O ₄ + 2 C ₇ H ₈	C ₁₀₆ H ₁₂₆ N ₈ Ni ₂ O ₄
M _w (g/mol)	1821.72	1693.56
T (K)	100	100
Source / Longueur d'onde (Å)	Ga Kα 1.34139	Ga Kα 1.34139
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P-1	P2 ₁ /n
Maille élémentaire: a (Å)	11.4681(6)	22.5217(4)
b (Å)	12.6909(7)	13.0832(3)

c (Å)	18.3423(10)	34.0365(7)
α (°)	83.311(4)	90
β (°)	75.494(4)	108.1380(10)
γ (°)	86.533(4)	90
V (Å ³)	2565.5(2)	9530.7(3)
Z	1	4

Une explication partielle à la différence de système cristallin provient de la structure même des composés. En effet, le dimère basé sur le ligand pontant L3 possède un centre d'inversion au sein du phényl central ; l'unité asymétrique ne contient qu'un demi-dimère ; alors que le dimère basé sur le ligand pontant L4 perd cette symétrie du fait de la gêne stérique additionnelle lorsque l'on remplace les groupements 2,6-diméthyl-phényl par des groupements 2,4,6-triméthyl-phényl. La répulsion des méthyles en position 4 impose une torsion additionnelle entre les deux motifs de coordination. La Figure 3.12 permet d'observer cette torsion entre les deux sites de coordinations. De plus, en construisant le plan moyen pour les deux centres de coordinations à l'aide du logiciel Olex2²⁷, la distance Ni-Ni ainsi que l'angle de torsion entre les deux centres de coordination plan-carré ont pu être déterminés (Tableau 3.5). Ainsi, si la distance Ni-Ni est la même pour les deux composés, le dimère préparé à partir du ligand L4 présente un angle de torsion de 54° entre les deux plans alors que le dimère contenant le ligand L3 présente un angle nul du fait de la relation de symétrie entre les deux plans.

A



B

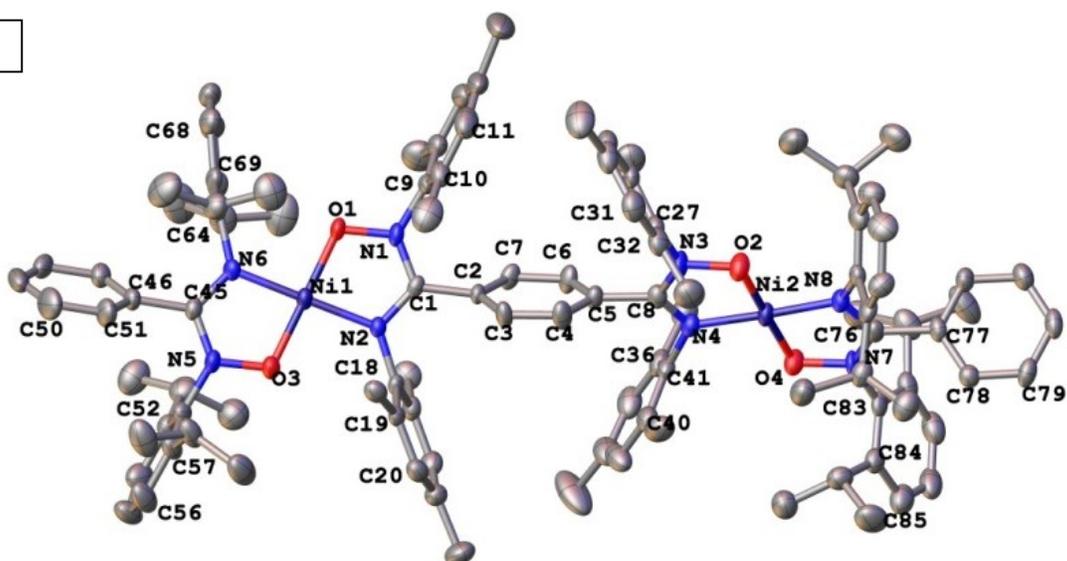


Figure 3.12 – Visualisation ORTEP avec numérotation pour les dimères A) $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\text{L3})]$ et B) $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\text{L4})]$ (Ellipsoïdes à 50% de probabilité, les molécules de solvant et atomes d'hydrogène sont omis pour améliorer la clarté.)

Tableau 3.5 – Distance (Å) et angles (°) caractéristiques pour les dimères Ni₂(L1)₂(L3) et Ni₂(L1)₂(L4)

	Ni ₂ (L1) ₂ (L3)		Ni ₂ (L1) ₂ (L4)
Ni1 O1	1.829(2)	Ni1 O1	1.837(2)
Ni1 O2	1.833(2)	Ni1 O3	1.831(2)
Ni1 N2	1.873(2)	Ni2 O2	1.839(3)
Ni1 N4	1.878(2)	Ni2 O4	1.823(3)
O1 Ni1 N2	85.64(8)	Ni1 N2	1.871(3)
O2 Ni1 N4	85.99(8)	Ni1 N6	1.867(3)
O1 Ni1 O2	178.9(1)	Ni2 N4	1.870(3)
N2 Ni1 N4	176.6(1)	Ni2 N8	1.876(3)
τ_4^{26}	0.03	O1 Ni1 O3	177.4(1)
Ni1 Ni1	11.00	N2 Ni1 N6	179.2(1)
Plan Ni1 – Plan Ni1	0	O1 Ni1 N2	85.6(1)
		O3 Ni1 N6	85.6(1)
		τ_4 Ni1 ²⁶	0.02
		O2 Ni2 O4	177.8(1)
		N4 Ni2 N8	177.2(2)
		O2 Ni2 N4	85.5(1)
		O4 Ni2 N8	86.5(1)
		τ_4 Ni2 ²⁶	0.04
		Ni1Ni2	11.00
		Plan Ni1 Plan Ni2	53.8

3.2.5 Électrochimie

Les données relatives aux analyses électrochimiques de voltampérométrie cyclique (Tableau 3.6) ne démontrent aucune réduction pour la totalité des composés ainsi que plusieurs oxydations irréversibles des ligands **L1** et **L2**. Les complexes monomériques **NiL1₂** et **NiL2₂** démontrent une oxydation réversible à 0.44 et 0.43 mV respectivement alors que le complexe **NiL2₂** exprime deux autres oxydations additionnelles irréversibles. Ces résultats indiquent que les oxydations réversibles à plus faible potentiel seraient centrées sur le métal tandis les oxydations irréversibles à plus haut potentiel sont attribuées aux portions non-coordonnées des ligands du complexe **NiL2₂**. Les complexes monomériques de cuivre et de cobalt ont aussi démontré cette tendance. Cependant, des oxydations irréversibles associées au ligand **L1** ont été observées pour le complexe **CoL1₂** alors que les complexes **NiL1₂** et **CuL1₂** n'en ont pas démontrées.

Tableau 3.6 – Potentiels de demi-vagues pour les ligands **L1** et **L2** et pour les complexes de Ni(II), Cu(II) et de Co(II)

cmpd	$E_{1/2}(\text{oxidn})$			$E_{1/2}(\text{redn})$
	Metal-based (V)		Ligand-based (V)	
L1			0.96a 1.30a 1.50a	-
L2			1.02a 1.54a	-
NiL1₂	0.44 (108)			-
NiL2₂	0.43 (94)		1.16a 1.46a	-
Ni₂L1₂L2	0.36 (133)	0.50 (138)		-
Ni₂L1₂L3	0.37 (116)	0.48 (128)		-
Ni₂L1₂L4	0.34 (109)	0.46 (113)		-
CuL1₂	0.60 (109)			-
CuL2₂	0.49 (92)		0.87 (189)b 1.52a	-
Cu₂L1₂L2	0.59 (127)	0.70 (110)		-
Cu₂L1₂L3	0.63 (123)	0.74 (124)		-

Cu₂L₁L₂L₄	0.61 (122)	0.73 (132)			-
CoL₁L₂	0.20 (89)		1.10a	1.36a	-
CoL₂L₂	0.29 (87)		1.19a	1.48a	-

Potentials are in volts vs SCE for dry DCM solutions, 0.025 M in TBAP, recorded at 20 ± 1 °C at a sweep rate of 100 mV/s. The difference between cathodic and anodic peak potentials (millivolts) is given in parentheses. a) Irreversible; potential are given for the cathodic wave.
b) Quasireversible; potential is given for the anodic wave

Tous les dimères analysés comportent deux oxydations réversibles ou quasi-réversibles à un électron et surviennent légèrement au-dessus de 0.4 V. Les potentiels d'oxydation observés pour les dimères sont à proximité de celui des monomères indiquant que les deux processus peuvent être attribués aux ions métalliques. Il s'agirait donc de processus qui ont lieu sur les centres métalliques entre lesquels existe un certain degré de communication. Tel que mentionné précédemment, l'observation de processus redox séparés est une caractéristique des classe II et III selon la classification de Robin-Day. L'absence de processus de réduction est en accord avec les précédentes observations de Cibian M. *et al.* à propos des complexes d'hydroxyformamidine de cobalt²⁴. Cette particularité est interprétée par le fort caractère anionique des ligands amox auquel s'ajoutent les effets électroniques induits par les substituants donneur du ligand. Une telle observation avait aussi été faite par Marshak M.P. *et al.* à partir de complexes de diketiminates de cobalt²⁸. D'ailleurs, l'auteur soulève aussi certains aspects menant au néologisme *hidden-noninnocence* qui illustre l'ambiguïté autour de certains processus redox.

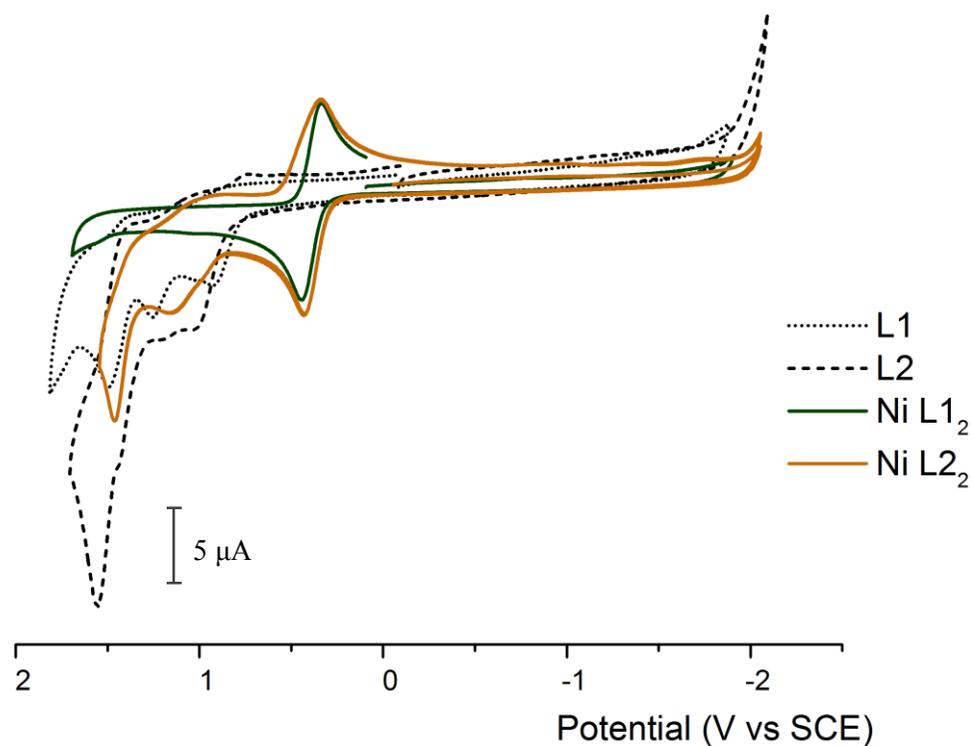


Figure 3.13 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **L2**, **NiL₁₂** et **NiL₂₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Les courbes de voltampérommétrie cyclique des monomères **NiL₁₂** et **NiL₂₂** expriment un processus redox similaire à faible potentiel (Figure 3.13). Comme aucun autre processus n'est observé dans le premier, le processus réversible observé est attribué au métal. De ce fait, le processus réversible survenant à faible potentiel dans le second est attribué au centre métallique. Les processus irréversibles observés pour **NiL₂₂** sont absents de la courbe du complexe **NiL₁₂** et sont donc associés aux ligands amox non-coordonnés.

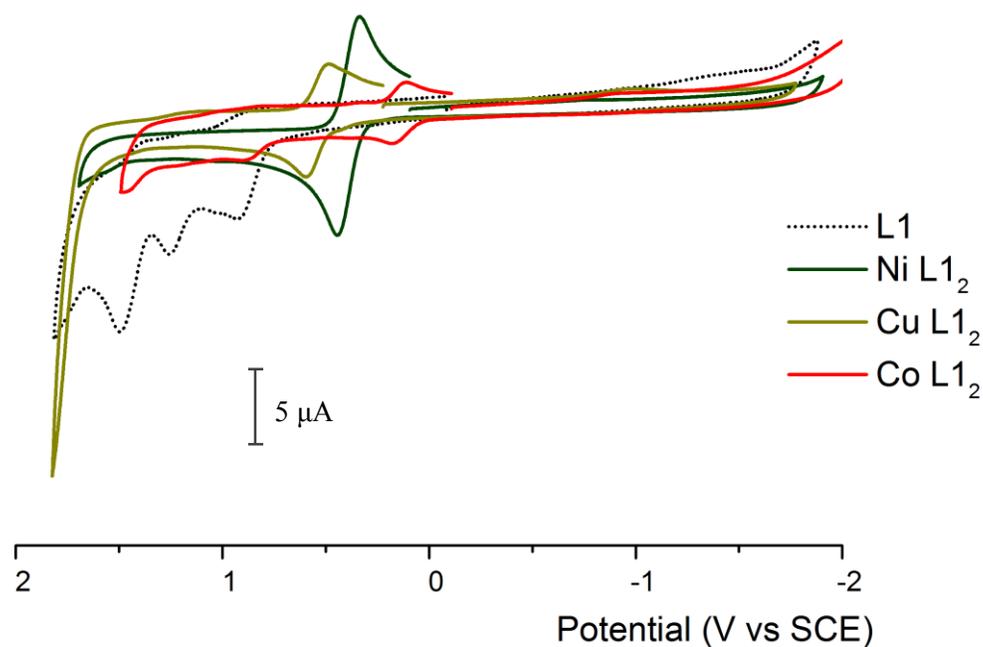


Figure 3.14 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **NiL1₂**, **CuL1₂** et **CoL1₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Les courbes de voltampérommétrie cyclique des complexes du ligand **L1** démontrent des processus oxydatifs réversibles centré sur le métal, de M^{2+} à M^{3+} , allant de 0.20, 0.44 et 0.60 pour les complexes de cobalt, nickel et cuivre respectivement. Ces valeurs sont en accord avec la stabilité relative de ces ions M^{3+} dans des configurations électroniques d6, d7 et d8 respectivement et dans une géométrie plan-carrée. Les courbes des complexes préparés à partir du ligand **L2** démontrent une tendance similaire.

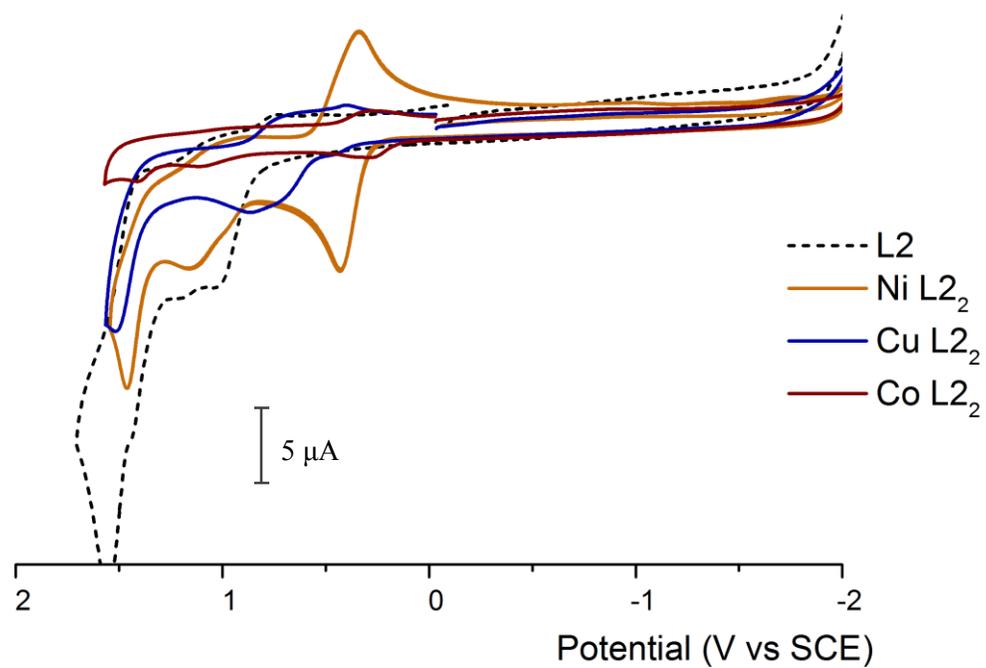


Figure 3.15 – Voltampérogrammes des composés **L2**, **NiL₂**, **CuL₂** et **CoL₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

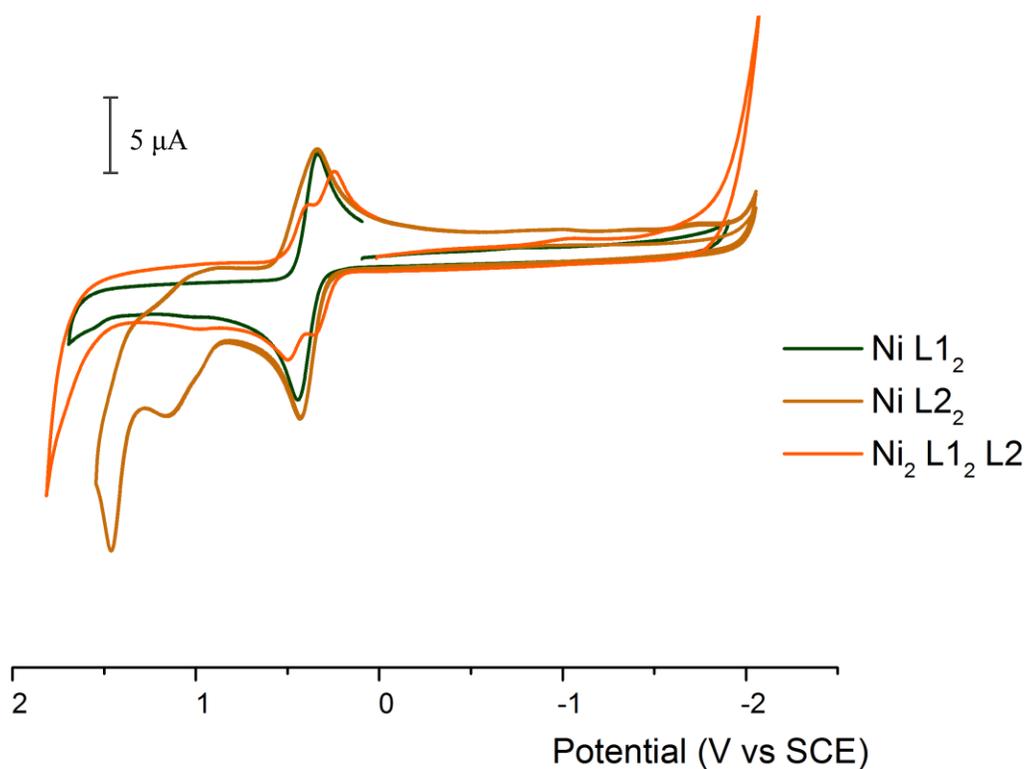


Figure 3.16 – Voltampérogrammes des composés NiL_1L_2 , NiL_2L_2 et $\text{Ni}_2\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_2$ obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Lorsque comparé aux monomères (Figure 3.16), le dimère de nickel $\text{Ni}_2\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_2$ démontre deux processus redox réversibles et successifs qui peuvent être attribués au métal et l'absence d'oxydation additionnelle confirme qu'aucun site amox ne soit non-coordonné tel qu'observé pour le complexe NiL_2L_2 . De plus, les deux processus observés pour le dimère sont situés de part et d'autre des processus observés pour les monomères signifiant que la première oxydation se produit à plus faible potentiel et que la seconde se produit à un potentiel plus positif que celle observé pour les monomères.

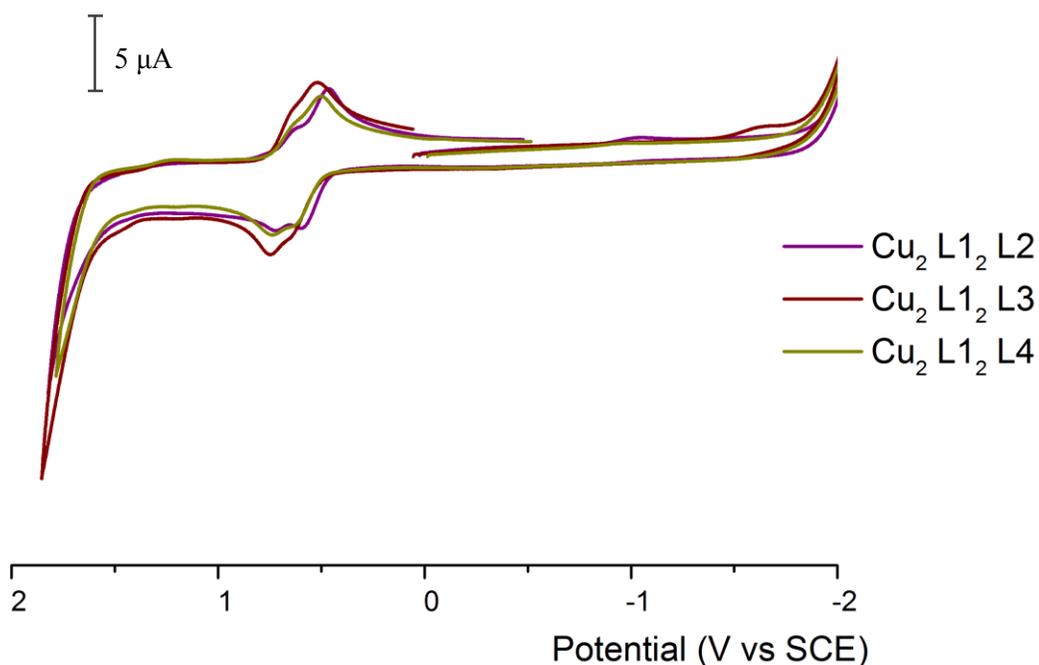


Figure 3.17 – Voltampérogrammes des composés $\text{Cu}_2\text{L1}_2\text{L2}$, $\text{Cu}_2\text{L1}_2\text{L3}$ et $\text{Cu}_2\text{L1}_2\text{L4}$ obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Les courbes des analyses de voltampérommétrie cyclique des dimères de cuivre sont celles qui illustrent le mieux l'effet induit par la substitution des groupement en 2 et 6 des substituants N,N' phényles. L'augmentation du potentiel d'oxydation du métal est en accord avec l'augmentation inversement proportionnelle de la donation électronique des substituants en N,N' : 2,6-diisopropyl > 2,4,6-triméthyl > 2,6-diméthyl.

Tableau 3.7 – Potentiels de demi-vagues, séparation des pics et constantes d'équilibre de comproportionation pour les complexes de Ni(II) et de Cu(II)

cmpd	$E_1^{\circ'}, V (\Delta E_p, V)$	$E_1^{\circ'}, V (\Delta E_p, V)$	$\Delta E^{\circ'}, V$	K_c
Ni₂L₁L₂	0.36 (133)	0.50 (138)	0.136	218
Ni₂L₁L₃	0.37 (116)	0.48 (128)	0.112	84
Ni₂L₁L₄	0.34 (109)	0.46 (113)	0.122	125
Cu₂L₁L₂	0.59 (127)	0.70 (110)	0.118	107
Cu₂L₁L₃	0.63 (123)	0.74 (124)	0.112	84
Cu₂L₁L₄	0.61 (122)	0.73 (132)	0.121	120

Les potentiels sont en volts vs SCE et du DCM sec a été utilisé, 0.025 M dans TBAP, enregistrées à 20 ± 1 C à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Finalement, les constants de comproportionations ont été calculées pour chacun des dimères (Tableau 3.7) et permettent d'estimer que la plupart des dimères peuvent être considérés comme étant de classe II à la frontière de la classe I selon la classification de Robin-Day.

3.2.6 Absorption électronique

Les complexes métalliques mononucléaires ainsi que dinucléaires et les ligands **L1** et **L2** ont été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible à température ambiante dans le DCM (Tableau 3.8). Dans un premier temps, les transitions observées ont été assignées selon les données recueillit dans la littérature, puis une attribution plus approfondie a été effectuée à l'aide de calculs TD-DFT.

Tableau 3.8 – Données spectroscopiques et photophysiques des ligands **L1** et **L2** et des complexes de Ni(II), Cu(II) et de Co(II) en solution dans du DCM dégazé à l'argon

cmpd	Absorption				
	$\lambda_{\max}/\text{nm} (\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$				
Origin	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	MLCT	ILCT	$d \rightarrow d$
L1 ²⁹		330 (8430)			
L2	250 (31050)	355 (11630)		515 (170)	
Ni 8-Hq ₂ ³⁰	340 (4560)		455 (2130)		
[Ni (d)(H ₂ O) ₂] _n ¹⁶					571 952

$[\text{Ni}(\text{f})]_n$ ¹⁸						670	1100	
NiL1₂	270 (30420)		325 (11930)		418 (2980)	730 (175)		
NiL2₂	250 (54400)	275 (-)	350 (21420)		462 (2080)	730 (274)		
Ni₂L1₂L2	245 (45510)	275 (39080)	335 (18280)		440 (3295)	730 (263)	940 (-)	
Ni₂L1₂L3	245 (73280)	270 (54630)	325 (20670)		400 (3915)	725 (155)	940 (-)	
Ni₂L1₂L4	245 (77260)	272 (56430)	325 (22580)		410 (4240)	720 (196)	940 (-)	
Cu 8-Hq ₂ ³¹		265 (77500)	410 (5970)				433 ³²	
Cu Me ₂ -8-Hq ₂ ³²	364 - 342						466	
$[\text{Cu}(\text{f})]_n$ ¹⁸						781		
CuL1₂		275 (15160)	340 (5771)		314 (7544)	550 (-)	820 (60)	
CuL2₂	250 (44740)	280 (-)	357 (18253)		315 (12330)	550 (-)	820 (126)	
Cu₂L1₂L2	245 ^a (-)	280 (42340)	350 (14054)		310 (23107)	550 (-)	820 (193)	
Cu₂L1₂L3	245 ^a (-)	275 (43410)	340 (12721)		310 (22855)	550 (-)	835 (127)	
Cu₂L1₂L4	245 ^a (-)	280 (41939)	340 (13708)		315 (21362)	550 (-)	835 (116)	
Co 8-Hq ₂ ³³			310	356				
$[\text{Co}(\text{g})]_n$ ¹⁹						649	1050	
CoL1₂		270 (22404)	365 (8745)		450 (5438)	475 (5332)	635 (226)	925 (90)
CoL2₂		270 (-)	340 (23084)	365 (24050)	460 (4671)	520 (6634)	845 (169)	925 (114)

a) Wavelength for which a shoulder was observed but no distinct maximum. A correct value of ϵ could not be shown. b) Wavelength too close to the solvent cut-off for which a transition was seen but no ϵ could be calculated.

3.2.6.1 Ligands L1 et L2

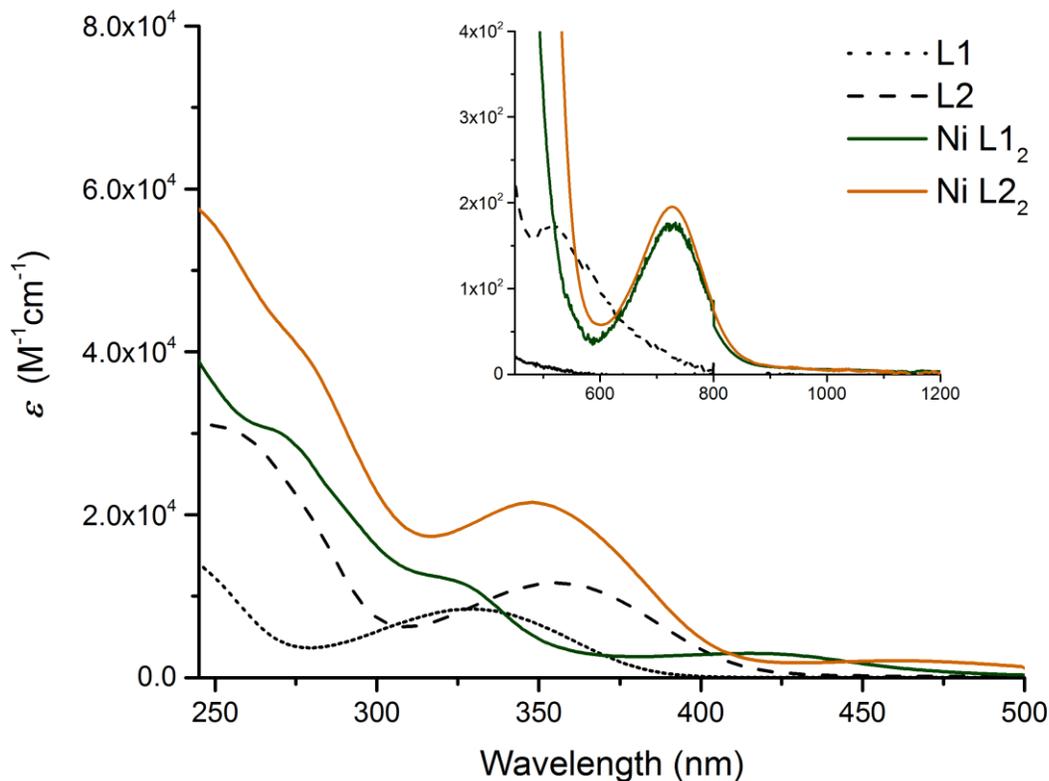


Figure 3.18 – Spectres d’absorption électronique des composés **L1**, **L2**, **NiL1₂** et **NiL2₂** à température ambiante dans le DCM

Le spectre d’absorption électronique du ligand **L1** est relativement simple et exprime une seule bande à 330 nm (Figure 3.18) attribuée à une transition $n \rightarrow \pi^*$ selon des travaux non publiés.²⁹ Le ligand **L2** exprime quant à lui une bande d’absorption à 250 nm attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ainsi qu’une seconde bande à 355 nm associée à une transition $n \rightarrow \pi^*$ (Figure 3.18). Le déplacement bathochromique de la transition $n \rightarrow \pi^*$ du ligand **L2** est accompagné d’une augmentation de l’intensité de l’absorption. Le déplacement est expliqué par l’appauvrissement du motif phényle pontant et l’augmentation de l’intensité est provoquée par le groupement auxochrome additionnel du ligand **L2**. De plus, le spectre comporte un

épaulement autour de 515 nm et de faible intensité. Cette transition, absente du spectre du ligand **L1**, pourrait être attribuée à un transfert de charge intra-ligand, c'est-à-dire d'un auxochrome à un autre de part et d'autre du ligand.

3.2.6.2 NiL12 et NiL22

Le spectre d'absorption électronique du complexe **NiL12** présente quant à lui une première transition à 270 nm, une seconde à 325 nm, une troisième à 418 nm et une dernière à 730 nm. Les deux premières bandes sont attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement survenant sur le ligand (Figure 3.18). Cette assignation est en accord avec la forte intensité de l'absorption ainsi que l'énergie de ces transitions. La bande à 418 nm est associée à un transfert de charge MLCT et la dernière est associée à une transition $d \rightarrow d$ centrée sur le métal. Lorsque l'on compare le spectre d'absorption du complexe **NiL12** et du ligand **L1** quelques différences et similarités sont observées. Une nouvelle transition est observée dans le spectre du complexe **NiL12** à 270 nm, tandis que la bande à 325 nm peut être associée à la transition observée à 330 nm. L'intensité et l'énergie de cette transition est similaire alors qu'elle est un peu plus résolue dans le spectre du complexe. L'expression de cette résolution peut être expliquée par l'augmentation de la rigidité de l'auxochrome – NCNO- suite à la complexation qui limite l'accessibilité de certain état vibrationnel du ligand à température ambiante. Enfin, la complexation du ligand **L1** permet l'observation de transfert de charge avec le métal ainsi qu'une transition centrée sur le métal. Ces transitions ne sont pas observées sur le spectre d'absorption du ligand non-coordonné. Le spectre d'absorption d'un composé modèle Ni 8-Hq₂³⁰ démontre une bande à 340 nm attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et une bande à 455 nm associée à un transfert de charge MLCT. Ces valeurs sont en accord avec l'assignation suggérée plus tôt.

Quant à lui, le spectre d'absorption électronique du complexe **NiL22** présente des bandes d'intensité considérablement élevées par rapport au ligand **L2** et au complexe **NiL12**. Deux épaulements intenses sont observés à 250 et 275 nm associées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, puis une bande à 350 nm attribuée à une transition $n \rightarrow \pi^*$ toutes centrées sur le ligand. Une bande à 462 nm est observée et est attribuées à un transfert de charge MLCT, puis on observe une dernière bande à 730 nm attribuée à une transition $d \rightarrow d$. Lorsque l'on compare le spectre du

complexe **NiL2₂** ainsi que ceux du complexe **NiL1₂** et du ligand **L2** on observe que le premier démontre certaine similarité avec les deux autres. En effet, le complexe **NiL2₂** comporte une portion centrale similaire au complexe **NiL1₂** et deux sites amox non-coordonnés similaires au ligand **L2**. De ce fait, la transition à 275 nm est comparable à la transition à 270 nm du complexe **NiL1₂**, alors que celle à 250 nm est comparable à la transition à 250 nm observée sur le ligand **L2**. La transition observée à 350 nm est large et semble comporter un épaulement très subtil. Par opposition à l'observation faite lors de la comparaison des spectres du complexe **NiL1₂** et du ligand **L1**, cette transition prenant origine sur l'auxochrome –NCNO- du complexe **NiL2₂** est plus large et presque deux fois plus intense que celle de son ligand **L2** (Figure 3.18). Ceci évoque une fois de plus la présence d'une portion coordonnée et d'une autre non-coordonnée et que leur transition $n \rightarrow \pi^*$ respective sont superposée à quelques nanomètres près. Cette hypothèse explique l'élargissement de la bande et son augmentation en intensité provenant de l'addition des forces d'oscillateur des deux transitions. Un déplacement bathochromique d'environ 44 nm est observé pour la transition MLCT du complexe **NiL2₂** lorsque comparé au complexe **NiL1₂**. Cette observation se traduit par la présence du site de coordination amox libre qui appauvrit l'amox coordonné et augmente le caractère oxydant du ligand. Puis, la transition $d \rightarrow d$ survient à la même énergie dans les deux complexes et possède la même intensité. Cette observation est en accord avec le fait que l'environnement électronique autour du métal dans les deux complexes est identique et qu'ils possèdent tous les deux un nombre d'ion métallique équivalent de 1. Enfin, conformément à ce qui précède, le spectre d'absorption du composé modèle Ni 8-Hq₂³⁰ ayant fait l'objet d'une discussion plus tôt est en accord avec les attributions suggérées pour le complexe **NiL2₂**.

3.2.6.3 CuL12 et CoL12

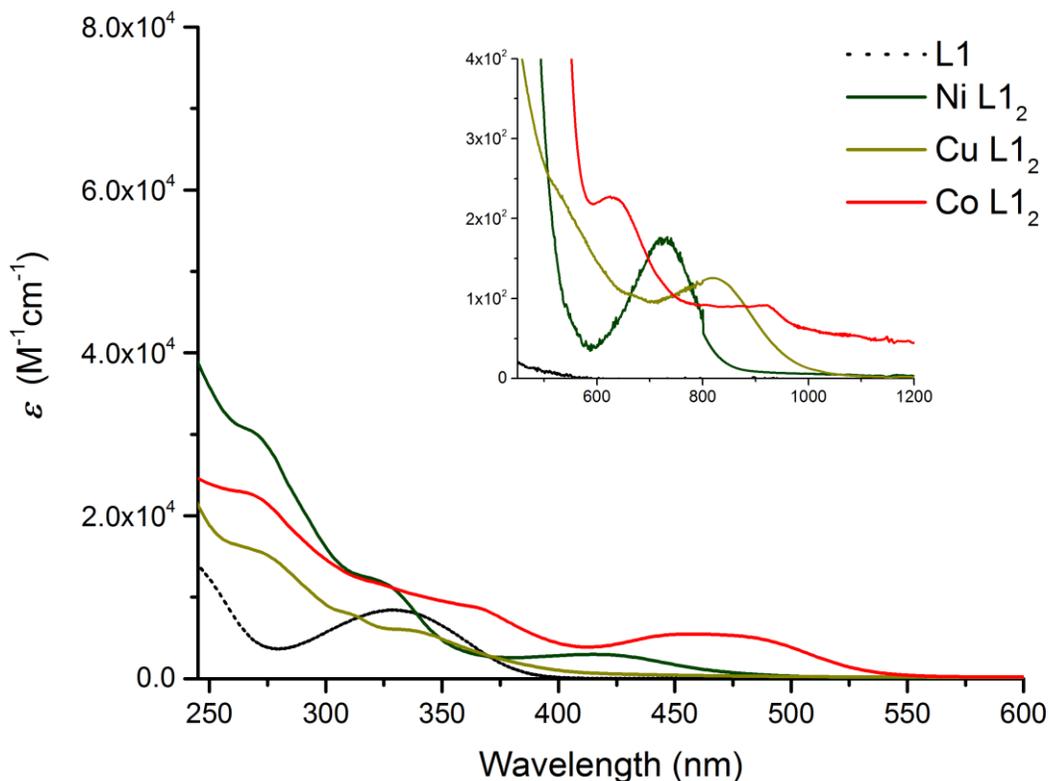


Figure 3.19 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **NiL12**, **CuL12** et **CoL12** à température ambiante dans le DCM

Le spectre d'absorption électronique du complexe **CuL12**, lorsque comparé à celui du complexe **NiL12** comporte plusieurs nouveaux épaulements successifs. La première bande apparaissant à 275 nm correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ tel qu'observé pour les complexes de nickel précédents. Puis, un épaulement à 314 nm précède une bande à 340 nm et sont attribuées à des transitions MLCT et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement. Enfin, un épaulement à 550 nm précède une bande à 820 nm et sont attribués à des transitions $d \rightarrow d$ (Figure 3.19).

Le spectre d'absorption du complexe **CoL12** exprime lui aussi plusieurs bandes inattendues. Contrairement aux spectres du complexe de nickel dont les bandes associées à la

transition $n \rightarrow \pi^*$ et au transfert de charge MLCT sont à 325 et 418 nm respectivement, celles du complexe de cobalt sont plus intenses et déplacées vers des énergies plus faibles. La première est similaire en intensité et est déplacée d'environ 40 nm alors que la seconde est d'une intensité deux fois supérieure et subit un déplacement bathochromique important d'environ 50 nm. Deux bandes de faibles intensités sont observées autour de 635 et 925 nm (Figure 3.19). Ces bandes ont été rapportées comme étant caractéristiques de l'ion cobalt (II) dans une géométrie plan-carré coordonné aux amox par Cibian M. alors qu'une bande autour de 550 nm serait caractéristique de l'ion dans une géométrie tétraédrique.²⁴ Cependant, un phénomène de solvatomorphisme a été précédemment observé pour ce type de système et expliquerait la largeur des bandes impliquant des transitions orbitales à caractères métallique.

Les processus de transfert de charge sont directement reliés aux potentiels redox. Par exemple, lors d'une transition MLCT, le métal est oxydé et le ligand est réduit. De ce fait, on devrait observer une transition MLCT pour un ligand oxydant et un métal réducteur ainsi qu'une transition LMCT pour un ligand réducteur et un métal oxydant. À la lumière des résultats obtenus à partir des analyses en voltampérométrie cyclique présentée plus tôt, un transfert de charge LMCT ne devrait pas être observé dans le spectre d'absorption électronique (ou du moins devrait être à haute énergie et couvert par d'autres bandes plus intenses) d'aucun des complexes car aucune réduction centrée sur le métal n'a été observée. L'interprétation de l'absence de potentiel de réduction a d'ailleurs été faite plus tôt. Ceci dit, plus le métal exprime un caractère réducteur par rapport au ligand, plus la bande associée au transfert de charge MLCT subit un déplacement bathochromique intense. Ce raisonnement est en accord avec les potentiels d'oxydation observés pour les trois complexes : $\text{CoL1}_2 < \text{NiL1}_2 < \text{CuL1}_2$ proportionnel à l'énergie associée au transfert de charge MLCT.

3.2.6.4 CuL₂ et CoL₂

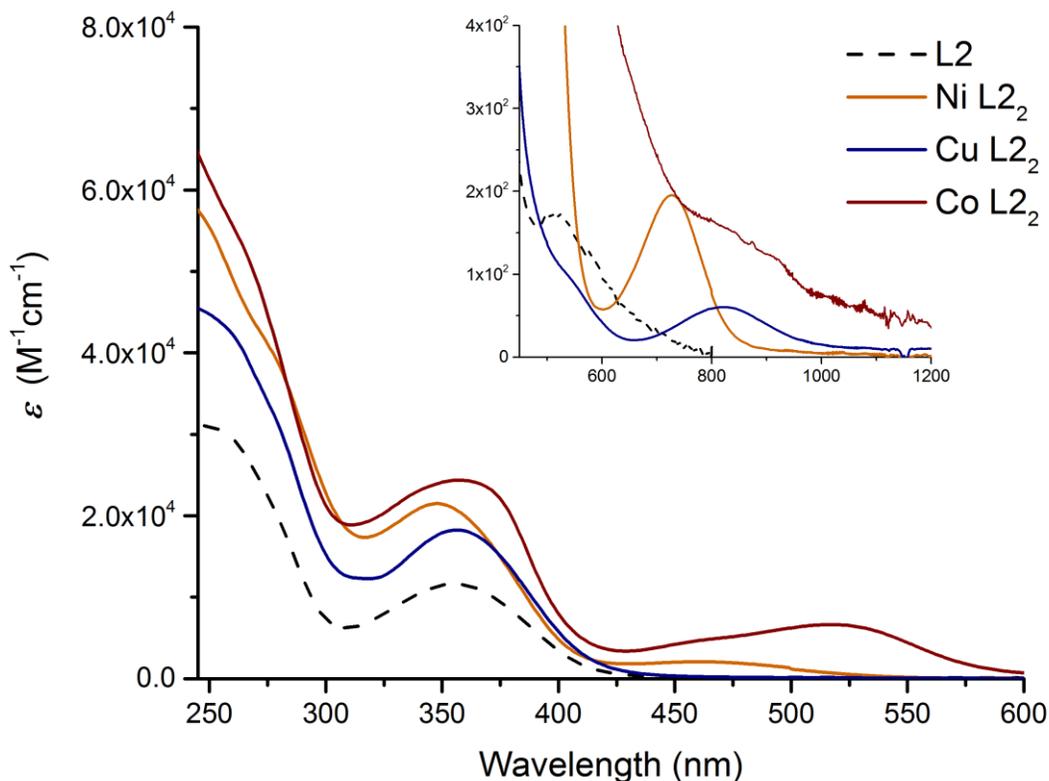


Figure 3.20 – Spectres d’absorption électronique des composés **L2**, **NiL₂**, **CuL₂** et **CoL₂** à température ambiante dans le DCM

Les spectres d’absorption électronique des complexes **NiL₂**, **CuL₂** et **CoL₂** comparés à celui du ligand **L2** illustrent les mêmes tendances que celles observées précédemment. Par contre, celles-ci sont atténuées par les bandes associées aux transitions prenant leur origine sur les sites amox non-coordonnés. De plus, l’élargissement et l’intensité disproportionnée des bandes d’absorption de ces complexes, par rapport à leurs homologues du ligand **L1**, est amplifié par leur propension à former des liaisons hydrogènes intermoléculaires qui étendent le système π conjugué, mais qui affectent la solubilité des complexes.

3.2.6.5 Dimères du Ni(II) et Cu(II)

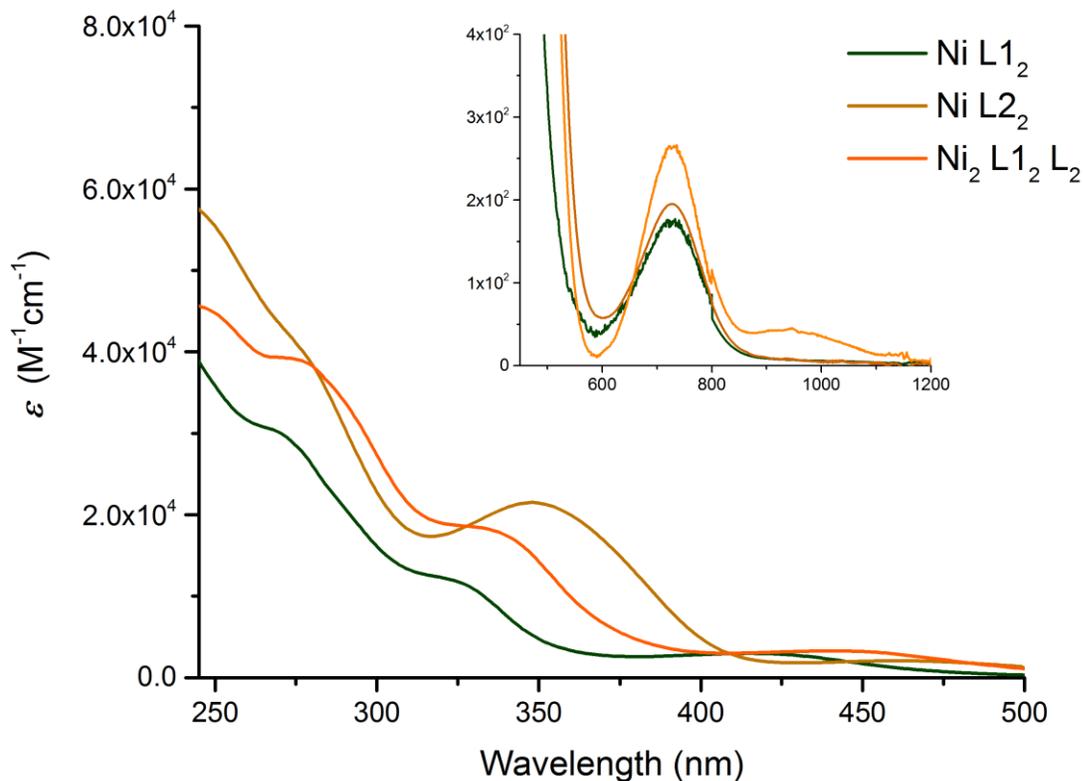


Figure 3.21 – Spectres d’absorption électronique des composés NiL1_2 , NiL2_2 et $\text{Ni}_2\text{L1}_2\text{L2}$ à température ambiante dans le DCM

Considérant les distinctions entre les complexes à base du ligand **L1** et ceux à base du ligand **L2** soulevées précédemment, le dimère $\text{Ni}_2\text{L1}_2\text{L2}$ devrait exprimer des bandes pouvant être associées aux deux complexes NiL1_2 et NiL2_2 dont il est constitué. C’est-à-dire que le dimère devrait exprimer des transitions électroniques similaires aux deux monomères et que ces transitions devraient se traduire par des bandes d’absorptions hybrides. Par contre, le dimère ne devrait pas démontrer de transitions attribuées aux amox non-coordonnés du complexe NiL2_2 . De plus, de nouvelles bandes pourraient survenir prenant leur origine de la proximité des deux ions métalliques. Le spectre d’absorption du complexe dimérique $\text{Ni}_2\text{L1}_2\text{L2}$ comporte en effet deux transitions de nature $\pi \rightarrow \pi^*$ à 245 et 275 nm en accord avec celle

des complexes monomériques respectifs (Figure 3.21). De plus, la diminution en intensité de la bande à 245 nm par rapport au monomère **NiL2₂** s'explique par le fait que le dimère ne comporte qu'un seul ligand **L2** alors que le monomère en possède deux. Cette transition pourrait donc faire intervenir le motif phényle situé sur le carbone du ligand **L2**. De même que l'intensité de la bande à 275 nm est plus importante pour le dimère que pour le complexe **NiL1₂** et équivalente à celle du complexe **NiL2₂**. Cette transition pourrait impliquer les motifs phényles situés sur les azotes *N* et *N'* qui sont au nombre de quatre pour le complexe **NiL1₂**, huit pour le complexe **NiL2₂** et huit pour le dimère. Ensuite, la bande à 335 nm est associée à une transition $n \rightarrow \pi^*$ plus intense que celle observé pour **NiL1₂** et équivalente à celle observée pour **Ni₂L1₂L2** selon le raisonnement présenté précédemment. L'énergie associée à cette bande est interprétée comme étant la contribution des énergies des deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ survenant sur les ligands **L1** et **L2**. Puis, la largeur considérable de la bande associée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du complexe **NiL2₂** est atténuée pour le dimère étant donné que tous les sites amox auxochromes sont coordonnés à un métal. Par ailleurs, la transition attribuée comme MLCT est située à 440 nm, une énergie intermédiaire par rapport à 418 et 462 nm pour les complexes **NiL2₂** et **NiL2₂** respectivement. La largeur des bandes associées à la transition MLCT est similaire pour les trois complexes alors que l'intensité est légèrement plus élevée pour le dimère, ce qui suggère que ce transfert de charge peut prendre origine sur les deux ions métalliques. Enfin, une bande à 730 nm est attribuée à une transition $d \rightarrow d$ à une énergie identique à celles observées pour les deux monomères, ce qui permet d'avancer que cette transition prend place au sein d'orbitales moléculaires dont l'environnement électronique est identique pour les trois composés. L'intensité de la bande observée pour le dimère est une fois de plus légèrement supérieure à celle des monomères et cette augmentation est attribuée au fait que deux ions métalliques peuvent subir la transition. Cependant, une dernière bande, absente du spectre des deux monomères, est observée pour le dimère à environ 940 nm. L'apparition de cette bande est interprétée comme étant un phénomène de transfert de charge rendu possible par la proximité des deux ions métalliques au sein du dimère. De plus, cette interprétation serait en accord avec les intensités légèrement sous estimées des transitions MLCT et $d \rightarrow d$ pour lesquelles la présence deux fois plus d'ion métalliques auraient dû augmenter l'intensité d'un facteur de deux. Par contre, il ne s'agit que de suppositions basées

sur les données accumulées jusqu'à maintenant et une analyse spectro-électrochimique de ces composés fera l'objet d'une discussion plus loin.

L'interprétation du spectre du dimère de cuivre **Cu₂L₁L₂** par opposition à ses deux monomères est effectuée en accord avec les observations précédentes portant sur le dimère de nickel. Les distinctions et les tendances observées lors de la discussion portant sur les monomères de Ni(II), de Co(II) et de Cu(II) à base de ligand **L1** et **L2** sont en accord avec celles observées pour les dimères de cuivre et le raisonnement logique ayant permis l'attribution des bandes du spectre d'absorption du dimère de Ni(II) est projeté au dimère de Cu(II) dont les valeurs d'énergie et de coefficient d'extinction des bandes sont énumérées au Tableau 3.8.

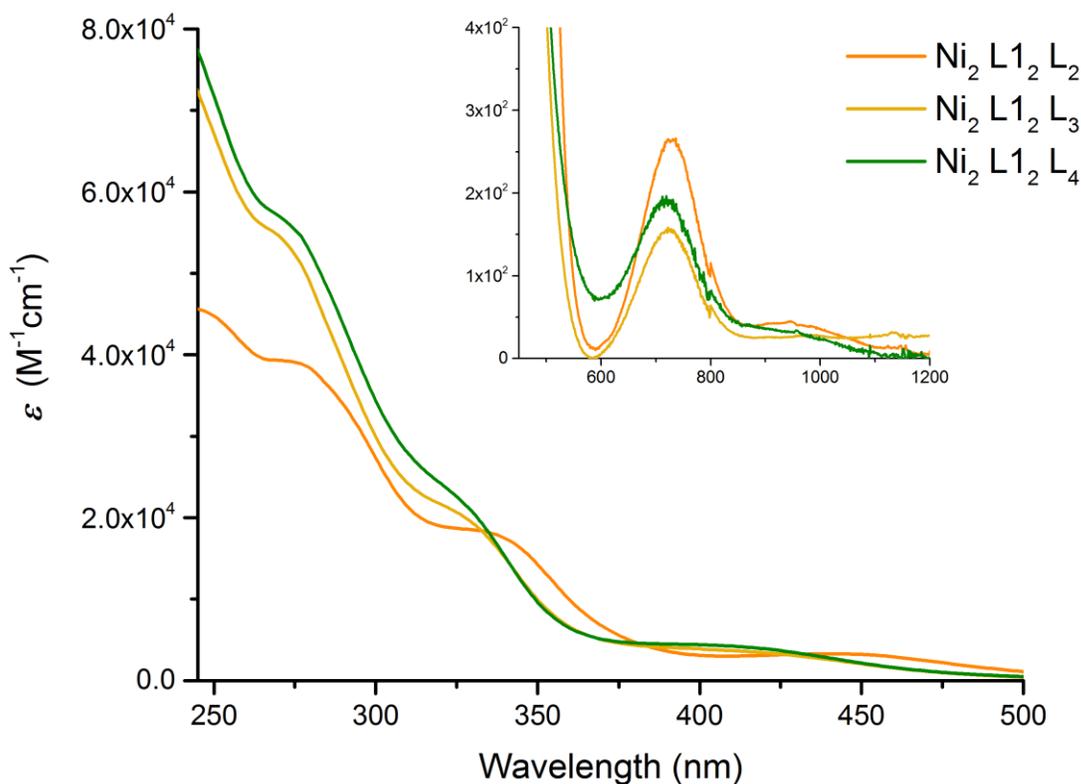


Figure 3.22 – Spectres d'absorption électronique des composés **Ni₂L₁L₂**, **Ni₂L₁L₃** et **Ni₂L₁L₄** à température ambiante dans le DCM

Les spectres d'absorption UV-vis des dimères de Ni(II) dont les bis-amox pontant présentent des substitutions aux positions *N* et *N'* illustrent des similarités entre les complexes **Ni₂L₁L₂L₃** et **Ni₂L₁L₂L₄** ainsi que des distinctions entre ces derniers et le complexe **Ni₂L₁L₂L₂** provoquées par la présence des groupements 2,6-diisopropylphényle sur le dernier.

Les énergies des bandes associées aux transitions prenant leur origine sur le ligand ou sur le métal ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $d \rightarrow d$) sont équivalentes pour les trois complexes (Figure 3.22), alors que l'énergie associée au transfert de charge au sein des complexe à base de ligand **L₂**, **L₃** et **L₄** varie selon : **L₂ < L₄ ≤ L₃**. De plus, les potentiels d'oxydation de ces trois complexes sont similaires et aucune réduction n'est observée, ce qui permet d'émettre que l'orbitale moléculaire à l'origine de ce transfert de charge est bel et bien centré sur le métal et d'énergies semblables. À la lumière de ce raisonnement, on observe que le ligand **L₂** au sein du dimère possède un caractère plus oxydant que le ligand **L₄**, alors que ce dernier exprime à son tour un caractère plus oxydant que le ligand **L₃**. Étant donné que l'énergie associée au transfert de charge dépend entre autre du degré de recouvrement des orbitales *d* du métal et les orbitales σ et π des ligands, des considérations d'encombrement stérique s'additionnent aux effets électroniques et cette synergie est évoqué afin d'interpréter la tendance observée. C'est-à-dire qu'un ligand dont l'encombrement stérique limite ce recouvrement devrait voir l'énergie de son transfert de charge diminuée. D'une part, un écart énergétique plus important sépare la bande MLCT du complexe à base du ligand **L₂** des deux autres à base des ligands **L₃** et **L₄**. Cet écart peut donc être attribué à l'encombrement stérique causé par les groupements 2,6-diisopropylphenyl à proximité du métal. D'autre part, un écart énergétique faible sépare les dimères à base des ligands **L₃** et **L₄** causé par l'effet électronique faible induit par l'ajout d'un groupement méthyl en *para* des substituants *N,N'*- 2,6-diméthylphényle. De ce fait, les effets stériques dominent l'écart entre **L₂** et **L₄**, alors que l'effet électronique domine l'écart entre **L₃** et **L₄**. Finalement, les spectres des dimères de Ni(II) ont été utilisé à des fins de discussion et ceux des dimères de Cu(II) ont été omis afin d'alléger le texte. Cependant, les conclusions dérivées de la discussion effectuée à partir des dimères de Ni(II) peuvent être projeté sur les dimères de Cu(II) dont les valeurs d'énergie et de coefficient d'extinction des bandes sont énumérées au Tableau 3.8.

3.2.6.6 Calculs

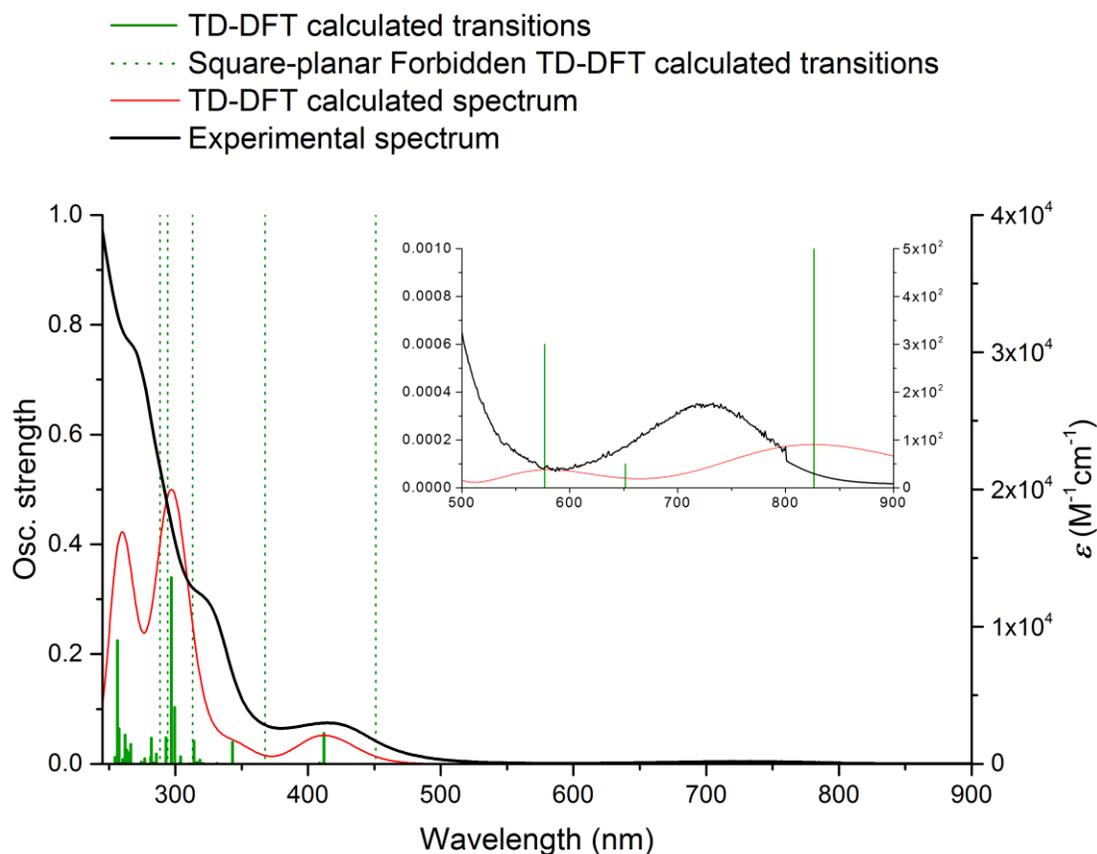


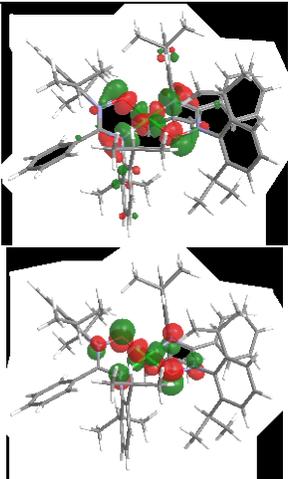
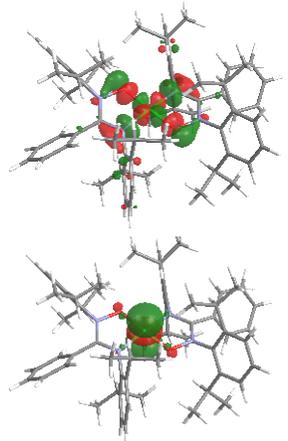
Figure 3.23 – Spectres d’absorption électronique expérimentale et calculé par TD-DFT du complexe NiL12

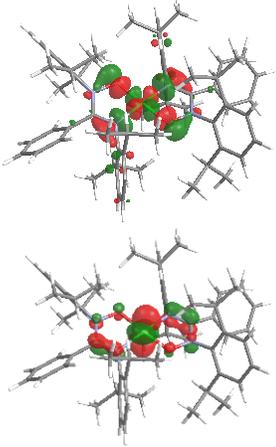
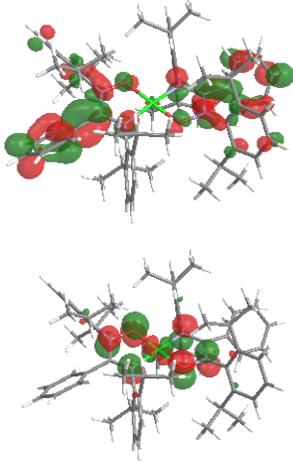
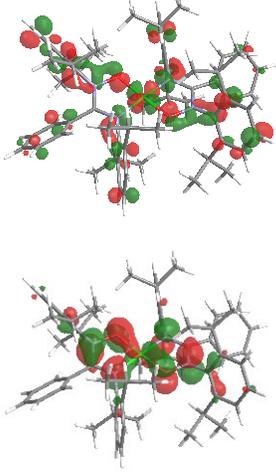
Des calculs quanto-chimique ont été effectués par ma collègue Mihaela Cibian sur les complexes NiL12 et Ni2L12L3 à partir des structures déterminées par diffraction des rayons-X. Lorsque comparés, les spectres d’absorption électroniques calculés et expérimentaux permettent d’établir des liens supplémentaires (Figure 3.23). Les transitions électroniques sont illustrées par des bandes vertes, les transitions pour lesquelles la force d’oscillateur calculée est nulle sont interprétées comme étant des transitions interdites et le tracé rouge représente le recouvrement des gaussienne ajusté aux transitions calculées. Bien que leurs forces d’oscillateur ont été calculés comme nulle, les transitions interdites ont été tout de même illustrées car il est possible qu’elles gagnent en intensité dans le spectre expérimentale en

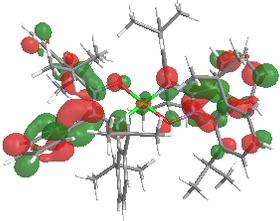
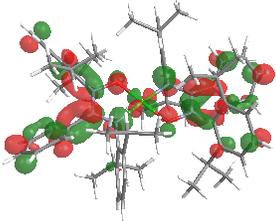
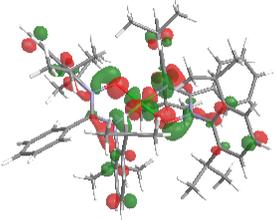
raison des variations géométriques pouvant survenir en solution. De telles variations provoquent un désaccord symétrique et les transitions interdites le deviennent un peu moins.

L'énergie, la force d'oscillateur, les contributions des orbitales moléculaires ainsi que la contribution de chacun des fragments des molécules ont été déterminées et sont en corrélation relativement étroite avec la discussion précédente basée sur les comparaisons entre les ligands libres, les monomères et les dimères (Tableau 3.9). En effet, la bande à 730 nm du spectre expérimental attribuée comme étant une transition centrée sur le métal peut être interprétée comme la contribution des transitions calculées à 577, 652 et 826 nm dont les énergies et les forces d'oscillateur correspondent à la bande observée expérimentalement. Tels que l'illustrent les contributions des fragments ainsi que les figures des orbitales de transition naturelles (Tableau 3.9), ces trois transitions comportent un fort caractère métallique (> 40 %). Cependant, les transitions calculées à 577 et 826 nm sont fortement contaminées par la contribution d'orbitales moléculaires situées sur le ligand signifiant l'implication considérable du ligand à caractère anionique dans les transitions de nature métallique. Par contre, la transition calculée à 652 nm est majoritairement de nature métallique. Néanmoins, comme la bande expérimentale se trouve à une énergie considérablement différente de celles calculées à 577, 652 et 826 nm, la contribution du ligand dans la bande expérimentale peut être considérée comme intermédiaire à celle des transitions calculées. Puis, l'énergie et l'intensité relative de la transition calculée à 412 nm correspond étroitement à la bande expérimentale à 418 nm qui avait été attribuée comme une transition MLCT. Les valeurs des contributions des fragments ainsi que les NTOs calculées démontrent en effet la diminution de la population électronique autour du métal de 22 à 4 % ainsi que l'enrichissement considérable de la population autour du fragment **Ph-C** de 1 à 47 %. Cependant, l'interprétation de ce transfert de charge comme étant MLCT est ambiguë car les calculs démontrent également la diminution de la population électronique autour du fragment **ONCN** appartenant au ligand de sorte qu'une fois de plus la transition de nature métallique se voit fortement contaminée par le ligand. Ensuite, les transitions calculées à 343 et 313 expriment un fort caractère de transition $n \rightarrow \pi^*$ alors que les transitions calculées à 297 et 256 nm sont de nature $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces observations sont en étroite corrélation avec les résultats expérimentaux.

Tableau 3.9 – Données des calculs TD-DFT du complexe **NiL1₂**

λ_{\max} (nm)	Osc. Strength	Major MO contributions (%)	Fragment contributions (% → %)		Natural transition orbitals	Electron	
						Hole	
826	0.0015	H-16 → LUMO (10%) HOMO → LUMO (72%)	Ph-NO	7 → 8		↑	Electron
			Ni	26 → 42			
			ONCN	61 → 23			
			Ph-N	4 → 16			
			Ph-C	3 → 12			
652	0.0001	H-2 → LUMO (81%)	Ph-NO	2 → 8		↑	Electron
			Ni	77 → 41			
			ONCN	7 → 23			
			Ph-N	12 → 16			
			Ph-C	1 → 12			

577	0.0006	H-4 → LUMO (39%)	Ph-NO	5 → 8	
		H-3 → LUMO (36%)	Ni	30 → 41	
			ONCN	18 → 23	
			Ph-N	39 → 16	
			Ph-C	7 → 12	
412	0.0554	HOMO → L+1 (95%)	Ph-NO	4 → 15	
			Ni	22 → 4	
			ONCN	70 → 32	
			Ph-N	3 → 2	
			Ph-C	1 → 47	
343	0.0393	H-16 → LUMO (27%)	Ph-NO	15 → 12	
		H-10 → LUMO (12%)	Ni	30 → 33	
		HOMO → LUMO (23%)	ONCN	45 → 19	
		HOMO → L+4 (13%)	Ph-N	3 → 15	
			Ph-C	7 → 22	

313	0.0414	H-1 → L+2 (56%)	Ph-NO	8 → 28	
		HOMO → L+6 (21%)	Ni	13 → 5	
			ONCN	69 → 21	
			Ph-N	8 → 7	
			Ph-C	2 → 39	
297	0.3396	H-4 → LUMO (15%)	Ph-NO	2 → 14	
		H-3 → L+1 (60%)	Ni	28 → 12	
			ONCN	28 → 29	
			Ph-N	38 → 9	
			Ph-C	5 → 37	
256	0.2245	H-16 → LUMO (10%)	Ph-NO	28 → 10	
		H-10 → LUMO (30%)	Ni	28 → 23	
		H-2 → L+3 (11%)	ONCN	31 → 29	
		HOMO → L+13 (28%)	Ph-N	3 → 11	
			Ph-C	9 → 28	

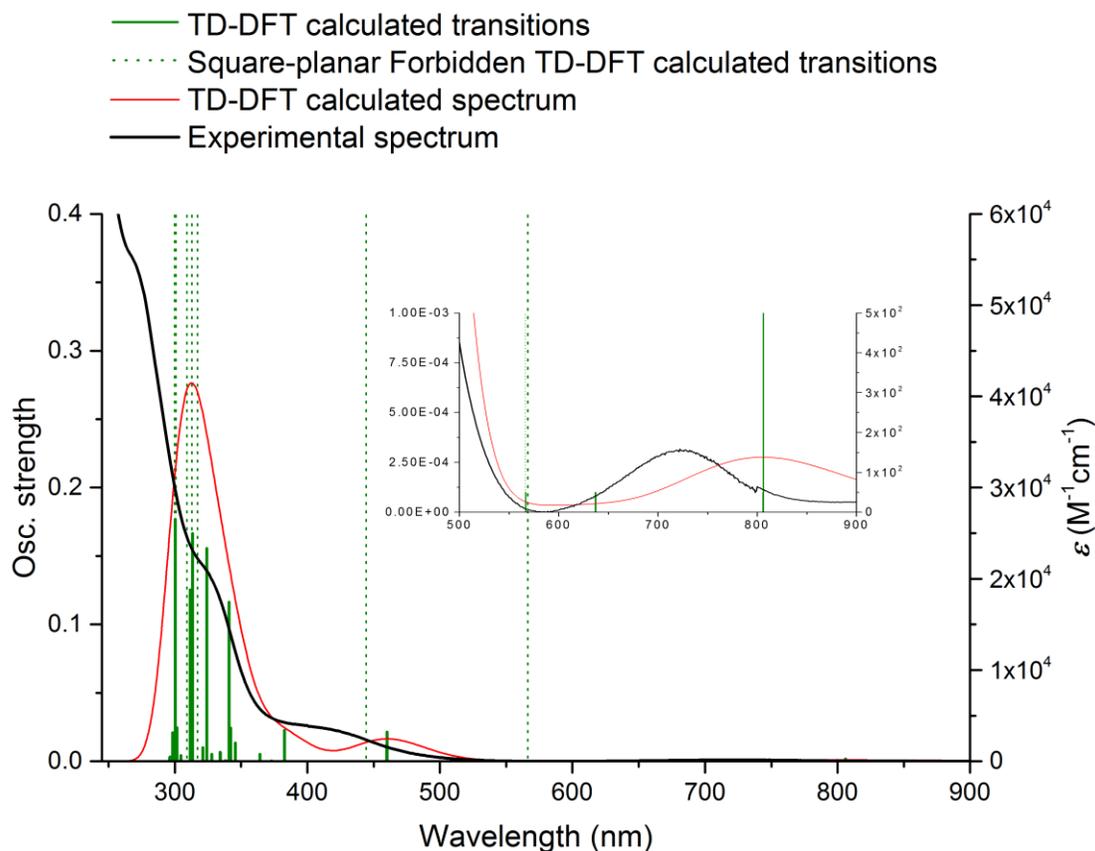
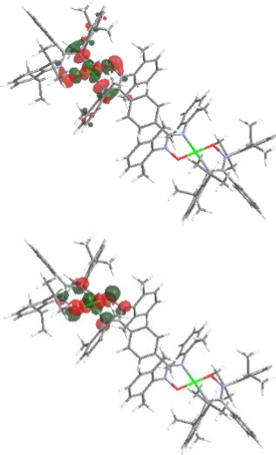


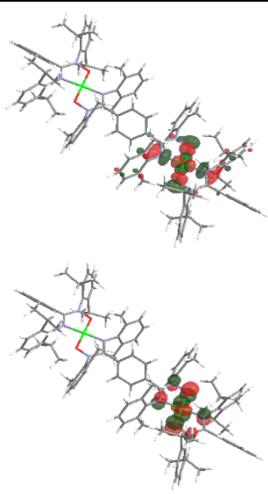
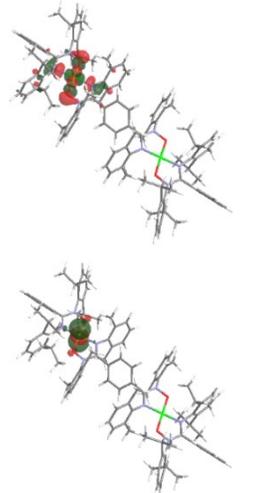
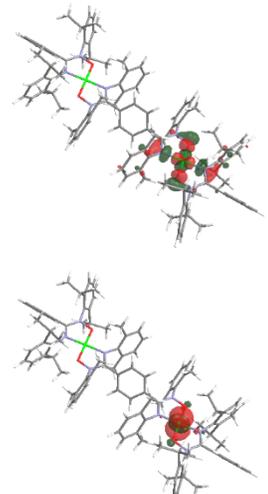
Figure 3.24 – Spectres d’absorption électronique expérimentale et calculé par TD-DFT du complexe $\text{Ni}_2\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3$

Dans le même ordre d’idées, les spectres expérimentaux et calculés du dimère $\text{Ni}_2\text{L}_1\text{L}_2\text{L}_3$ sont comparés (Figure 3.24). On observe les mêmes tendances que pour le monomère, c’est-à-dire que les transitions impliquant le métal sont fortement contaminées par les orbitales moléculaires à caractères de ligands. Les bandes expérimentales attribuées comme étant des transitions MLCT et $d \rightarrow d$ sont en fait une contribution de transitions d’origine métallique et de transition ILCT. Cependant, contrairement au monomère, le dimère démontre plusieurs transitions quasi-iso-énergétique se situant de part et d’autre de la molécule (Tableau 3.10). Par exemple, les transitions observées à 806 nm devraient être équivalentes en énergie étant

donné que le dimère possède un centre d'inversion au centre de la molécule. Par contre, les calculs TD-DFT permettent d'observer deux transitions distinctes avec des forces d'oscillateurs qui leur sont propre. Ce phénomène est d'un intérêt dans l'investigation des propriétés de valences mixtes des dimères. En effet, l'existence de ces couples de transitions est un indice de la présence d'un certain degré de communication le long de la molécule. Tel que discuté précédemment, les transitions calculées à 567, 637 et 806 sont généralement centrées sur le métal, mais comporte un caractère important de transition ILCT et la bande expérimentale à 725 nm est interprétée comme étant probablement une contribution de ces trois transitions. Les transitions à 460 et 383 nm possèdent quant à elles un caractère MLCT prenant origine dans les orbitales à proximité du métal vers le fragment Ph-C du ligand pontant et des ligands externes respectivement. Enfin, les transitions à plus hautes énergie ne sont pas doublées. Elles se produisent donc de façon concertée de part et d'autre du dimère. Selon les contributions des fragments calculées, ces transitions font intervenir des populations électroniques distribuées sur la molécule de sorte qu'il est difficile d'en attribuer la nature exacte. Par contre, on observe que ces transitions sont majoritairement de nature $\pi \rightarrow \pi^*$.

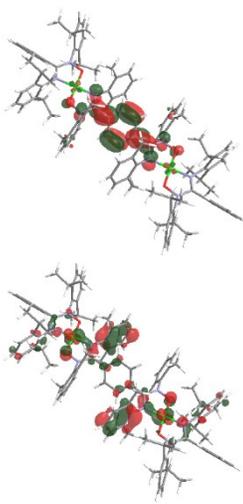
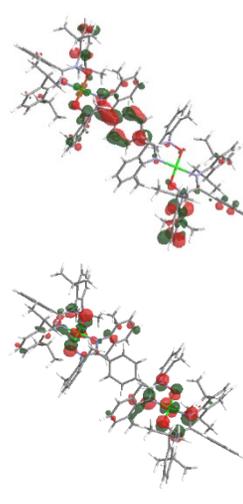
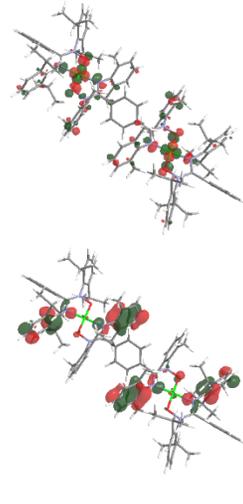
Tableau 3.10 – Données des calculs TD-DFT du complexe **Ni₂L₁L₂L₃**

λ_{\max} (nm)	Osc. Strength	Major MO contributions (%)	Fragment contributions (% → %)	Natural transition orbitals	Electron	
					↑	Hole
806	0.0018	H-1 → L+1 (36%) HOMO → L+2 (23%)	ONCN-bridge	30 → 13		
			Ph-NO-cap	2 → 5		
		ONCN-cap	31 → 11			
		Ph-C-cap	2 → 4			
		Ph-N-bridge	2 → 7			
		Ph-N-cap	2 → 8			
		Ph-bridge	2 → 5			
		Ph-NO-bridge	3 → 8			
		Ni	25 → 38			

806	0.0001	H-1 → L+2 (23%)	ONCN-bridge	30 → 13	
		HOMO → L+1 (35%)	Ph-NO-cap	2 → 5	
			ONCN-cap	31 → 11	
			Ph-C-cap	2 → 4	
			Ph-N-bridge	2 → 7	
			Ph-N-cap	2 → 8	
			Ph-bridge	2 → 5	
			Ph-NO-bridge	3 → 8	
			Ni	25 → 38	
<hr/>					
637	0.0001	H-5 → L+1 (25%)	ONCN-bridge	3 → 13	
		H-5 → L+2 (22%)	Ph-NO-cap	1 → 6	
		H-4 → L+1 (15%)	ONCN-cap	4 → 11	
			Ph-C-cap	1 → 4	
			Ph-N-bridge	4 → 8	
			Ph-N-cap	9 → 8	
			Ph-bridge	0 → 5	
			Ph-NO-bridge	1 → 8	
			Ni	77 → 38	
<hr/>					
637	0.0001	H-5 → L+1 (15%)	ONCN-bridge	3 → 13	
		H-5 → L+2 (14%)	Ph-NO-cap	1 → 6	
		H-4 → L+1 (25%)	ONCN-cap	4 → 11	
			Ph-C-cap	1 → 4	
			Ph-N-bridge	5 → 8	
			Ph-N-cap	9 → 8	
			Ph-bridge	0 → 4	
			Ph-NO-bridge	1 → 8	
			Ni	77 → 38	

567	0.0001	H-9 → L+1 (17%)	ONCN-bridge	9 → 13	
		H-8 → L+2 (14%)	Ph-NO-cap	2 → 5	
			ONCN-cap	9 → 11	
			Ph-C-cap	3 → 4	
			Ph-N-bridge	15 → 8	
			Ph-N-cap	23 → 8	
			Ph-bridge	3 → 4	
			Ph-NO-bridge	2 → 8	
			Ni	34 → 38	
460	0.0214	HOMO → LUMO (85%)	ONCN-bridge	35 → 29	
			Ph-NO-cap	1 → 0	
			ONCN-cap	36 → 2	
			Ph-C-cap	0 → 1	
			Ph-N-bridge	1 → 3	
			Ph-N-cap	2 → 1	
			Ph-bridge	0 → 52	
			Ph-NO-bridge	2 → 5	
	Ni	23 → 7			
460	0.0125	H-1 → LUMO (85%)	ONCN-bridge	35 → 29	
			Ph-NO-cap	1 → 0	
			ONCN-cap	36 → 2	
			Ph-C-cap	0 → 1	
			Ph-N-bridge	1 → 3	
			Ph-N-cap	2 → 1	
			Ph-bridge	0 → 52	
			Ph-NO-bridge	2 → 5	
	Ni	23 → 7			

383	0.0135	H-1 → L+4 (15%)	ONCN-bridge	35 → 0	
		HOMO → L+3 (32%)	Ph-NO-cap	1 → 11	
		HOMO → L+4 (47%)	ONCN-cap	36 → 25	
			Ph-C-cap	0 → 59	
			Ph-N-bridge	1 → 0	
			Ph-N-cap	2 → 3	
			Ph-bridge	0 → 0	
			Ph-NO-bridge	2 → 0	
			Ni	23 → 1	
383	0.0225	H-1 → L+3 (56%)	ONCN-bridge	35 → 0	
		H-1 → L+4 (23%)	Ph-NO-cap	1 → 11	
		HOMO → L+4 (11%)	ONCN-cap	36 → 25	
			Ph-C-cap	0 → 59	
			Ph-N-bridge	1 → 0	
			Ph-N-cap	2 → 3	
			Ph-bridge	0 → 0	
			Ph-NO-bridge	2 → 1	
			Ni	23 → 1	
341	0.1163	H-2 → LUMO (47%)	ONCN-bridge	32 → 21	
			Ph-NO-cap	3 → 5	
			ONCN-cap	33 → 5	
			Ph-C-cap	2 → 6	
			Ph-N-bridge	5 → 5	
			Ph-N-cap	4 → 3	
			Ph-bridge	3 → 32	
			Ph-NO-bridge	5 → 7	
			Ni	14 → 17	

324	0.1554	H-6 → LUMO (78%)	ONCN-bridge	14 → 27		
			Ph-NO-cap	1 → 2		
			ONCN-cap	11 → 2		
			Ph-C-cap	2 → 5		
			Ph-N-bridge	27 → 3		
			Ph-N-cap	19 → 1		
			Ph-bridge	4 → 49		
			Ph-NO-bridge	1 → 6		
			Ni	23 → 6		
313	0.1664	H-8 → LUMO (28%)	ONCN-bridge	24 → 12		
			H-1 → L+10 (25%)	Ph-NO-cap		2 → 32
				ONCN-cap		25 → 5
		HOMO → L+11 (19%)	Ph-C-cap	1 → 7		
			Ph-N-bridge	6 → 5		
		Ph-N-cap	9 → 5			
		Ph-bridge	2 → 19			
		Ph-NO-bridge	2 → 8			
		Ni	29 → 7			
300	0.1768	H-7 → L+1 (14%)	ONCN-bridge	19 → 12		
			H-6 → L+2 (16%)	Ph-NO-cap		1 → 6
		ONCN-cap		19 → 9		
		Ph-C-cap	1 → 9			
		Ph-N-bridge	15 → 9			
		Ph-N-cap	15 → 6			
		Ph-bridge	1 → 6			
		Ph-NO-bridge	2 → 21			
Ni	27 → 23					

3.2.6.7 Cohérence et interprétation

Pour les états excités de plus basses énergies, il n'est pas rare qu'une seule paire d'orbitales moléculaire occupée et virtuelle représente la transition à l'état électronique excité de manière satisfaisante. Cependant, dans la majorité des cas, un mélange complexe d'orbitales moléculaires découle du calcul TD-DFT, ce qui rend l'analyse quelque peu fastidieuse. Les résultats obtenus pour le dimère et monomère, ainsi que les résultats obtenus pour le monomère oxydé en sont des exemples. Pour ce qui est des calculs TD-DFT effectués dans cet ouvrage, les résultats des calculs d'optimisation de l'état fondamental ont été utilisés comme point de départ, des étiquettes ont ensuite été attribuées aux orbitales soit de LUMO +n à HOMO -n. Lorsque le calcul TD-DFT est effectué, les résultats sont donnés en tant qu'énergie des transitions calculées, leur force d'oscillateur, et leur composition correspondante des orbitales moléculaires.

Tel que mentionné par Adamo et Jacquemin⁵⁷, dans certains cas, pour les états excités les plus basses en énergie, la composition est majoritairement HOMO-LUMO, cependant il n'est pas toujours le cas. Dans d'autres cas, les résultats de TD-DFT peuvent aussi fournir un mélange complexe d'orbitales. Par conséquent, l'énergie des transitions obtenues par un TD-DFT n'a pas besoin d'être quantitativement intimement liée à la différence d'énergie entre les orbitales qui décrivent cette transition, comme les étiquettes des orbitales décrivant cette transition proviennent du fichier de départ du calcul et correspondent à l'état fondamental optimisé. Par conséquent, lorsque nous interprétons la composition correspondant à une transition en terme d'orbitales moléculaires, nous recherchons le type d'orbital (centrée sur le métal, centré sur le ligand, etc.) et nous tentons de déterminer le type de la transition.

Par exemple, pour ce qui est du monomère **NiL12**, la transition à 826 nm est majoritairement constituée de : HOMO LUMO à (72%) et H-16 à LUMO (10 %) (calculé par Gausssum). L'HOMO est localisée sur le centre métallique Ni à 22 % et la LUMO à 47%. Tandis que l'HOMO-16 est centré sur le Ni à 55 %. Par conséquent, ce mélange est cohérent et décrit convenablement cette transition. Cette dernière pourrait être considérée comme une transition métal-ligand à métal-ligand, qui a une composante dd ainsi que ligand-métal et

ligand-ligand, tel qu'illustré par le Tableau 3.9. Ces résultats sont consistant autant dans la décomposition des composantes orbitales par Gaussian que par le calcul des surfaces NTO (*Natural Transition Orbitals*).

Pour ce qui est du monomère NiL_2 oxydé, le raisonnement apportée précédemment est d'autant plus valide, cependant ici le calcul est dit « *unrestricted* » (dont les orbitales et spins sont «découplés»), ce qui ajoute à la complexité de l'interprétation, étant donné que les résultats obtenus sont pour des orbitales alpha et bêta occupées par un seul électron. Étant donné que nous n'avons pris qu'un seul électron au sein d'une orbitale doublement occupée du monomère, la considérant comme une orbitale n'étant occupée que par un seul électron dans la forme oxydée, dans l'image classique de l'HOMO et de la LUMO de la molécule oxydée, nous pourrions nous attendre à obtenir le même type d'orbitales que pour le monomère non-oxydé moyennant quelques changements dans la composition. De plus, cette manœuvre ne devrait qu'affecter très légèrement la LUMO. Ce raisonnement est en fait en cohérence avec les résultats obtenus à partir du calcul « *unrestricted* ». Nous devons donc considérer des paires d'orbitales occupées par un seul électrons pour décrire l'HOMO et LUMO de l'espèce oxydée ; l'HOMO de l'espèce oxydée possédant un seul électron, est constituée de mo256-alpha (SHOMO(alpha)) et mo256-beta (LUMO (beta)), la LUMO de l'espèce oxydée, totalement inoccupée, est constituée de mo257-alpha (LUMO(alpha)) et mo257-beta (LUMO+1 (beta)). Cette représentation est supportée par la surface de densité de spin et par les résultats des calculs « open-shell » pour l'espèce oxydée.

Si nous nous arrêtons à la description ci-dessus, nous pouvons constater que les étiquettes attribuées aux orbitales sont trompeuses, plus particulièrement pour les calculs « *unrestricted* ». Pour la molécule oxydée, la LUMO(bêta) n'est pas réellement la LUMO du composé. Elle est formée de la Shomo(alpha) et de l'HOMO occupée par un seul électron de la forme oxydé. Par conséquent, il est plus pertinent de ne pas décrire la composition des transitions en terme des orbitales marqués de l'état fondamental, mais en termes de type de composition orbitales (basée sur le métal, sur le ligand, etc.). De plus, les NTOs sont toujours une meilleure représentation pour décrire les résultats TD-DFT ainsi que ce qui se déroule lors de la transition par rapport à une explication fondée uniquement sur les orbitales

moléculaires. Il est également important de préciser que le but des calculs présentés dans cet ouvrage n'est pas d'effectuer une discussion étendue sur la DFT et TD-DFT. Le niveau et la portée des calculs ici présentés permettent seulement une interprétation «qualitative» des propriétés spectroscopiques et redox des molécules.

3.2.7 Spectro-électrochimie

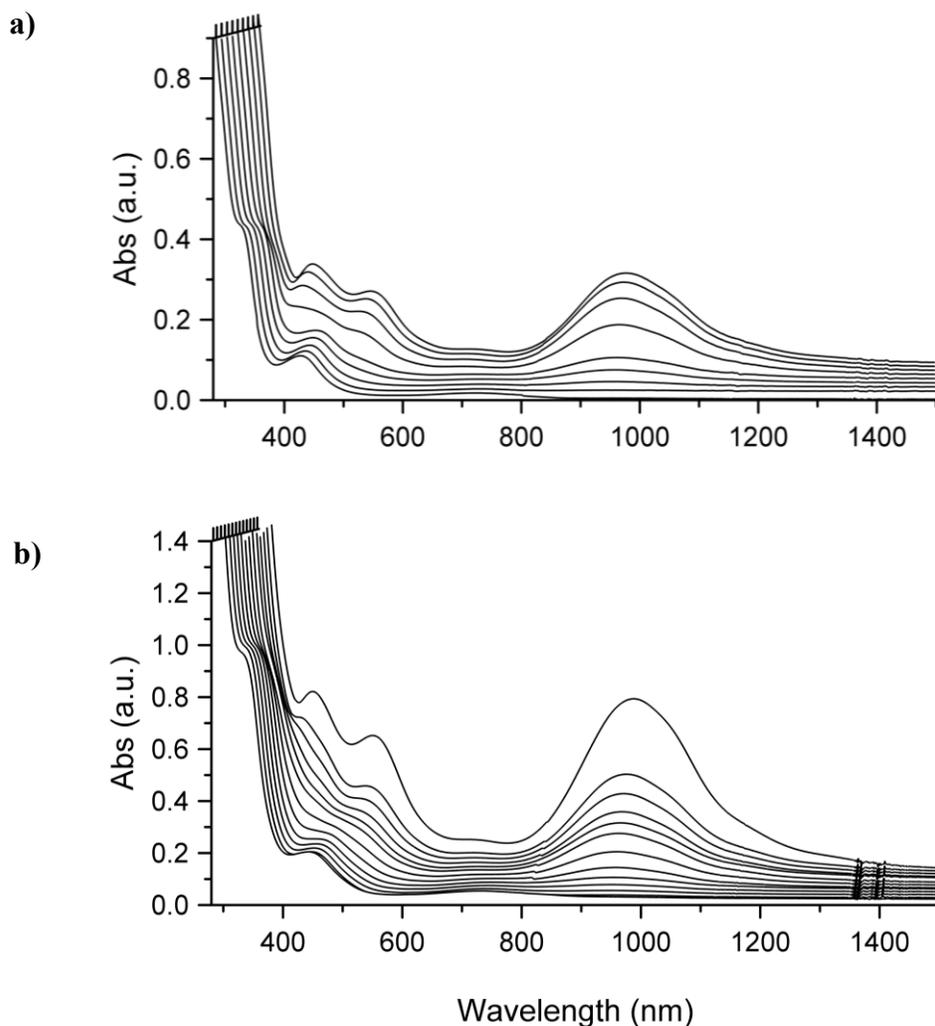


Figure 3.25 – Résultats de l'expérience spectroélectrochimique des complexes **NiL12** et **Ni2L12L2**. Les durées pour lesquelles un potentiel a été appliqué au système ont été variées de $t = 0$ sec. (devant) à $t = 600$ sec. (derrière) ou jusqu'à ce qu'aucune évolution spectrale ne soit observée.

Une analyse du complexe monomère NiL_2 et du complexe dimère $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{L}_2$ par spectro-électrochimie a été effectuée afin d'observer la présence d'une bande d'inter-valence. Les complexes en solution dans le DCM ont été maintenus à un certain potentiel positif pour des durées t , puis un spectre d'absorption électronique a été acquis avant d'appliquer un potentiel négatif à la solution afin de s'assurer un retour vers le complexe neutre et de vérifier la réversibilité du processus. Pour le dimère, cette méthode a été utilisée en faisant varier les potentiels d'oxydation également. Enfin, les spectres en trois dimensions résultants de cette analyse démontrent les mêmes tendances. Il s'agit de l'affaiblissement des bandes associées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et MLCT. Ensuite, ces bandes laissent place à la formation de deux nouvelles bandes à environ 380 et 500 nm. De plus, une bande très large et de forte intensité apparaît entre 800 et 1300 nm.

Le fait que le spectre du dimère exprime un pattern amplifié mais semblable au monomère (Figure 3.25) illustre que la bande attribuée comme étant IVCT ne peut pas être qualifiée de valences mixtes au sens classique. Les composés multimétalliques aux valences mixtes sont définis par le fait que des électrons d'origine métalliques puisse être délocalisés par un processus redox de sphère interne jusqu'à l'autre ion métalliques du dimère. Cette définition prend son sens lorsque l'on considère des dimères dont les ions métalliques sont pontés par un ligand très court et dont la distance les séparant est par conséquent très courte. Par contre, cette définition devient ambiguë lorsqu'il s'agit de ligands pontant organiques plus étendus. S'il était question de valences mixtes au sens classique, le spectre obtenu pour le dimère devrait comporter des bandes différentes du monomère.

À la lumière des résultats discutés précédemment au sujet de la contamination considérable des orbitales moléculaires situées à proximité des ligands dans les transitions à caractères métalliques, une interprétation singulière de la théorie des valences mixtes doit être effectuée. En effet, la séparation des processus redox à un électron démontré plus tôt ainsi que les constantes de comproportionation calculées démontre hors de tout doute qu'il existe un certain degré de communication entre les centres métalliques. Cependant, les nombreuses similarités entre les spectres issus des expériences spectro-électrochimique sur le monomère et le dimère ne permettent pas d'observer de bande d'inter-valence au sens propre de sa

définition. Selon les calculs effectués sur le monomère ayant un degré d'oxydation de +1 (Tableau 3.11 et Figure 3.26), la bande large apparue entre 800 et 1300 nm peut être considéré comme étant un transfert de charge mélangé. À partir de cette observation, deux hypothèses sont émises. La première est que la bande de transfert de charge inter-valence n'est pas observé dans le spectre d'absorption du dimère car la différence entre les potentiels des deux processus observés par voltampérommétrie cyclique est trop faible et que malgré le faible potentiel appliqué au complexe en solution lors de l'expérience en spectro-électrochimie, il a été impossible de ne générer que l'espèce dimérique ayant un degré d'oxydation de +1. La seconde hypothèse est celle qui sera retenue, est que la bande identifiée à priori comme étant de nature inter-valence soit en fait la combinaison de plusieurs transfert de charge d'origines mixtes localisé sur un côté du dimère seulement et que des transitions semblables se produisent de l'autre côté du dimère. Alors, les transferts de charge se produisant en premier affectent sans aucun doute l'énergie associée à ceux se produisant juste après. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'observation de processus redox à un électron séparé en voltampérommétrie cyclique ainsi que d'expliquer les ambiguïtés relatives aux nombreuses similarités dans les spectres résultants des expériences de spectro-électrochimie du monomère et du dimère. De ce fait, il est impossible de déterminer que les processus redox soient absolument localisés sur le métal, ce qui confirme que le ligand n'est pas innocent, par contre l'observation de deux processus pour le dimère écarte l'hypothèse selon laquelle les processus peuvent avoir lieu sur le ligand. De plus, l'analyse spectro-électrochimique démontre que les transferts de charge entre 800 et 1300 nm observés pour le dimère sont aussi observés pour le monomère, ce qui indique que ce transfert n'est pas un transfert de charge de type MMCT, mais qu'un transfert de charge semblable à celui du monomère a d'abord lieu sur une portion du dimère, puis modulé par le premier, un second transfert de charge se produit sur l'autre portion du dimère. Enfin, ce comportement ne représente pas le comportement attendu d'un complexe à valences mixtes, par contre il est indéniable qu'un certain degré de communication existe entre les orbitales à proximité des métaux et que la classification de Robin-Day puisse être utilisée afin de caractériser le degré de communication.

Les calculs effectués par TD-DFT sur l'espèce monomérique oxydée sont en accord avec le spectre expérimental obtenu par spectro-électrochimie. La majorité des transitions

observées sont de nature LMCT, ce qui indique que les orbitales moléculaires ayant subi l'oxydation étaient situées à proximité du métal qui, par conséquent, possède un caractère oxydant. La transition calculée de plus faible énergie est située à 1186 nm, par contre selon les calculs cette transition prendrait origine de l'orbital HOMO-14.

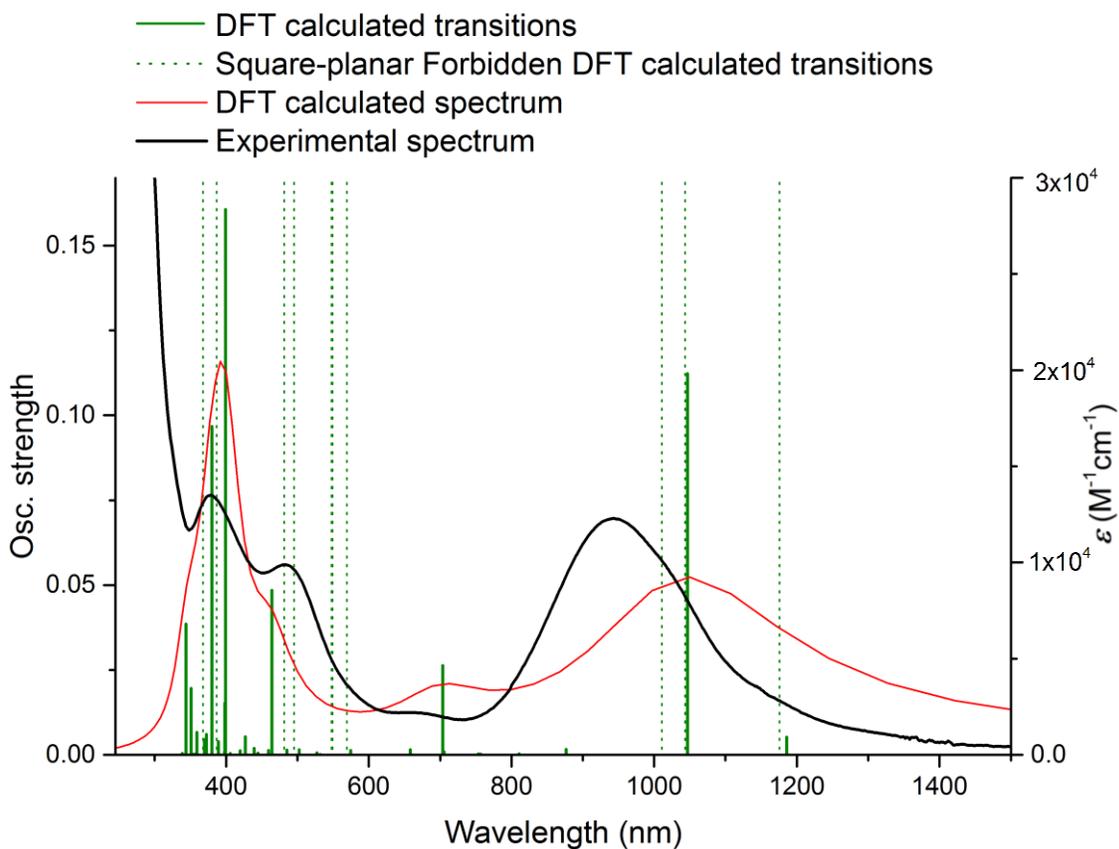
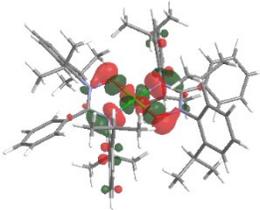
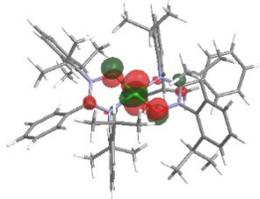
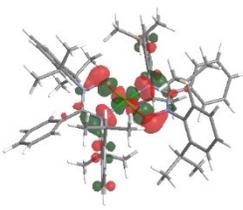
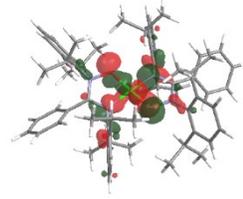
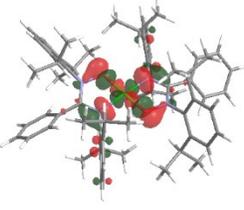
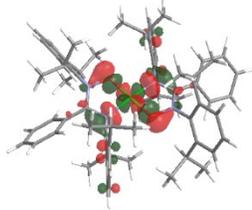
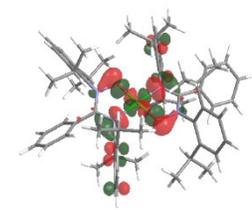
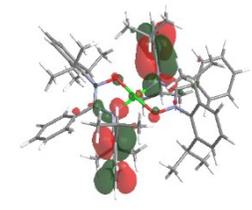
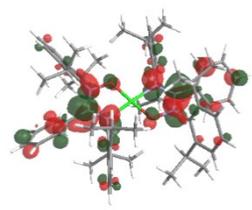
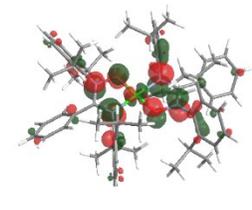


Figure 3.26 – Spectres d'absorption électronique expérimentale et calculé par TD-DFT du complexe NiL12 de degré d'oxydation +1

Tableau 3.11 – Données des calculs TD-DFT spin-unrestricted du complexe $[\text{NiL}_2]^{1+}$

λ_{max} (nm)	Osc. Strength	Major MO contributions (%)	Fragment contributions (% → %)		Natural transition orbitals	Electron		
						↑	Hole	
1186	0.0052	H-14(B) → LUMO(B) (64%)	Ni	49 → 34				
			ONCN	16 → 59				
			Ph-N	15 → 3				
			Ph-NO	9 → 3				
			Ph-C	11 → 1				
1047	0.1123	HOMO(B) → LUMO(B) (88%)	Ni	10 → 32				
			ONCN	63 → 61				
			Ph-N	12 → 3				
			Ph-NO	11 → 3				
			Ph-C	4 → 1				
876	0.0016	H-3(A) → LUMO(A) (11%)	Ni	12 → 48				
		HOMO(A) → LUMO(A) (38%)	ONCN	28 → 39				
			Ph-N	27 → 8				
			Ph-NO	20 → 3				

			Ph-C	13 → 2	
704	0.0263	H-6(B) → LUMO(B) (56%)	Ni	6 → 34	
		H-4(B) → LUMO(B) (21%)	ONCN	7 → 60	
			Ph-N	40 → 3	
			Ph-NO	37 → 3	
			Ph-C	10 → 1	
464	0.0485	H-3(A) → LUMO(A) (60%)	Ni	4 → 49	
		HOMO(A) → LUMO(A) (16%)	ONCN	26 → 36	
			Ph-N	51 → 10	
			Ph-NO	12 → 3	
			Ph-C	7 → 2	
399	0.1606	H-3(A) → LUMO(A) (12%)	Ni	3 → 50	
		H-2(B) → L+1(B) (25%)	ONCN	10 → 35	
		H-1(B) → L+1(B) (36%)	Ph-N	68 → 10	
			Ph-NO	11 → 3	

			Ph-C	7 → 2	
380	0.0967	H-8(A) → LUMO(A) (60%)	Ni	5 → 46	
			ONCN	18 → 36	
			Ph-N	12 → 9	
			Ph-NO	34 → 6	
			Ph-C	30 → 4	

Ensuite, bien qu'il ait été démontré précédemment que la nature de la communication existant entre les deux ions métalliques du dimère ne réponde pas aux exigences de la définition classique des composés aux valences mixtes, une tentative de classification spectrale sera effectuée afin d'appuyer l'hypothèse selon laquelle communication il y a. Les équations dérivées de la théorie de Hush permettent de prédire plusieurs particularités des composés aux valences mixtes de classe II. Ensuite, les écarts observés entre les valeurs calculées et celles expérimentales peuvent être interprétées comme des écarts de comportement par rapport à ceux attendus pour un composé de classe II.

Tableau 3.12 – Donnée caractéristique de la classification de Robin-Day.

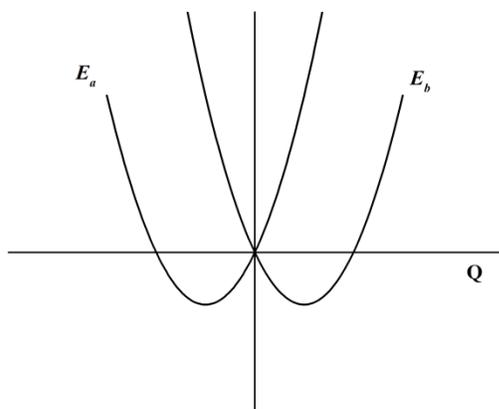
	Classe I	Classe II	Classe II/III	Classe III
K_c	$K_c < 100$	$100 < K_c < 10^6$		$K_c > 10^6$
λ	$\lambda \gg 0$	$\lambda \neq 0$		$\lambda = 0$
H_{AB}	$H_{AB} = 0$	$H_{AB} \neq 0$		$H_{AB} \gg 0$
α	$\alpha = 0$	$\alpha \neq 0$		$\alpha = 1/\sqrt{2}$
$2H_{AB}/\lambda$		$2H_{AB} \ll \lambda$	$2H_{AB} \approx \lambda$	$2H_{AB} \gg \lambda$
$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$		$\Delta\bar{\nu}_{1/2} \geq \Delta\bar{\nu}_{1/2,théo}$	$\Delta\bar{\nu}_{1/2} < \Delta\bar{\nu}_{1/2,théo}$	$\Delta\bar{\nu}_{1/2} \ll \Delta\bar{\nu}_{1/2,théo}$
ϵ_{max}		$\epsilon_{max} < 5000$		$\epsilon_{max} > 5000$

Il sera donc question d'une interprétation classique de la théorie de Hush, l'interprétation quantique de cette théorie implique le calcul des énergies pour toutes les transitions possibles entre l'état fondamentale et chacun des états vibrationnels de l'état excité selon les théories quantiques des modes vibrationnels. Une telle interprétation dépasse l'objectif de ce travail, par ailleurs, elle n'apporterait pas plus de lumière sur les ambiguïtés soulevées précédemment au sujet de la nature du transfert de charge.

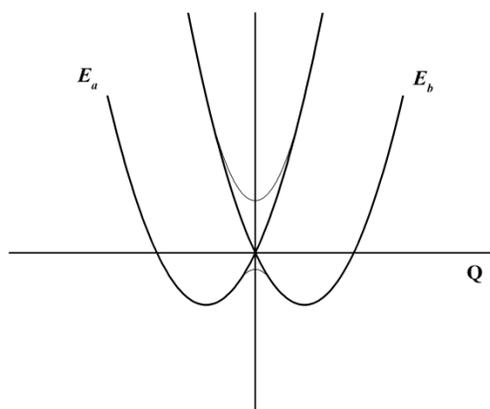
Au Tableau 3.12 le paramètre α est le coefficient de mélange, λ est l'énergie de réorganisation vibrationnelle, H_{AB} étant $\langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle$ $2H_{AB}$ est l'écart énergétique entre les deux surfaces d'énergie potentielle créée suite au couplage électronique (Figure 3.27), $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ est la largeur à la mi-hauteur de la bande d'inter-valence, $\bar{\nu}_{max}$ est l'énergie de la bande d'inter-valence à son maximum d'absorption.

$$(1 - \alpha)^{1/2} (\phi_A^{II} \phi_B^{III}) + \alpha (\phi_A^{III} \phi_B^{II})$$

$$\alpha^2 = [H_{AB}^2 / \bar{\nu}_{max}^2]$$



a)



b)

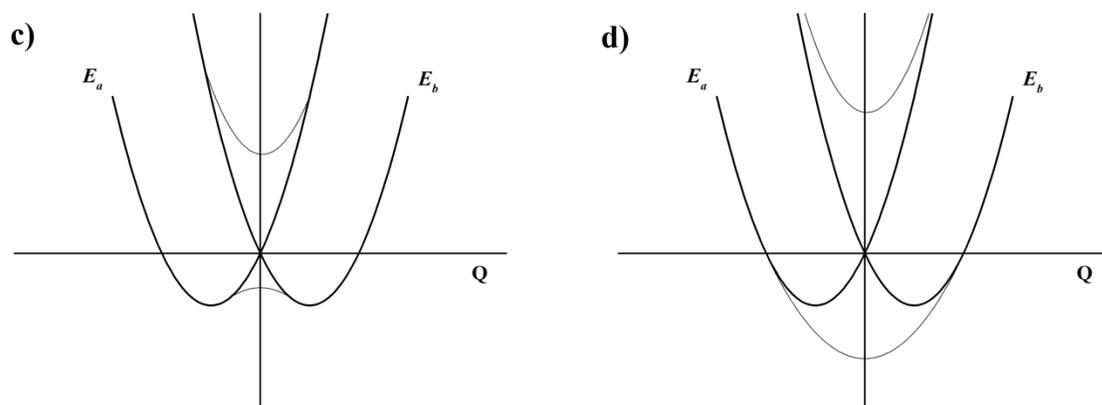


Figure 3.27 – Représentation des surfaces d'énergie potentielles de composé aux valences mixtes exprimant différents degrés de couplage électronique. a) $2H_{AB} = 0$: Classe I, b) $2H_{AB} \neq 0$: Classe II, c) $2H_{AB} > 0$: Classe II/III, d) $2H_{AB} \gg 0$: Classe III.

Lorsqu'il y a couplage électronique entre deux ions métalliques, une levée de la dégénérescence des surfaces d'énergie potentielle peut être observée à leur intersection. Le décalage énergétique est donc déterminé par $2H_{AB}$. À l'aide des données expérimentales et des équations dérivées de la théorie de Hush, il est possible de prédire la valeur de largeur à mi-hauteur de la bande IVCT ainsi que de calculer quelque paramètres pouvant apporter des informations supplémentaires. Il est important de considérer ces paramètres calculés avec un grain de sel étant donné que, comme il a été mentionné précédemment, la bande IVCT considéré n'est pas de nature MMCT mais bien d'un mélange de transferts de charge. De ce fait, les valeurs d'énergie de la bande et de sa largeur à mi-hauteur sont entachées d'une considérable marge d'erreur. De plus, les valeurs de coefficient d'extinction calculées ont été estimées par rapport à celle calculée pour une transition voisine. Enfin, ces valeurs visent à apporter un poids supplémentaire à la discussion.

$$H_{AB} = (1/r) (2.06 \times 10^{-2}) (\epsilon_{max} \bar{\nu}_{max} \Delta\bar{\nu}_{1/2})^{1/2}$$

$$E_{IT} = \bar{\nu}_{max} = \lambda + \Delta G^0$$

$$E_{IT} = 4 \Delta G^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = (\bar{\nu}_{max})^2 / [4(\bar{\nu}_{max}) - \Delta G^0]$$

$$\Delta\bar{\nu}_{1/2} \approx [2130 \times E_{IT}]^{1/2}$$

$$\Delta\bar{\nu}_{1/2} = \sqrt{16 RT (\ln 2) \bar{\nu}_{max}}$$

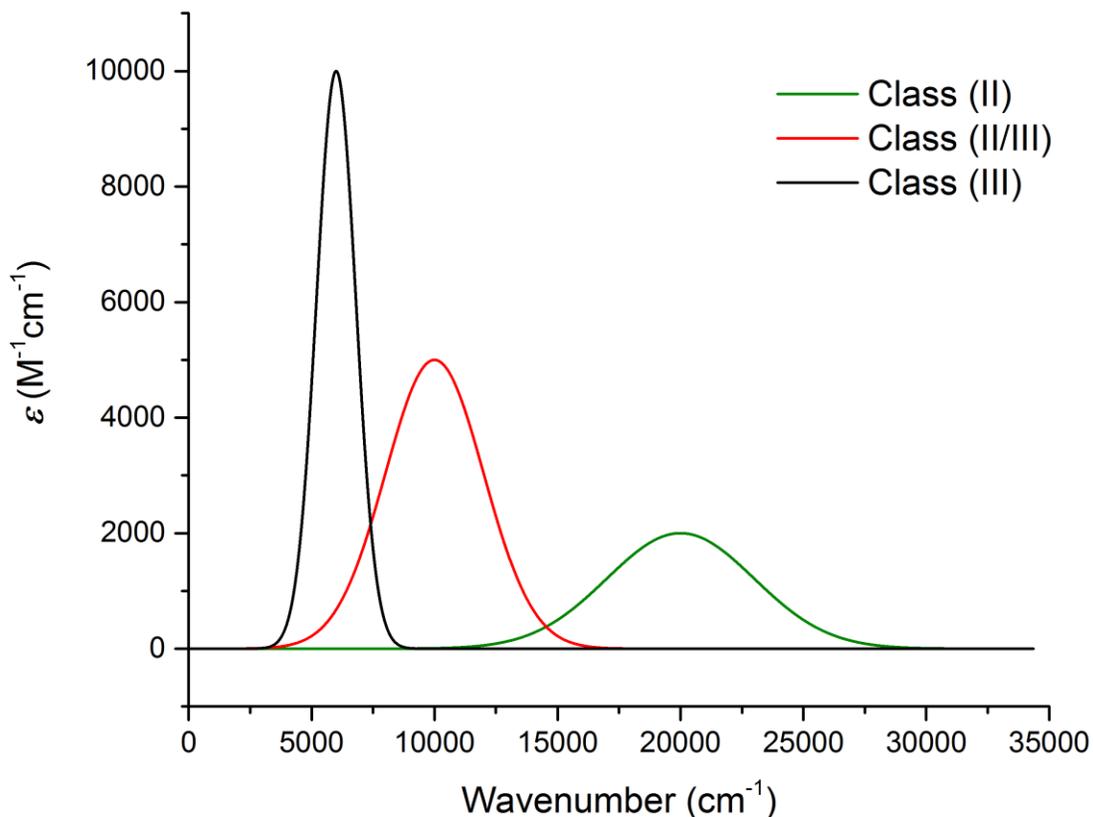


Figure 3.28 – Illustration des caractéristiques spectroscopiques attendues pour des composés appartenant à des classes différentes selon la classification de Robin-Day et de la théorie de Hush.^{8,34,35}

Compte tenu de ce qui précède, il est possible d'estimer qu'un composé appartenant à la classe II selon Robin-Day exprimera une constante de comproportionation entre 100 et 10^6 , ce qui a été démontré précédemment. Par ailleurs, on s'attend de la bande associée à la transition IVCT d'un composé de classe II d'être situé à une énergie d'environ 10 000 cm^{-1} dans la région du NIR et d'exprimer une intensité plus faible que 5000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Figure 3.28). De plus, la valeur théorique de la largeur de la bande IVCT à mi-hauteur devrait être de 4738

cm⁻¹ (Tableau 3.13). En effet, la valeur d'énergie observée pour la transition IVCT expérimentale de 10 543 cm⁻¹ est en accord avec celle prédite par la théorie. Cependant, son intensité expérimentale de 13 000 M⁻¹cm⁻¹ est plus de deux fois supérieure à la valeur attendue. Cette observation s'explique par la contribution de plusieurs transitions de nature mixte se trouvant dans cette région. En effet, tel qu'il a été démontré précédemment, cette bande est en fait le mélange de plusieurs transferts de charge de natures différentes, ce qui peut expliquer cet écart avec la théorie. De plus, la valeur de largeur à mi-hauteur expérimentale de 2623 cm⁻¹ se trouve en dessous de cette prédite. Selon la théorie (Tableau 3.12), on s'attend à observer une valeur plus grande ou égale à celle calculée pour un composé de la classe II. Cette observation suggère que nous sommes en présence d'un composé de classe III, ce qui a été réfuté précédemment. Comme la valeur de largeur à mi-hauteur est calculée à partir de l'énergie au maximum d'absorption et qu'il a été démontré précédemment que la bande associée au IVCT puisse être le résultat de plusieurs transitions, cette valeur est considérée avec parcimonie.

Enfin, à l'aide des équations dérivées de la théorie de Hush présentées plus tôt, les valeurs de H_{AB} , α et λ ont été calculées et sont en accord avec les valeurs attendues (Tableau 3.13). La valeur de la largeur à mi-hauteur a été déterminée par déconvolution de la bande d'IVCT (Figure 5.13) à partir d'une gaussienne dont l'équation générale est : $y = y_0 + Ae^{(-0.5(x-xc/w)^2)}$.

Tableau 3.13 – Données d'absorption spectroscopique de la bande IVCT dans la région NIR

Cmpd	$\bar{\nu}_{max}, \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{1/2,theo}, \text{cm}^{-1}$	H_{AB}	α	$2H_{AB}/\lambda$
Ni₂L₁₂L₂	10543 (13000)	2623	4738	1135	0.108	0.215

0.025 M in TBAP, recorded at 20 ± 1 C after 400 mV applied potential for 600 sec. The accuracy of the ϵ and the $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ values is unknown, they were calculated assuming a 100% yield

Tableau 3.14 – Exemples d’ions de Creutz-Taube et les données relatives à leur bande d’inter-valence

Ions (+5)	λ_{max} (nm)	ϵ , ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	1570	5000
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	1030	920
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	960	760
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	890	165
$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	810	30

Le Tableau 3.14 illustre plusieurs exemples de complexe de type Creutz-Taube et leurs particularités spectrales. Ces exemples permettent d’observer la tendance décroissante de la longueur d’onde et de l’intensité de la bande d’inter-valence en fonction de l’augmentation de la distance M-M, de l’effet électro-donneur des substituants et du bris de l’aromaticité du pont. Selon ce tableau, le complexe à base de pyrazine serait considéré comme appartenant à la classe III, alors que tous les autres appartiendraient soit à la classe frontière II/III ou simplement à la classe II. Lorsque comparées aux valeurs présentées ci-haut (Tableau 3.14), les données obtenues à partir de l’expérience spectro-électrochimique sur le dimère **Ni₂ L₁₂ L₂** permettent d’établir une relation avec le dimère de ruthénium ponté par une 4,4’-bipyridine. En effet, les nombres de liaisons séparant les ions métalliques du dimère de Ru et du dimère de Ni sont équivalents (9). À la lumière de ces résultats, il est raisonnable de proposer que le complexe dinucléaire de Ni(II) **Ni₂ L₁₂ L₂** appartient à la classe II selon la classification de Robin-Day.

3.3 Conclusion

En conclusion, une stratégie synthétique a été développée et investiguée afin de préparer des complexes monométalliques à base de mono-amox et de bis-amox fondée sur les précédents travaux de Cibian M. *et al.* portant sur la préparation de complexe mononucléaire de cobalt à base d'hydroxyformamidines.³⁶ Par la suite, une méthode synthétique permettant l'assemblage discret d'oligomère de bis-amox a été développée. Cependant, les oligomères de bis-amox n'ont pu être suffisamment caractérisés selon les méthodes choisies étant donné leur faible solubilité. Par contre, des analyses préliminaires ont démontré que ces oligomères possédaient des propriétés optiques et photophysiques d'intérêt. Par la suite, une approche unique a été développée afin de limiter les interactions inter-moléculaires entre les amox non-coordonnée dans le but d'augmenter la solubilité de ces oligomères. De plus, une stratégie d'auto-assemblage a été utilisée pour mener cette réaction. Enfin, des complexes dinucléaires de Ni(II) et de Cu(II) pontés par des ligands bis-amox variés et dont les bouts sont coordonnés à des mono-amox ont été préparés par cette approche. Cette méthode de synthèse a démontré être utilisable avec plusieurs ions métalliques de nature différente ainsi qu'avec des ligands bis-amox comportant des substituants distincts. Bien que les complexes dinucléaires de Co(II) n'aient pu être isolés en assez grandes quantités pour des raisons mentionnées plus tôt, il est raisonnable de croire qu'ils pourront être isolés correctement dans le futur en utilisant la chromatographie flash sur silice fonctionnalisée avec C-18. De plus, un seul mono-amox a été investigué pour la formation de ces dimères, par contre il est tout aussi raisonnable de croire que d'autres amox pourraient être employés éventuellement.

Par ailleurs, les structures des complexes dinucléaires obtenus ont été élucidées par spectroscopie RMN ¹H, par COSY et par diffraction des rayons-X. Les assemblages résultants ont aussi été caractérisés par spectrométrie de masse à haute résolution ainsi que par analyse élémentaire. Ces analyses ont démontré qu'il est possible d'obtenir ces complexes dans des puretés satisfaisantes. Enfin, les propriétés photophysiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques de ces composés ont été étudiées et des calculs TD-DFT ont été menés afin de soutenir les éléments de discussion. Ces analyses ont permis de questionner

l'inactivité redox des ligands amox ainsi que de raisonner sur la nature de la délocalisation électronique au sein des dimères en faisant appel aux notions de valences mixtes et de transition d'inter-valence. Les complexes ont été classifiés selon la classification de Robin-Day et le degré de communication a été relativisé par rapport aux complexes de Creutz-Taube en utilisant les données spectroscopiques. Enfin, les nombreuses hypothèses émises quant aux origines des transitions électroniques observées ont été soutenues à l'aide des résultats des calculs TD-DFT effectués.

Finalement, les complexes dinucléaires ayant fait l'objet de ce travail étaient tous homométalliques, par contre il est raisonnable de croire qu'il serait éventuellement possible de préparer des espèces hétéro-métalliques. Cette nouvelle classe de complexes offrirait une délocalisation électronique directionnelle, essentielle aux transferts d'énergie en photosynthèse artificielle, ainsi qu'elle provoquerait un phénomène de coopération multimétallique. Cette propriété est cruciale au design de molécules antenne et de catalyseur. De plus, les bis-amox comportant un pont 4,4'-biphénylene ou un pont 1,3-phénylène-5-terbutyle n'ont pas été investigués vers la formation de complexes dinucléaires pour l'instant. Bien entendu, la préparation de ces espèces dinucléaires plus étendues auraient un impact sur le degré de communication entre les ions. De plus, la préparation de cyclo-hexamères à partir de bis-amox possédant des vecteurs de coordination formant un angle de 120° formerait un complexe poreux et pourrait exprimer des propriétés d'hôte/invité d'intérêts en chimie supramoléculaire.

3.4 Partie expérimentale

3.4.1 Starting materials and solvents

All starting materials were bought from Aldrich and VWR and *m*-CPBA (77%) was purchased from Acros. They were used without any further purification except distillation of certain solvents and Kugelrohr distillation of 4-butoxyaniline. Solvents from Fischer were used as received.

3.4.2 Measurements

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in CDCl₃, C₆D₆ and DMSO-*d*₆ at room temperature (r.t.) on a Bruker ARX400 spectrometer. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) relative to residual solvent protons (7.26 ppm for CDCl₃, 7.16 ppm for C₆D₆ and 2.50 for DMSO-*d*₆) and the carbon resonance of the solvent (77.16 ppm for CDCl₃, 128.06 ppm for C₆D₆ and 39.52 for DMSO-*d*₆). Accurate mass measurement were performed on a microTOF-Q II mass spectrometer from Bruker Daltonics, in positive electrospray mode. Appropriate [M]⁰ or [M-H]ⁿ⁺ species were used for empirical formula determination, and exact masses were calculated using the Compass DataAnalysis V4.0 SP5 software package from Bruker Daltonics. Elemental analysis were performed on the desolvated bulk samples by the university departmental service. Absorption spectra were measured in spectrometric grade dichloromethane at r.t. on a Cary 500i UV-Vis-NIR Spectrophotometer in a 1 nm quartz cell. Electrochemical measurements were carried out in argon-purged and dry dichloromethane at room temperature with a BAS CV50W potentiostat. The working electrode was glassy carbon electrode. The counter electrode was a Pt wire, and the pseudo-reference electrode was a silver wire. The reference was set using an internal 0.25 mM Ru(bpy)₃(PF₆)₂ sample at 940 mV vs. ferrocene/ferrocinium at 460 mV vs SCE in DCM^{37,38}. The concentration of the compounds was about 0.25 mM. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAP) was used as supporting electrolyte and its concentration was 0.025 M. Cyclic voltamograms were obtained at scan rates of 10, 50, 100, 200, and 500 mV/s. For irreversible oxidation processes, the cathodic peak was used as E, and the anodic peak was used for irreversible reduction processes. For reversible processes, half-wave potential (vs SCE) were measured by square-wave voltammetry (SWV) experiments performed with a step

rate of 4 mW, a square-wave amplitude of 25 mV, and a frequency of 15 Hz. The criteria for reversibility were the separation of 60 mV between cathodic and anodic peaks, the close to unity ratio of the intensities of the cathodic and anodic currents, and the constancy of the peak potential on changing scan rate. The number of exchanged electrons was measured by using $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ as the internal reference. Spectro-electrochemical experiments were carried out in argon-purged and anhydrous dichloromethane at room temperature on a Cary 500i UV-Vis-NIR Spectrophotometer in a 1 nm quartz cell and a BioLogic SP50 multipurpose equipment. The working electrode was a Pt coated honeycomb porous card. The counter electrode was a Pt card, and the pseudo-reference electrode was a silver wire. The concentration of the compounds was about 0.25 mM. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAP) was used as supporting electrolyte and its concentration was 0.025 M. Accurate mass measurement were performed on a micrOTOF-Q II mass spectrometer from Bruker Daltonics, in positive electrospray mode. Appropriate $[\text{M}]^0$ or $[\text{M}-\text{H}]^{n+}$ species were used for empirical formula determination, and exact masses were calculated using the Compass DataAnalysis V4.0 SP5 software package from Bruker Daltonics. Experimental uncertainties are the following: absorption maxima, ± 0.5 nm; molar absorption coefficient, 10 %; redox potentials, ± 30 mV.

Crystallographic quality crystals for **(Ni(L₁)₂)**, **(Co(L₁)₂)** and **(Cu(L₁)₂)** were obtain by slow diffusion of EtOH in DCM at room temperature whereas crystals for **P9** were obtain by slow evaporation of hexane at -20 °C and crystals for **(Ni₂(L₁)₂(L₃))** and **(Ni₂(L₁)₂(L₄))** were obtain by slow diffusion of a 1:1 mixture of EtOH/Toluene at room temperature after a chromatographic column over Sephadex LH20.

Crystallographic data for **(Ni(L₁)₂)** were collected by Mihaela Cibian at 100 K, using a Bruker smart diffractometer equipped with an APEX II CCD Detector, an Incoatec IMuS source (Cu $K\alpha$ $\lambda=1.54\text{\AA}$) and a Quazar MX mirror. The crystal-to-detector distance was 4.0 cm, and the data collection was carried out in 512 x 512 pixel mode. The initial unit cell parameters were determined by a least-squares fit of the angular setting of strong reflections, collected by a 180.0 degree scan in 180 frames over three different parts of the reciprocal space.

Crystallographic data for **Co(L1)₂**, **Cu(L1)₂**, **Ni₂(L1)₂(L3)**, **Ni₂(L1)₂(L4)** and **P9** were collected by Thomas Auvray at 100 K, using a Bruker D8 Venture diffractometer configured with a Metal Jet liquid-metal source (Ga K α λ =1.34Å), an Helios MX Mirror optics and a Photon 100 CMOS-based area detector. The crystal-to-detector distance was 4.0cm (except for **Ni₂(L1)₂(L4)** where it was 5cm) and the data collection was carried out in 1024 x 1024 pixel mode. The initial unit cell parameters were determined by a least-squares fit of the angular setting of strong reflections, collected by a 110.0 degree scan in 104 frames over three different parts of the reciprocal space.

For data collection, determination of cell parameters, cell refinement, and data reduction *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2007) were used.³⁹ Absorption corrections were applied using *SADABS* and *TWINABS* (Bruker 2001).⁴⁰ Structure solution was performed using direct methods with *SHELXS* or *SHELXT* (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015)^{41,42} and refined on F^2 by full-matrix least squares using *SHELXL2014* (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015).^{41,42} *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009),²⁷ *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012),⁴³ and *POV-ray* (2013)⁴⁴ were used for molecular graphics. The material was prepared for publication using *PLATON* (Spek, 2009),⁴⁵ *Mercury*,⁴⁶ and *publCIF* (Westrip, 2010).⁴⁷

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1, Table 2 and Table 3. For all the structures, 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. An exception occurred for **P9**, where the H atoms belonging to the amidine moieties were refined freely with isotropic displacement parameters as the data quality allowed it.

For compound **Ni(L1)₂**, a very good data set was obtained, but nevertheless high residual electron density peaks were located during the refinement. . No twin law was detected with *TwinRotMat* routine from *PLATON* (Spek, 2009)⁴⁵ nor with *CELL_NOW* (Bruker, 2001).⁴⁰ Therefore the high residual electron density peaks were treated as highly disordered solvent molecules (ethanol and/or dichloromethane). The attempts to model the solvent molecules were unsuccessful, and they were removed using the *SQUEEZE* routine from *PLATON* (Spek,

2009).⁴⁵ As a result, an improvement of the R_1 factor with $\sim 8.4\%$ was obtained. Solvent accessible voids of 474.8 \AA^3 were found, containing 69 electrons. In order to further improve the model, the reflections (hkl: 1 1 2 and -3 1 2) with $|F_o^2 - F_c^2| > 10\sigma(F_o^2)$ were omitted from the refinement.

For compound **Co(L1)₂**, a good data set was obtained presenting a group of density peaks located around a symmetry element. From the crystallization condition and comparison with **Cu(L1)₂**, they were attributed to a disordered ethanol molecule with a partial occupancy. However, even by applying different restraints/constraints combination, no satisfying model could be obtained. Therefore SQUEEZE routine from *PLATON* (Spek, 2009)⁴⁵ was used in order to remove these peaks, giving the reported model with an $R_1 = 3.55\%$ ($I > 2\sigma(I)$) (improvement of $\sim 1.4\%$). Solvent accessible voids of 439.9 \AA^3 were found, containing 25 electrons.

For compound **Cu(L1)₂**, a good data set was obtained, but nevertheless high residual electron density peaks with no chemical sense were located during the refinement. A twin law ((1 0 -1) [4 0 -3] BASF 0.28) was detected with TwinRotMat routine from *PLATON* (Spek, 2009)⁴⁵ and two twin components were identified. The HKL4 and HKL5 reflections files were generated and used for the model refinement: the HKL4 file containing only domain 1 reflections was used until the final model was obtained and a final refinement cycle applied using the HKL5 file containing the reflections of both domains. In addition, three DFIX restraints and an EADP constraint were used to model the disordered ethanol molecule sitting on a symmetry element defined at PART-1 with a partial occupancy fixed at 0,25.

For compounds **Ni₂(L1)₂(L3)**, a good data set was obtained. The asymmetric unit contained a co-crystallized molecule of toluene clearly defined.

For compounds **Ni₂(L1)₂(L4)**, a low quality data set was obtained, mostly due to a weakly diffracting crystalline sample. Besides, one reflection (hkl: -1 0 1) was omitted as it appeared

being affected by the beamstop ($|F_o^2 - F_c^2| > 10\sigma(F_o^2)$). A reasonable model was nevertheless obtained but with low precision on the bond length.

The alerts given by the checkCIF/ PLATON routine are commented in the crystallographic information files (cifs) of the corresponding compounds. The checkCIF reports are provided in the annexes.

Table 1 - Solid-state structure and refinement data for compounds **Ni(L1)₂**, **Co(L1)₂**, **Cu(L1)₂**.

	Ni(L1)₂^a	Co(L1)₂^a	Cu(L1)₂^b
Formula	C ₆₂ H ₇₈ N ₄ NiO ₂	C ₆₂ H ₇₈ CoN ₄ O ₂	C ₆₃ H ₈₁ CuN ₄ O _{2.5}
<i>M_w</i> (g/mol)	969.97	970.21	997.85
<i>T</i> (K)	100	100	100
Wavelength (Å)	1.54178	1.34139	1.34139
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	C2/c	C2/c	C2/c
Unit Cell : <i>a</i> (Å)	23.2847(3)	23.3342(5)	23.4511(9)
<i>b</i> (Å)	10.44190(10)	10.3386(2)	10.2988(4)
<i>c</i> (Å)	26.6665(5)	25.9894(5)	25.9659(14)
<i>α</i> (°)	90	90	90
<i>β</i> (°)	117.6280(10)	114.6130(10)	113.887(2)
<i>γ</i> (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5744.32(15)	5700.1(2)	5734.1(4)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	1.122	1.131	1.156
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.814	1.839	2.276
F(000)	2088	2084.0	2144.0
2θ range (°)	8.572 to 153.145	6.508 to 121.384	6.478 to 121.684
Reflections collected	72940	38596	88951
Independent reflections	5425	6546	6599
	[<i>R</i> _{int} = 0.0276, <i>R</i> _{sigma} = 0.0156]	[<i>R</i> _{int} = 0.0446, <i>R</i> _{sigma} = 0.0316]	[<i>R</i> _{int} = 0.0547, <i>R</i> _{sigma} = 0.0246]
GoF	1.055	1.043	1.084
R1(F); wR(F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0443; 0.1266	0.0355; 0.0889	0.0469; 0.1320
R1(F); wR(F ²) (all data)	0.0473; 0.1288	0.0416; 0.0924	0.0502; 0.1338
Largest diff. peak and hole (e/Å ³)	0.32 and -0.34	0.52 and -0.20	0.69 and -0.67

a the SQUEEZE routine from PLATON was applied in the case of this structure (see text).

b the TWINROTMAT routine from PLATON was applied to solve the twinning (see text)

Table 2 - Solid-state structure and refinement data for compounds **P9**

	P9
Formula	C ₆₀ H ₈₂ N ₄
<i>M_w</i> (g/mol)	859.29
<i>T</i> (K)	100
Wavelength (Å)	1.34139
Crystal System	Triclinic
Space Group	P-1
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	10.7570(7)
<i>b</i> (Å)	12.5898(8)
<i>c</i> (Å)	21.0938(14)
<i>α</i> (°)	79.039(4)
<i>β</i> (°)	81.752(4)
<i>γ</i> (°)	75.054(4)
<i>V</i> (Å ³)	2696.2(3)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	1.058
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.294
F(000)	940.0
2 <i>θ</i> range (°)	3.73 to 122.188
Reflections collected	93843
Independent reflections	12393 [<i>R</i> _{int} = 0.0655, <i>R</i> _{sigma} = 0.0424]
GoF	1.016
R1(F); wR(F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0479; 0.1153
R1(F); wR(F ²) (all data)	0.0643; 0.1249
Largest diff. peak and hole (e/Å ³)	0.38 and -0.21

Table 3 - Solid-state structure and refinement data for compounds **Ni₂(L1)₂(L3)** and **Ni₂(L1)₂(L4)**

	Ni₂(L1)₂(L3)	Ni₂(L1)₂(L4)
Formula	C ₁₁₆ H ₁₃₄ N ₈ Ni ₂ O ₄	C ₁₀₆ H ₁₂₆ N ₈ Ni ₂ O ₄
<i>M_w</i> (g/mol)	1821.72	1693.56
<i>T</i> (K)	100	100
Wavelength (Å)	1.34139	1.34139
Crystal System	Triclinic	Monoclinic
Space Group	P-1	P2 ₁ /n
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	11.4681(6)	22.5217(4)
<i>b</i> (Å)	12.6909(7)	13.0832(3)
<i>c</i> (Å)	18.3423(10)	34.0365(7)
<i>α</i> (°)	83.311(4)	90
<i>β</i> (°)	75.494(4)	108.1380(10)
<i>γ</i> (°)	86.533(4)	90
<i>V</i> (Å ³)	2565.5(2)	9530.7(3)
<i>Z</i>	1	4
<i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	1.179	1.180
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.327	2.481
F(000)	974.0	3624.0
2θ range (°)	4.354 to 121.554	4.754 to 114.244
Reflections collected	53146	78531
Independent reflections	11736	18991
	[R _{int} = 0.0722, R _{sigma} = 0.0695]	[R _{int} = 0.1658, R _{sigma} = 0.1965]
GoF	1.018	0.999
R1(F); wR(F ²) [I > 2σ(I)]	0.0621; 0.1393	0.0737; 0.1056
R1(F); wR(F ²) (all data)	0.1040; 0.1612	0.2123; 0.1374
Largest diff. peak and hole (e/Å ³)	0.74 and -0.32	0.49 and -0.39

Gaussian09, Revision D.01⁴⁸ was used for all theoretical calculations discussed herein, with restricted open shell and spin-unrestricted B3LYP^{49,50} DFT methods and LANL2DZ ECP⁵¹⁻⁵⁴

basis set. The calculations were performed for the ground states, using the PCM (CH₂Cl₂) solvation model. Initial atom coordinates for geometry optimization were taken from XRD data (CIF) of the corresponding structures. No symmetry constraints were used for the geometry optimization. Details on optimized structures are given in Tableau 5.1, Tableau 5.3 and Tableau 5.5. No imaginary frequencies were obtained when frequency calculations on optimized geometries were performed. The values of $\langle S^2 \rangle$ were monitored, and didn't show major spin contamination (maximum 2%). GaussView 3.0.9,⁵⁵ Chemissian 2.200,⁵⁶ and GaussSum^[29] 2013 software were used for data analysis, visualisation, and surface plots.

3.4.3 Synthetic procedure

General procedures for mono and bis amox complexes

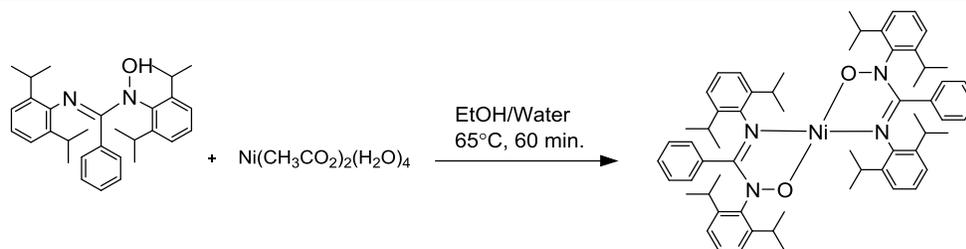
The amox or bis-amox ligands (2 eq.) were solubilized in EtOH (20 mL) and stirred at 65°C. The metal acetate salt (1 eq.) was solubilized in water (8 mL) and added drop wise to the ligand solution over 15 minutes. The resulting mixture was stirred an additional 45 minutes. The precipitate was then recuperated by filtration, washed with 3 X 5 mL EtOH and dried under vacuum. The product was recrystallized by slow diffusion of EtOH in DCM.

General procedures for amox ribbon

The amox ligand (4 eq.) and the bis-amox ligand (1 eq.) were solubilized in EtOH (10 mL) in a gas-tight syringe. The metal acetate salt (3 eq.) was solubilized in EtOH (10 mL) in a second gas-tight syringe. Both of the solutions are added at a constant rate of 0.2 mL/min over 50 minutes to a 40 mL vial containing a magnetic stirrer and heated at 45°C. The reaction mixture was left to stir 20 more minutes. The reaction mixture was then evaporated and the solid was extracted with hexane (4 x 10 mL) and filtered on PTFE membrane. The resulting filtrate was evaporated. The solid was then purified by auto-flash chromatography using Biotage Isolera.

NiL₂

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, **L1** amox (45.7 mg, 0.1 mmol, 2 eq.) and nickel acetate salt (12.4 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) were used. The product was recrystallized by slow diffusion of EtOH in DCM to yield 24 mg of a lime-green solid (yield 50 %).

Yield 38 mg, 79 %

¹H NMR **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 7.03 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 16, 8 Hz, 1H), 6.82 – 6.73 (m, 4H), 4.15 (dt, *J* = 13, 7 Hz, 1H), 3.05 (dt, *J* = 14, 7 Hz, 1H), 1.39 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 1.00 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 0.94 – 0.87 (m, 6H).

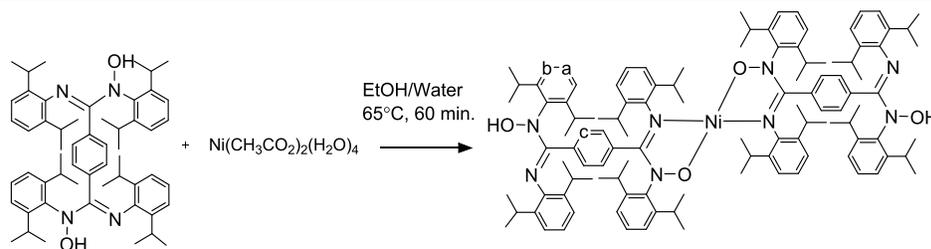
¹³C NMR **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ 130.12 , 128.38 , 126.85 , 123.41 , 122.97 , 77.48 , 76.84 , 28.66 , 28.05 , 25.56 , 25.35 , 23.13 , 22.62 .

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₆₂H₇₈N₄NiO₂: C, 76.77; H, 8.11; N, 5.78. Found: C, 76.73; H, 8.37; N, 5.78.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₆₂H₇₈N₄NiO₂) calcd.: 969.5551; found: 969.5591

NiL₂

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, **L2 amox** (167.1 mg, 0.2 mmol, 2 eq.) and nickel acetate salt (24.9 mg, 0.1 mmol, 1 eq.) were used. The product was triturated in hot EtOH to yield 153 mg of a bright orange solid (yield 89 %).

Yield 153 mg, 89%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.13 – 7.01 (m, 4H, Ha), 6.93 (d, *J* = 7 Hz, 2H, Ha), 6.86 (dd, *J* = 8, 5 Hz, 8H, Hb), 6.70 (d, *J* = 7 Hz, 2H, Ha), 6.64 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Hb), 6.56 (d, *J* = 8 Hz, 4H, Hb), 6.30 (dd, *J* = 23, 9 Hz, 8H, Hc), 3.79 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 3.03 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 2.81 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 2.70 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 1.22 – 1.17 (m, 24H, -CH(CH₃)₂), 1.06 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.77 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.62 (dt, *J* = 19, 7 Hz, 48H, -CH(CH₃)₂).

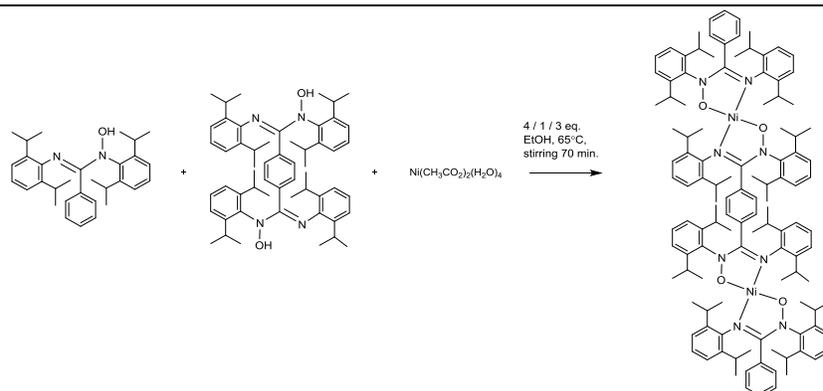
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 128.99 ; 123.70 ; 77.48 ; 76.84 ; 28.43 ; 27.80 ; 26.46 ; 25.73 ; 25.68 ; 25.30 ; 23.02 ; 22.41 ; 22.22

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₁₂H₁₄₆N₈O₄Ni : C, 77.89; H, 8.52; N, 6.49. Found: C, 77.74; H, 8.56; N, 6.49.

HRMS (ESI, DCM) (*m/z*): [M+H]⁺ (C₁₁₂H₁₄₆N₈O₄Ni) calcd.: 1727.0926; found: 1727.0932

Ni₂ L₁ L₂

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, mono-amox **L1** (91.3 mg, 0.2 mmol, 4 eq.), bis-amox **L2** (41.8 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) and nickel acetate salt (37.3 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) were used. The solid was purified by auto-flash chromatography over C-18 functionalized silica using a gradient starting at 100 % MeOH and finishing at 100 % EtOAc to yield 15 mg (17 %) of a pure orange solid.

Yield 15 mg, 17%

¹H NMR (**400 MHz, C₆D₆**) δ 7.01 – 6.94 (m, 6H), 6.91 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8 Hz, 6H), 6.76 (d, *J* = 8 Hz, 8H), 6.72 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.57 (s, 4H), 6.54 – 6.49 (m, 6H), 4.46 – 4.37 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 4.23 – 4.13 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 3.34 – 3.24 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 3.09 – 2.99 (m, 4H, -CH(CH₃)₂), 1.62 (t, *J* = 6 Hz, 24H, -CH(CH₃)₂), 1.15 (dd, *J* = 6, 7 Hz, 36H, -CH(CH₃)₂), 1.02 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.85 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂), 0.75 (d, *J* = 7 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂).

¹³C NMR (**101 MHz, C₆D₆**) δ 152.07, 146.20, 146.10, 144.50, 144.30, 130.48, 129.05, 129.00, 125.56, 123.83, 123.77, 123.57, 123.49, 29.00, 28.90, 28.38, 28.29, 26.13, 26.07, 25.78, 25.69, 23.35, 22.72, 22.58.

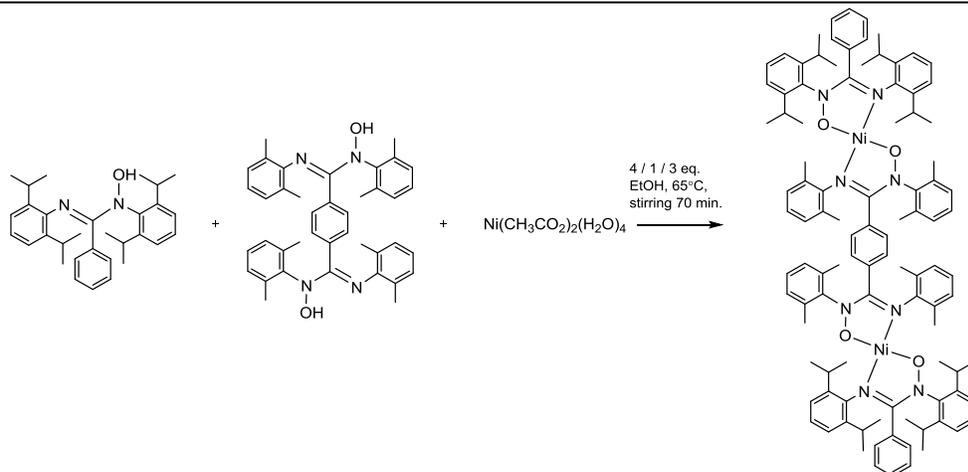
Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₁₈H₁₄₀N₈O₄Ni₂·(H₂O)₁·(C₂H₆O)₁* : C, 74.83; H, 8.27; N, 5.82. Found: C, 74.87; H, 7.93; N, 5.68.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₁₁₈H₁₄₀N₈O₄Ni₂) calcd.: 1861.0544; found: 1861.0522

*As confirmed by ¹H NMR

Ni2 L12 L3

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, mono-amox **L1** (91.3 mg, 0.2 mmol, 4 eq.), bis-amox **L3** (30.5 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) and nickel acetate salt (37.3 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) were used. The solid was purified by auto-flash chromatography over silica using a gradient starting at 100 % hexane and finishing at 50 % EtOAc to yield 19 mg (22 %) of a pure yellow solid.

Yield 19 mg, 22%

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 6.99 (dd, *J* = 17, 8 Hz, 8H), 6.85 (d, *J* = 4 Hz, 6H), 6.76 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 6.67 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.59 (s, 3H), 6.57 (d, *J* = 7 Hz, 5H), 6.54 (d, *J* = 8 Hz, 5H), 6.49 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 6.40 (d, *J* = 7 Hz, 4H), 6.37 (s, 4H), 4.54 – 4.43 (m, 4H), 3.44 – 3.34 (m, 4H), 2.62 (s, 9H), 2.11 (s, 3H), 1.90 (s, 12H), 1.36 (s, 12H), 1.29 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.16 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.08 (d, *J* = 7 Hz, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 157.19, 146.83, 144.45, 139.06, 137.12, 135.76, 134.10, 129.47, 127.22, 127.13, 123.36, 123.08, 30.24, 29.33, 29.02, 26.37, 25.67, 23.39, 22.32, 19.49, 18.17.

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₀₂H₁₁₈N₈O₄Ni₂·(H₂O)₁*: C, 74.22; H, 7.31; N, 6.77.

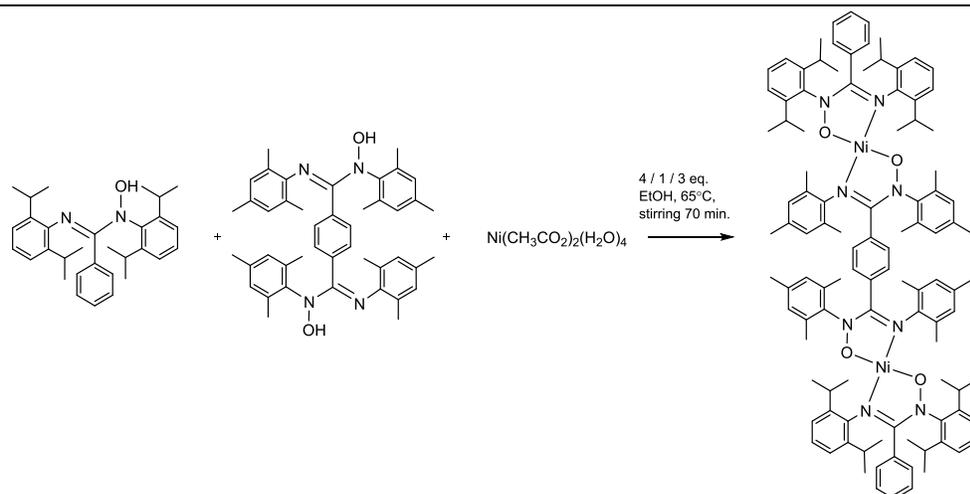
Found: C, 74.22; H, 7.18; N, 6.62.

HRMS (ESI, DCM) (*m/z*): [M+H]⁺ (C₁₀₂H₁₁₈N₈O₄Ni₂) calcd.: 1636.7942; found: 1636.7981

*As confirmed by ¹H NMR

Ni₂ L₁ L₄

Equation
representing
the synthesis

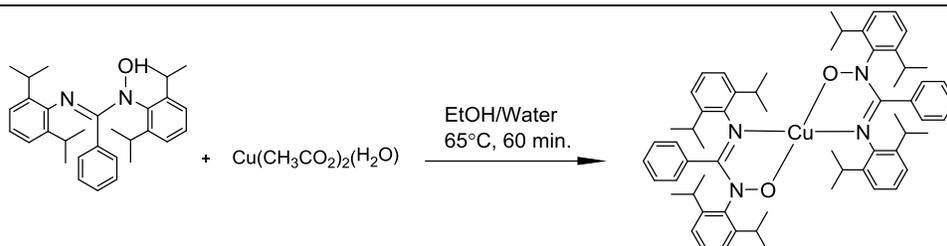


Experimental Procedure	As per the general procedure, mono-amox L1 (91.3 mg, 0.2 mmol, 4 eq.), bis-amox L4 (33.3 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) and nickel acetate salt (37.3 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) were used. The solid was purified by auto-flash chromatography over silica using a gradient starting at 100 % hexane and finishing at 50 % EtOAc to yield 20 mg (24 %) of a pure green-yellow solid.
Yield	20 mg, 24%
¹ H NMR	¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7.01 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.89 – 6.84 (m, 6H), 6.74 (dd, <i>J</i> = 8, 7 Hz, 2H), 6.66 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 4H), 6.55 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 5H), 6.44 (d, <i>J</i> = 5 Hz, 7H), 6.23 (s, 4H), 4.51 (dt, <i>J</i> = 14, 7 Hz, 4H), 3.42 (dt, <i>J</i> = 14, 7 Hz, 4H), 2.61 (s, 12H), 1.96 (d, <i>J</i> = 4 Hz, 12H), 1.94 (s, 6H), 1.88 (s, 12H), 1.86 (s, 6H), 1.30 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 12H), 1.19 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 12H), 1.09 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 12H).
¹³ C NMR	¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆) δ 158.29, 157.50, 146.76, 144.42, 141.35, 135.47, 133.81, 132.95, 129.44, 127.11, 125.58, 123.34, 123.06, 30.08, 29.33, 29.02, 26.35, 25.73, 23.38, 22.29, 20.98, 20.89, 19.40, 18.04.
Elemental Analysis	Anal. Calcd. for C ₁₀₆ H ₁₂₆ N ₈ O ₄ Ni ₂ ·(H ₂ O) ₁ *: C, 74.38; H, 7.54; N, 6.55. Found: C, 74.77; H, 7.45; N, 6.44.
HRMS	(ESI, DCM) (m/z): [M+H] ⁺ (C ₁₀₆ H ₁₂₆ N ₈ O ₄ Ni ₂) calcd.: 1692.8568; found: 1692.8624

*As confirmed by ¹H NMR

CuL₂

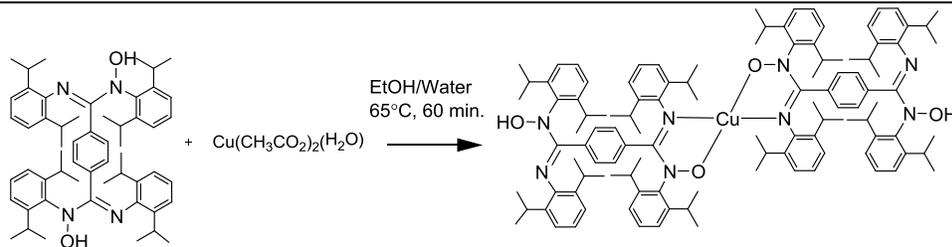
Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure	As per the general procedure, L1 amox (45.7 mg, 0.1 mmol, 2 eq.) and copper acetate salt (10.0 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) were used. The product was recrystallized by slow diffusion of EtOH in DCM to yield 39 mg of a peach orange solid (yield 80 %).
Yield	39 mg, 80 %
Elemental Analysis	Anal. Calcd. for C ₆₂ H ₇₈ CuN ₄ O ₂ : C, 76.39; H, 8.07; N, 5.75. Found: C, 76.24; H, 8.30; N, 5.73.
HRMS	(ESI, DCM) (m/z): [M+H] ⁺ (C ₆₂ H ₇₈ CuN ₄ O ₂) calcd.: 974.5494; found: 974.5471

CuL₂

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, L2 amox (167.1 mg, 0.2 mmol, 2 eq.) and copper acetate salt (20.0 mg, 0.1 mmol, 1 eq.) were used. The product was triturated in hot EtOH to yield 153 mg of a bright orange solid.

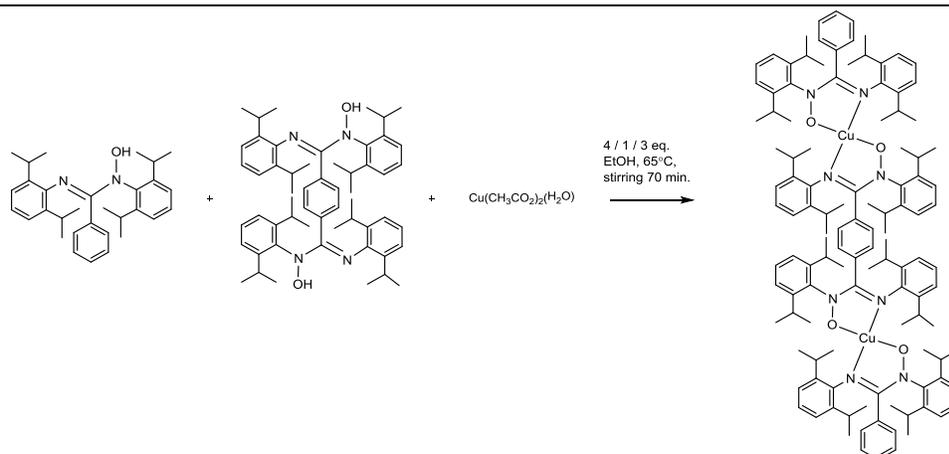
Yield 147 mg, 85 %

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₁₂H₁₄₆CuN₈O₄: C, 77.69; H, 8.50; N, 6.47. Found: C, 77.82; H, 8.60; N, 6.53.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₁₁₂H₁₄₆CuN₈O₄) calcd.: 1732.0868; found: 1732.0897

Cu₂ L₁₂ L₂

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, mono-amox **L1** (91.3 mg, 0.2 mmol, 4 eq.), bis-amox **L2** (41.8 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) and copper acetate salt (29.95 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) were used. The solid was purified by auto-flash chromatography over C-18 functionalized silica using a gradient starting at 100 % MeOH and finishing at 100 % EtOAc to yield 18 mg (19 %) of a pure light orange solid.

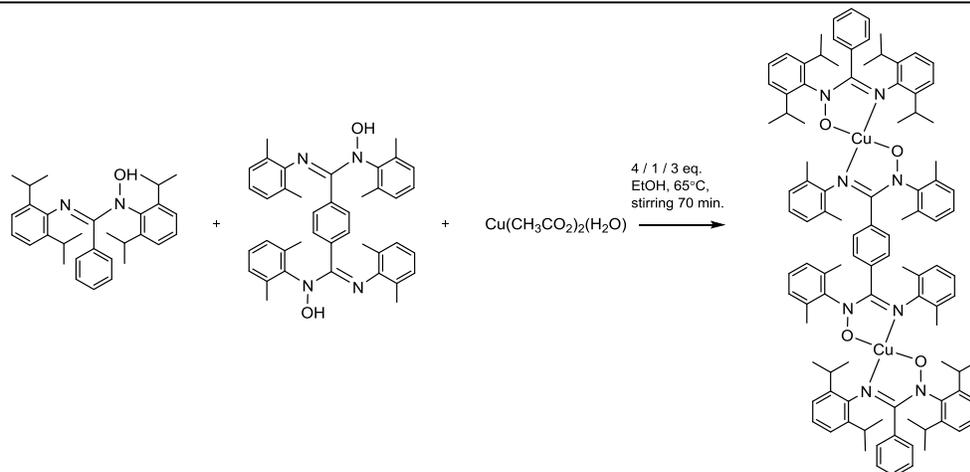
Yield 18 mg, 19%

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₁₈H₁₅₀N₈O₄Cu₂·(H₂O)₁·(C₂H₆O)₂: C, 73.94; H, 8.34; N, 5.65. Found: C, 74.31; H, 8.74; N, 5.39.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₁₁₈H₁₅₀Cu₂N₈O₄) calcd.: 1871.0362; found: 1871.0375

Cu₂ L12 L3

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, mono-amox **L1** (91.3 mg, 0.2 mmol, 4 eq.), bis-amox **L3** (30.5 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) and copper acetate salt (29.95 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) were used. The solid was purified by auto-flash chromatography over silica using a gradient starting at 100 % hexane and finishing at 50 % EtOAc to yield 15 mg (18 %) of a pure brown solid.

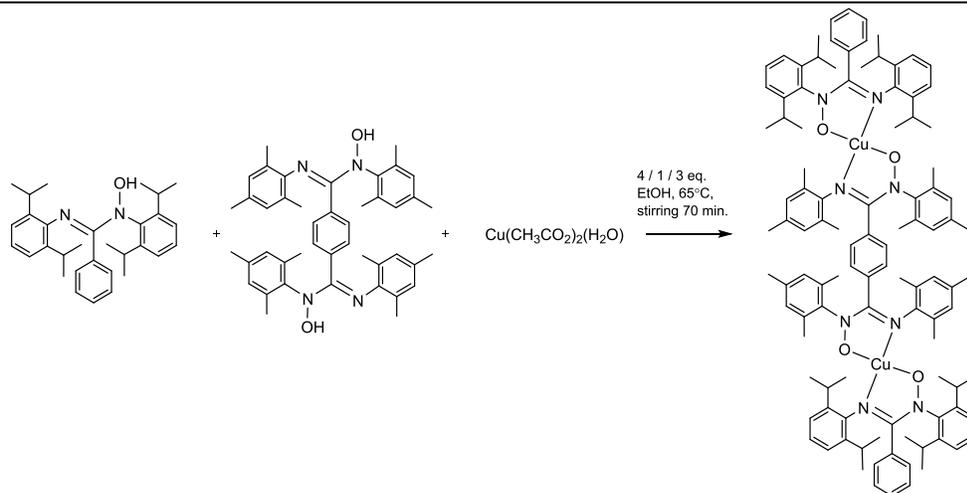
Yield 15 mg, 18%

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₀₂H₁₁₈N₈O₄Cu₂: C, 74.38; H, 7.22; N, 6.80. Found: C, 74.31; H, 7.45; N, 6.43.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₁₀₂H₁₁₈N₈O₄Cu₂) calcd.: 1646.7852; found: 1646.7900

Cu₂ L₁₂ L₄

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, mono-amox **L1** (91.3 mg, 0.2 mmol, 4 eq.), bis-amox **L4** (33.3 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) and copper acetate salt (29.95 mg, 0.15 mmol, 3 eq.) were used. The solid was purified by auto-flash chromatography over silica using a gradient starting at 100 % hexane and finishing at 50 % EtOAc to yield 22 mg (26 %) of a pure brown solid.

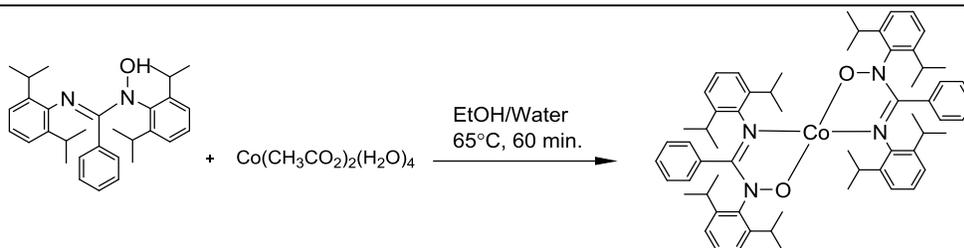
Yield 22 mg, 26%

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₀₆H₁₂₆N₈O₄Cu₂: C, 74.75; H, 7.46; N, 6.58. Found: C, 74.69; H, 7.74; N, 6.31.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): [M+H]⁺ (C₁₀₆H₁₂₆N₈O₄Cu₂) calcd.: 1702.8478; found: 1702.8489

CoL12

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, **L1 amox** (45.7 mg, 0.1 mmol, 2 eq.) and cobalt acetate salt (12.5 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) were used. The product was recrystallized by slow diffusion of EtOH in DCM to yield 38 mg of a dark red solid (yield 78 %).

Yield 37.8 mg, 78 %

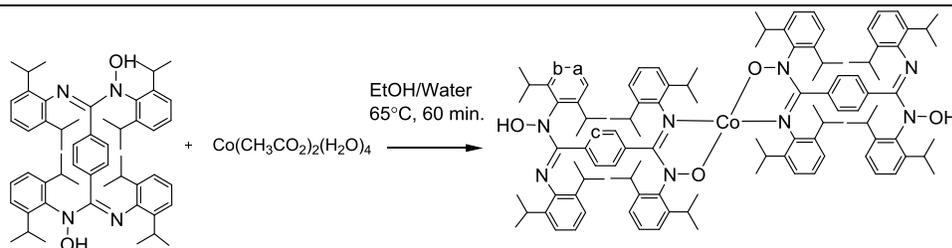
$^1\text{H NMR}$ **$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)** δ 13.19 (s, 5H), 12.46 (s, 1H), 11.96 (s, 1H), 11.84 (s, 2H), 11.72 (s, 1H), 10.83 (s, 1H), 10.59 (s, 3H), 7.46 (s, 1H), 5.21 (s, 6H), 4.72 (s, 2H), 4.64 (s, 3H), 4.34 (s, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.49 (s, 1H), 3.15 (s, 1H), 1.79 (s, 19H), 1.51 (s, 7H), 1.26 (s, 2H), 0.97 (s, 1H), 0.77 (s, 1H), 0.17 (s, 9H).

Elemental Analysis Anal. Calcd. for $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{NiO}_2$: C, 76.75; H, 8.10; N, 5.77. Found: C, 76.24; H, 8.37; N, 5.79.

HRMS (ESI, DCM) (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{NiO}_2$) calcd.: 969.5451; found: 969.5449

CoL2₂

Equation
representing
the synthesis



Experimental Procedure As per the general procedure, **L2 amox** (167.1 mg, 0.2 mmol, 2 eq.) and cobalt acetate salt (25.0 mg, 0.1 mmol, 1 eq.) were used. The product was triturated in hot EtOH to yield 121 mg of a dark red solid (yield 74 %).

Yield 121 mg, 74 %

¹H NMR **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 13.01 (s, 1H), 11.87 – 11.79 (m, 1H), 7.15 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7.09 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 6.94 – 6.87 (m, 12H), 6.84 (s, 3H), 6.73 (s, 8H), 6.48 (s, 4H), 4.97 (s, 2H), 4.05 (s, 2H), 3.17 – 3.04 (m, 4H), 2.97 (s, 2H), 2.93 – 2.83 (m, 4H), 2.77 (s, 2H), 1.25 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.19 (s, 12H), 1.12 (d, *J* = 7 Hz, 12H), 1.04 (s, 12H), 0.73 (dd, *J* = 9, 7 Hz, 24H), 0.67 (s, 24H).

Elemental Analysis Anal. Calcd. for C₁₁₂H₁₄₆N₈O₄Ni: C, 77.88; H, 8.52; N, 6.49. Found: C, 77.81; H, 8.58; N, 6.48.

HRMS (ESI, DCM) (*m/z*): [M+H]⁺ (C₁₁₂H₁₄₆N₈O₄Ni) calcd.: 1727.0826; found: 1727.0845

3.5 Bibliographies

- (1) Clarke, R. M.; Storr, T. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9380.
- (2) DeRosa, M. C.; White, C. A.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1396.
- (3) Evans, C. E. B.; Naklicki, M. L.; Rezvani, A. R.; White, C. A.; Kondratiev, V. V.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13096.
- (4) Evans, C. E. B.; Yap, G. P. A.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6161.
- (5) Rezvani, A. R.; Bensimon, C.; Crompton, B.; Reber, C.; Greedan, J. E.; Kondratiev, V. V.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3322.
- (6) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988.
- (7) Gispert, J. R. *Coordination Chemistry*; Wiley, 2008.
- (8) Hush, N. S. In *Prog. Inorg. Chem.*; John Wiley & Sons, Inc.: 2007, p 391.
- (9) Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 168.
- (10) Smith, D. A.; Batsanov, A. S.; Costuas, K.; Edge, R.; Apperley, D. C.; Collison, D.; Halet, J.-F.; Howard, J. A. K.; Dyer, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 122, 7194.
- (11) Cooke, M. W.; Chartrand, D.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 903.
- (12) Leong, W. L.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 688.
- (13) Hossain, M. D.; Zhang, J.; Pandey, R. K.; Sato, T.; Higuchi, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3763.
- (14) Horowitz, E.; Perros, T. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 139.
- (15) Thomsen, D. L.; Phely-Bobin, T.; Papadimitrakopoulos, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6177.
- (16) Kharadi, G. J. *Int. J. Polymer. Mater.* **2011**, 60, 641.
- (17) Mahapatra, B. B.; Sarangi, A. **2011**, 46, 6.
- (18) Patel, R. D. *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, 187, 1871.
- (19) Shah, T. B.; Patel, H. S.; Dixit, R. B.; Dixit, B. C. *Int. J. Polymer. Mater.* **2005**, 54, 757.
- (20) Banerjee, V.; Dey, A. K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, 1, 41.
- (21) Nijhuis, C. A.; Jellema, E.; Sciarone, T. J. J.; Meetsma, A.; Budzelaar, P. H. M.; Hessen, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2089.
- (22) Cibian, M.; Derossi, S.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1038.
- (23) Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; Hanan, G. S. *Synlett* **2011**, 405.
- (24) Cibian, M.; Langis-Barsetti, S.; De Mendonça, F. G.; Touaibia, S.; Derossi, S.; Spasyuk, D.; Hanan, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 73.
- (25) Audi, H.; Chen, Z.; Charaf-Eddin, A.; D'Aleo, A.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Siri, O. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15140.
- (26) Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P. *Dalton Trans* **2007**, 955.
- (27) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.
- (28) Marshak, M. P.; Chambers, M. B.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11190.
- (29) Bisiaux, L. *Synthèse et caractérisation d'hydroxyamidines et de leurs complexes de Ni (II) et Co (II)*, Université Claude Bernard Lyon I, Rapport de stage groupe Hanan, 2011.

- (30) Masalovich, M. S.; Ardasheva, L. P.; Shagisultanova, G. A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 1498.
- (31) Jeliaskova, B. G.; Sarova, G. C.; Doneva, S. N. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *273*, 403.
- (32) Low, K.-H.; Xu, Z.-X.; Xiang, H.-F.; Chui, S. S.-Y.; Roy, V. A. L.; Che, C.-M. *Chem. - Asian J.* **2011**, *6*, 3223.
- (33) Li, H.; Li, Y. *Nanoscale* **2009**, *1*, 128.
- (34) Asami, K.; Tsukidate, K.; Iwatsuki, S.; Tani, F.; Karasawa, S.; Chiang, L.; Storr, T.; Thomas, F.; Shimazaki, Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12450.
- (35) Dunn, T. J.; Chiang, L.; Ramogida, C. F.; Hazin, K.; Webb, M. I.; Katz, M. J.; Storr, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9606.
- (36) Cibian, M.; Derossi, S.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1038.
- (37) Pucci, D.; Bellusci, A.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Godbert, N.; Szerb, E. I.; Talarico, A. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7643.
- (38) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- (39) Bruker; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA., 2007.
- (40) Bruker; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA., 2001.
- (41) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- (42) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *71*, 3.
- (43) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- (44) POV-Ray; Persistence of Vision Pty. Ltd., Persistence of Vision Raytracer, retrieved from <http://www.povray.org/download/>: 2013.
- (45) Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148.
- (46) CCDC 2001-2013.
- (47) Westrip, S. P. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 920.
- (48) M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2009.
- (49) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- (50) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- (51) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (52) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (53) Hay, T. H. D. J. a. P. J. In *Methods of Electronic Structure Theory*; III, H. F. S., Ed.; Plenum Press New York, 1977; Vol. 2.
- (54) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- (55) R. D. K. Dennington II, T. Millam, J. Eppinnett, K. Hovell, W. L. Gilliland,

- R., **2003**, *GaussView 3.0.9*, Semichem, Inc.; Shawnee Mission, KS.
- (56) L. Skripnikov, **2005–2014**, *Chemissian V4.01*.
- (57) Adamo, C.; Jacquemin, D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 845

Chapitre 4 : Conclusion

Enfin, bien que la préparation de AMOX ait été précédemment étudiée dans le groupe de recherche, les modifications apportées à la synthèse des ligands hydroxyamidines et de leur précurseur amidine menant à la nouvelle voie de préparation démontrée dans ce travail ont permis la synthèse d'une gamme de molécules. Il a été démontré que la synthèse peut être effectuée en peu de temps et dans des rendements généralement excellents. De plus, l'activation par micro-onde permet l'automatisation d'une partie de la synthèse ce qui facilite la recherche des propriétés de leurs complexes. Le travail effectué sur leur purification et leur caractérisation permet de faire la lumière sur ces ligands peu connus. Ce travail facilite la recherche des propriétés de leurs complexes au sein du groupe. Par ailleurs, un certain degré de contrôle a été obtenu sur la préparation des complexes multi-métalliques suite aux multiples essais de stratégie de synthèse. Ceci dit, la méthode de synthèse employée permet l'utilisation de plusieurs ions métalliques différents avec des ligands bis-amox comportant des substituants distincts.

Finalement, des molécules polymétalliques de forme linéaire ont été préparées par cette méthode. Ces motifs sont intéressants pour leur propriété de transfert de charge dans les systèmes optoélectroniques. Il a été démontré que les dimères possèdent deux oxydations successives attribuables à un certain degré de communication entre les centres métalliques, tandis que le monomère n'a démontré qu'une seule oxydation. Le degré de communication entre les deux centres métalliques a été déterminé à l'aide de la classification de Robin-Day ainsi qu'à l'aide de calculs basés sur la théorie de Hush. Selon ces calculs, le complexe étudié serait compris dans la classe II. Le complexe ici étudié diffère considérablement de ceux étudiés par Robin-Day, ce qui rend l'interprétation de ces résultats quelque peu difficile. Il convient alors de faire preuve de créativité. Selon les calculs TD-DFT et l'interprétation des résultats de spectroélectrochimie, l'hypothèse émise est que les ligands AMOX ne seraient pas complètement innocents, donc suspicieux. De plus, la notion de valence mixte selon Robin-Day implique le transfert d'énergie d'un centre métallique à l'autre, cependant les résultats obtenus pour le complexe étudié supposent qu'il s'agirait de transfert hautement contaminé par les ligands. Ces résultats démontrent qu'il y a bel et bien un certain degré de communication d'un bout à l'autre de la molécule, mais que l'interprétation de ce transfert à l'aide des théories

mentionnées ci-haut est peu représentative. Il y aurait donc un univers entier entre la classe II et III.

L'investigation des propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes de métaux de la première rangée et des ligands hydroxyamidines en vue d'applications au sein de matériaux fonctionnels a été effectuée. Les différentes voies de synthèse d'hydroxyamidines ont été étudiées. Une stratégie d'assemblage de leurs complexes supramoléculaires impliquant des métaux de transition abondants et peu dispendieux de la première rangée a été développée. Les propriétés de complexation des amox résultantes comportant des motifs sélectionnés ont été déterminées et les propriétés photophysiques et électrochimiques d'une série de complexes de métaux de transition de la première rangée ont été étudiées.

Chapitre 5 : Information Supplémentaire

5.1 Echem

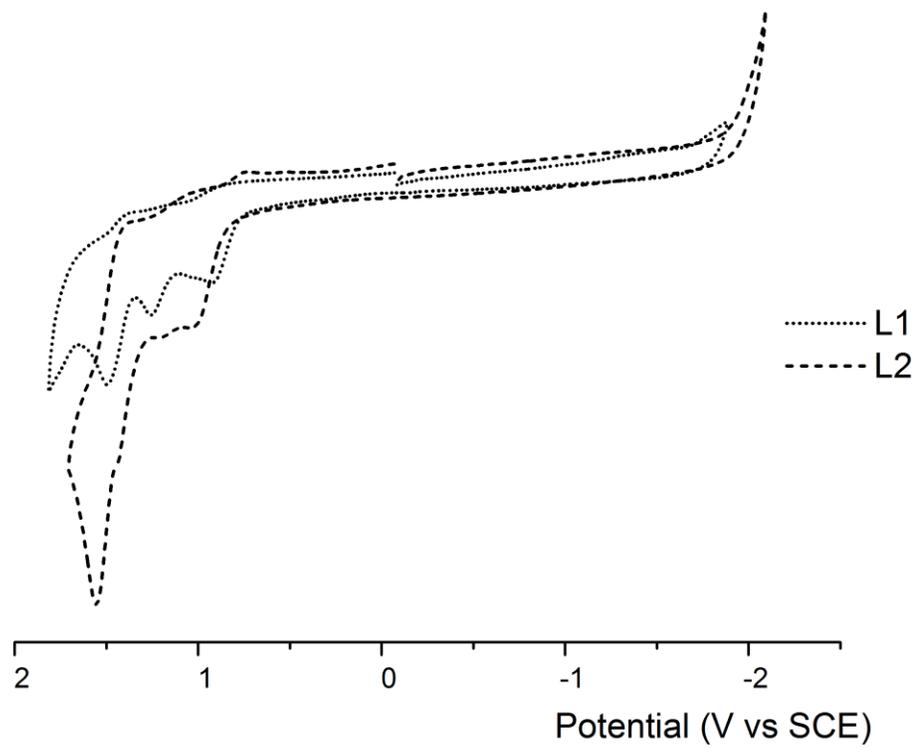


Figure 5.1 – Voltampérogrammes des composés **L1** et **L2** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

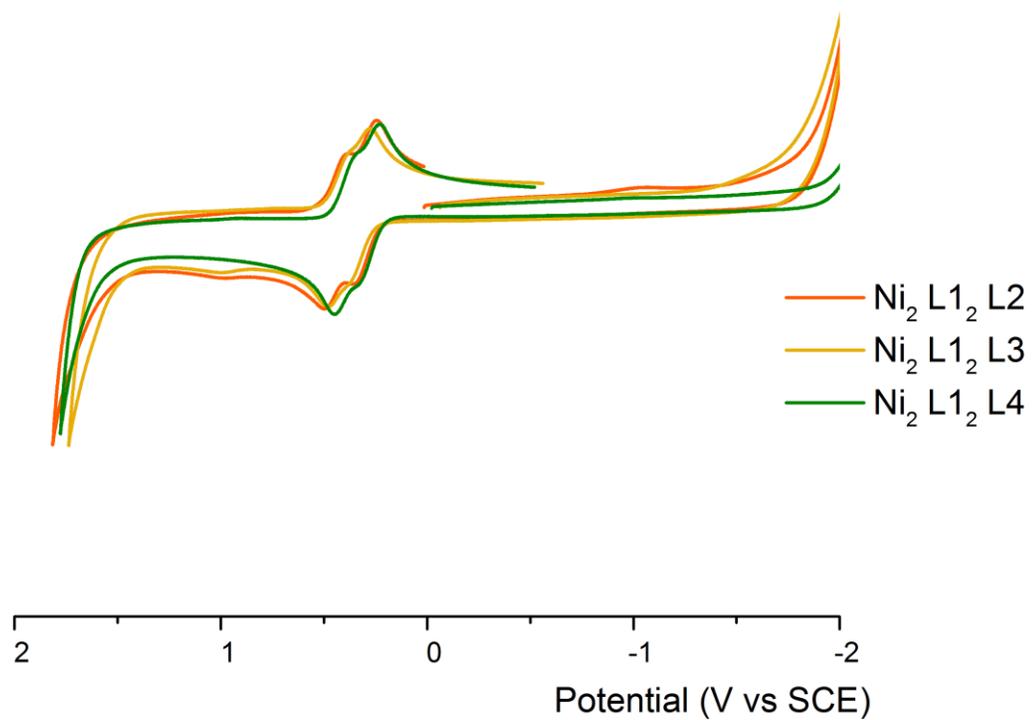


Figure 5.2 – Voltampérogrammes des composés $\text{Ni}_2 \text{L1}_2 \text{L2}$, $\text{Ni}_2 \text{L1}_2 \text{L3}$ et $\text{Ni}_2 \text{L1}_2 \text{L4}$ obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

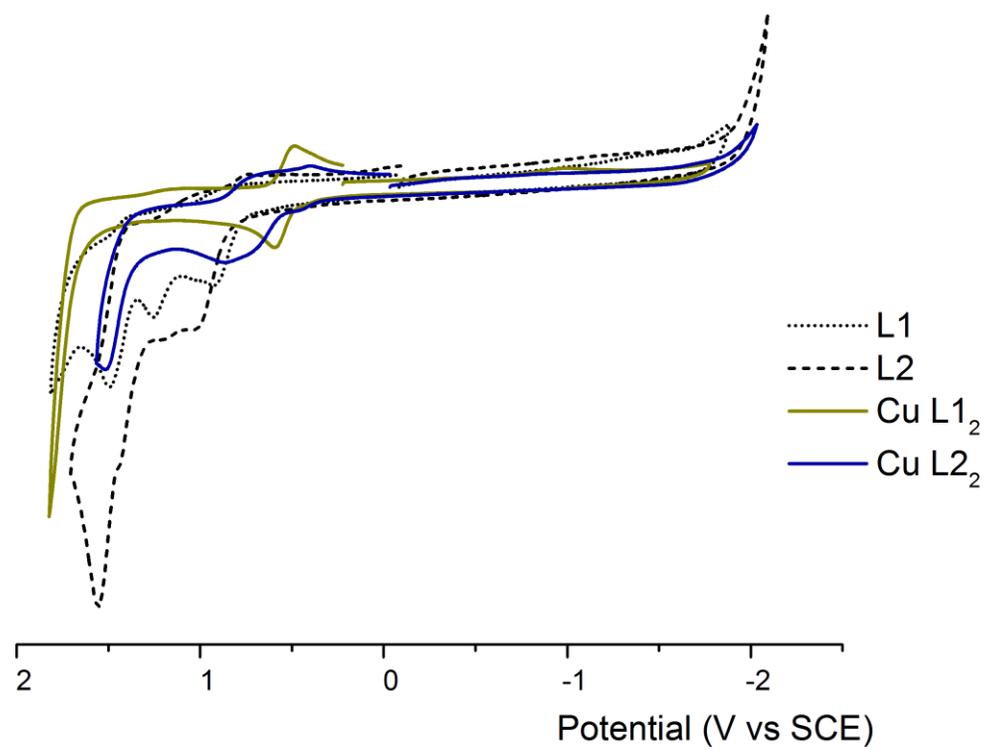


Figure 5.3 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **L2**, **CuL1₂** et **CuL2₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

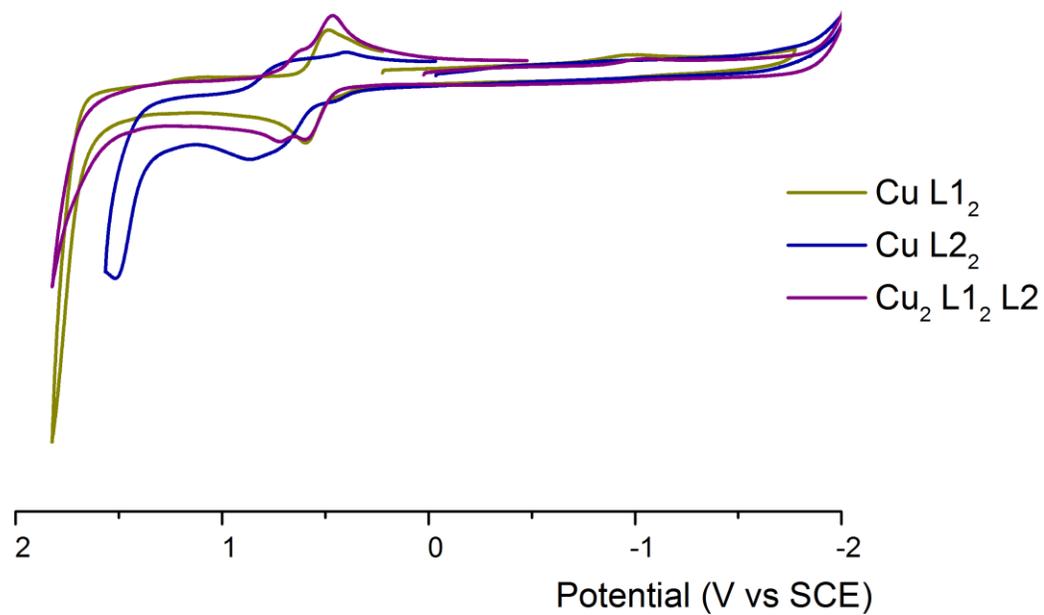


Figure 5.4 – Voltampérogrammes des composés CuL1_2 , CuL2_2 et $\text{Cu}_2\text{L1}_2\text{L2}$ obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

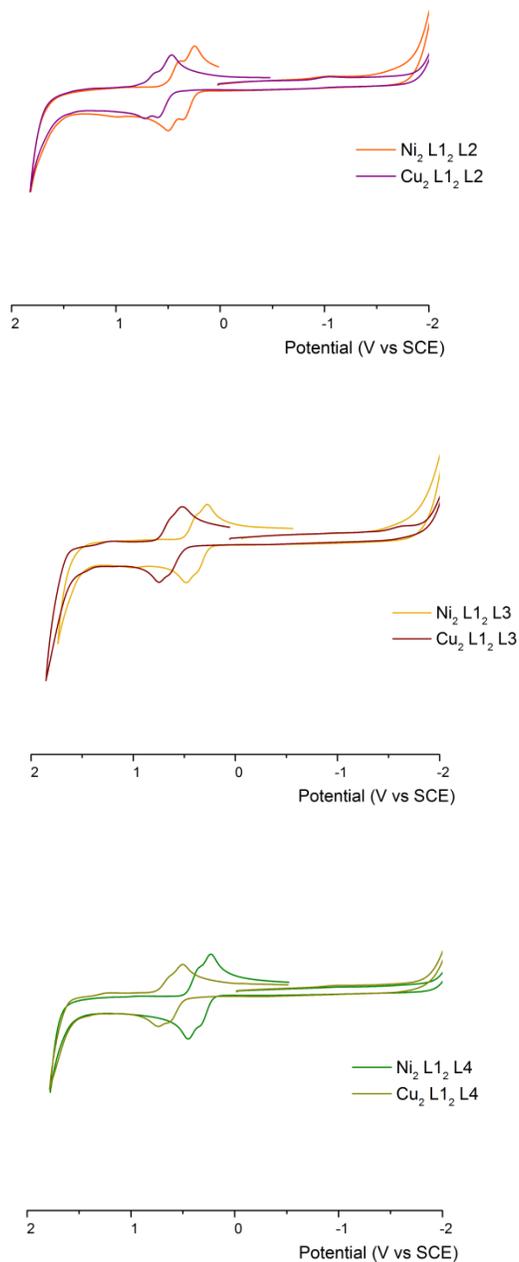


Figure 5.5 – Voltampérogrammes des dimères de Ni(II) et de Cu(II) **Ni₂ L₁₂ L₂**, **Ni₂ L₁₂ L₃**, **Ni₂ L₁₂ L₄**, **Cu₂ L₁₂ L₂**, **Cu₂ L₁₂ L₃** et **Cu₂ L₁₂ L₄** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

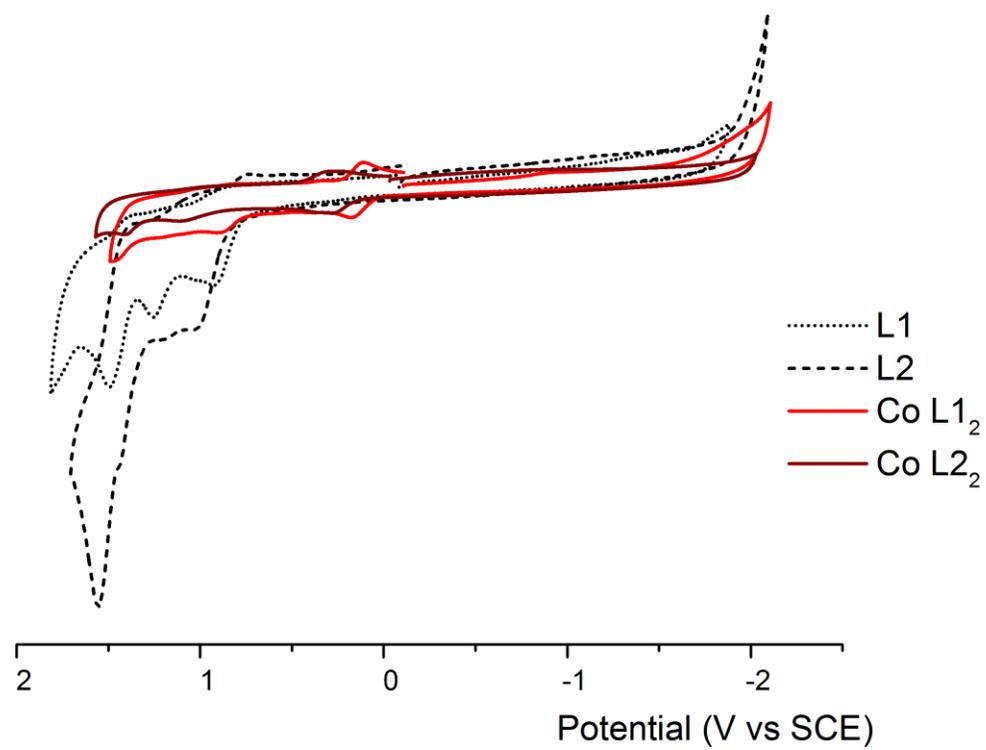


Figure 5.6 – Voltampérogrammes des composés **L1**, **L2**, **CoL1₂** et **CoL2₂** obtenus dans le DCM à une vitesse de balayage de 100 mV/s

5.2 UV-vis

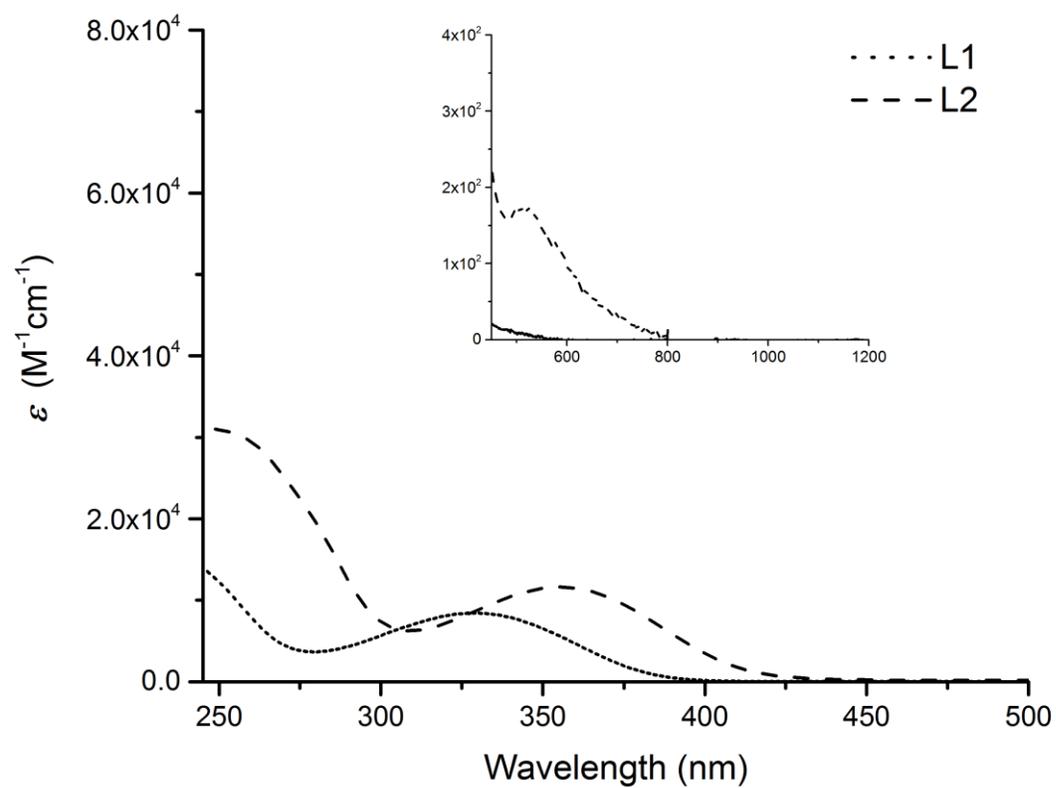


Figure 5.7 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1** et **L2** à température ambiante dans le DCM

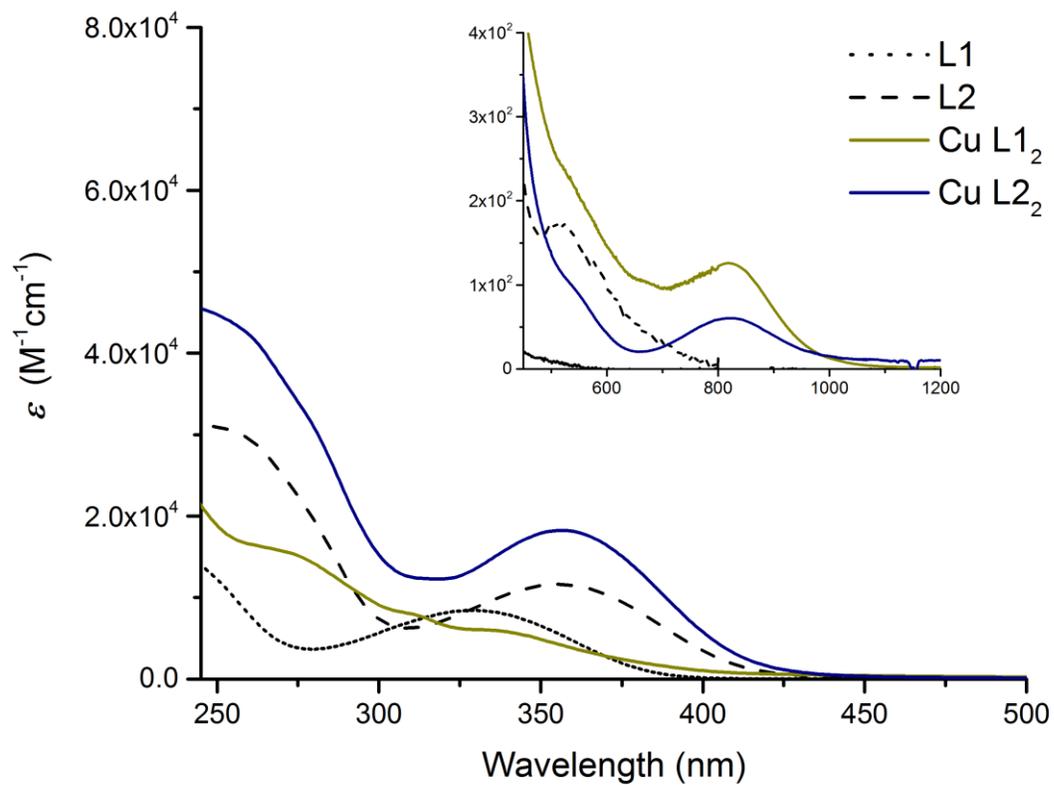


Figure 5.8 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **L2**, **CuL1₂** et **CuL2₂** à température ambiante dans le DCM

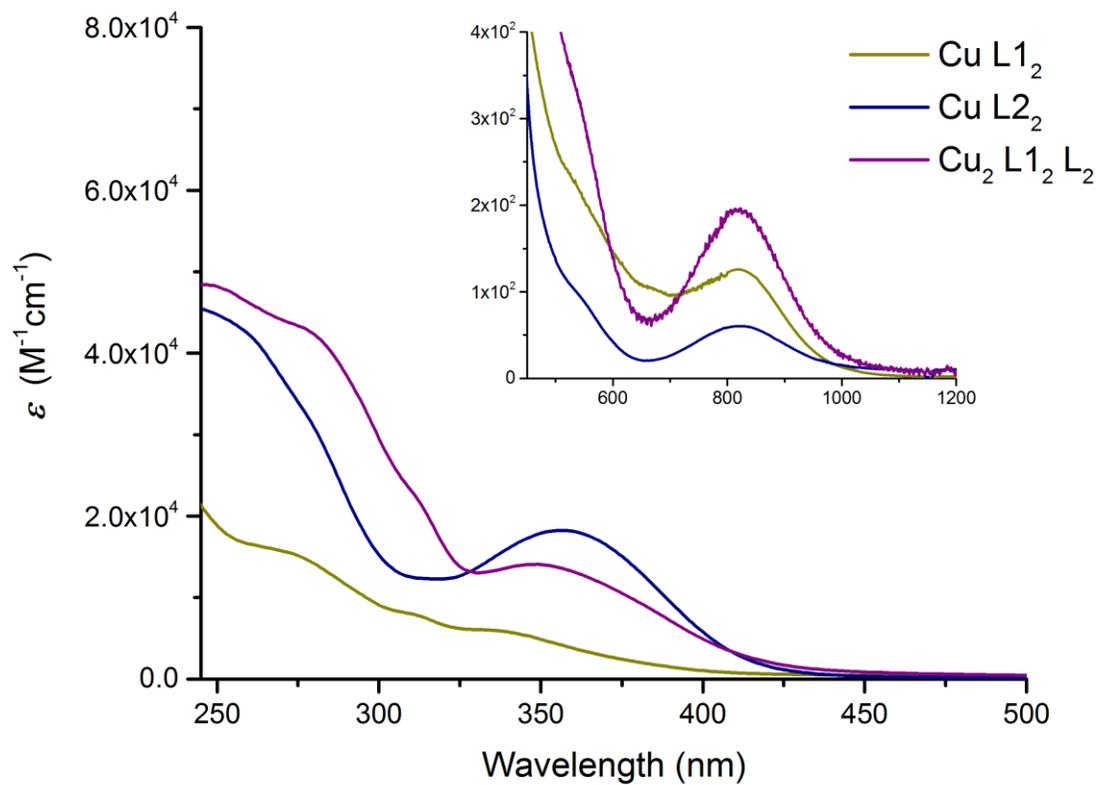


Figure 5.9 – Spectres d'absorption électronique des composés CuL1_2 , CuL2_2 et $\text{Cu}_2\text{L1}_2\text{L}_2$ à température ambiante dans le DCM

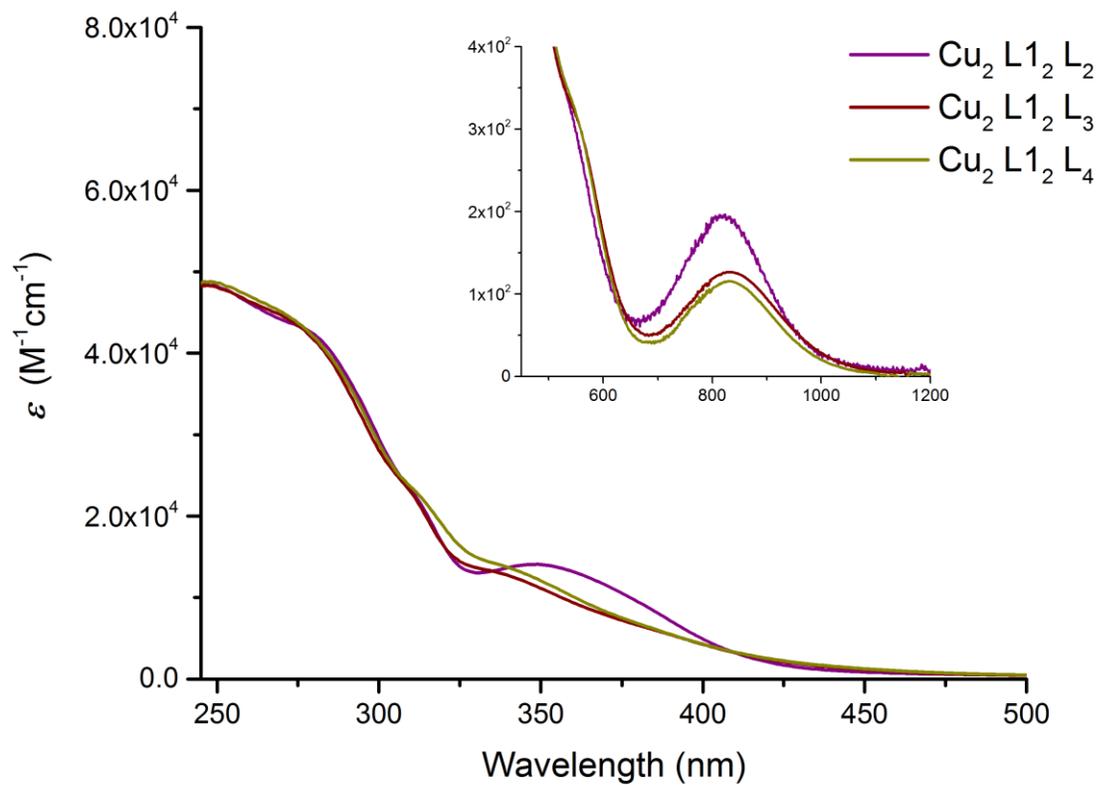


Figure 5.10 – Spectres d'absorption électronique des composés $\text{Cu}_2 \text{L1}_2 \text{L}_2$, $\text{Cu}_2 \text{L1}_2 \text{L}_3$ et $\text{Cu}_2 \text{L1}_2 \text{L}_4$ à température ambiante dans le DCM

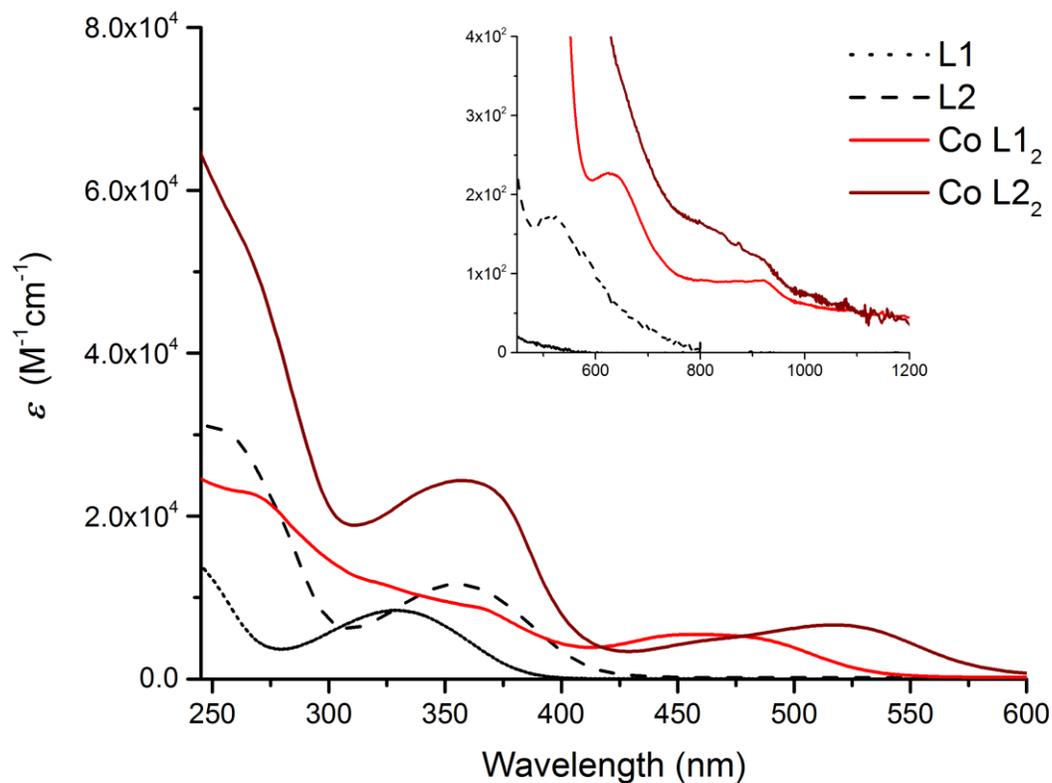
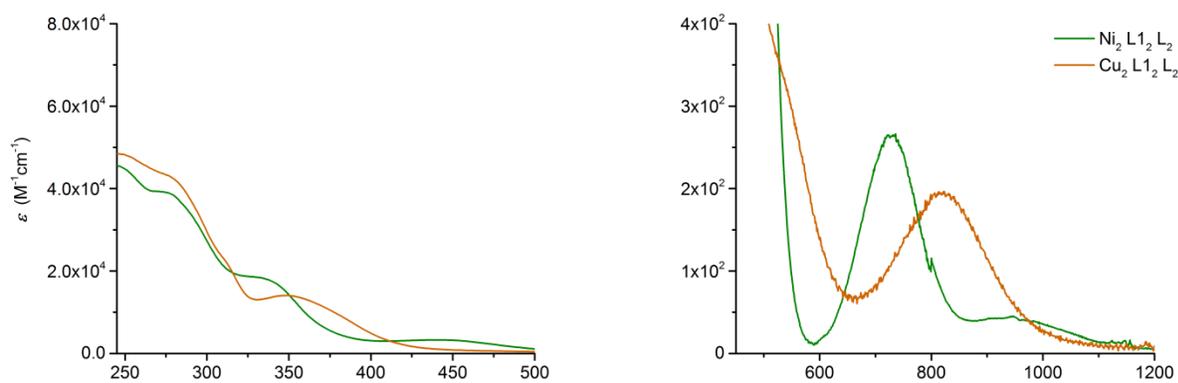


Figure 5.11 – Spectres d'absorption électronique des composés **L1**, **L2**, **CoL1₂** et **CoL2₂** à température ambiante dans le DCM



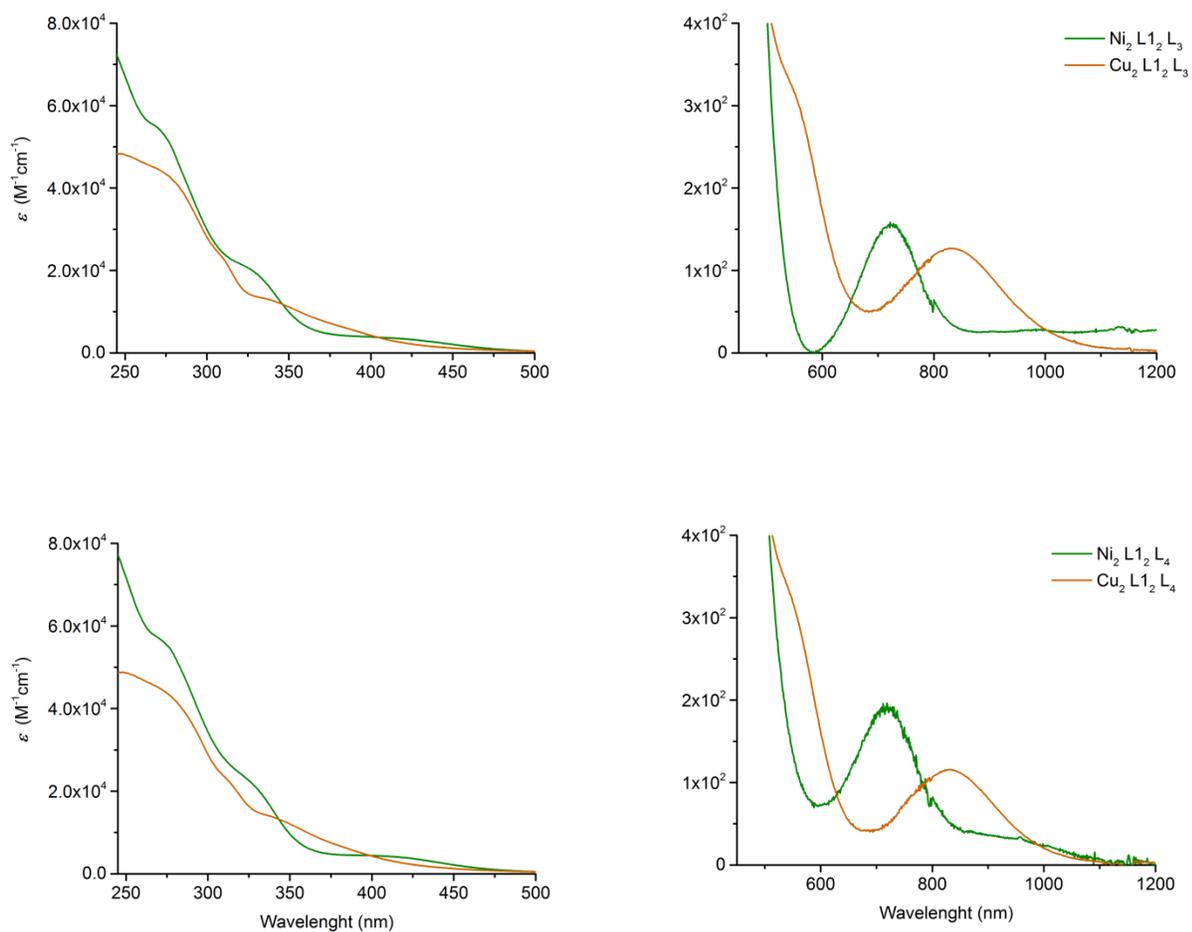


Figure 5.12 – Spectres d’absorption électronique des dimères de Ni(II) et de Cu(II) **Ni₂ L₁₂ L₂**, **Ni₂ L₁₂ L₃**, **Ni₂ L₁₂ L₄**, **Cu₂ L₁₂ L₂**, **Cu₂ L₁₂ L₃** et **Cu₂ L₁₂ L₄** à température ambiante dans le DCM

5.3 DFT calculation

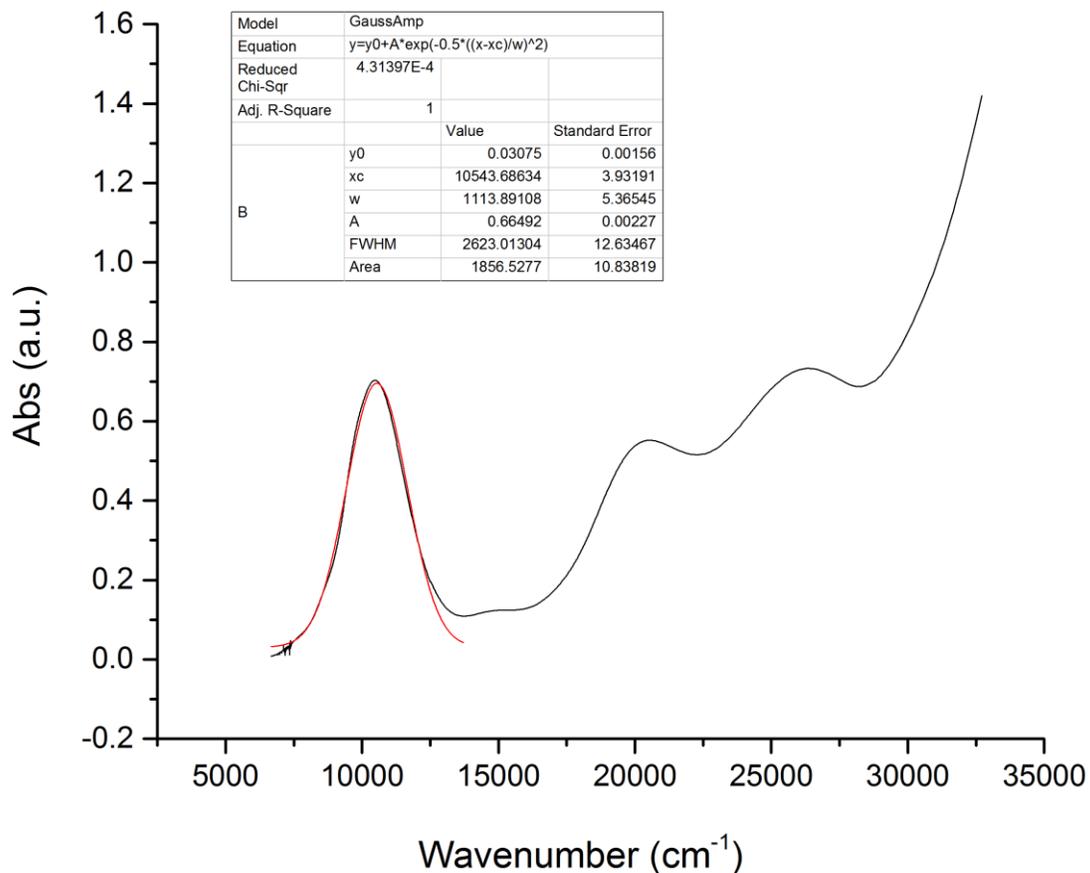


Figure 5.13 – Déconvolution de la bande IVCT du dimère $\text{Ni}_2 \text{L}_1 \text{L}_2$

Tableau 5.1 – Coordonnées des atomes calculées après optimisation géométrique du complexe $\text{NiL}_1 \text{L}_2$

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	28	0	0	0	0.081229
2	8	0	1.219793	1.425228	0.146372
3	7	0	0.526182	2.68768	0.119679
4	7	0	-1.34286	1.37598	-0.02774

5	6	0	-2.72721	1.146417	-0.38426
6	6	0	-3.67639	0.859906	0.639433
7	6	0	-5.03011	0.694925	0.275086
8	1	0	-5.76786	0.487616	1.046589
9	6	0	-5.44349	0.791036	-1.06208
10	1	0	-6.49281	0.670403	-1.32113
11	6	0	-4.49018	1.022314	-2.06524
12	1	0	-4.81005	1.064513	-3.10357
13	6	0	-3.12512	1.19382	-1.75338
14	6	0	-3.28716	0.684249	2.113421
15	1	0	-2.20524	0.832474	2.198757
16	6	0	-3.60522	-0.76051	2.58325
17	1	0	-3.09434	-1.48997	1.948424
18	1	0	-3.27141	-0.90445	3.619515
19	1	0	-4.68548	-0.95662	2.549148
20	6	0	-3.99175	1.697069	3.055977
21	1	0	-3.69686	1.504753	4.096328
22	1	0	-3.73216	2.737538	2.826562
23	1	0	-5.08412	1.603687	2.99695
24	6	0	-2.12118	1.351729	-2.9023
25	1	0	-1.14334	1.607566	-2.48198
26	6	0	-2.51406	2.472197	-3.89812
27	1	0	-2.64355	3.433391	-3.3873
28	1	0	-1.73047	2.59128	-4.65884
29	1	0	-3.44906	2.236749	-4.42282
30	6	0	-1.95556	-0.00046	-3.64898
31	1	0	-1.62663	-0.78849	-2.96116
32	1	0	-2.90508	-0.31566	-4.10185
33	1	0	-1.21123	0.094441	-4.45043
34	6	0	-0.81555	2.614902	-0.05395
35	6	0	-1.5617	3.880513	-0.34434
36	6	0	-2.74946	4.222528	0.337212
37	1	0	-3.14288	3.566852	1.103247
38	6	0	-3.42832	5.415211	0.035443
39	1	0	-4.33878	5.665327	0.57362
40	6	0	-2.93275	6.282611	-0.95804
41	1	0	-3.45903	7.204633	-1.19165
42	6	0	-1.75281	5.944469	-1.64899
43	1	0	-1.3654	6.601611	-2.4231
44	6	0	-1.07342	4.752772	-1.34357

45	1	0	-0.17554	4.491301	-1.89273
46	6	0	1.312285	3.81138	0.576845
47	6	0	1.068318	4.371394	1.868069
48	6	0	1.888736	5.441889	2.279996
49	1	0	1.726089	5.900568	3.249757
50	6	0	2.927836	5.923434	1.465195
51	1	0	3.550727	6.744764	1.811351
52	6	0	3.162504	5.342579	0.21111
53	1	0	3.970726	5.718638	-0.41062
54	6	0	2.359539	4.281258	-0.25889
55	6	0	0	3.810624	2.819101
56	1	0	-0.86717	3.505686	2.226525
57	6	0	0.523214	2.536566	3.537284
58	1	0	0.807232	1.765351	2.814853
59	1	0	1.4009	2.772194	4.153878
60	1	0	-0.25726	2.129343	4.194449
61	6	0	-0.51673	4.836045	3.854419
62	1	0	-0.85222	5.765166	3.376192
63	1	0	-1.36791	4.406048	4.397778
64	1	0	0.249298	5.089029	4.598649
65	6	0	2.655301	3.668992	-1.63024
66	1	0	1.881063	2.924277	-1.84246
67	6	0	4.017866	2.927457	-1.61421
68	1	0	4.200425	2.448656	-2.58502
69	1	0	4.843396	3.62608	-1.42089
70	1	0	4.033935	2.150181	-0.84353
71	6	0	2.638413	4.729186	-2.76271
72	1	0	2.778671	4.239619	-3.73554
73	1	0	1.691867	5.283562	-2.7947
74	1	0	3.447304	5.461152	-2.64032
75	8	0	-1.21979	-1.42523	0.146372
76	7	0	-0.52618	-2.68768	0.119679
77	7	0	1.34286	-1.37598	-0.02774
78	6	0	2.727214	-1.14642	-0.38426
79	6	0	3.67639	-0.85991	0.639433
80	6	0	5.030114	-0.69493	0.275086
81	1	0	5.767859	-0.48762	1.046589
82	6	0	5.443492	-0.79104	-1.06208
83	1	0	6.492807	-0.6704	-1.32113
84	6	0	4.490179	-1.02231	-2.06524

85	1	0	4.810052	-1.06451	-3.10357
86	6	0	3.125123	-1.19382	-1.75338
87	6	0	3.28716	-0.68425	2.113421
88	1	0	2.205238	-0.83247	2.198757
89	6	0	3.605224	0.76051	2.58325
90	1	0	3.094336	1.489968	1.948424
91	1	0	3.271409	0.904448	3.619515
92	1	0	4.685477	0.956617	2.549148
93	6	0	3.991745	-1.69707	3.055977
94	1	0	3.696857	-1.50475	4.096328
95	1	0	3.732155	-2.73754	2.826562
96	1	0	5.084115	-1.60369	2.99695
97	6	0	2.12118	-1.35173	-2.9023
98	1	0	1.143339	-1.60757	-2.48198
99	6	0	2.51406	-2.4722	-3.89812
100	1	0	2.643545	-3.43339	-3.3873
101	1	0	1.730468	-2.59128	-4.65884
102	1	0	3.449057	-2.23675	-4.42282
103	6	0	1.955559	0.000458	-3.64898
104	1	0	1.626632	0.788489	-2.96116
105	1	0	2.905083	0.315659	-4.10185
106	1	0	1.211232	-0.09444	-4.45043
107	6	0	0.815551	-2.6149	-0.05395
108	6	0	1.561696	-3.88051	-0.34434
109	6	0	2.749461	-4.22253	0.337212
110	1	0	3.142877	-3.56685	1.103247
111	6	0	3.428315	-5.41521	0.035443
112	1	0	4.338781	-5.66533	0.57362
113	6	0	2.932745	-6.28261	-0.95804
114	1	0	3.45903	-7.20463	-1.19165
115	6	0	1.752814	-5.94447	-1.64899
116	1	0	1.365396	-6.60161	-2.4231
117	6	0	1.073418	-4.75277	-1.34357
118	1	0	0.17554	-4.4913	-1.89273
119	6	0	-1.31229	-3.81138	0.576845
120	6	0	-1.06832	-4.37139	1.868069
121	6	0	-1.88874	-5.44189	2.279996
122	1	0	-1.72609	-5.90057	3.249757
123	6	0	-2.92784	-5.92343	1.465195
124	1	0	-3.55073	-6.74476	1.811351

125	6	0	-3.1625	-5.34258	0.21111
126	1	0	-3.97073	-5.71864	-0.41062
127	6	0	-2.35954	-4.28126	-0.25889
128	6	0	0	-3.81062	2.819101
129	1	0	0.867168	-3.50569	2.226525
130	6	0	-0.52321	-2.53657	3.537284
131	1	0	-0.80723	-1.76535	2.814853
132	1	0	-1.4009	-2.77219	4.153878
133	1	0	0.257264	-2.12934	4.194449
134	6	0	0.51673	-4.83605	3.854419
135	1	0	0.852222	-5.76517	3.376192
136	1	0	1.367905	-4.40605	4.397778
137	1	0	-0.2493	-5.08903	4.598649
138	6	0	-2.6553	-3.66899	-1.63024
139	1	0	-1.88106	-2.92428	-1.84246
140	6	0	-4.01787	-2.92746	-1.61421
141	1	0	-4.20043	-2.44866	-2.58502
142	1	0	-4.8434	-3.62608	-1.42089
143	1	0	-4.03394	-2.15018	-0.84353
144	6	0	-2.63841	-4.72919	-2.76271
145	1	0	-2.77867	-4.23962	-3.73554
146	1	0	-1.69187	-5.28356	-2.7947
147	1	0	-3.4473	-5.46115	-2.64032

Tableau 5.2 – Orbitales moléculaires calculées par TD-DFT du complexe **NiL₂**

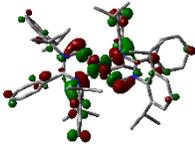
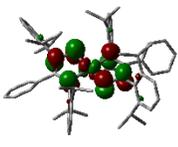
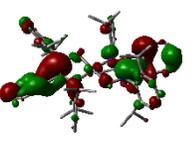
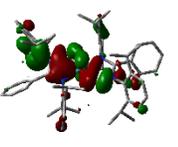
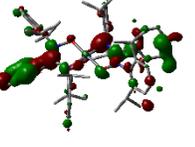
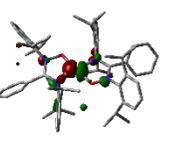
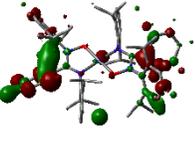
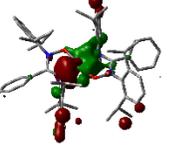
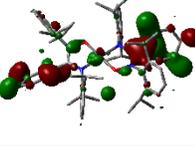
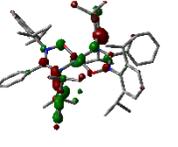
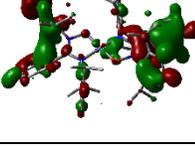
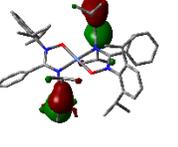
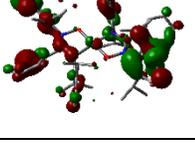
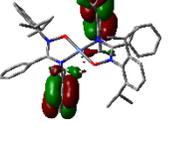
Orbitales Moléculaires (Énergie, eV)	Fragments	Contribution (%)	Visualisation	Orbitales Moléculaires (Énergie, eV)	Fragments	Contribution (%)	Visualisation
LUMO (-1.42)	Ph-NO	7		HOMO (-4.95)	Ph-NO	4	
	Ni	47			Ni	22	
	ONCN	24			ONCN	71	
	Ph-N	14			Ph-N	3	
	Ph-C	9			Ph-C	1	
LUMO+1 (-1.33)	Ph-NO	15		HOMO-1 (-5.85)	Ph-NO	9	
	Ni	2			Ni	5	
	ONCN	33			ONCN	76	
	Ph-N	2			Ph-N	9	
	Ph-C	48			Ph-C	2	
LUMO+2 (-1.29)	Ph-NO	10		HOMO-2 (-5.98)	Ph-NO	1	
	Ni	1			Ni	83	
	ONCN	30			ONCN	7	
	Ph-N	3			Ph-N	8	
	Ph-C	55			Ph-C	0	
LUMO+3 (-0.62)	Ph-NO	25		HOMO-3 (-6.16)	Ph-NO	1	
	Ni	0			Ni	28	
	ONCN	3			ONCN	22	
	Ph-N	2			Ph-N	43	
	Ph-C	70			Ph-C	6	
LUMO+4 (-0.56)	Ph-NO	6		HOMO-4 (-6.36)	Ph-NO	3	
	Ni	2			Ni	37	
	ONCN	2			ONCN	15	
	Ph-N	1			Ph-N	43	
	Ph-C	90			Ph-C	2	
LUMO+5 (-0.41)	Ph-NO	55		HOMO-5 (-6.4)	Ph-NO	0	
	Ni	1			Ni	0	
	ONCN	4			ONCN	0	
	Ph-N	6			Ph-N	99	
	Ph-C	36			Ph-C	0	
LUMO+6 (-0.35)	Ph-NO	65		HOMO-6 (-6.41)	Ph-NO	0	
	Ni	3			Ni	0	
	ONCN	3			ONCN	0	
	Ph-N	14			Ph-N	99	
	Ph-C	14			Ph-C	0	

Tableau 5.3 – Coordonnées des atomes calculées après optimisation géométrique du complexe $\text{Ni}_2 \text{L1}_2 \text{L2}$

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.60264	-3.02184	0.253473
2	6	0	-7.635	-2.39633	-0.38453
3	6	0	-2.51234	-3.97193	-0.79693
4	6	0	-7.75706	-2.77582	-1.75337
5	6	0	-1.85682	-5.19188	-0.53702
6	1	0	-1.77024	-5.92748	-1.33301
7	6	0	-7.93003	-4.14257	-2.05954
8	1	0	-8.02249	-4.45013	-3.0983
9	6	0	-1.31721	-5.46446	0.733447
10	1	0	-0.81267	-6.4097	0.91829
11	6	0	-7.97637	-5.11494	-1.04806
12	1	0	-8.10502	-6.16411	-1.30408
13	6	0	-1.44094	-4.52083	1.766783
14	1	0	-1.0416	-4.74154	2.75401
15	6	0	-7.85279	-4.72634	0.295293
16	1	0	-7.88763	-5.48405	1.074203
17	6	0	-2.09559	-3.28906	1.551313
18	6	0	-7.68428	-3.37202	0.65275
19	6	0	-2.86964	-0.51748	0.071528
20	6	0	-8.33169	-0.07351	-0.03985
21	6	0	-3.54323	1.829693	0.002461
22	6	0	-8.65436	2.390432	0.409746
23	6	0	-3.65832	2.660671	1.147542
24	6	0	-9.13755	2.595486	1.731096
25	6	0	-3.41549	4.042354	1.009558
26	1	0	-3.49741	4.68493	1.883623
27	6	0	-9.85866	3.780229	1.993113
28	1	0	-10.2497	3.959698	2.991212
29	6	0	-3.07407	4.595276	-0.23834
30	1	0	-2.88746	5.662715	-0.3301
31	6	0	-10.064	4.740023	0.989968
32	1	0	-10.6191	5.648032	1.213236
33	6	0	-2.98952	3.763914	-1.36859
34	1	0	-2.74618	4.190784	-2.33943
35	6	0	-9.53858	4.537585	-0.29688
36	1	0	-9.68583	5.298156	-1.0587

37	6	0	-3.22971	2.376969	-1.27031
38	6	0	-8.82306	3.364204	-0.61241
39	6	0	-3.11588	-3.70482	-2.16005
40	1	0	-4.20958	-3.76081	-2.11279
41	1	0	-2.76038	-4.43584	-2.89395
42	1	0	-2.87392	-2.69844	-2.52445
43	6	0	-7.65543	-1.76324	-2.90146
44	1	0	-7.68454	-0.75424	-2.4786
45	6	0	-2.24729	-2.30744	2.698
46	1	0	-1.43322	-1.5708	2.703361
47	1	0	-2.21808	-2.83444	3.657819
48	1	0	-3.19168	-1.75642	2.638744
49	6	0	-8.82981	-1.88248	-3.90567
50	1	0	-8.81822	-2.84699	-4.4295
51	1	0	-8.75491	-1.09333	-4.6662
52	1	0	-9.7984	-1.78132	-3.4013
53	6	0	-1.39822	-0.25214	0.03715
54	6	0	-6.29488	-1.89985	-3.63723
55	1	0	-5.46127	-1.75044	-2.94212
56	1	0	-6.21947	-1.15268	-4.43943
57	1	0	-6.19114	-2.89542	-4.08997
58	6	0	-0.79182	0.61544	0.970969
59	1	0	-1.3877	1.086455	1.744025
60	6	0	-7.53093	-3.00323	2.133495
61	1	0	-7.60824	-1.91274	2.219279
62	6	0	0.587141	0.864124	0.923982
63	1	0	1.03083	1.524257	1.661763
64	6	0	-6.12629	-3.40438	2.658411
65	1	0	-5.99558	-4.4949	2.621016
66	1	0	-6.00297	-3.08328	3.702518
67	1	0	-5.34654	-2.94361	2.045266
68	6	0	-4.04648	2.080461	2.492493
69	1	0	-5.01644	1.575372	2.419106
70	1	0	-4.11497	2.867013	3.252407
71	1	0	-3.3251	1.330373	2.845475
72	6	0	-8.62696	-3.6379	3.029543
73	1	0	-9.63981	-3.41764	2.669271
74	1	0	-8.53849	-3.256	4.055414
75	1	0	-8.52349	-4.72965	3.075581
76	6	0	-3.17789	1.507266	-2.5121

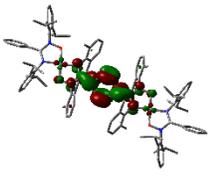
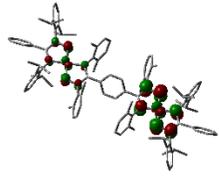
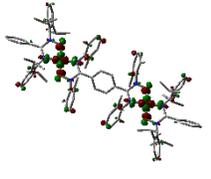
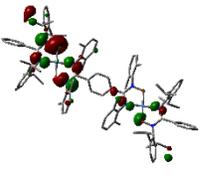
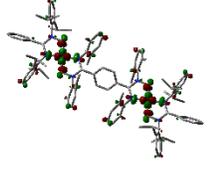
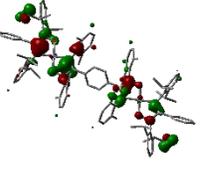
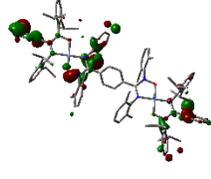
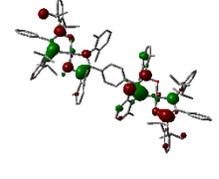
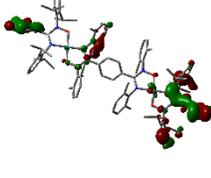
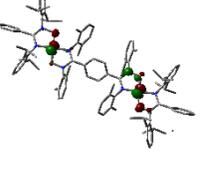
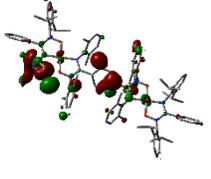
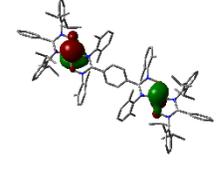
77	1	0	-2.27232	0.886442	-2.53861
78	1	0	-3.18045	2.124842	-3.41703
79	1	0	-4.03726	0.826338	-2.55259
80	6	0	-9.79398	-0.33795	-0.21537
81	6	0	-10.4949	0.238132	-1.29734
82	1	0	-9.97083	0.870252	-2.00663
83	6	0	-11.8654	-0.01909	-1.47548
84	1	0	-12.3926	0.427047	-2.31461
85	6	0	-12.5515	-0.85495	-0.57252
86	1	0	-13.6115	-1.05369	-0.70928
87	6	0	-11.856	-1.43296	0.507805
88	1	0	-12.3779	-2.07718	1.210502
89	6	0	-10.485	-1.17757	0.683281
90	1	0	-9.9601	-1.6172	1.523342
91	6	0	-8.20512	3.197295	-2.00267
92	1	0	-7.87597	2.156813	-2.10586
93	6	0	-6.93953	4.088183	-2.13107
94	1	0	-7.19877	5.151238	-2.03362
95	1	0	-6.46967	3.941539	-3.11317
96	1	0	-6.20762	3.834526	-1.35728
97	6	0	-9.20109	3.50663	-3.14871
98	1	0	-10.1213	2.914463	-3.06432
99	1	0	-8.73645	3.280501	-4.11732
100	1	0	-9.48671	4.56625	-3.16084
101	6	0	-8.85888	1.620319	2.87877
102	1	0	-8.34391	0.742078	2.474803
103	6	0	-7.9066	2.267867	3.920939
104	1	0	-7.65404	1.541276	4.70471
105	1	0	-8.37876	3.134041	4.402824
106	1	0	-6.97625	2.605748	3.450555
107	6	0	-10.1601	1.135239	3.56785
108	1	0	-10.6907	1.966656	4.049643
109	1	0	-9.92096	0.398416	4.346208
110	1	0	-10.8434	0.667386	2.84994
111	7	0	-3.82729	0.424358	0.133183
112	7	0	-7.37206	-1.01533	-0.05016
113	7	0	-3.31233	-1.79446	0.000243
114	7	0	-7.89878	1.198593	0.106505
115	8	0	-4.73861	-1.95314	-0.07752
116	8	0	-6.47319	1.366047	0.192074

117	28	0	-5.6038	-0.29311	0.059812
118	6	0	2.603331	3.023474	-0.28018
119	6	0	2.509544	3.976278	0.767457
120	6	0	1.853776	5.195043	0.50261
121	1	0	1.764505	5.93265	1.296442
122	6	0	1.317452	5.463916	-0.77002
123	1	0	0.812653	6.408271	-0.95866
124	6	0	1.444891	4.517787	-1.80064
125	1	0	1.048255	4.735725	-2.78957
126	6	0	2.099856	3.287087	-1.58015
127	6	0	2.870537	0.519815	-0.09118
128	6	0	3.543814	-1.82748	-0.01957
129	6	0	3.661125	-2.65632	-1.16601
130	6	0	3.417808	-4.0382	-1.03102
131	1	0	3.501349	-4.67926	-1.90605
132	6	0	3.073813	-4.5933	0.215194
133	1	0	2.886803	-5.66087	0.304637
134	6	0	2.987163	-3.76401	1.346845
135	1	0	2.741953	-4.19269	2.316427
136	6	0	3.227766	-2.37693	1.251581
137	6	0	3.110074	3.713464	2.132709
138	1	0	4.20369	3.773827	2.088461
139	1	0	2.749665	4.444156	2.864546
140	1	0	2.871128	2.706619	2.497733
141	6	0	2.256105	2.302801	-2.72393
142	1	0	1.443635	1.564413	-2.72929
143	1	0	2.228038	2.827219	-3.6852
144	1	0	3.201548	1.753989	-2.66095
145	6	0	1.398998	0.254565	-0.05848
146	6	0	0.792633	-0.61303	-0.99229
147	1	0	1.388551	-1.08437	-1.76513
148	6	0	-0.5864	-0.8616	-0.94538
149	1	0	-1.03007	-1.5218	-1.68312
150	6	0	4.052098	-2.0738	-2.50915
151	1	0	5.022436	-1.56967	-2.43365
152	1	0	4.121082	-2.85886	-3.27055
153	1	0	3.332118	-1.32227	-2.86185
154	6	0	3.174117	-1.50899	2.494441
155	1	0	2.269754	-0.88632	2.519277
156	1	0	3.173083	-2.12773	3.398566

157	1	0	4.034778	-0.82983	2.537833
158	7	0	3.828446	-0.42198	-0.14722
159	7	0	3.31283	1.797078	-0.02189
160	8	0	4.738888	1.956242	0.058476
161	6	0	7.636468	2.399131	0.378706
162	6	0	7.754648	2.786582	1.745755
163	6	0	7.928305	4.154872	2.044491
164	1	0	8.01765	4.468329	3.081777
165	6	0	7.978906	5.121368	1.027614
166	1	0	8.107956	6.171848	1.277992
167	6	0	7.85894	4.725105	-0.31379
168	1	0	7.896896	5.478181	-1.09703
169	6	0	7.690022	3.368899	-0.66392
170	6	0	8.33147	0.073177	0.052469
171	6	0	8.651509	-2.39552	-0.37613
172	6	0	9.142272	-2.61238	-1.69283
173	6	0	9.858968	-3.80256	-1.94175
174	1	0	10.25537	-3.99099	-2.93605
175	6	0	10.05274	-4.75644	-0.93065
176	1	0	10.60426	-5.66897	-1.14405
177	6	0	9.520321	-4.54207	0.351351
178	1	0	9.658613	-5.2979	1.11956
179	6	0	8.809013	-3.36272	0.654067
180	6	0	7.647924	1.781285	2.899829
181	1	0	7.676006	0.769582	2.483446
182	6	0	8.820005	1.904513	3.906299
183	1	0	8.808614	2.872124	4.424366
184	1	0	8.741952	1.11995	4.671246
185	1	0	9.789659	1.7989	3.404923
186	6	0	6.285906	1.925341	3.631404
187	1	0	5.45353	1.772951	2.935477
188	1	0	6.207181	1.183593	4.438302
189	1	0	6.183027	2.924039	4.077368
190	6	0	7.541038	2.992116	-2.14309
191	1	0	7.614759	1.900881	-2.22232
192	6	0	6.140104	3.395713	-2.67609
193	1	0	6.013626	4.486934	-2.64563
194	1	0	6.019818	3.069041	-3.71883
195	1	0	5.355943	2.941627	-2.06358
196	6	0	8.643033	3.617819	-3.0382

197	1	0	9.653577	3.396053	-2.67245
198	1	0	8.55748	3.230506	-4.06228
199	1	0	8.543593	4.709665	-3.09067
200	6	0	9.793409	0.33662	0.232051
201	6	0	10.48911	-0.23238	1.32105
202	1	0	9.961124	-0.85806	2.033054
203	6	0	11.85942	0.02372	1.502388
204	1	0	12.38267	-0.41682	2.346921
205	6	0	12.55047	0.851333	0.595568
206	1	0	13.61025	1.049221	0.734794
207	6	0	11.86015	1.422188	-0.49186
208	1	0	12.38586	2.059904	-1.19759
209	6	0	10.4893	1.167911	-0.67057
210	1	0	9.968356	1.601725	-1.51611
211	6	0	8.185833	-3.18236	2.040403
212	1	0	7.855243	-2.14127	2.131836
213	6	0	6.921344	-4.07379	2.175939
214	1	0	7.181879	-5.13729	2.087393
215	1	0	6.451683	-3.9197	3.157014
216	1	0	6.188294	-3.82793	1.400689
217	6	0	9.179445	-3.47863	3.192174
218	1	0	10.09908	-2.88614	3.104148
219	1	0	8.712092	-3.24346	4.157328
220	1	0	9.466604	-4.53767	3.215459
221	6	0	8.875721	-1.6442	-2.84928
222	1	0	8.364028	-0.75974	-2.45483
223	6	0	7.924944	-2.29391	-3.89146
224	1	0	7.680645	-1.57181	-4.68198
225	1	0	8.394359	-3.16653	-4.36435
226	1	0	6.990274	-2.62263	-3.42318
227	6	0	10.18353	-1.1721	-3.5349
228	1	0	10.71188	-2.01016	-4.00756
229	1	0	9.952992	-0.43985	-4.32014
230	1	0	10.86557	-0.70273	-2.8168
231	7	0	7.373097	1.016471	0.05131
232	7	0	7.897495	-1.19929	-0.08691
233	8	0	6.472316	-1.36536	-0.17897
234	28	0	5.604418	0.295377	-0.06522

Tableau 5.4 – Orbitales moléculaires calculées par TD-DFT du complexe Ni₂ L₁ L₂

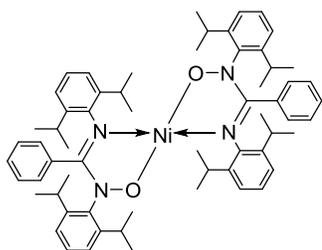
Orbitales Moléculaires (Énergie, eV)	Fragments	Contribution (%)	Visualisation	Orbitales Moléculaires (Énergie, eV)	Fragments	Contribution (%)	Visualisation
LUMO (-1.78)	ONCN _{bridge}	30		HOMO (-4.99)	ONCN _{bridge}	35	
	Ph-NO _{cap}	0			Ph-NO _{cap}	1	
	ONCN _{cap}	1			ONCN _{cap}	36	
	Ph-C _{cap}	0			Ph-C _{cap}	0	
	Ph-N _{bridge}	3			Ph-N _{bridge}	1	
	Ph-N _{cap}	0			Ph-N _{cap}	2	
	Ph _{bridge}	56			Ph _{bridge}	0	
	Ph-NO _{bridge}	4			Ph-NO _{bridge}	2	
Ni	5	Ni	23				
LUMO+1 (-1.41)	ONCN _{bridge}	12		HOMO-1 (-4.99)	ONCN _{bridge}	35	
	Ph-NO _{cap}	5			Ph-NO _{cap}	1	
	ONCN _{cap}	12			ONCN _{cap}	36	
	Ph-C _{cap}	3			Ph-C _{cap}	0	
	Ph-N _{bridge}	8			Ph-N _{bridge}	1	
	Ph-N _{cap}	7			Ph-N _{cap}	2	
	Ph _{bridge}	0			Ph _{bridge}	0	
	Ph-NO _{bridge}	8			Ph-NO _{bridge}	2	
Ni	46	Ni	23				
LUMO+2 (-1.38)	ONCN _{bridge}	14		HOMO-2 (-5.9)	ONCN _{bridge}	38	
	Ph-NO _{cap}	5			Ph-NO _{cap}	2	
	ONCN _{cap}	11			ONCN _{cap}	39	
	Ph-C _{cap}	3			Ph-C _{cap}	1	
	Ph-N _{bridge}	6			Ph-N _{bridge}	6	
	Ph-N _{cap}	7			Ph-N _{cap}	4	
	Ph _{bridge}	2			Ph _{bridge}	1	
	Ph-NO _{bridge}	10			Ph-NO _{bridge}	4	
Ni	43	Ni	5				
LUMO+3 (-1.13)	ONCN _{bridge}	0		HOMO-3 (-5.91)	ONCN _{bridge}	37	
	Ph-NO _{cap}	11			Ph-NO _{cap}	2	
	ONCN _{cap}	25			ONCN _{cap}	38	
	Ph-C _{cap}	60			Ph-C _{cap}	1	
	Ph-N _{bridge}	0			Ph-N _{bridge}	8	
	Ph-N _{cap}	3			Ph-N _{cap}	4	
	Ph _{bridge}	0			Ph _{bridge}	0	
	Ph-NO _{bridge}	1			Ph-NO _{bridge}	4	
Ni	1	Ni	5				
LUMO+4 (-1.13)	ONCN _{bridge}	0		HOMO-4 (-6.00)	ONCN _{bridge}	3	
	Ph-NO _{cap}	11			Ph-NO _{cap}	0	
	ONCN _{cap}	25			ONCN _{cap}	4	
	Ph-C _{cap}	60			Ph-C _{cap}	0	
	Ph-N _{bridge}	0			Ph-N _{bridge}	2	
	Ph-N _{cap}	3			Ph-N _{cap}	6	
	Ph _{bridge}	0			Ph _{bridge}	0	
	Ph-NO _{bridge}	0			Ph-NO _{bridge}	1	
Ni	1	Ni	83				
LUMO+5 (-0.75)	ONCN _{bridge}	2		HOMO-5 (-6.00)	ONCN _{bridge}	3	
	Ph-NO _{cap}	4			Ph-NO _{cap}	0	
	ONCN _{cap}	1			ONCN _{cap}	4	
	Ph-C _{cap}	3			Ph-C _{cap}	0	
	Ph-N _{bridge}	2			Ph-N _{bridge}	1	
	Ph-N _{cap}	1			Ph-N _{cap}	7	

26	6	0	-2.51406	2.472197	-3.89812
27	1	0	-2.64355	3.433391	-3.3873
28	1	0	-1.73047	2.59128	-4.65884
29	1	0	-3.44906	2.236749	-4.42282
30	6	0	-1.95556	-0.00046	-3.64898
31	1	0	-1.62663	-0.78849	-2.96116
32	1	0	-2.90508	-0.31566	-4.10185
33	1	0	-1.21123	0.094441	-4.45043
34	6	0	-0.81555	2.614902	-0.05395
35	6	0	-1.5617	3.880513	-0.34434
36	6	0	-2.74946	4.222528	0.337212
37	1	0	-3.14288	3.566852	1.103247
38	6	0	-3.42832	5.415211	0.035443
39	1	0	-4.33878	5.665327	0.57362
40	6	0	-2.93275	6.282611	-0.95804
41	1	0	-3.45903	7.204633	-1.19165
42	6	0	-1.75281	5.944469	-1.64899
43	1	0	-1.3654	6.601611	-2.4231
44	6	0	-1.07342	4.752772	-1.34357
45	1	0	-0.17554	4.491301	-1.89273
46	6	0	1.312285	3.81138	0.576845
47	6	0	1.068318	4.371394	1.868069
48	6	0	1.888736	5.441889	2.279996
49	1	0	1.726089	5.900568	3.249757
50	6	0	2.927836	5.923434	1.465195
51	1	0	3.550727	6.744764	1.811351
52	6	0	3.162504	5.342579	0.21111
53	1	0	3.970726	5.718638	-0.41062
54	6	0	2.359539	4.281258	-0.25889
55	6	0	0	3.810624	2.819101
56	1	0	-0.86717	3.505686	2.226525
57	6	0	0.523214	2.536566	3.537284
58	1	0	0.807232	1.765351	2.814853
59	1	0	1.4009	2.772194	4.153878
60	1	0	-0.25726	2.129343	4.194449
61	6	0	-0.51673	4.836045	3.854419
62	1	0	-0.85222	5.765166	3.376192
63	1	0	-1.36791	4.406048	4.397778
64	1	0	0.249298	5.089029	4.598649
65	6	0	2.655301	3.668992	-1.63024

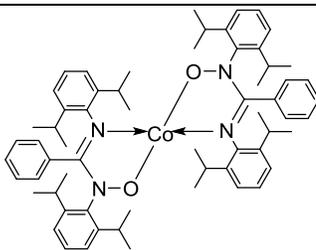
66	1	0	1.881063	2.924277	-1.84246
67	6	0	4.017866	2.927457	-1.61421
68	1	0	4.200425	2.448656	-2.58502
69	1	0	4.843396	3.62608	-1.42089
70	1	0	4.033935	2.150181	-0.84353
71	6	0	2.638413	4.729186	-2.76271
72	1	0	2.778671	4.239619	-3.73554
73	1	0	1.691867	5.283562	-2.7947
74	1	0	3.447304	5.461152	-2.64032
75	8	0	-1.21979	-1.42523	0.146372
76	7	0	-0.52618	-2.68768	0.119679
77	7	0	1.34286	-1.37598	-0.02774
78	6	0	2.727214	-1.14642	-0.38426
79	6	0	3.67639	-0.85991	0.639433
80	6	0	5.030114	-0.69493	0.275086
81	1	0	5.767859	-0.48762	1.046589
82	6	0	5.443492	-0.79104	-1.06208
83	1	0	6.492807	-0.6704	-1.32113
84	6	0	4.490179	-1.02231	-2.06524
85	1	0	4.810052	-1.06451	-3.10357
86	6	0	3.125123	-1.19382	-1.75338
87	6	0	3.28716	-0.68425	2.113421
88	1	0	2.205238	-0.83247	2.198757
89	6	0	3.605224	0.76051	2.58325
90	1	0	3.094336	1.489968	1.948424
91	1	0	3.271409	0.904448	3.619515
92	1	0	4.685477	0.956617	2.549148
93	6	0	3.991745	-1.69707	3.055977
94	1	0	3.696857	-1.50475	4.096328
95	1	0	3.732155	-2.73754	2.826562
96	1	0	5.084115	-1.60369	2.99695
97	6	0	2.12118	-1.35173	-2.9023
98	1	0	1.143339	-1.60757	-2.48198
99	6	0	2.51406	-2.4722	-3.89812
100	1	0	2.643545	-3.43339	-3.3873
101	1	0	1.730468	-2.59128	-4.65884
102	1	0	3.449057	-2.23675	-4.42282
103	6	0	1.955559	0.000458	-3.64898
104	1	0	1.626632	0.788489	-2.96116
105	1	0	2.905083	0.315659	-4.10185

106	1	0	1.211232	-0.09444	-4.45043
107	6	0	0.815551	-2.6149	-0.05395
108	6	0	1.561696	-3.88051	-0.34434
109	6	0	2.749461	-4.22253	0.337212
110	1	0	3.142877	-3.56685	1.103247
111	6	0	3.428315	-5.41521	0.035443
112	1	0	4.338781	-5.66533	0.57362
113	6	0	2.932745	-6.28261	-0.95804
114	1	0	3.45903	-7.20463	-1.19165
115	6	0	1.752814	-5.94447	-1.64899
116	1	0	1.365396	-6.60161	-2.4231
117	6	0	1.073418	-4.75277	-1.34357
118	1	0	0.17554	-4.4913	-1.89273
119	6	0	-1.31229	-3.81138	0.576845
120	6	0	-1.06832	-4.37139	1.868069
121	6	0	-1.88874	-5.44189	2.279996
122	1	0	-1.72609	-5.90057	3.249757
123	6	0	-2.92784	-5.92343	1.465195
124	1	0	-3.55073	-6.74476	1.811351
125	6	0	-3.1625	-5.34258	0.21111
126	1	0	-3.97073	-5.71864	-0.41062
127	6	0	-2.35954	-4.28126	-0.25889
128	6	0	0	-3.81062	2.819101
129	1	0	0.867168	-3.50569	2.226525
130	6	0	-0.52321	-2.53657	3.537284
131	1	0	-0.80723	-1.76535	2.814853
132	1	0	-1.4009	-2.77219	4.153878
133	1	0	0.257264	-2.12934	4.194449
134	6	0	0.51673	-4.83605	3.854419
135	1	0	0.852222	-5.76517	3.376192
136	1	0	1.367905	-4.40605	4.397778
137	1	0	-0.2493	-5.08903	4.598649
138	6	0	-2.6553	-3.66899	-1.63024
139	1	0	-1.88106	-2.92428	-1.84246
140	6	0	-4.01787	-2.92746	-1.61421
141	1	0	-4.20043	-2.44866	-2.58502
142	1	0	-4.8434	-3.62608	-1.42089
143	1	0	-4.03394	-2.15018	-0.84353
144	6	0	-2.63841	-4.72919	-2.76271
145	1	0	-2.77867	-4.23962	-3.73554

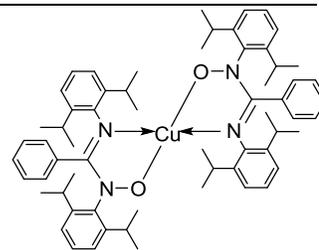
146	1	0	-1.69187	-5.28356	-2.7947
147	1	0	-3.4473	-5.46115	-2.64032



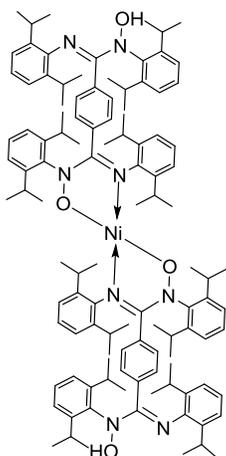
NiL12



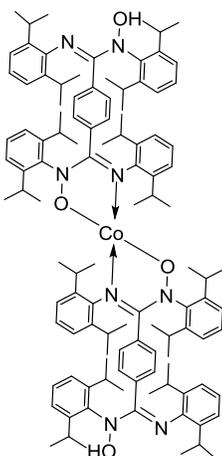
CoL12



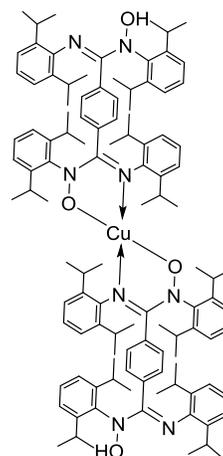
CuL12



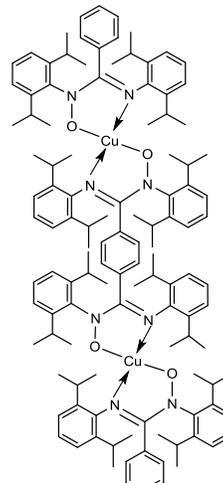
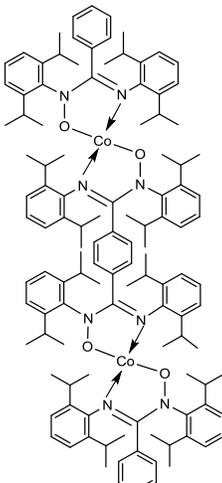
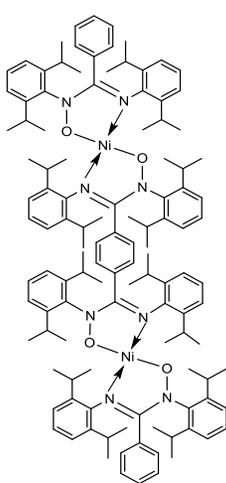
NiL22



CoL22



CuL22



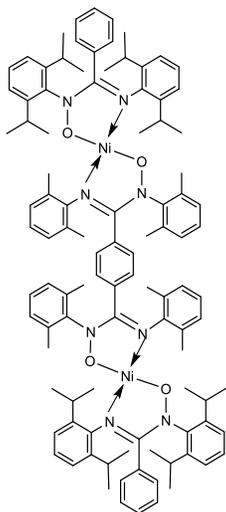
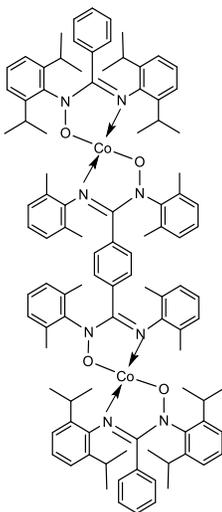
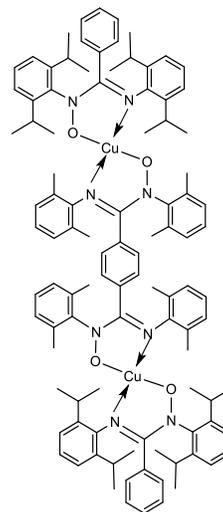
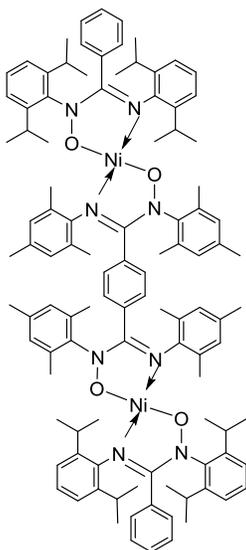
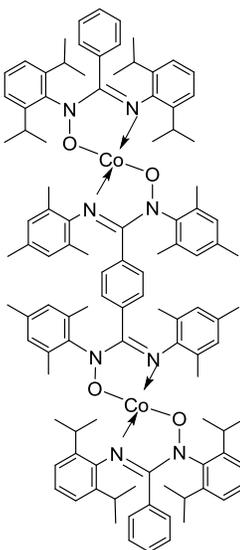
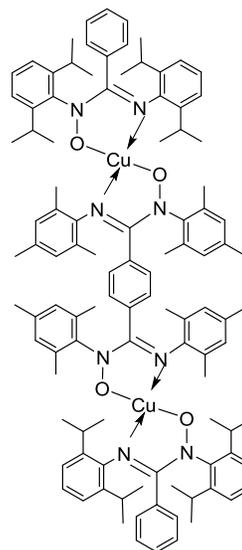
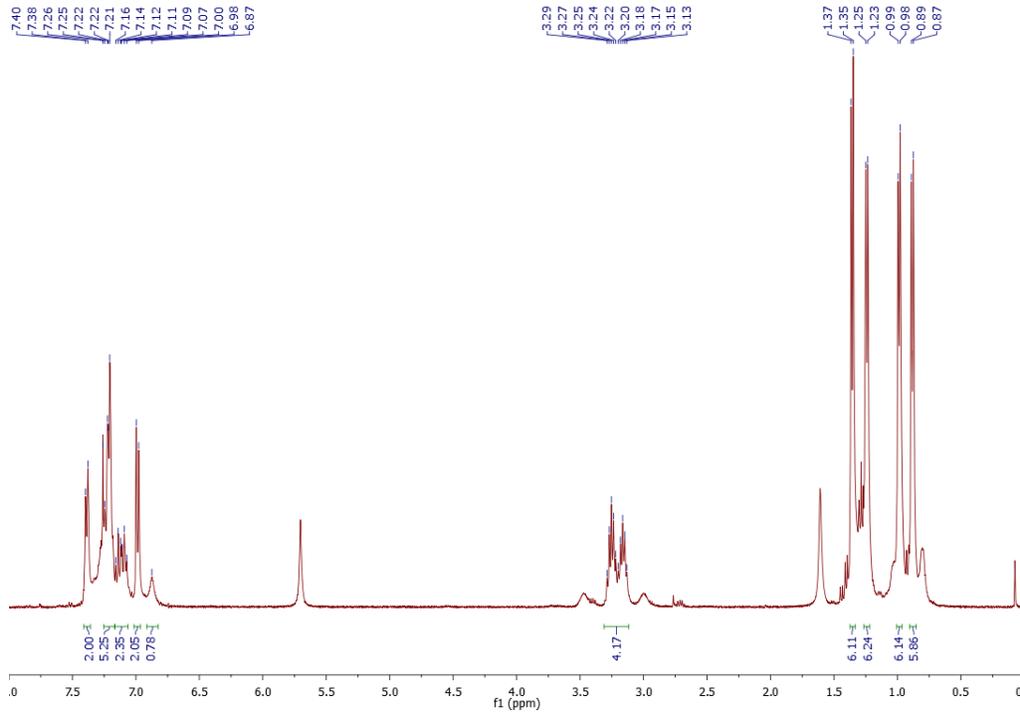
Ni₂L₁L₂**Co₂L₁L₂****Cu₂L₁L₂****Ni₂L₁L₃****Co₂L₁L₃****Cu₂L₁L₃****Ni₂L₁L₄****Co₂L₁L₄****Cu₂L₁L₄**

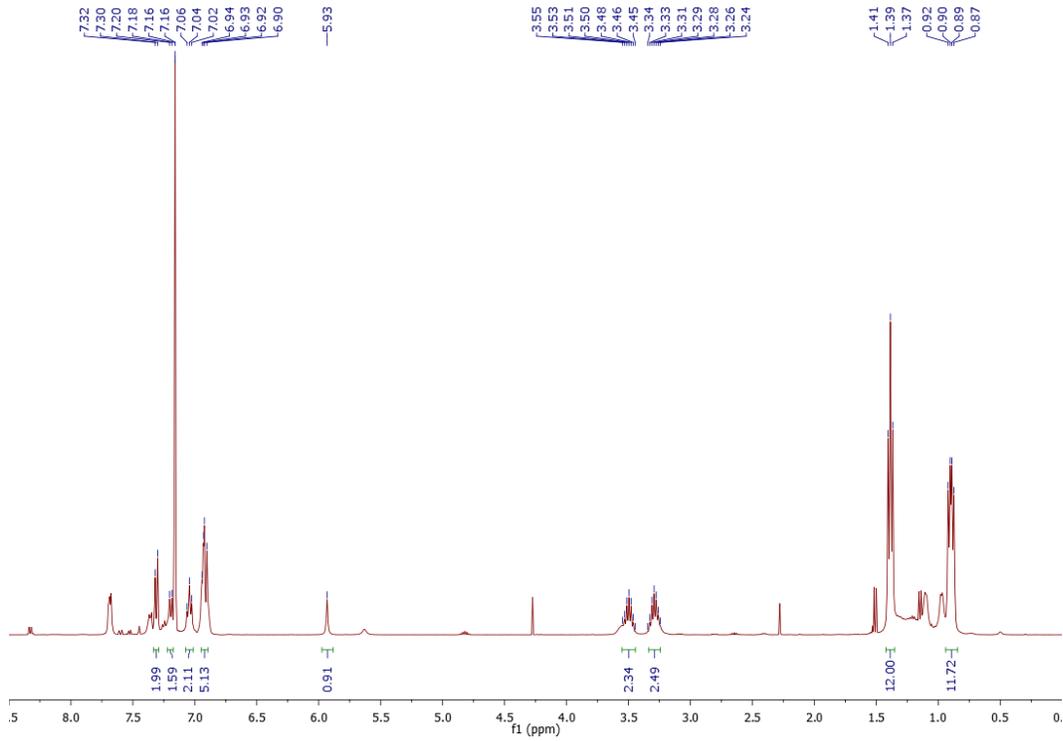
Fig. 5. Complexes d'hydroxyamidine et bis-hydroxyamidine

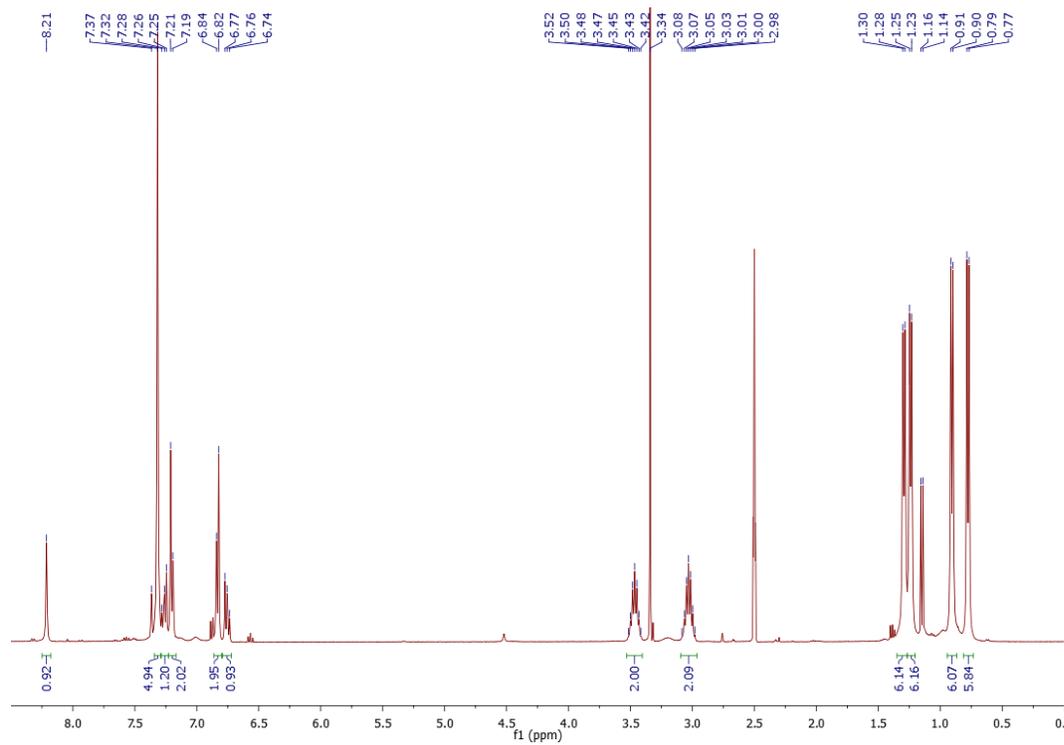
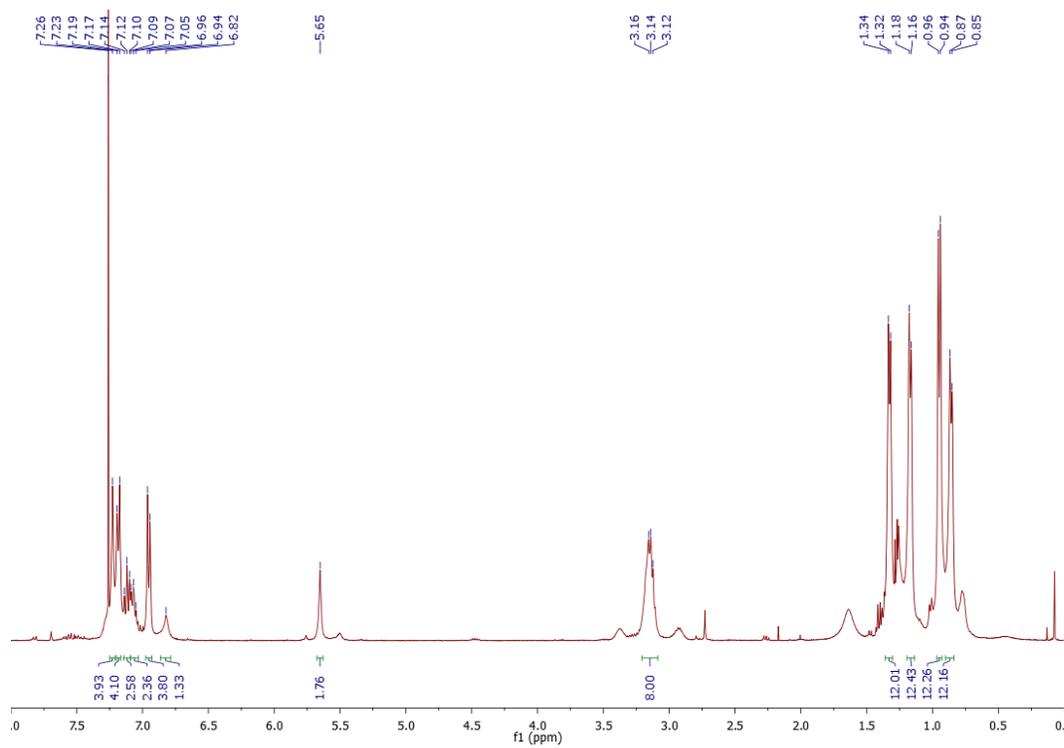
5.4 ¹H RMN

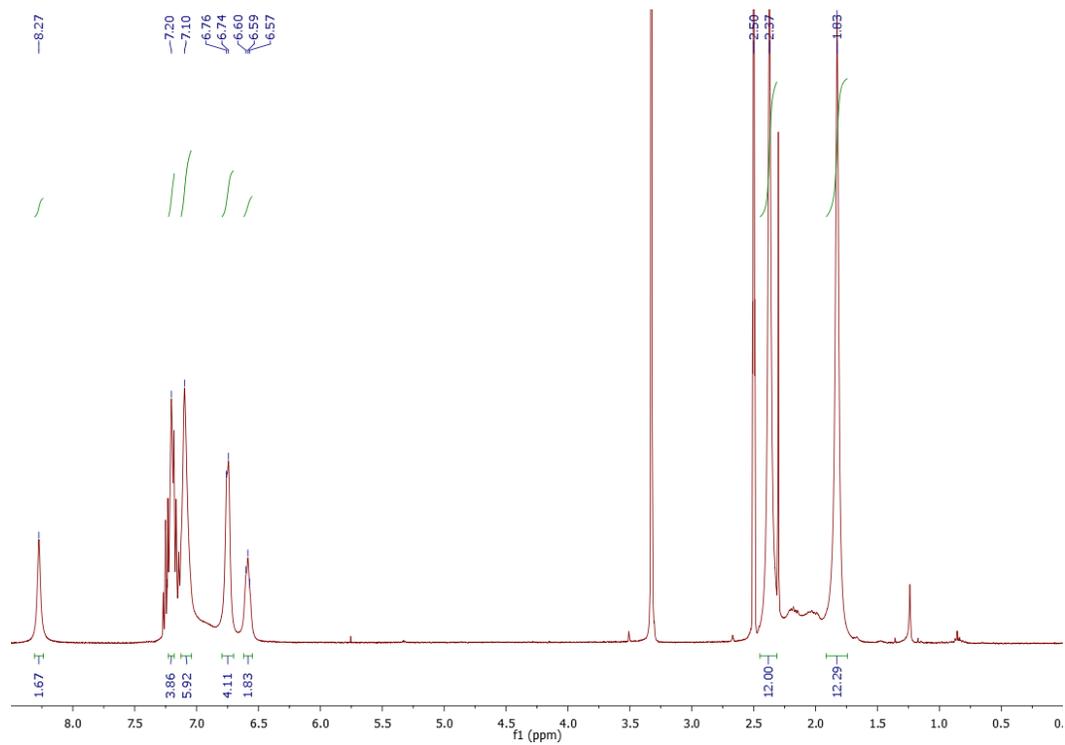
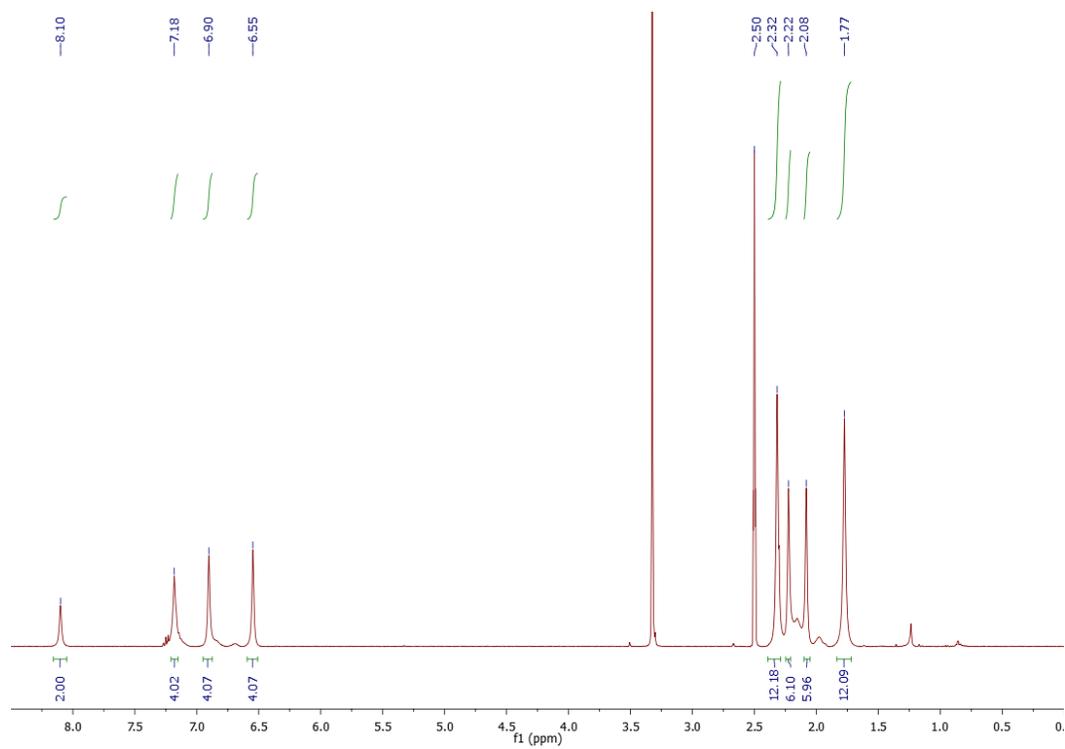
P1 (CDCl₃)

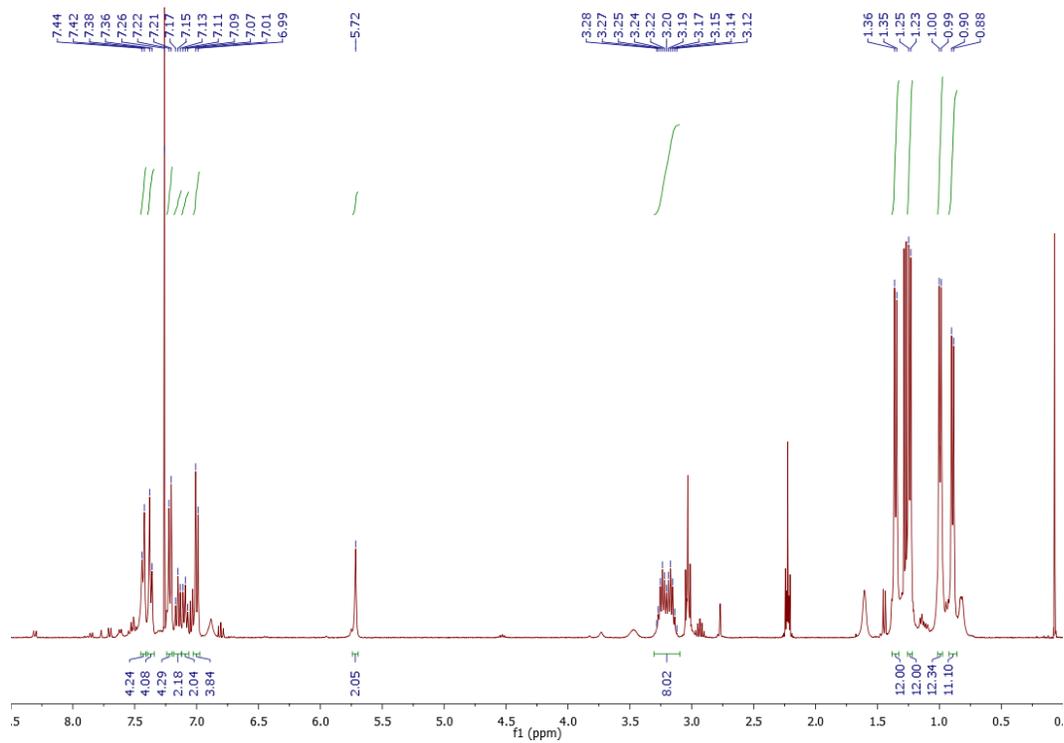
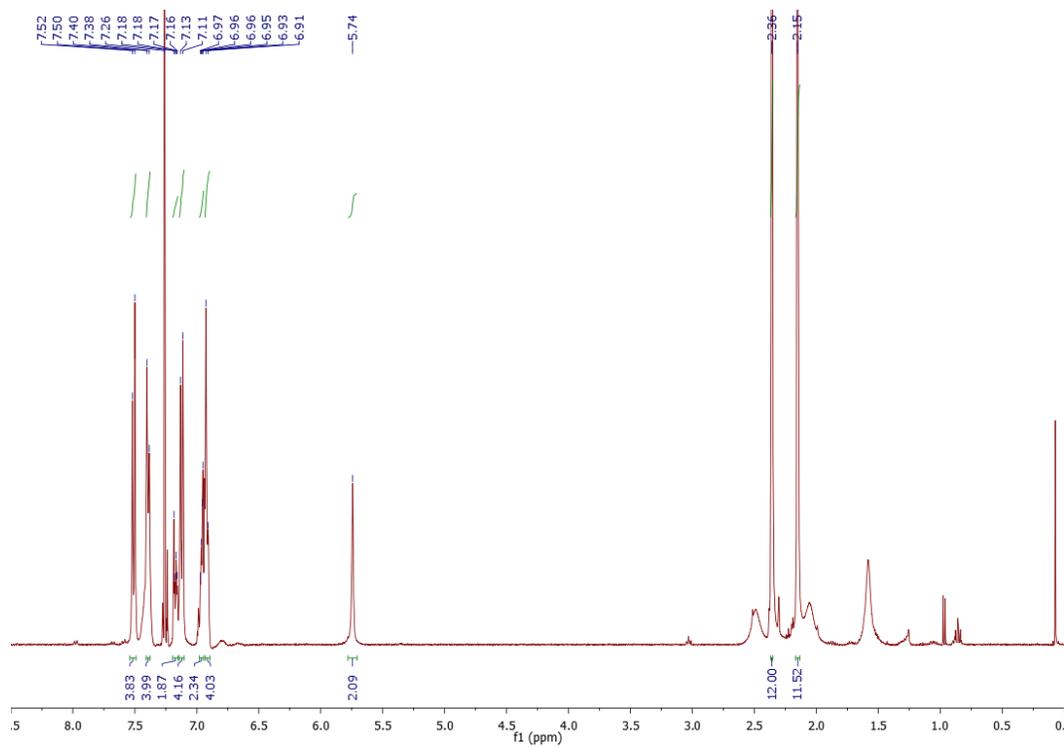


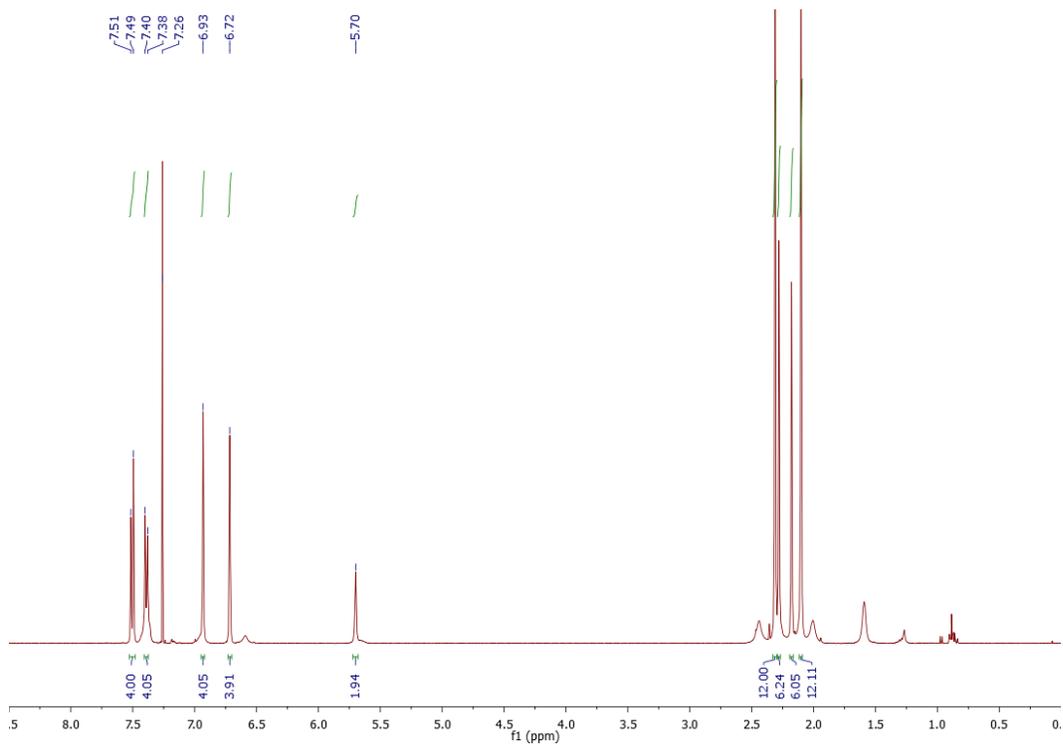
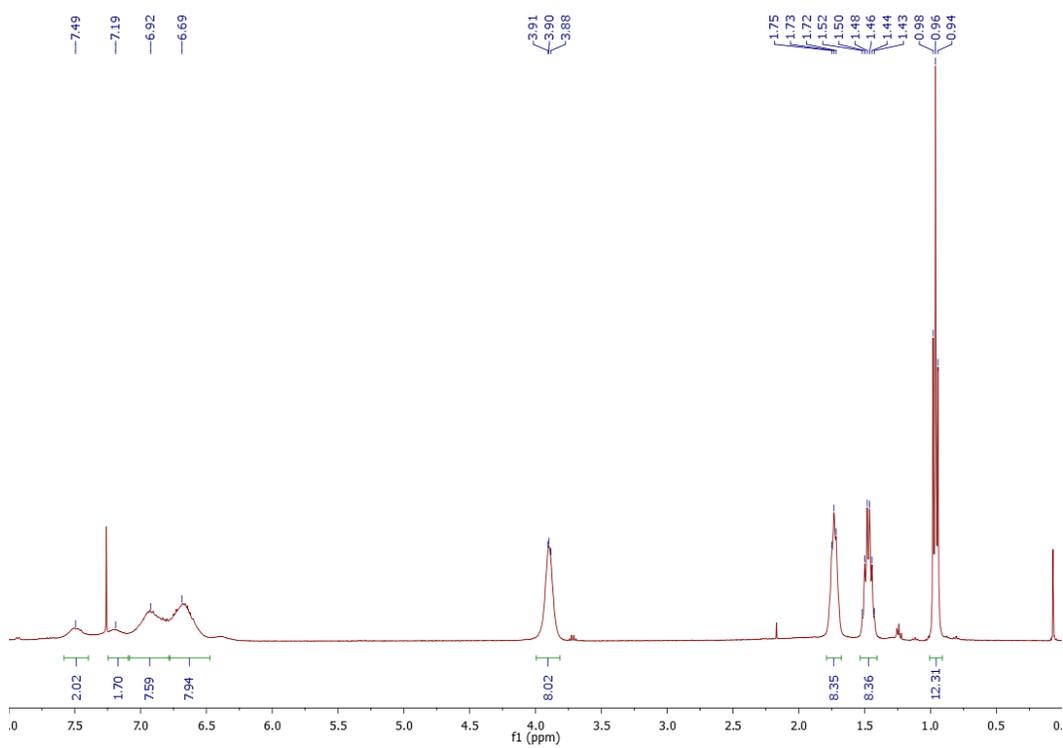
P1 (C₆D₆)



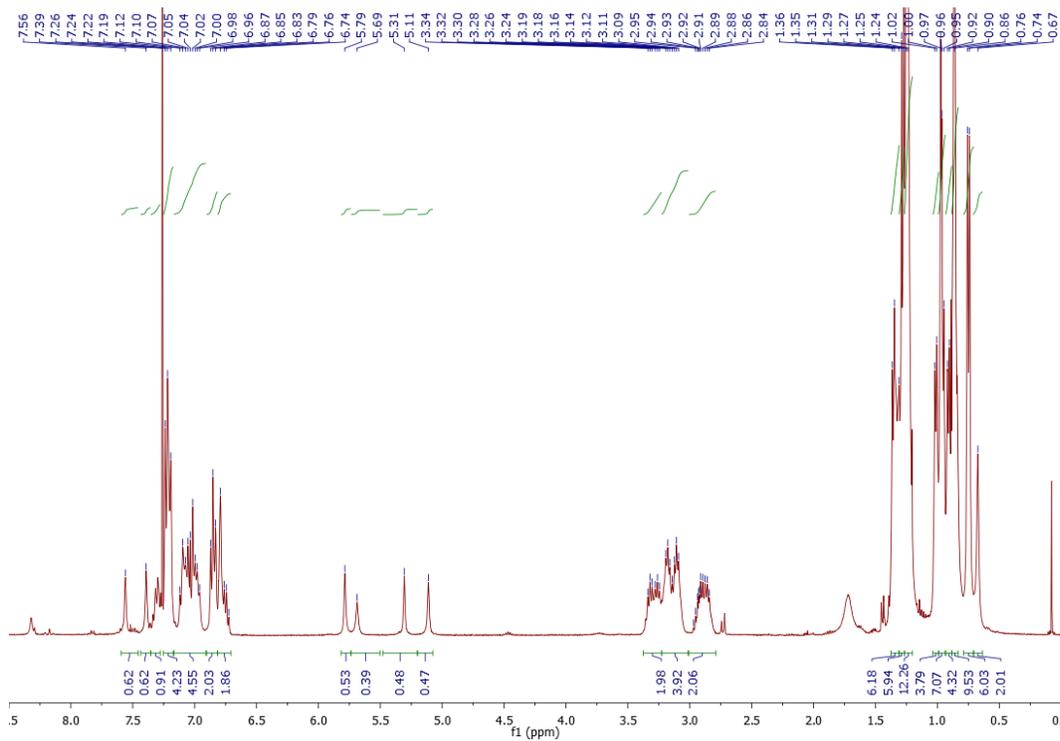
P1 (DMSO-*d*₆)P2 (CDCl₃)

P3 (DMSO-*d*₆)P4 (DMSO-*d*₆)

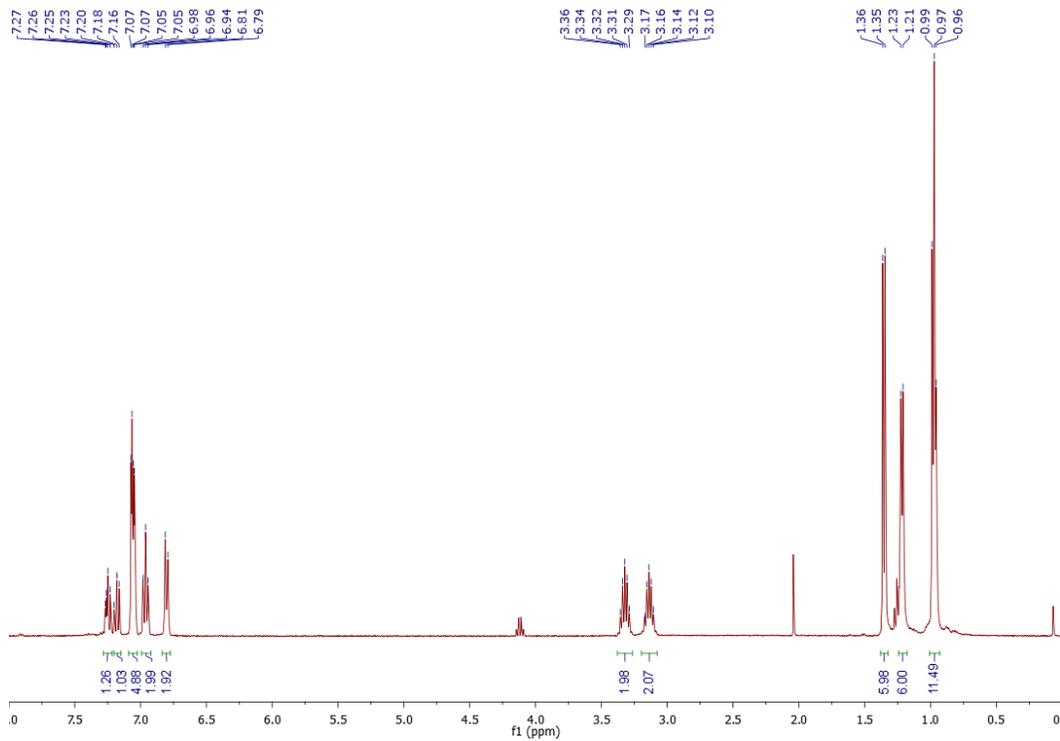
P5 (CDCl₃)P6 (CDCl₃)

P7 (CDCl₃)P8 (CDCl₃)

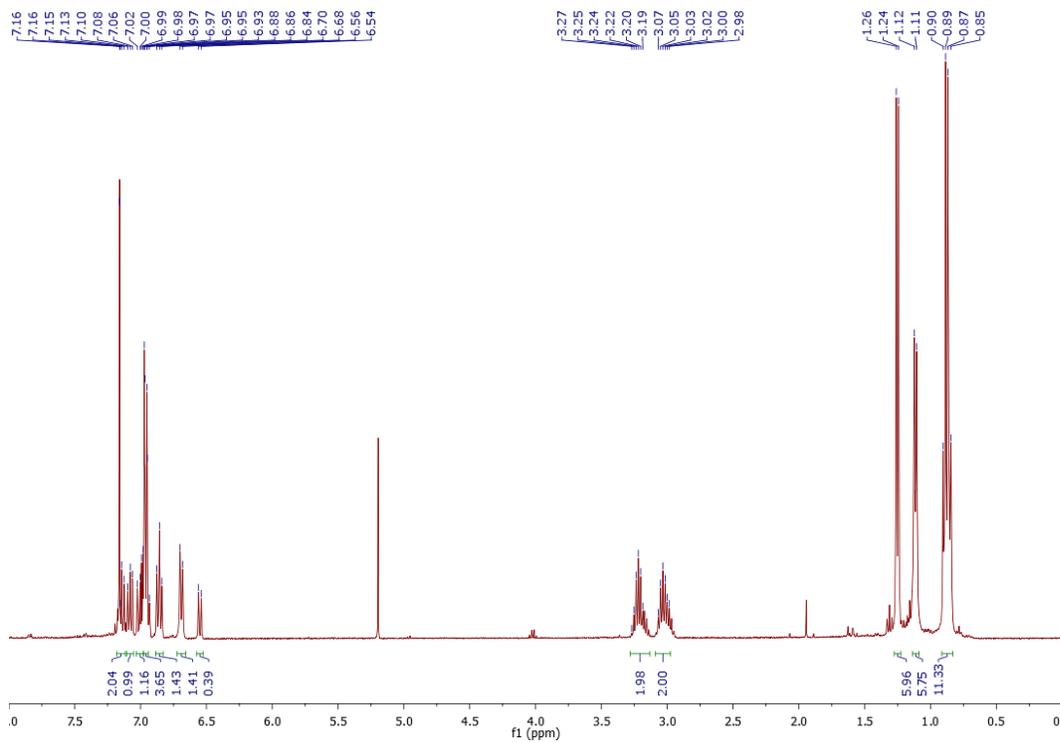
P9 (CDCl₃)



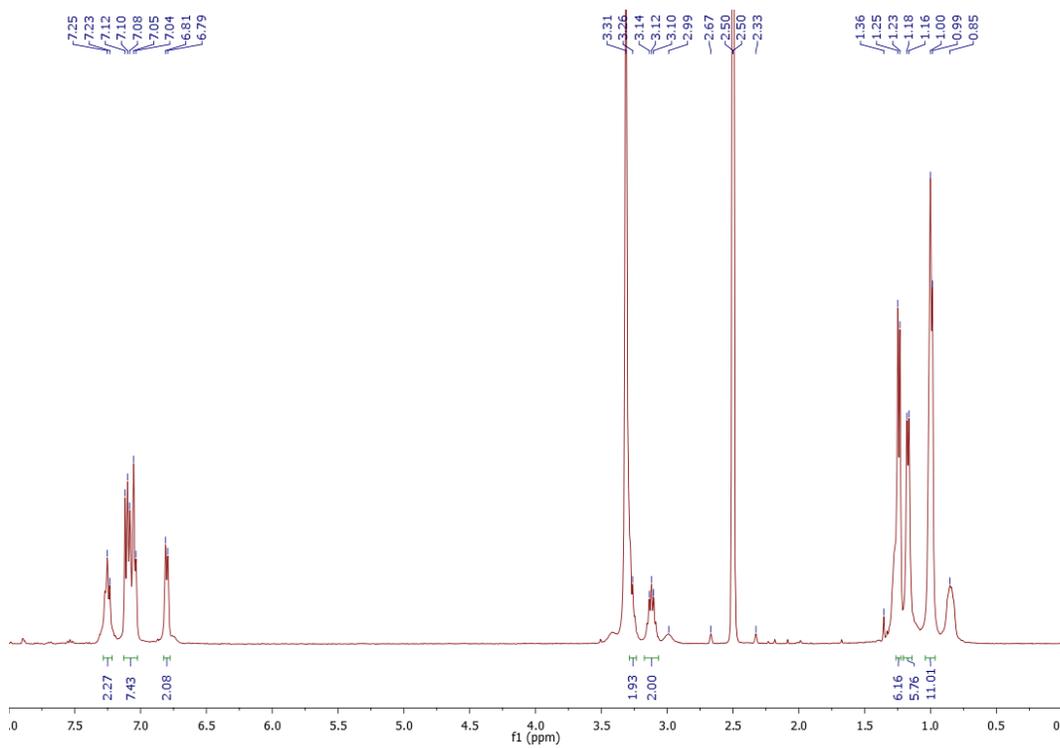
L1 (CDCl₃)



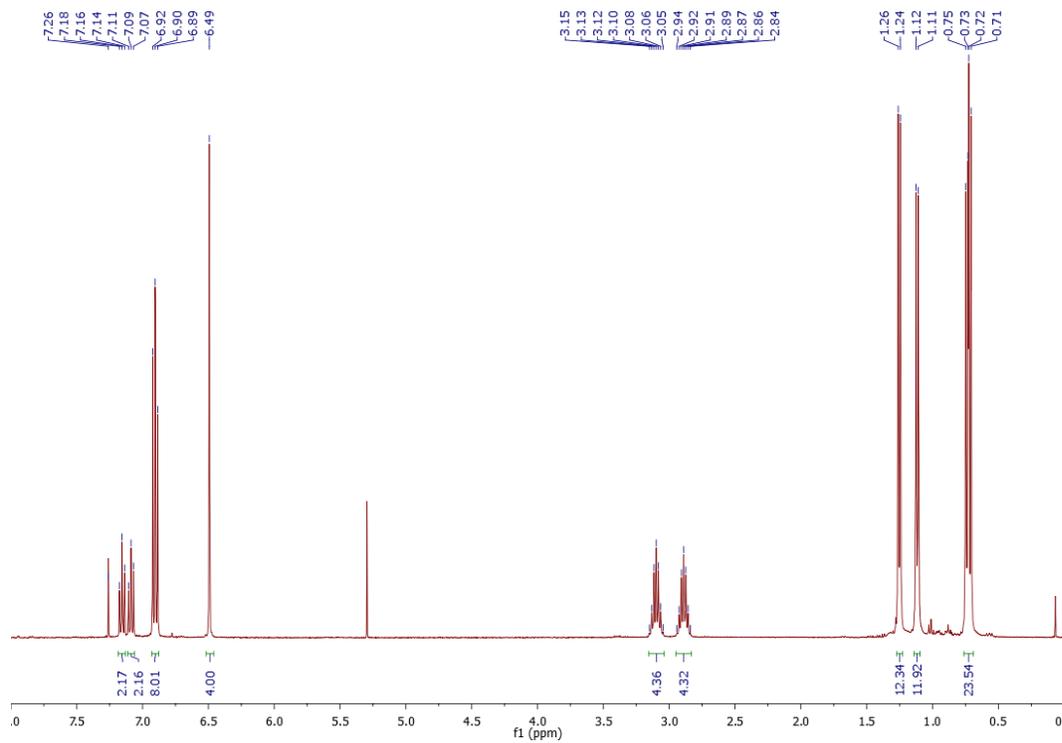
L1 (C6D6)



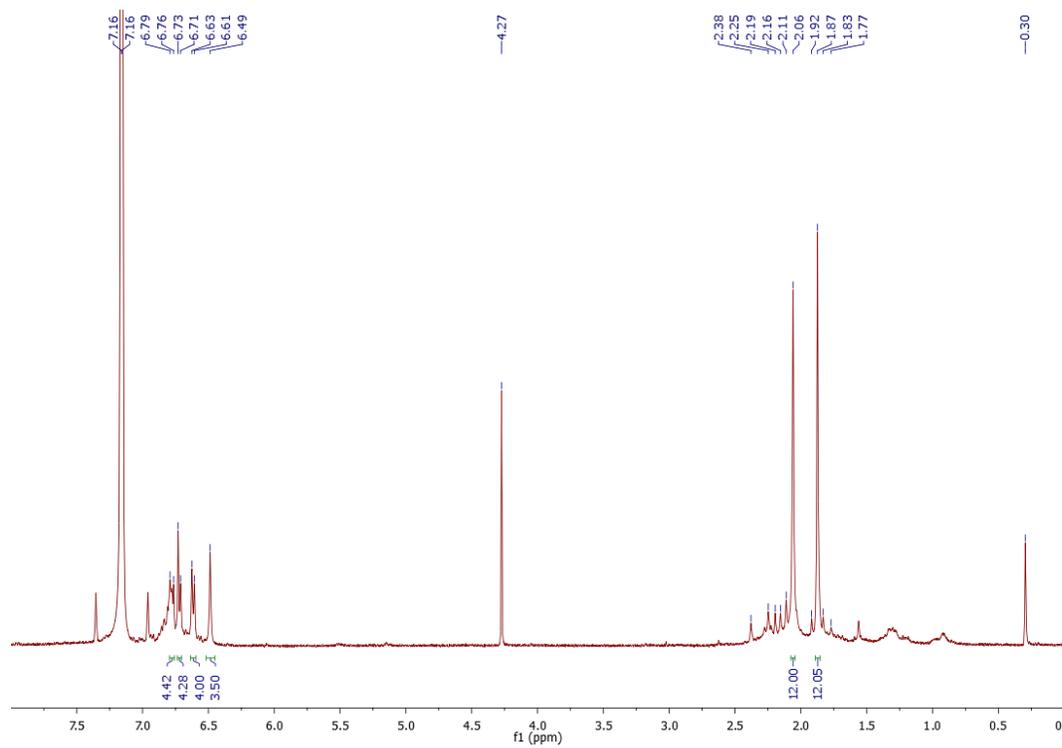
L1 (DMSO-d6)



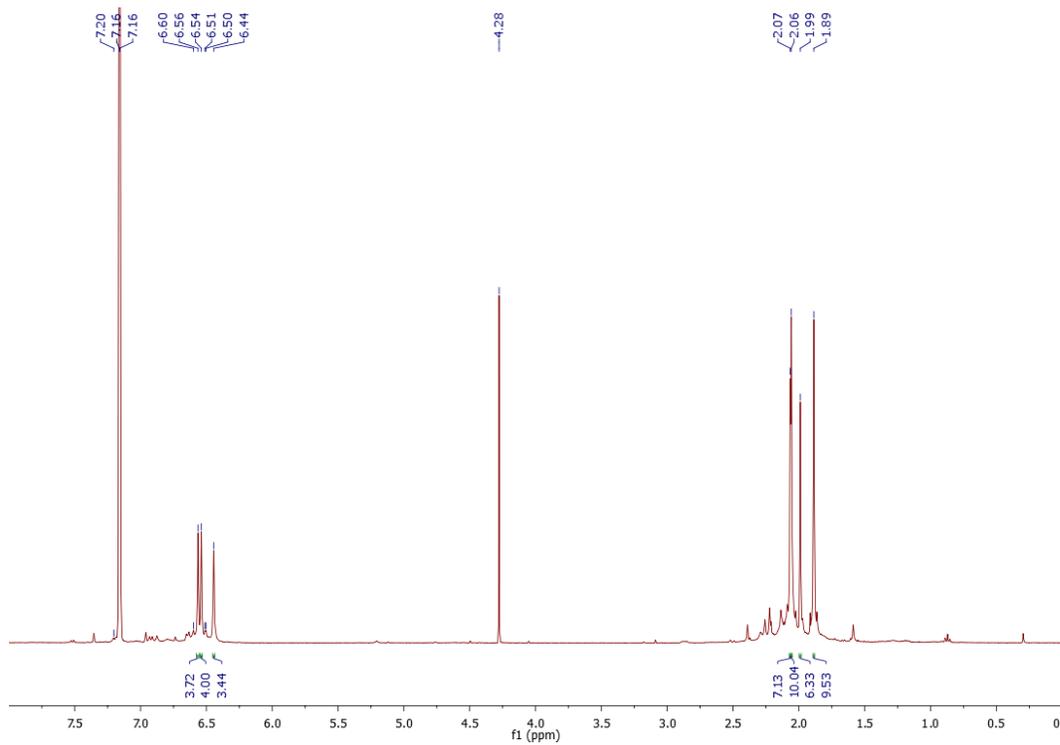
L2 (CDCl₃)



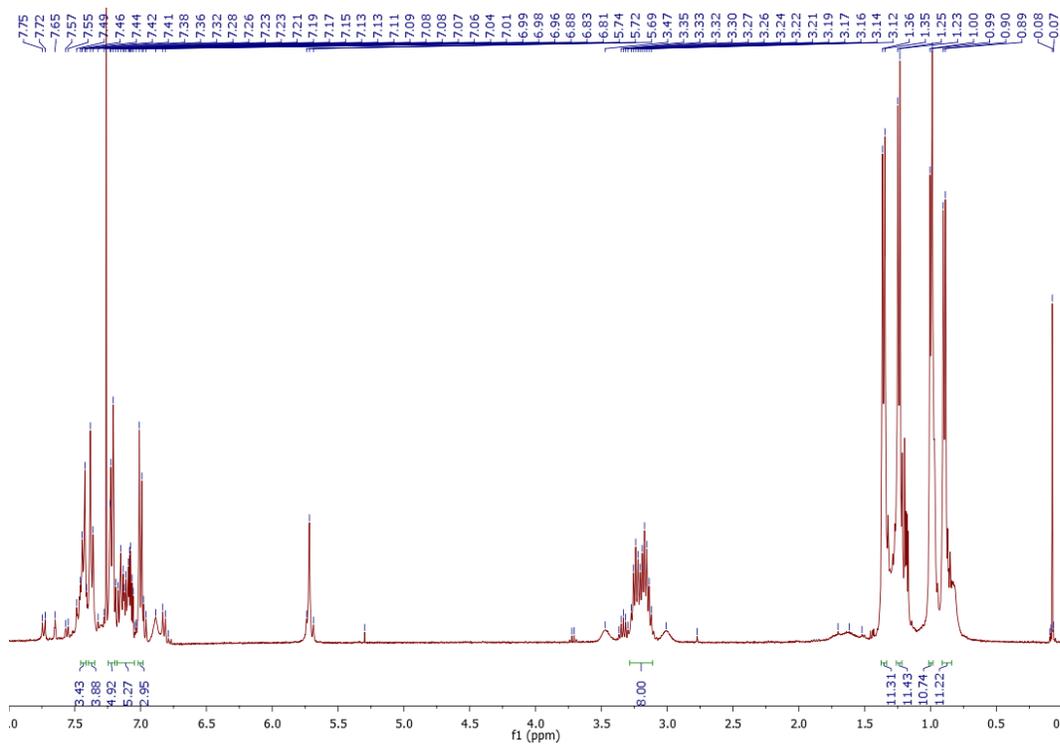
L3 (C₆D₆)

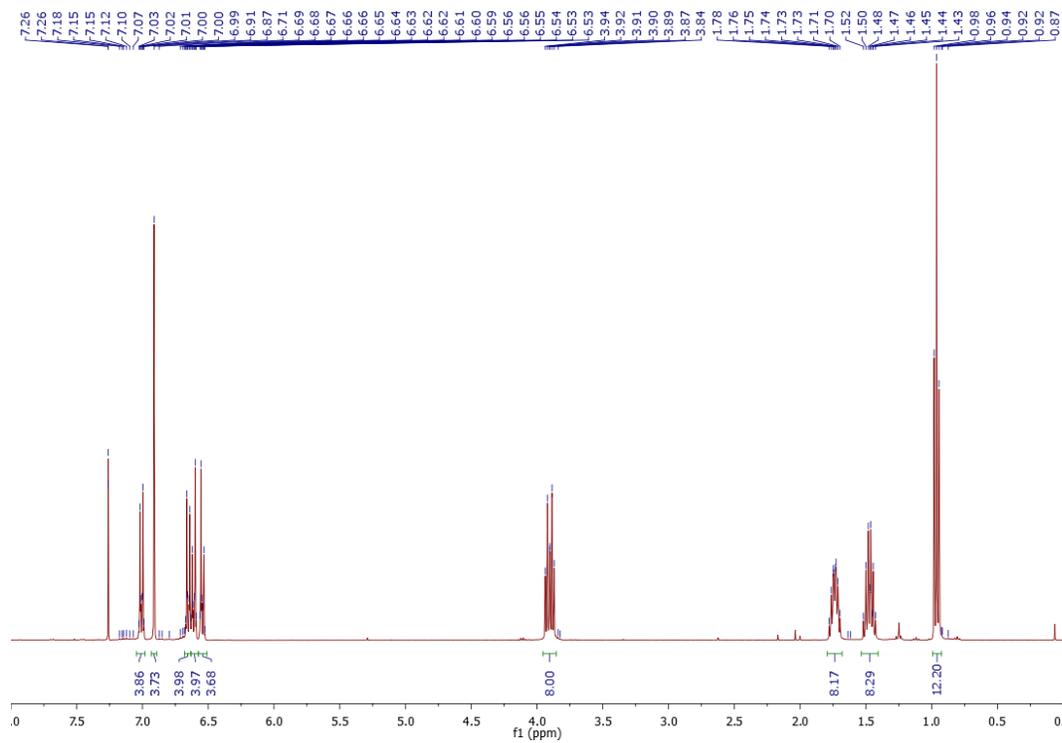
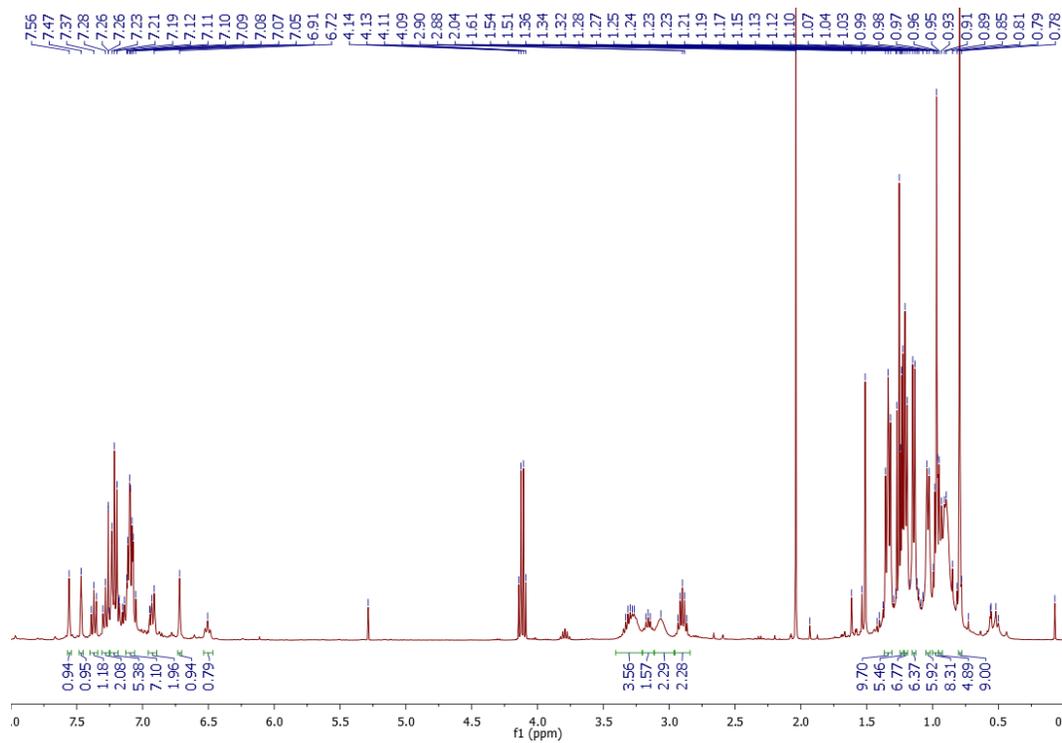


L4 (C6D6)

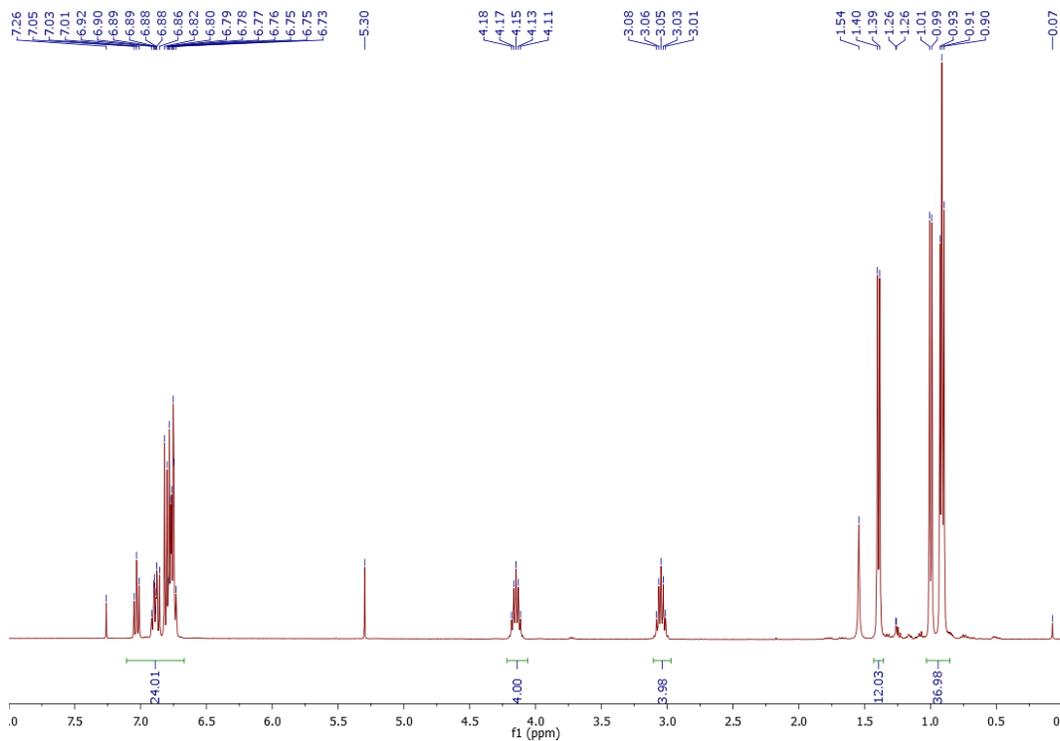


L5 (CDCl3)

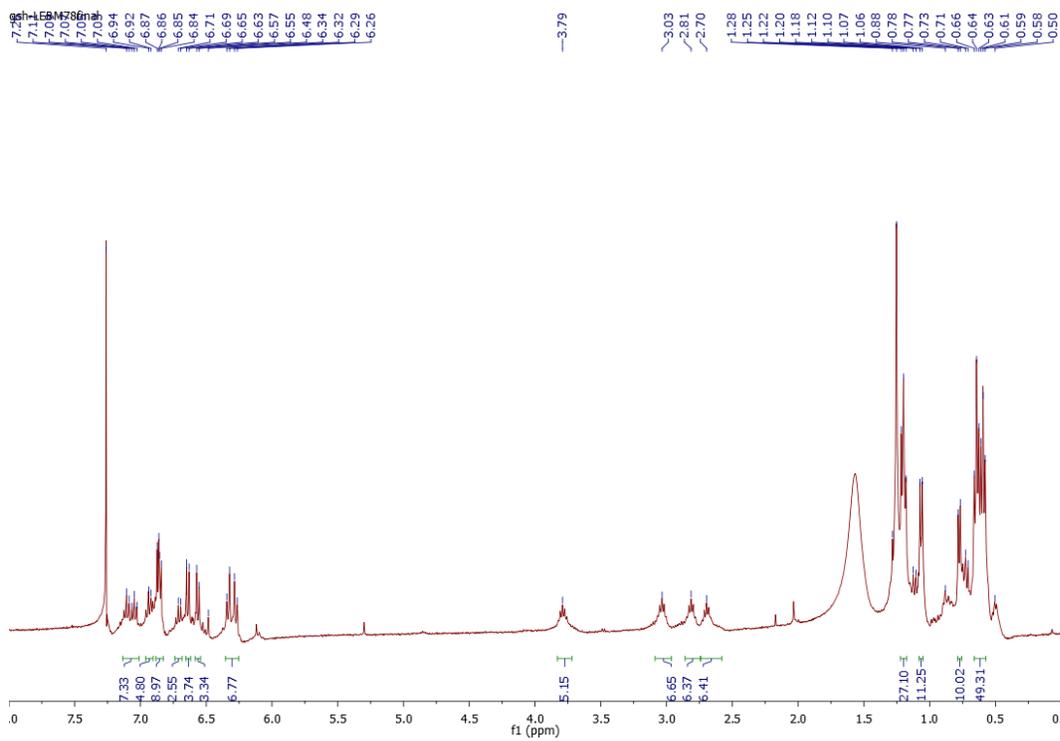


L8 (CDCl₃)L9 (CDCl₃)

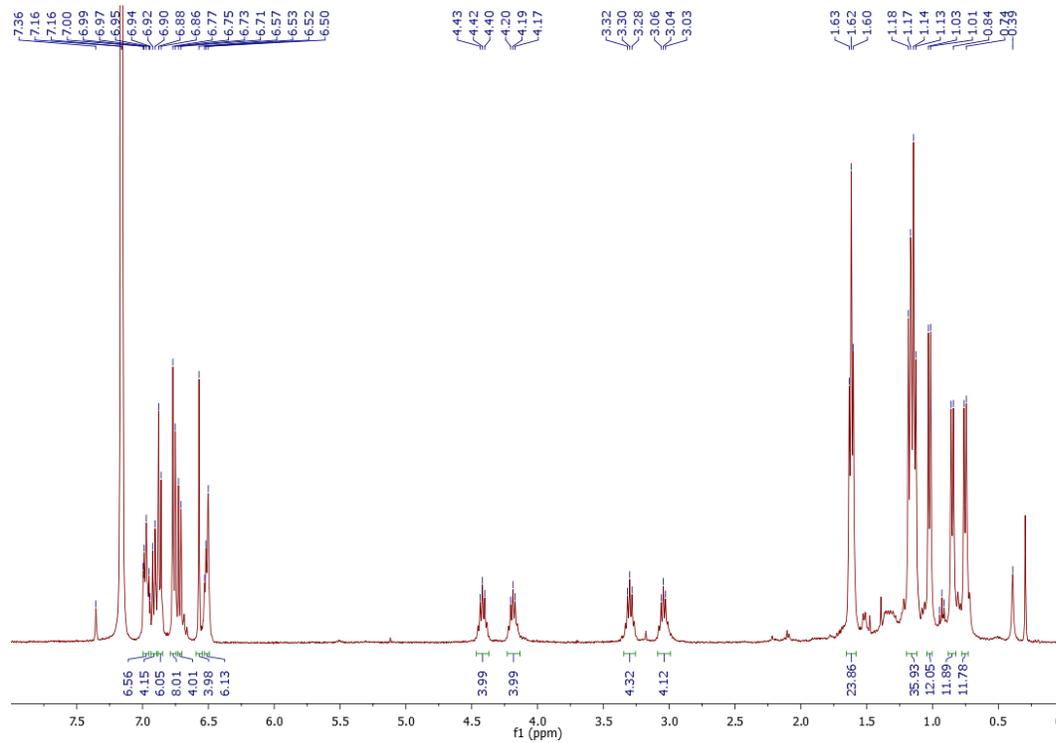
NiL1-2 (CDCl3)



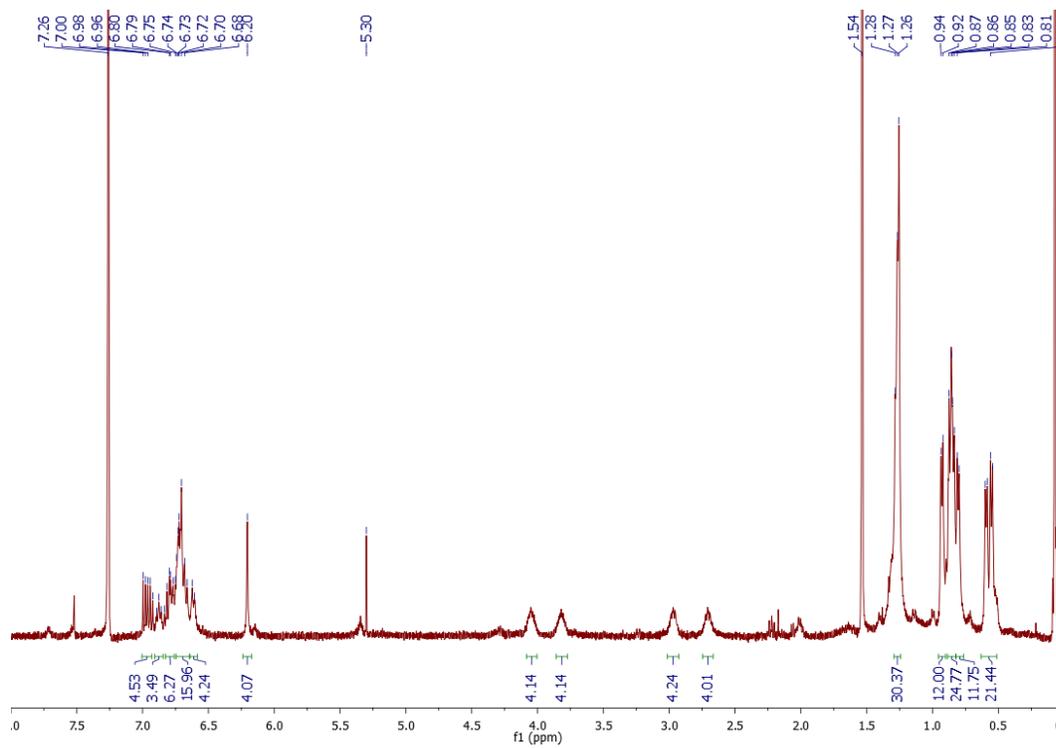
NiL2-2 (CDCl3)



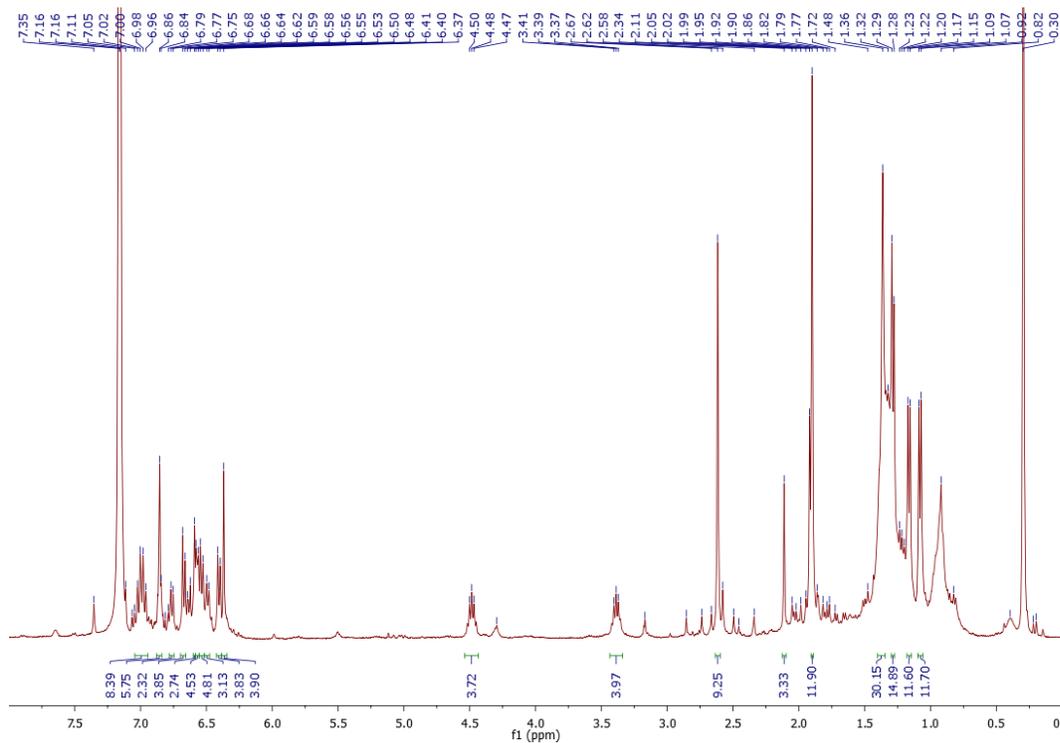
Ni-2 L1-2 L2 (C6D6)



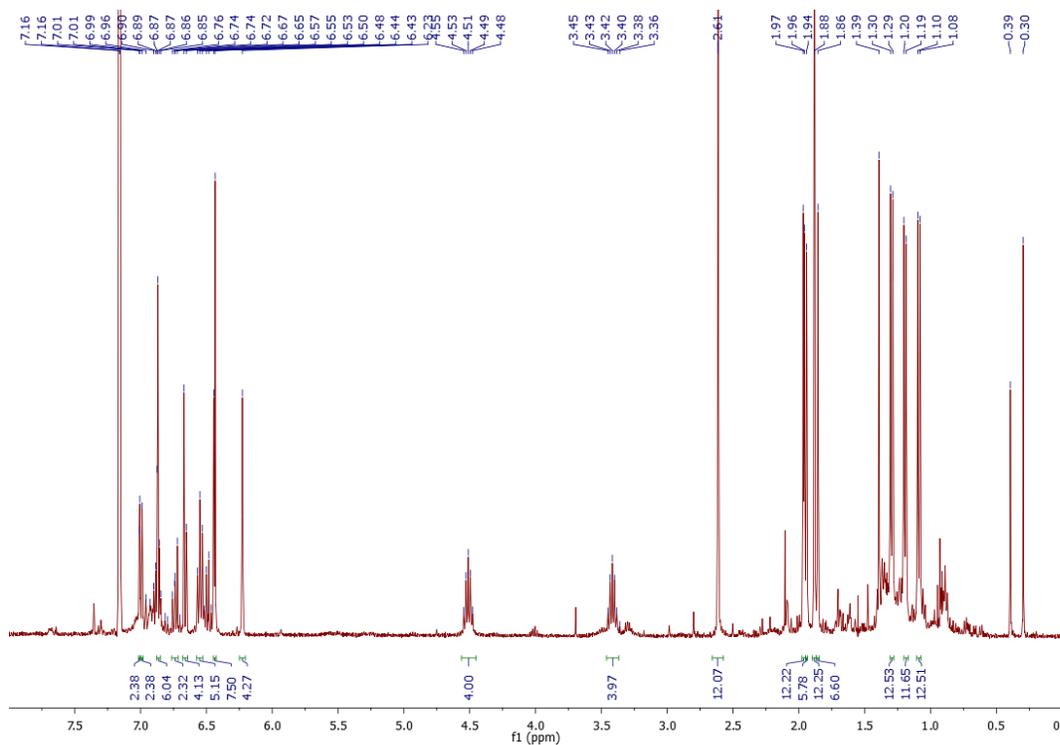
Ni-2 L1-2 L2 (CDCl3)



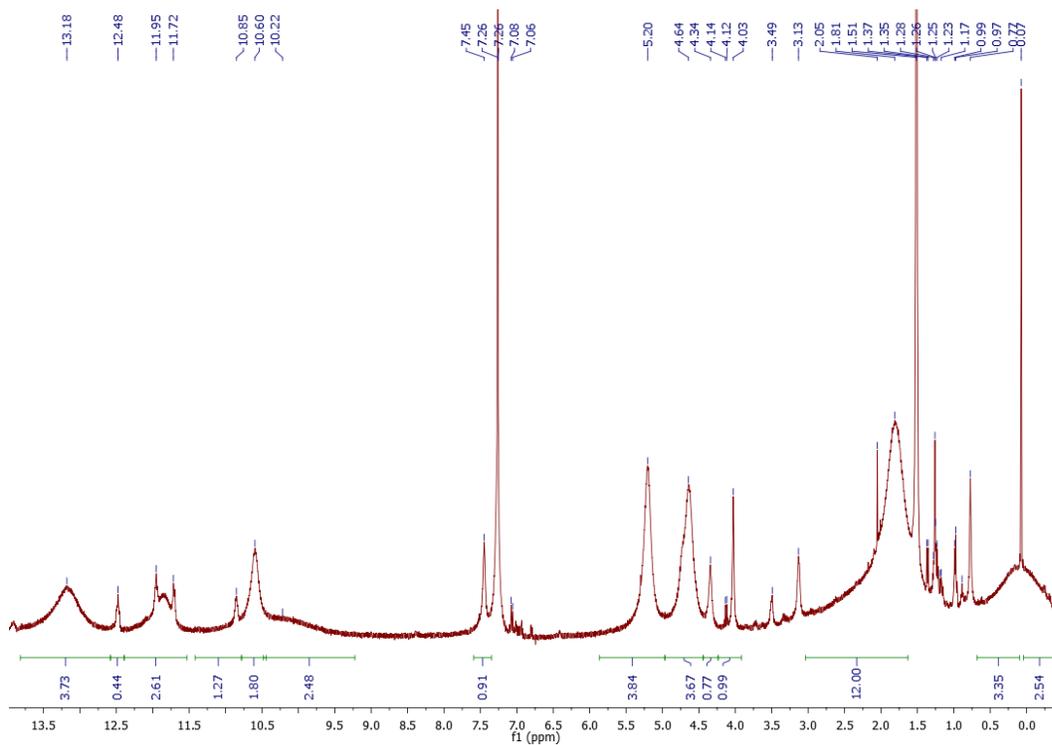
Ni-2 L1-2 L3 (C6D6)



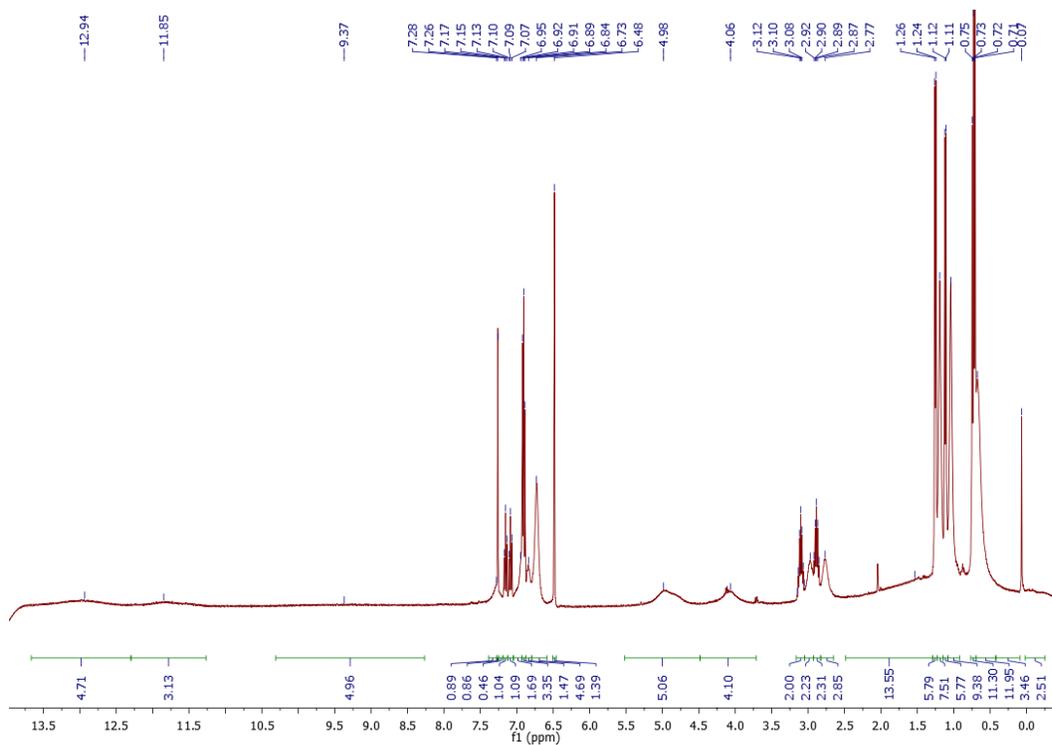
Ni-2 L1-2 L4 (C6D6)



CoL1-2 (CDCl₃)

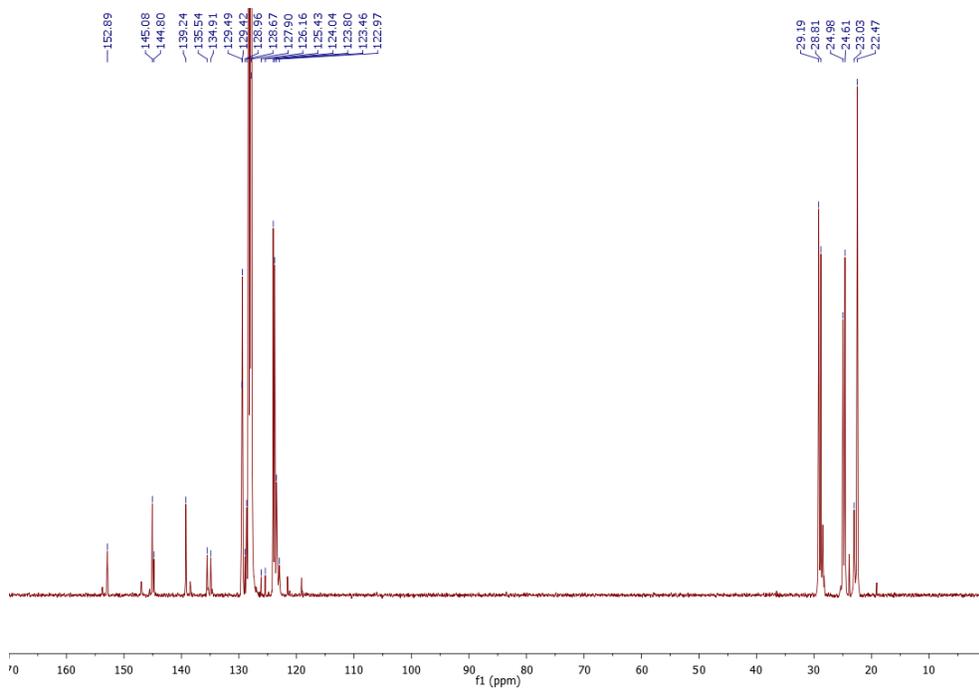


CoL2-2 (CDCl₃)

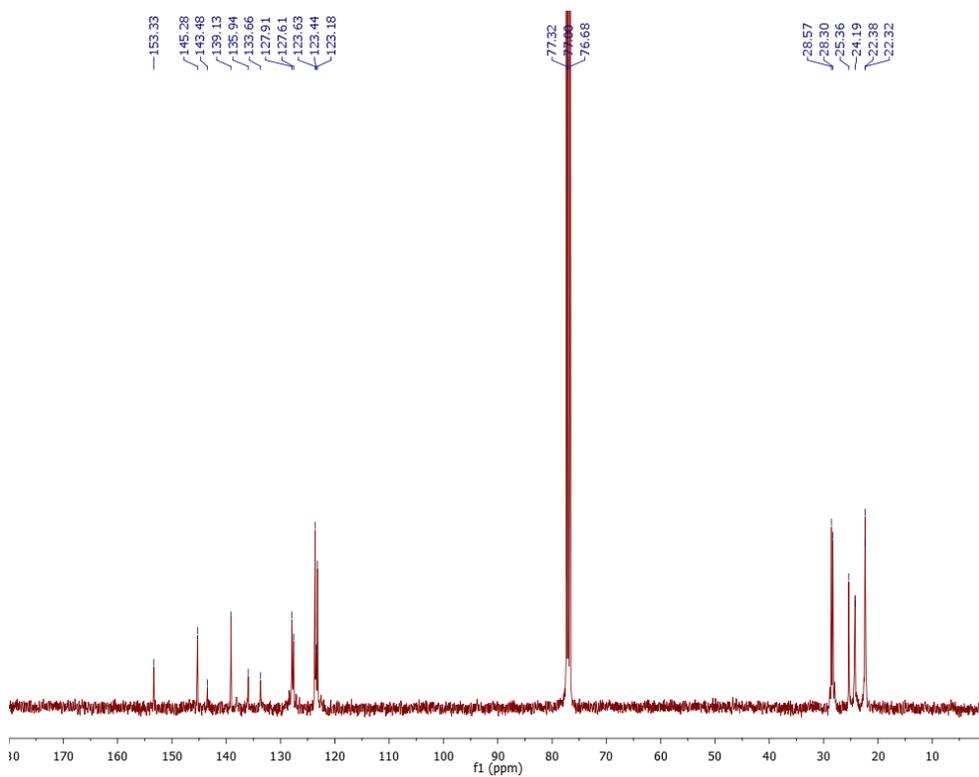


5.5 ¹³C RMN

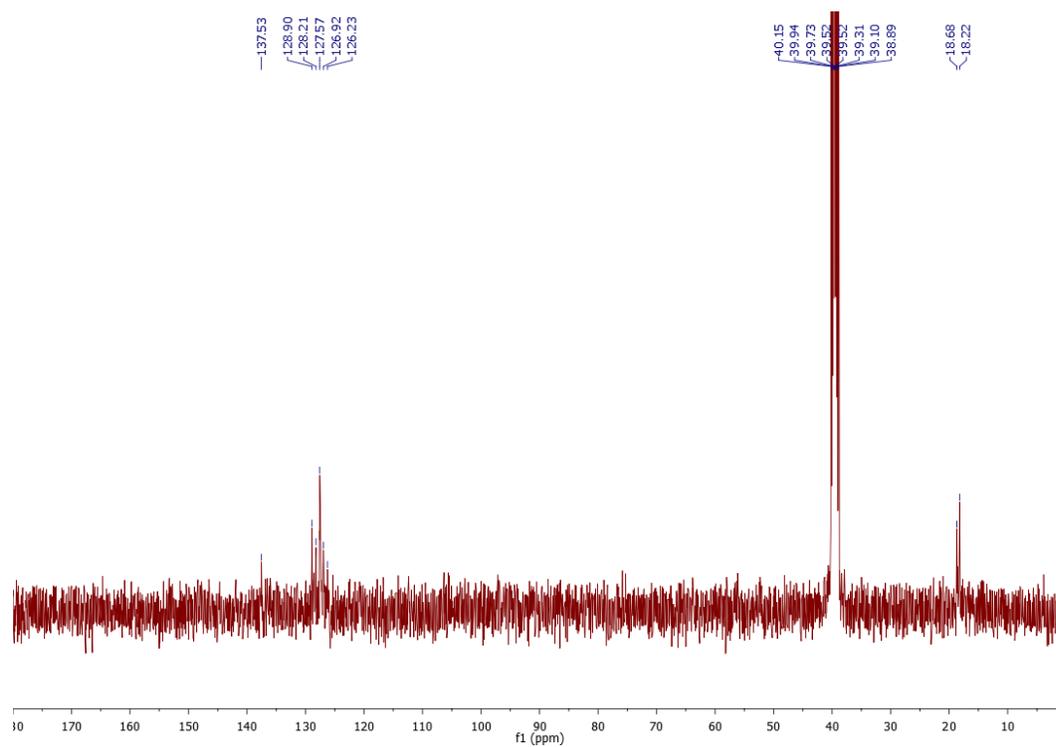
P1 (C6D6)



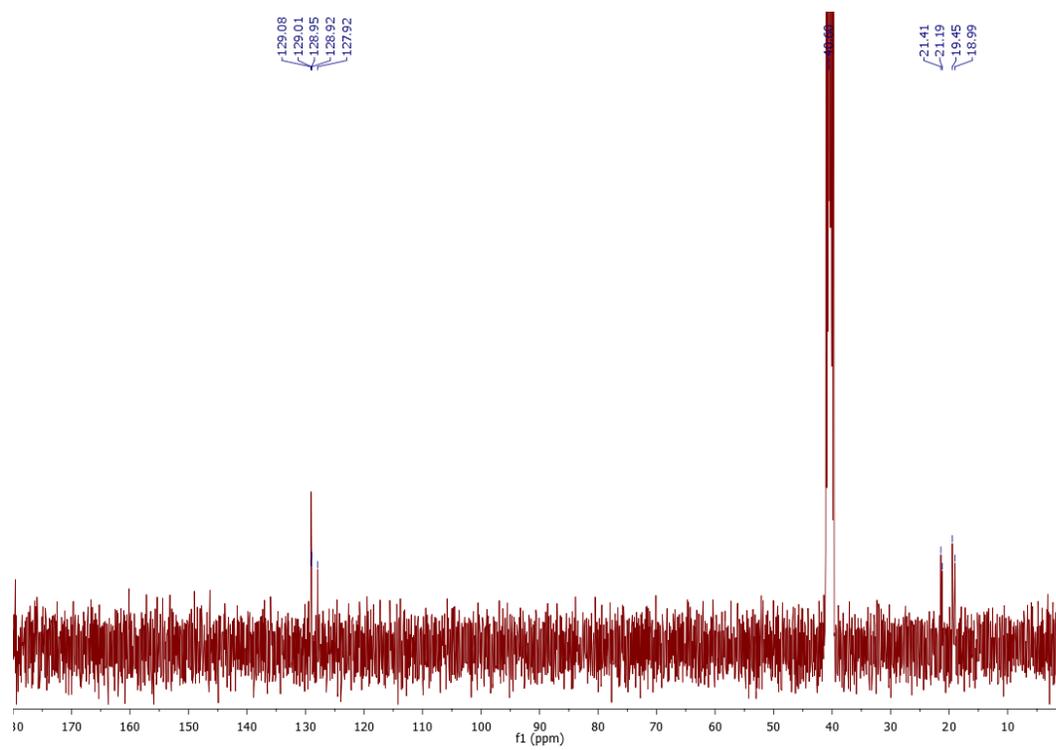
P2 (CDCl3)

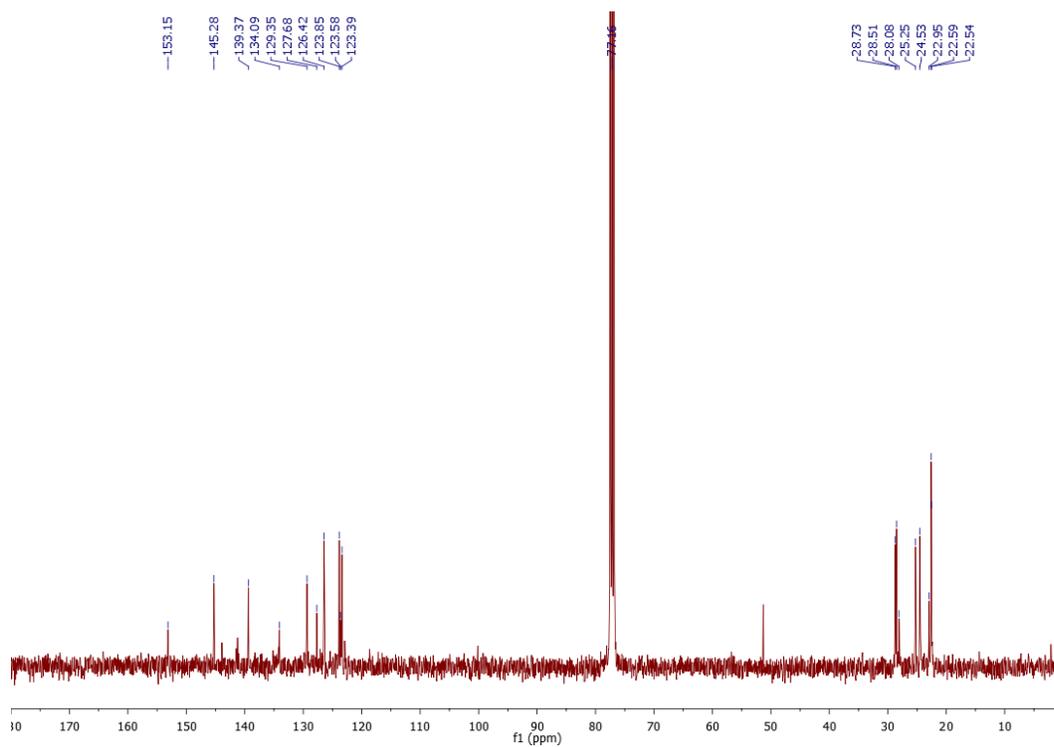
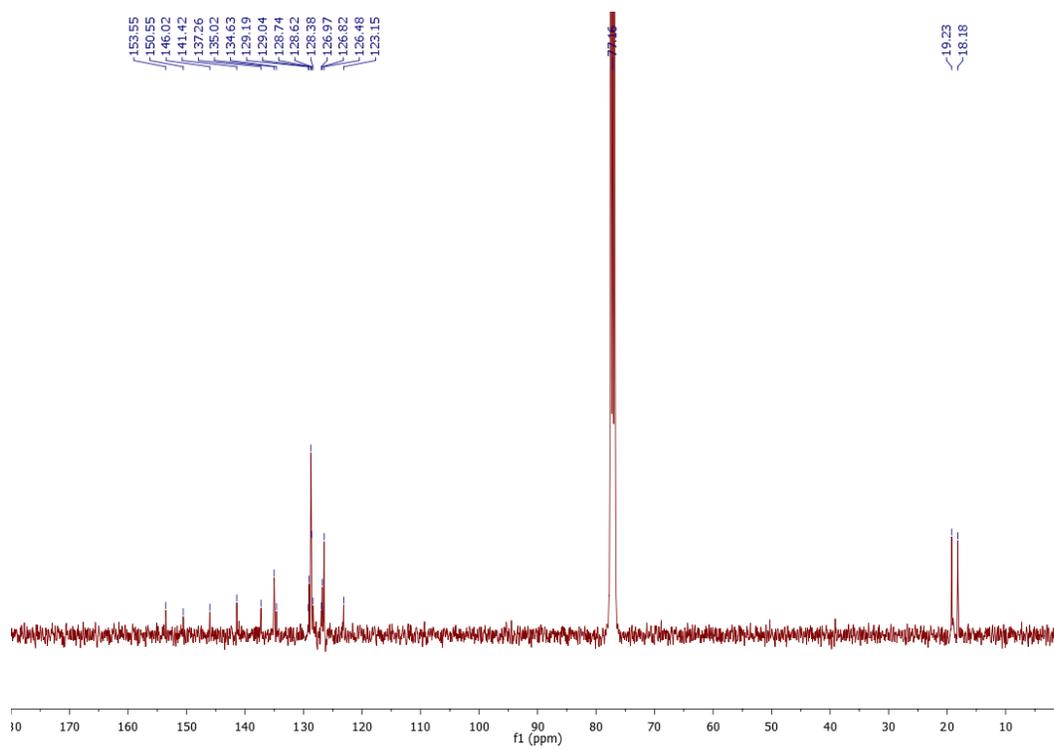


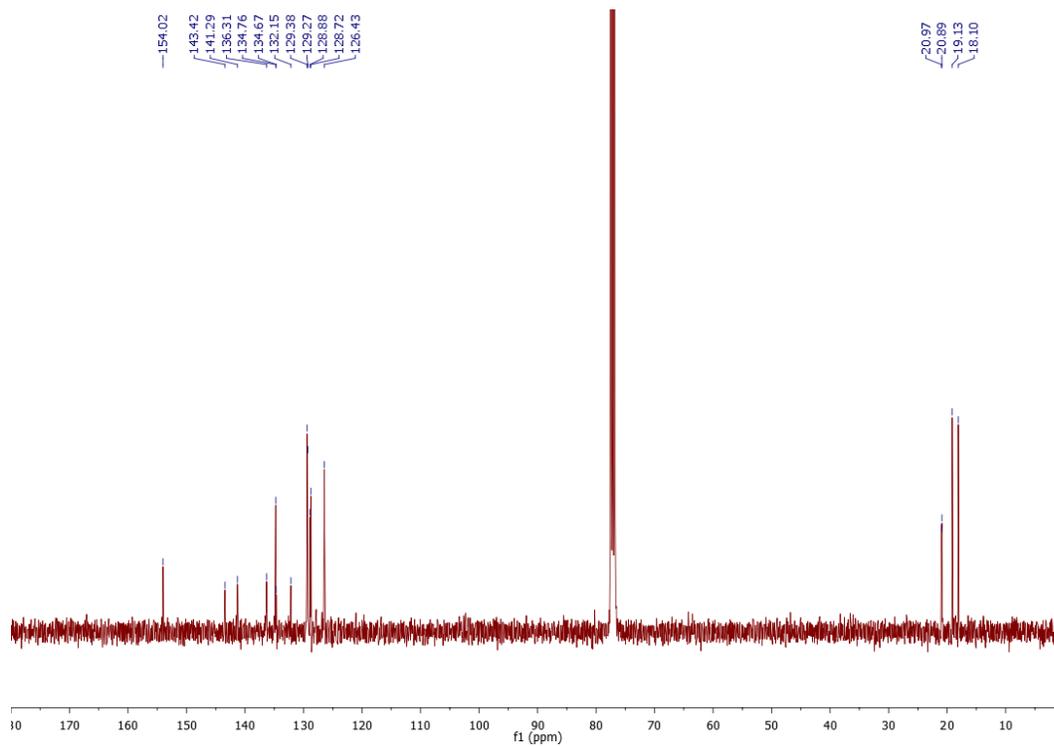
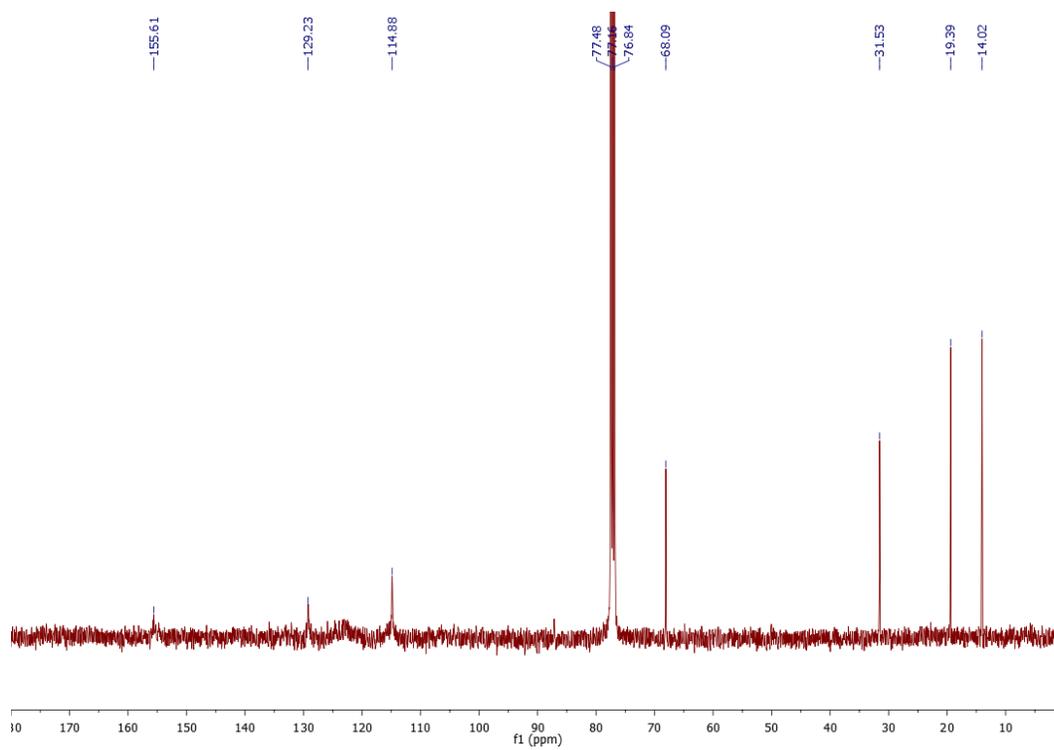
P3 (DMSO)

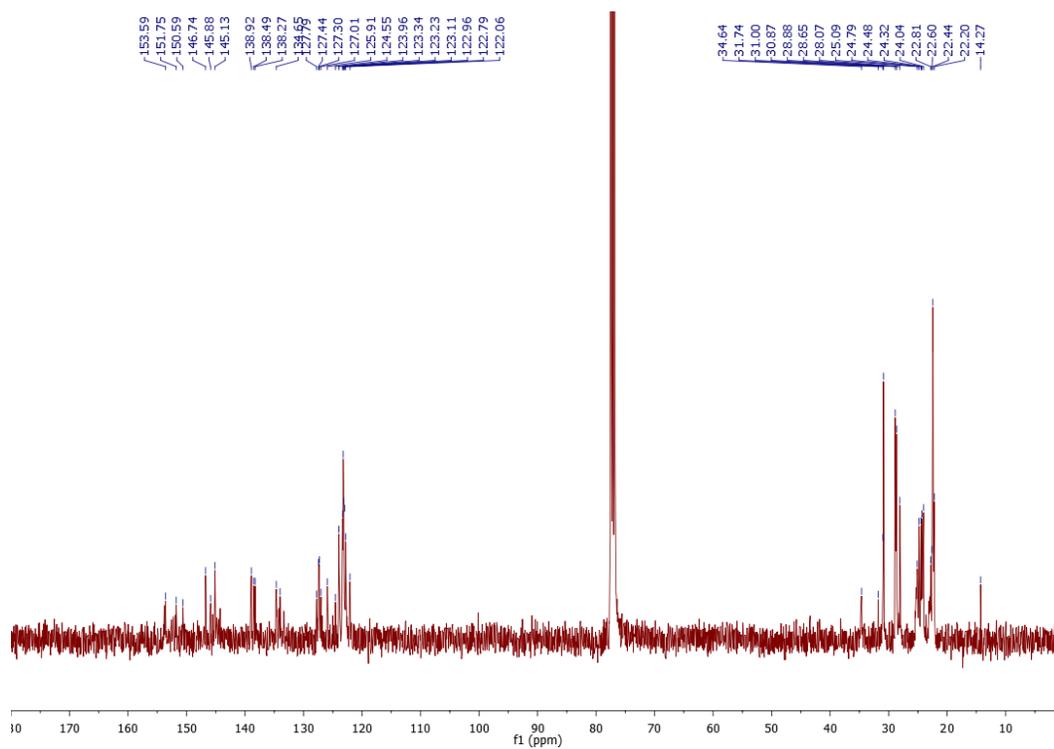


P4 (DMSO)

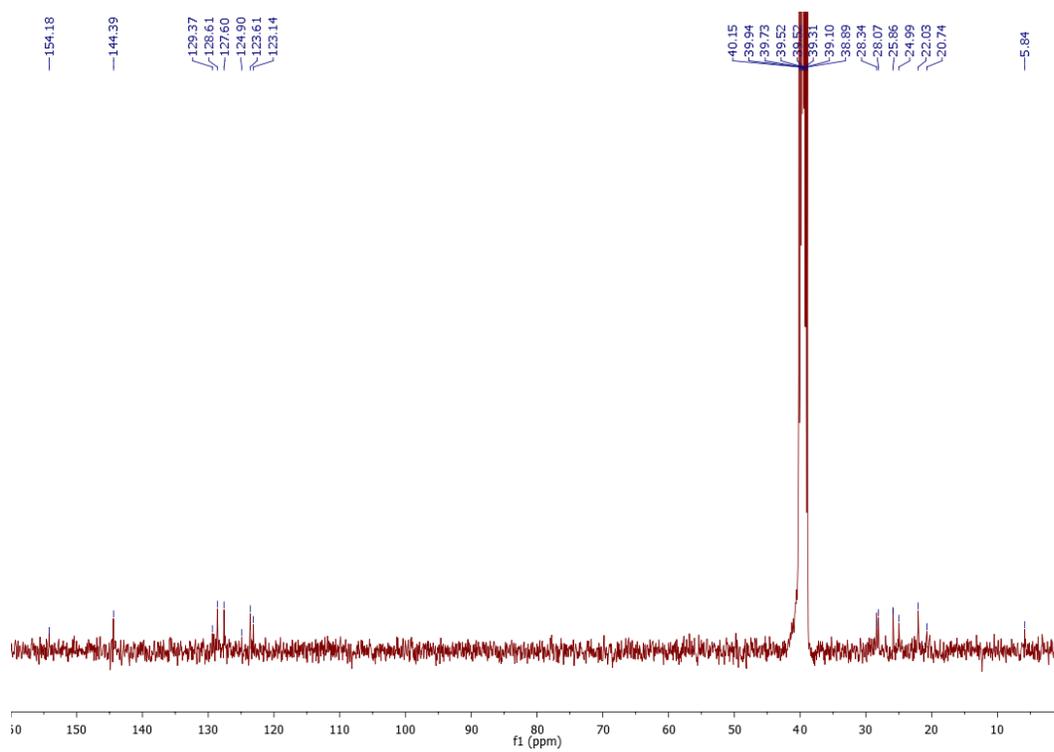


P5 (CDCl₃)P6 (CDCl₃)

P7 (CDCl₃)P8 (CDCl₃)

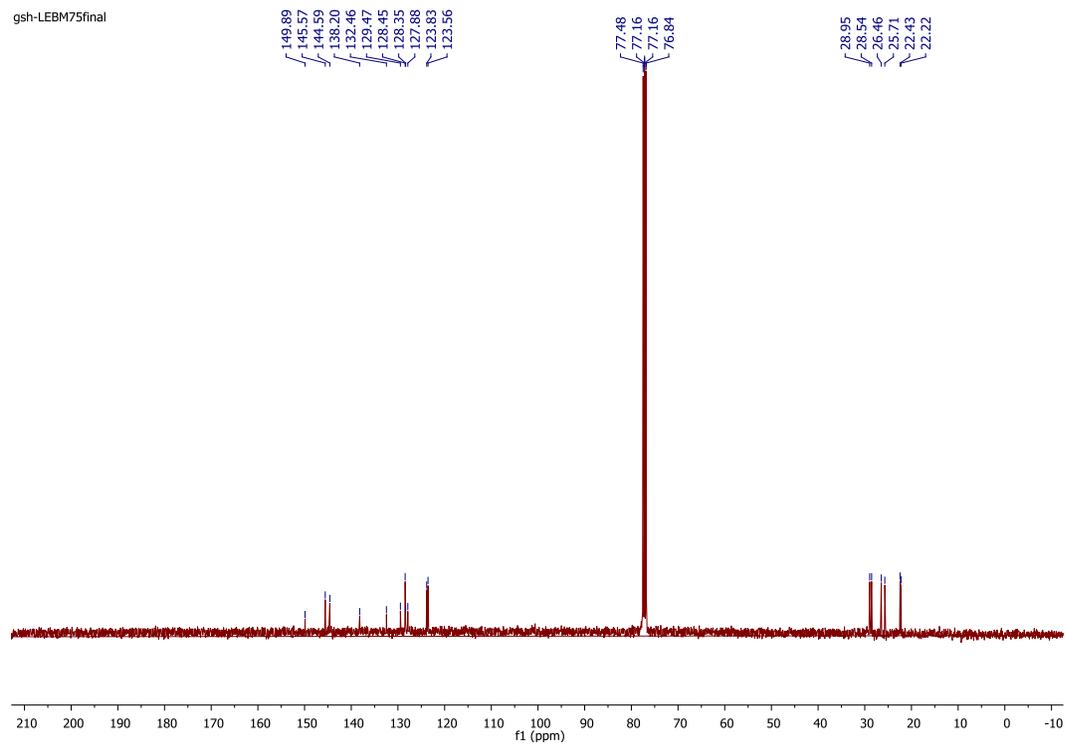
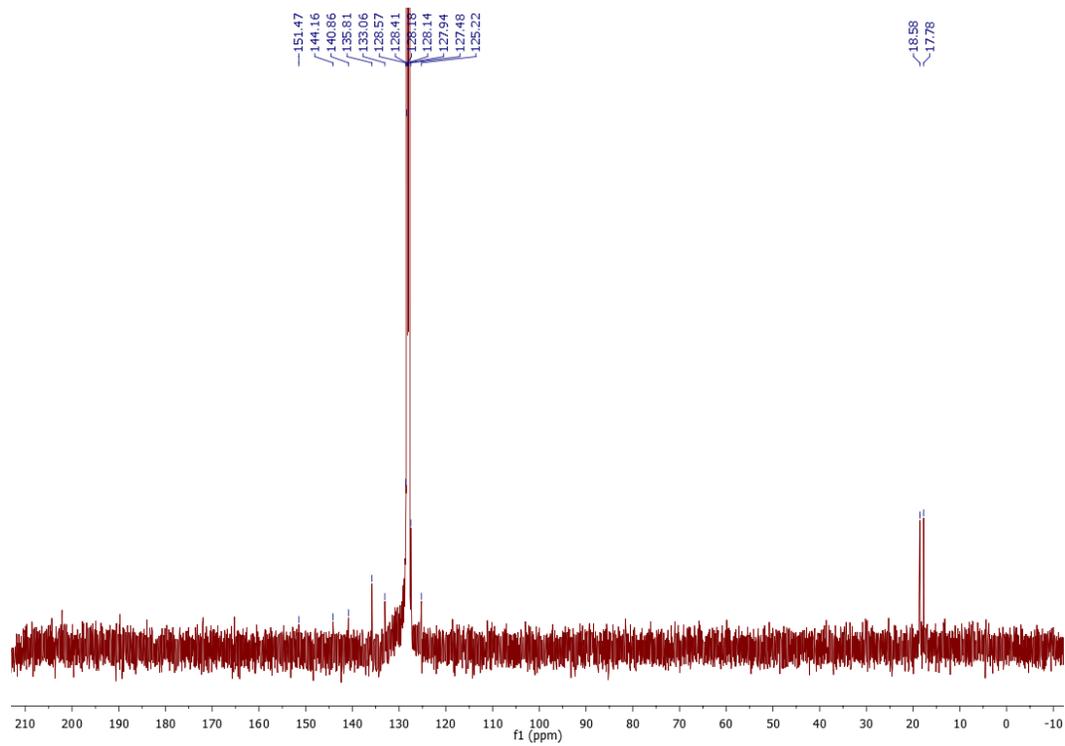
P9 (CDCl₃)

L1 (DMSO)

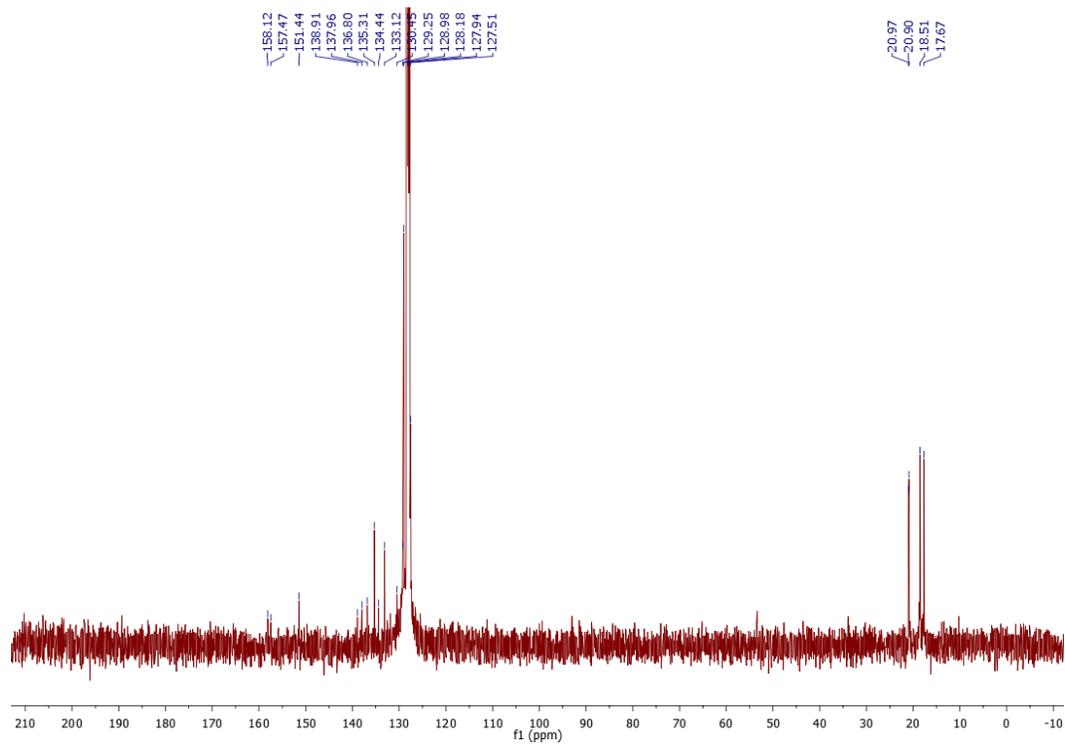


L2 (CDCl₃)

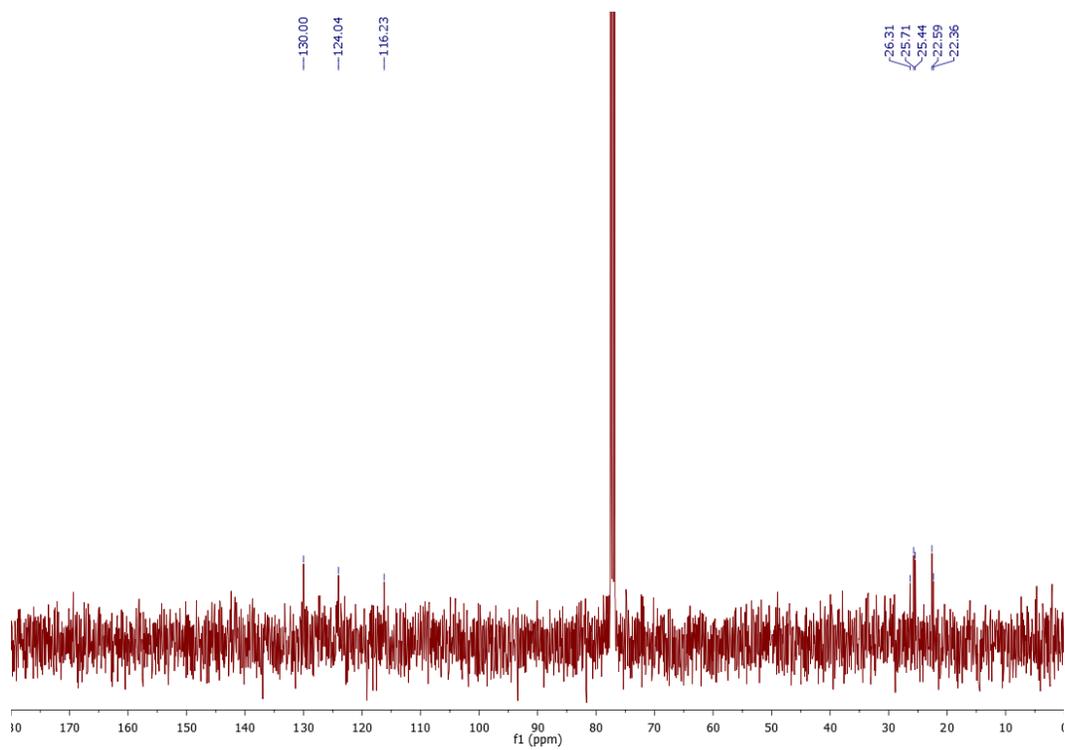
gsh-LEBM75final

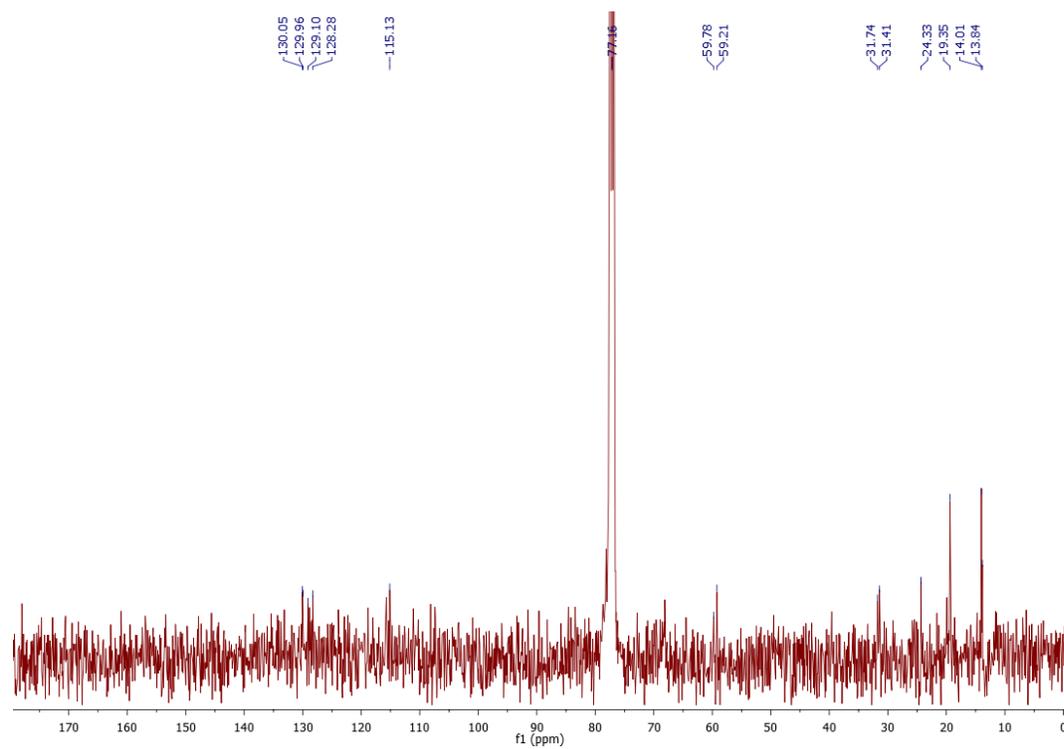
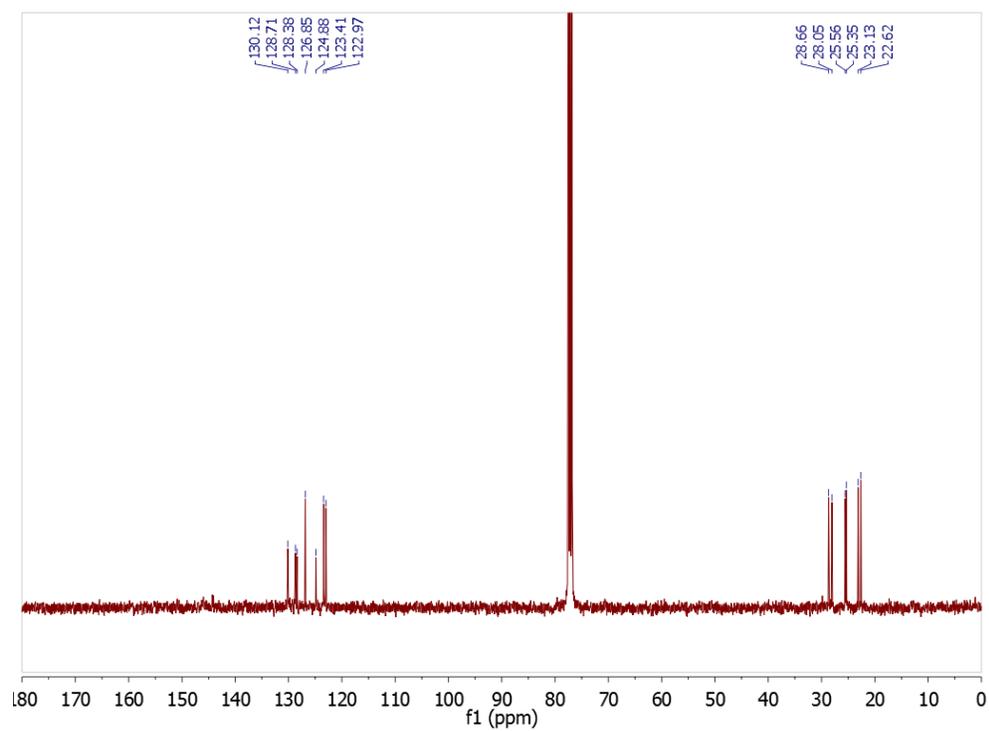
L3 (C₆D₆)

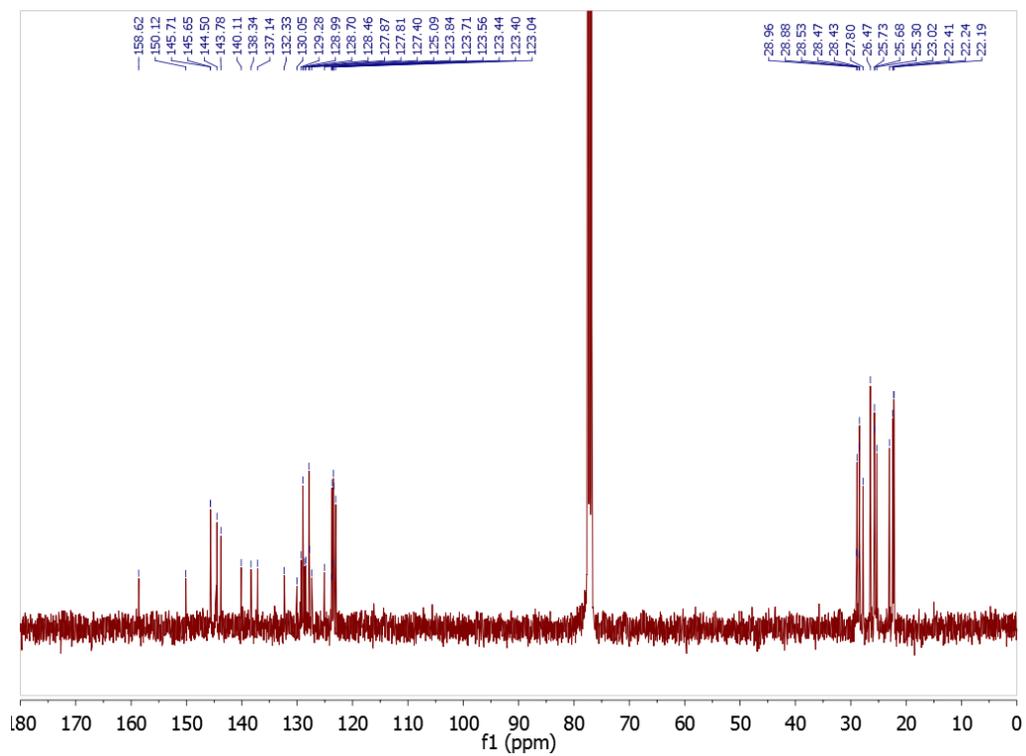
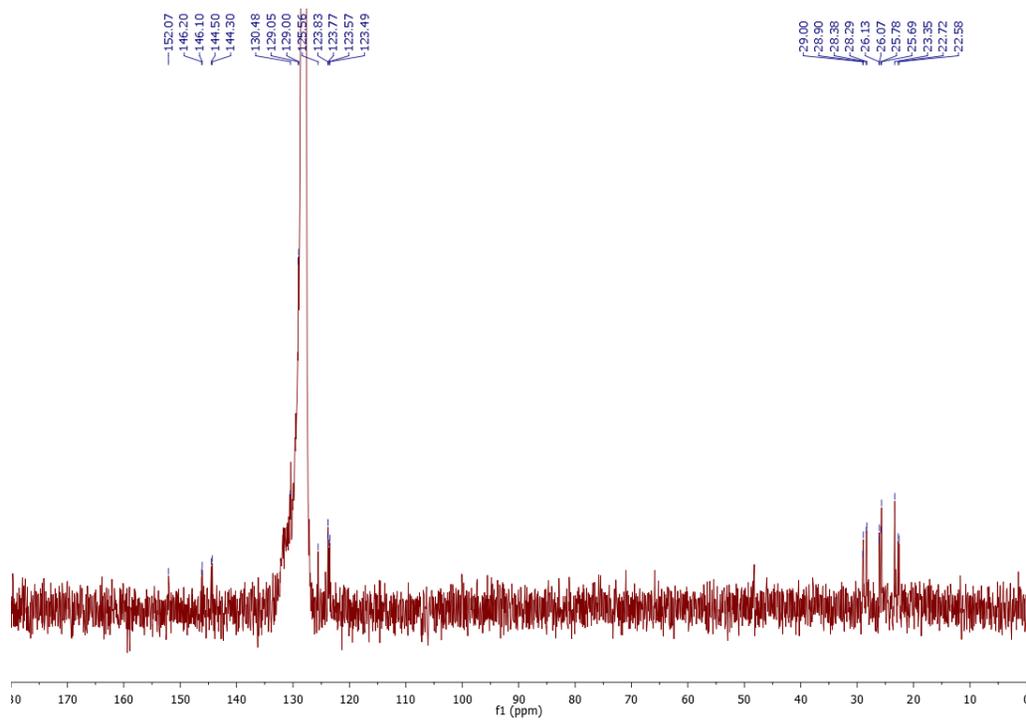
L4 (C6D6)



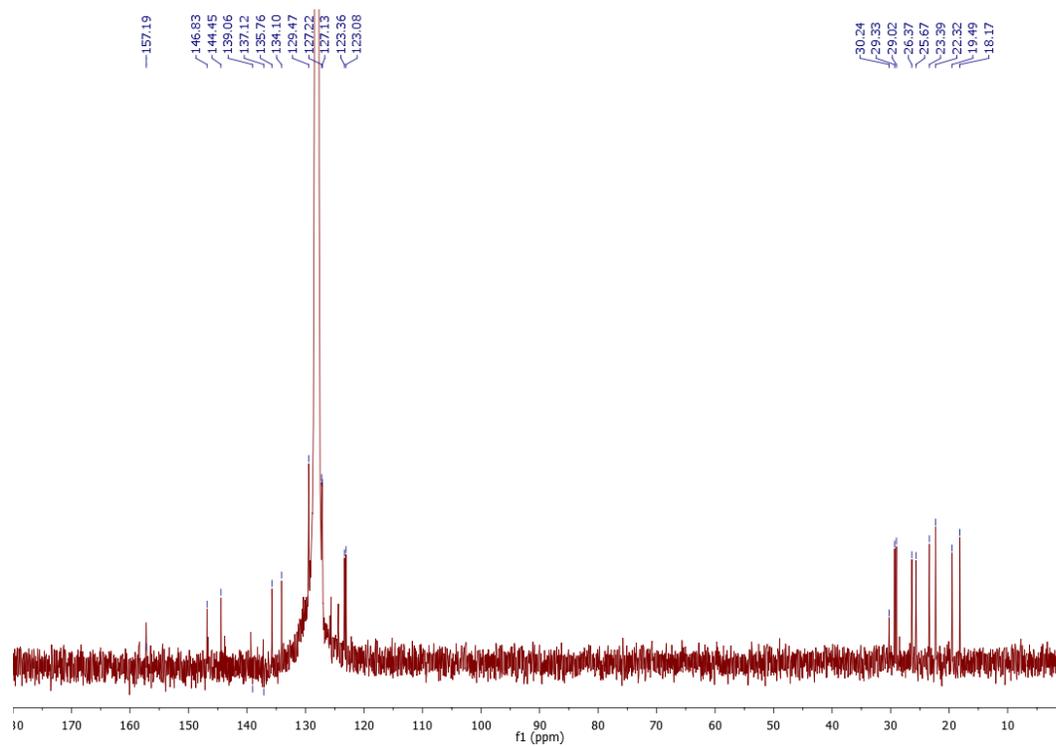
L5 (CDCl3)



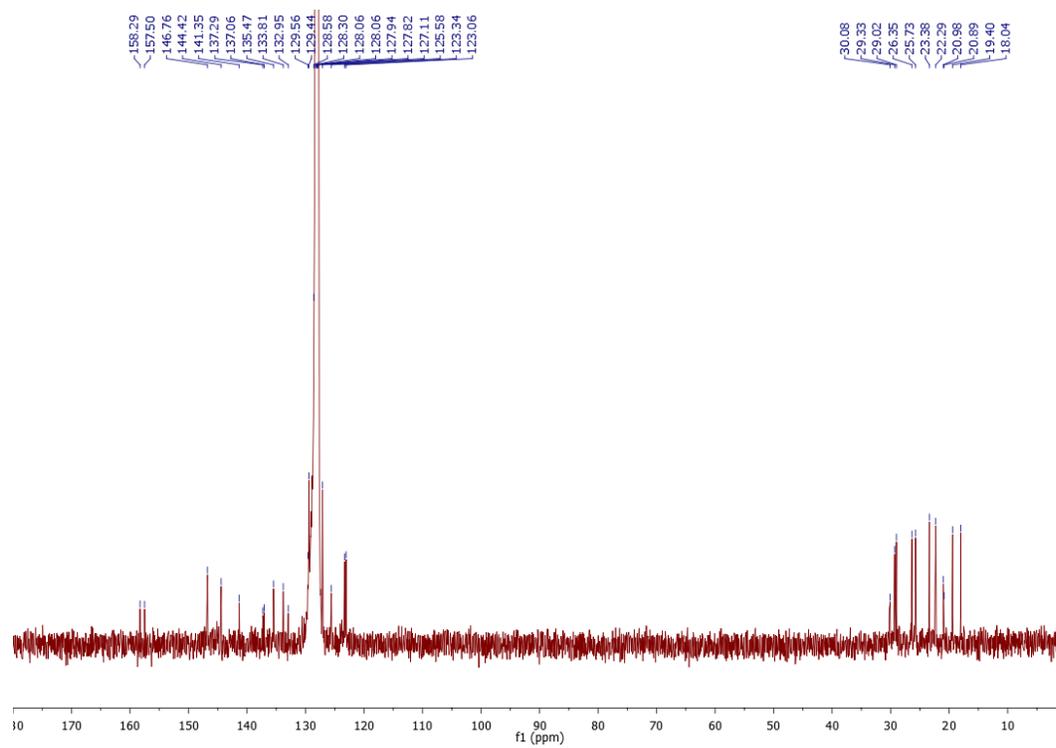
L8 (CDCl₃)NiL1-2 (CDCl₃)

NiL2-2 (CDCl₃)Ni-2 L1-2 L2 (C₆D₆)

Ni-2 L1-2 L3 (C6D6)



Ni-2 L1-2 L4 (C6D6)



5.6 ESI-HRMS

P3

Display Report

Analysis Info

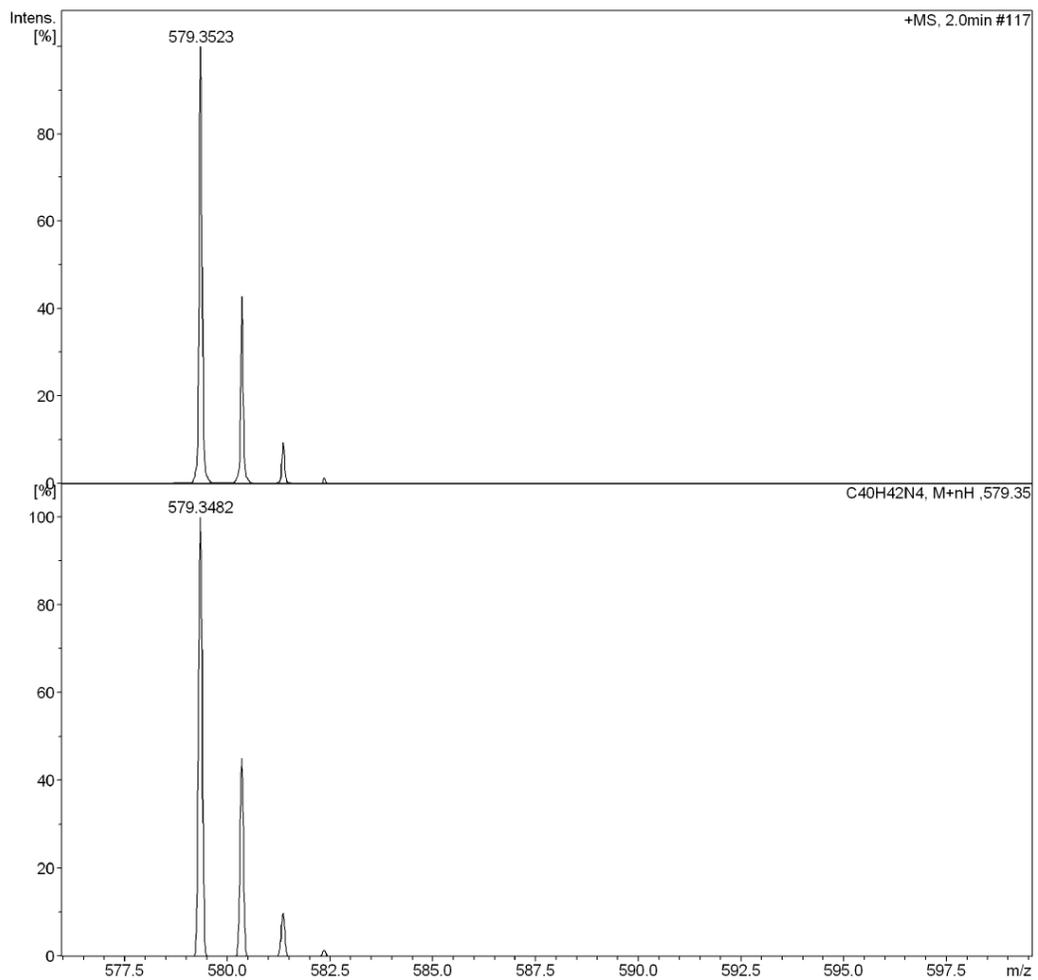
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P3.d
Method tune_wide.m
Sample Name P3
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 12:33:55 PM

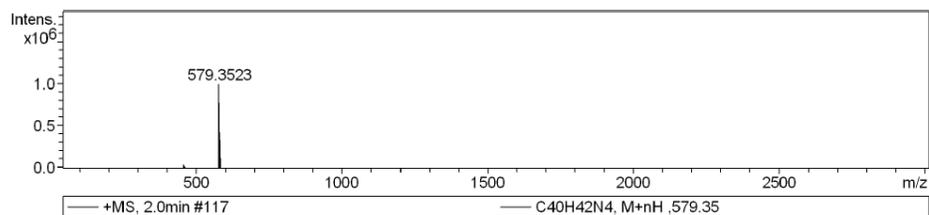
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
579.3523	1	C 40 H 43 N 4	100.00	579.3482	-7.1	-6.7	12.1	21.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	354.1979	7685	220.8	1779	0.0461
2	431.2513	8129	82.8	1117	0.0531
3	458.2614	8300	2438.7	37092	0.0552
4	459.2658	8167	1053.2	16099	0.0562
5	460.2698	8207	226.5	3489	0.0561
6	578.9545	1246	129.7	2434	0.4647
7	579.3523	8467	53157.9	989768	0.0684
8	579.9432	1301	156.5	2926	0.4457
9	580.3552	8405	22862.9	424532	0.0691
10	580.9366	1255	72.1	1354	0.4631
11	581.3581	8880	5025.2	93067	0.0655
12	582.3609	8768	717.2	13261	0.0664
13	583.3645	7842	86.1	1602	0.0744
14	712.4404	9121	137.9	1647	0.0781
15	713.4449	9828	88.1	1054	0.0726

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
579.3482	1	C 40 H 43 N 4	100.00	579.3482	0.0	-0.0	0.0	21.5	even	ok
	2	C 39 H 47 O 4	40.31	579.3469	-2.3	-2.3	12.7	16.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	579.3482	6047	2000	0.0958	
2	580.3515	6058	905	0.0958	
3	581.3549	6068	200	0.0958	
4	582.3583	6079	29	0.0958	
5	583.3616	6089	3	0.0958	

Display Report

Analysis Info

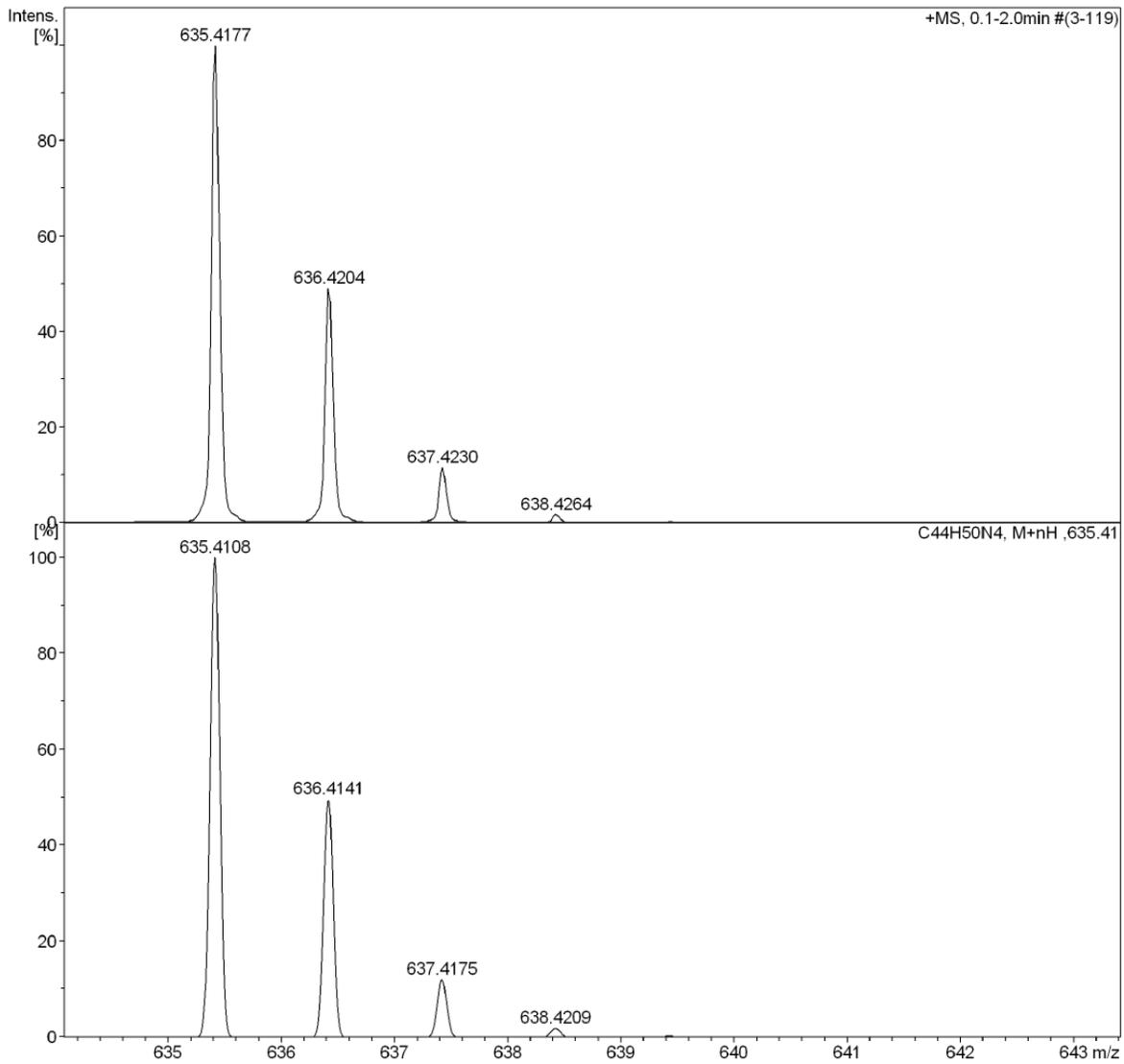
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P4.d
Method tune_wide.m
Sample Name P4
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 12:52:44 PM

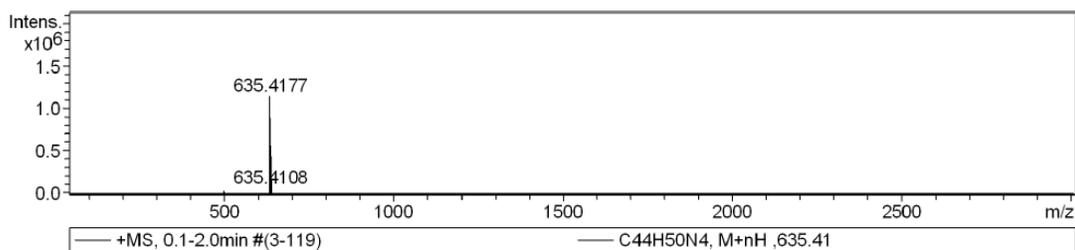
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
635.4000	1	C 43 H 49 N 5		635.3982	-2.8		n.a.	22.0	odd	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	365.2040	7763	799.9	2938	0.0470					
2	366.2094	7425	531.2	1986	0.0493					
3	382.2308	7677	1742.8	8132	0.0498					
4	383.2343	7844	554.7	2628	0.0489					
5	473.3022	7813	148.1	1494	0.0606					
6	500.3111	8302	3071.7	35628	0.0603					
7	501.3154	8461	1566.3	18266	0.0593					
8	502.3190	8223	361.2	4243	0.0611					
9	621.4017	8637	124.6	1315	0.0719					
10	635.4177	8439	116033.0	1141648	0.0753					
11	636.0535	1700	357.1	3523	0.3741					
12	636.4204	8701	57329.3	561720	0.0731					
13	636.8810	1959	180.8	1787	0.3251					
14	637.0626	1122	170.1	1681	0.5680					
15	637.4230	8977	13543.7	132161	0.0710					
16	638.4264	9141	2111.3	20532	0.0698					
17	639.4294	8360	264.9	2582	0.0765					
18	1269.8217	10257	1988.7	3686	0.1238					
19	1270.8249	10311	1995.7	3696	0.1232					
20	1271.8275	10353	1014.1	1879	0.1228					

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
635.4108	1	C 44 H 51 N 4	100.00	635.4108	0.0	-0.0	0.0	21.5	even	ok
	2	C 43 H 55 O 4	40.26	635.4095	-2.1	-2.1	12.7	16.5	even	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	635.4108	6810	65123		0.0933					
2	636.4141	6821	32335		0.0933					
3	637.4175	6832	7852		0.0933					
4	638.4209	6843	1243		0.0933					

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	639.4242	6853		144	0.0933

P5

Display Report

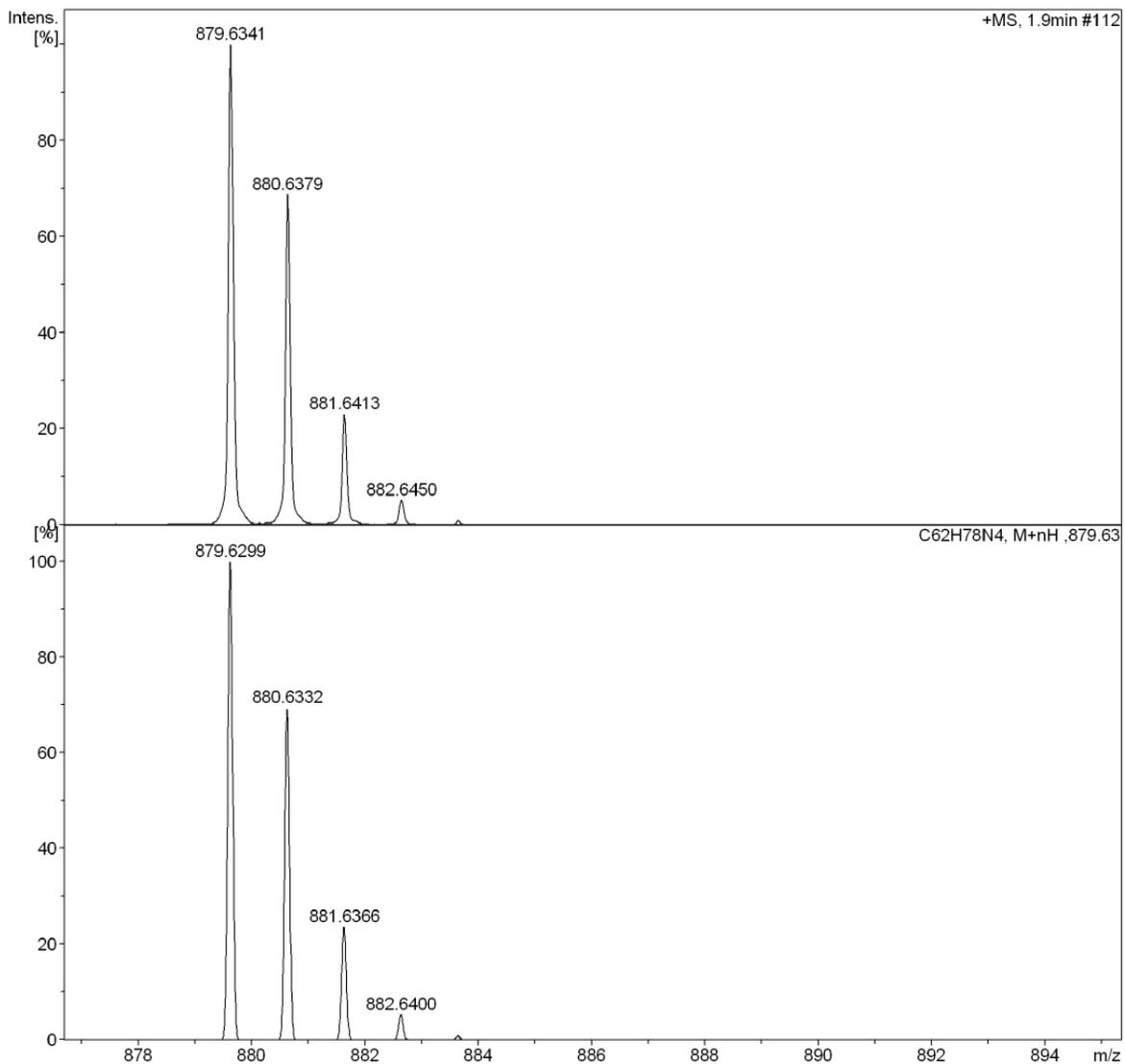
Analysis Info

Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P5.d
 Method tune_wide.m
 Sample Name P5
 Comment

Acquisition Date 4/26/2015 1:08:56 PM
 Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report

Analysis Info

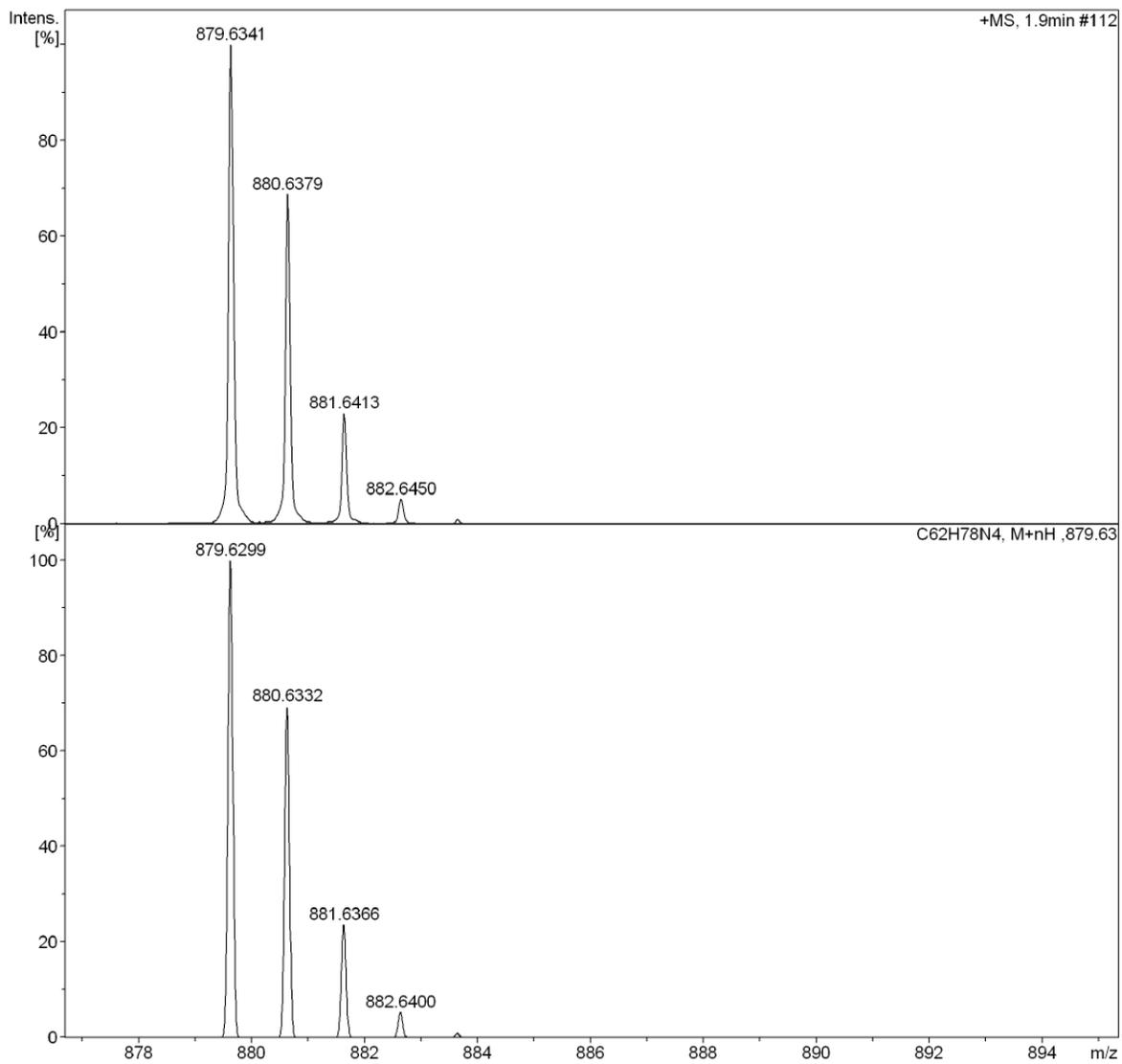
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P5.d
Method tune_wide.m
Sample Name P5
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 1:08:56 PM

Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



P6

Display Report

Analysis Info

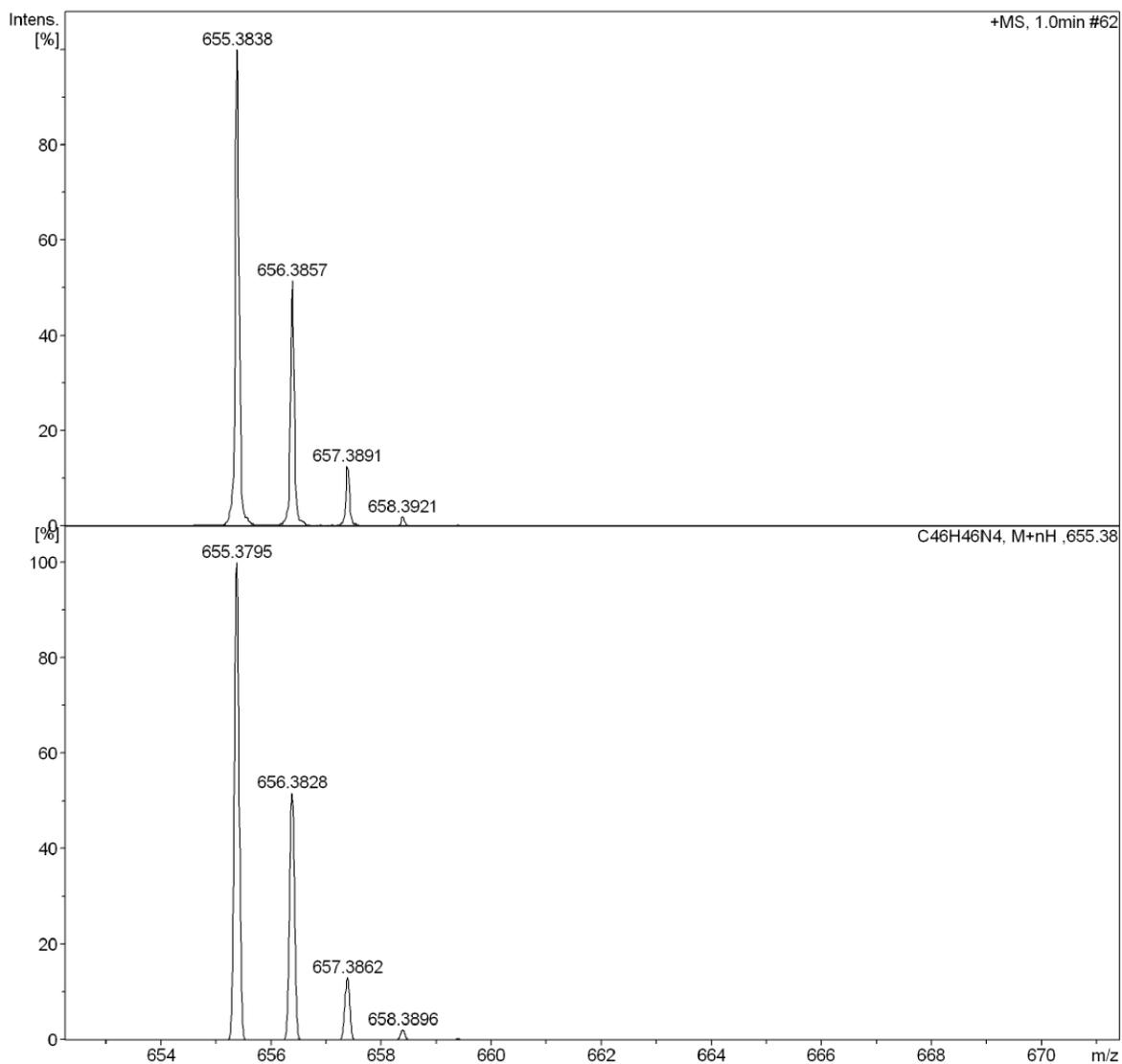
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P6.d
Method tune_wide.m
Sample Name P5
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 1:33:16 PM

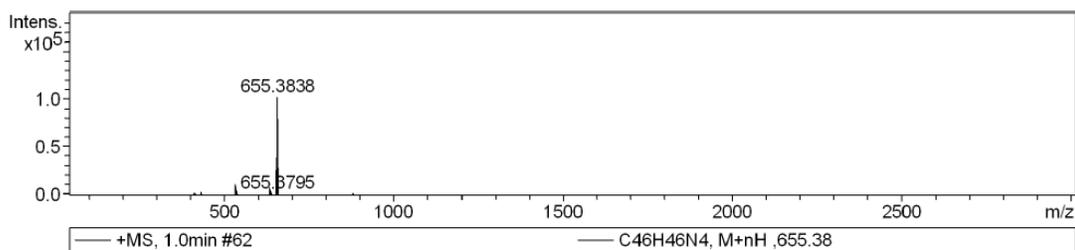
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
655.3838	1	C 46 H 47 N 4	100.00	655.3795	-6.6	-5.7	2.7	25.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	404.2288	7575	20.8	576	0.0534
2	413.2031	7920	66.1	1897	0.0522
3	414.2053	8298	38.1	1098	0.0499
4	430.2290	8249	102.9	3139	0.0522
5	431.2322	7019	35.2	1079	0.0614
6	432.2314	8557	10.1	309	0.0505
7	436.2146	8554	10.6	329	0.0510
8	500.3104	8428	12.5	476	0.0594
9	534.2942	8365	245.2	10196	0.0639
10	535.2965	8422	104.6	4361	0.0636
11	536.2998	8502	26.4	1105	0.0631
12	552.3058	8956	13.7	605	0.0617
13	635.4143	8918	119.3	6835	0.0713
14	636.4175	9207	61.3	3518	0.0691
15	637.4201	8894	14.8	852	0.0717
16	655.3838	8649	1687.8	101970	0.0758
17	656.3857	8771	867.9	52572	0.0748
18	657.3891	9045	212.4	12902	0.0727
19	658.3921	8752	33.2	2019	0.0752
20	879.6316	9733	47.8	1780	0.0904
21	880.6370	9713	34.4	1270	0.0907
22	881.6387	9145	11.7	429	0.0964

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
655.3795	1	C 46 H 47 N 4	100.00	655.3795	0.0	-0.0	0.0	25.5	even	ok
	2	C 45 H 51 O 4	40.22	655.3782	-2.0	-2.0	12.8	20.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	655.3795	6841	2000		0.0958
2	656.3828	6852	1035		0.0958
3	657.3862	6862	262		0.0958
4	658.3896	6873	43		0.0958
5	659.3929	6883	5		0.0958

P7

Display Report

Analysis Info

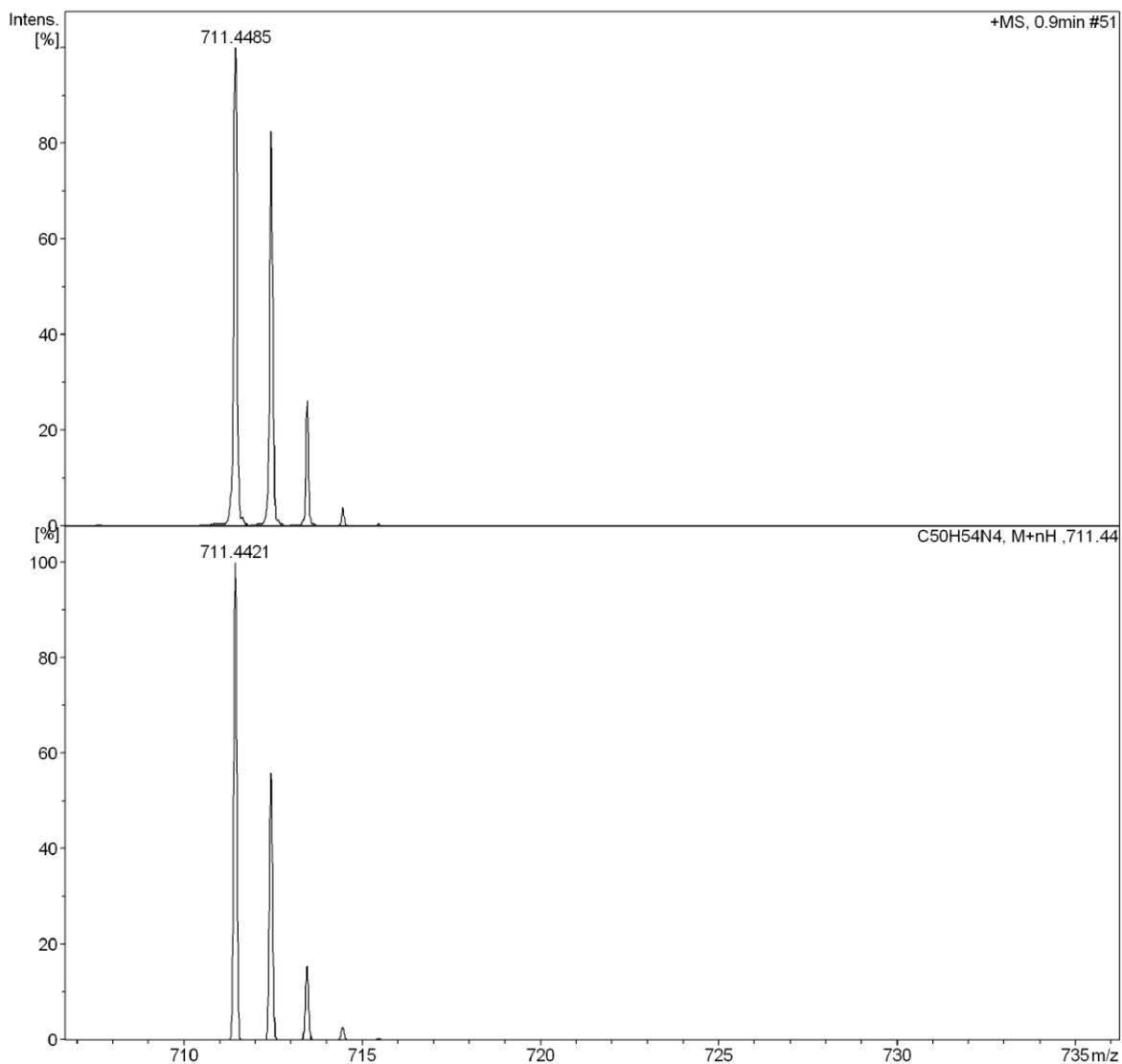
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P7.d
Method tune_wide.m
Sample Name P7
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 2:01:16 PM

Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report

Analysis Info

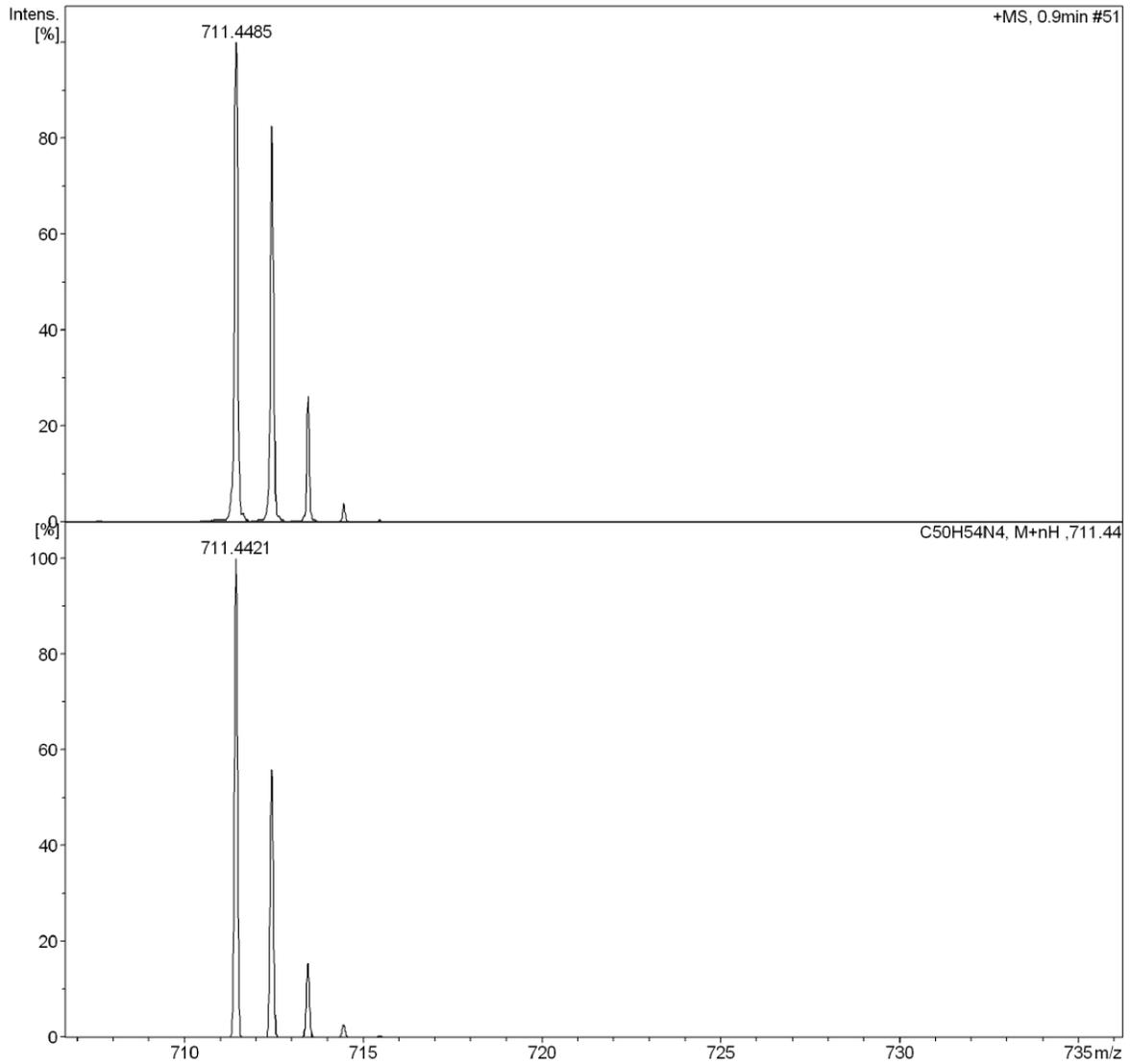
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P7.d
Method tune_wide.m
Sample Name P7
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 2:01:16 PM

Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
2	712.4454	7437		1124	0.0958
3	713.4488	7447		310	0.0958
4	714.4522	7458		56	0.0958
5	715.4555	7468		7	0.0958

Display Report

Analysis Info

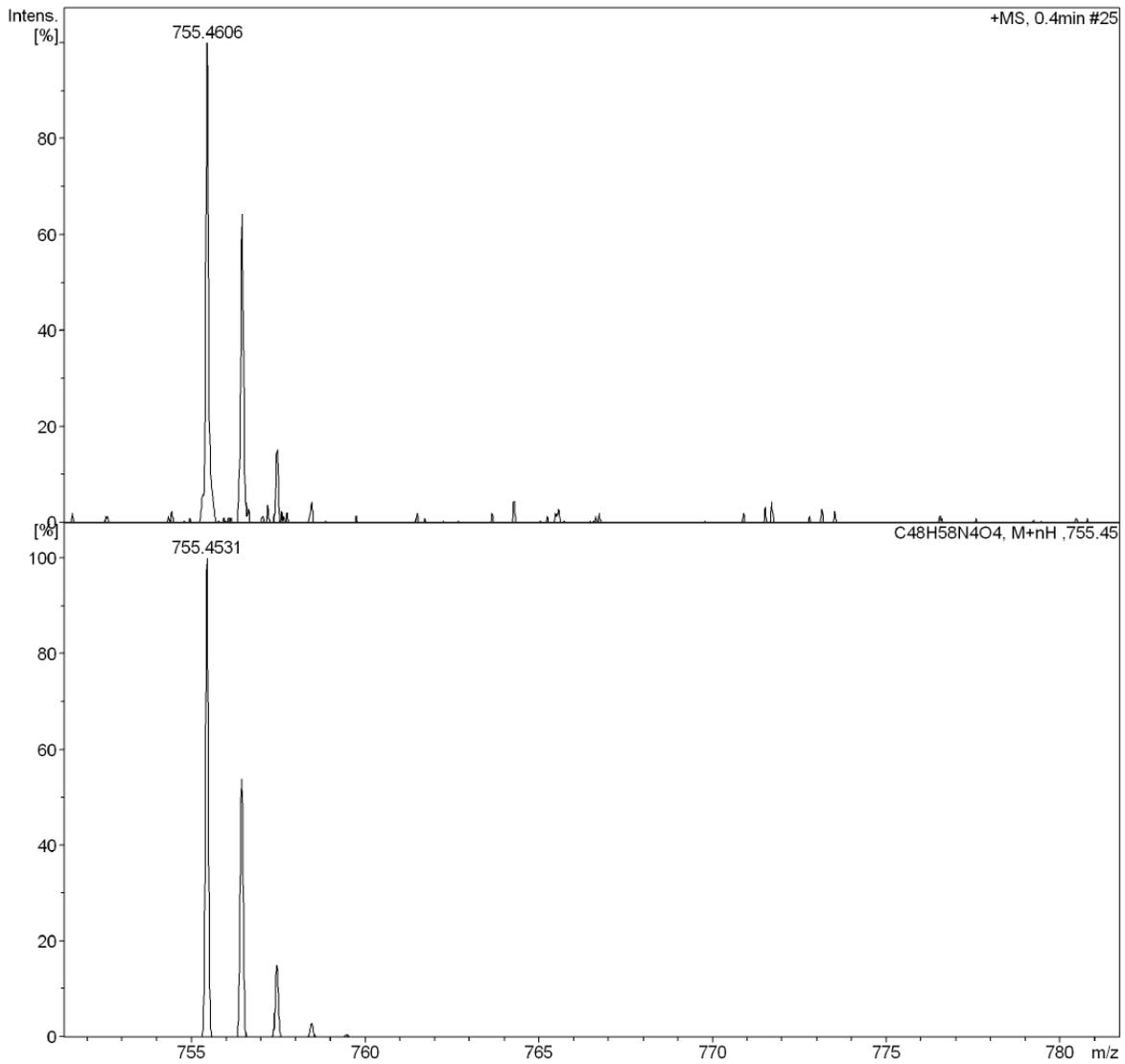
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P8.d
Method tune_wide.m
Sample Name P8
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 5:02:50 PM

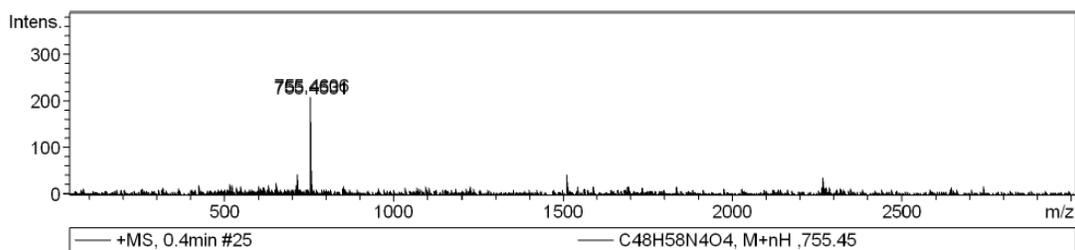
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
755.4606	1	C ₄₈ H ₅₉ N ₄ O ₄	100.00	755.4531	-10.0	-11.3	92.9	21.5	even	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	755.4606	9151	16.6	208	0.0826					
2	756.4666	8813	10.7	134	0.0858					

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
755.4531	1	C ₄₈ H ₅₉ N ₄ O ₄	100.00	755.4531	0.0	-0.0	0.9	21.5	even	ok
	2	C ₄₉ H ₅₅ N ₈	41.37	755.4544	1.8	1.7	12.0	26.5	even	ok
	3	C ₄₇ H ₆₃ O ₈	40.11	755.4517	-1.8	-1.7	13.6	16.5	even	ok
	4	C ₄₄ H ₅₅ N ₁₀ O ₂	14.03	755.4504	-3.6	-3.6	14.5	22.5	even	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	755.4531	7886		203	0.0958					
2	756.4564	7896		110	0.0958					
3	757.4598	7907		31	0.0958					
4	758.4631	7917		6	0.0958					
5	759.4665	7928		1	0.0958					

Display Report

Analysis Info

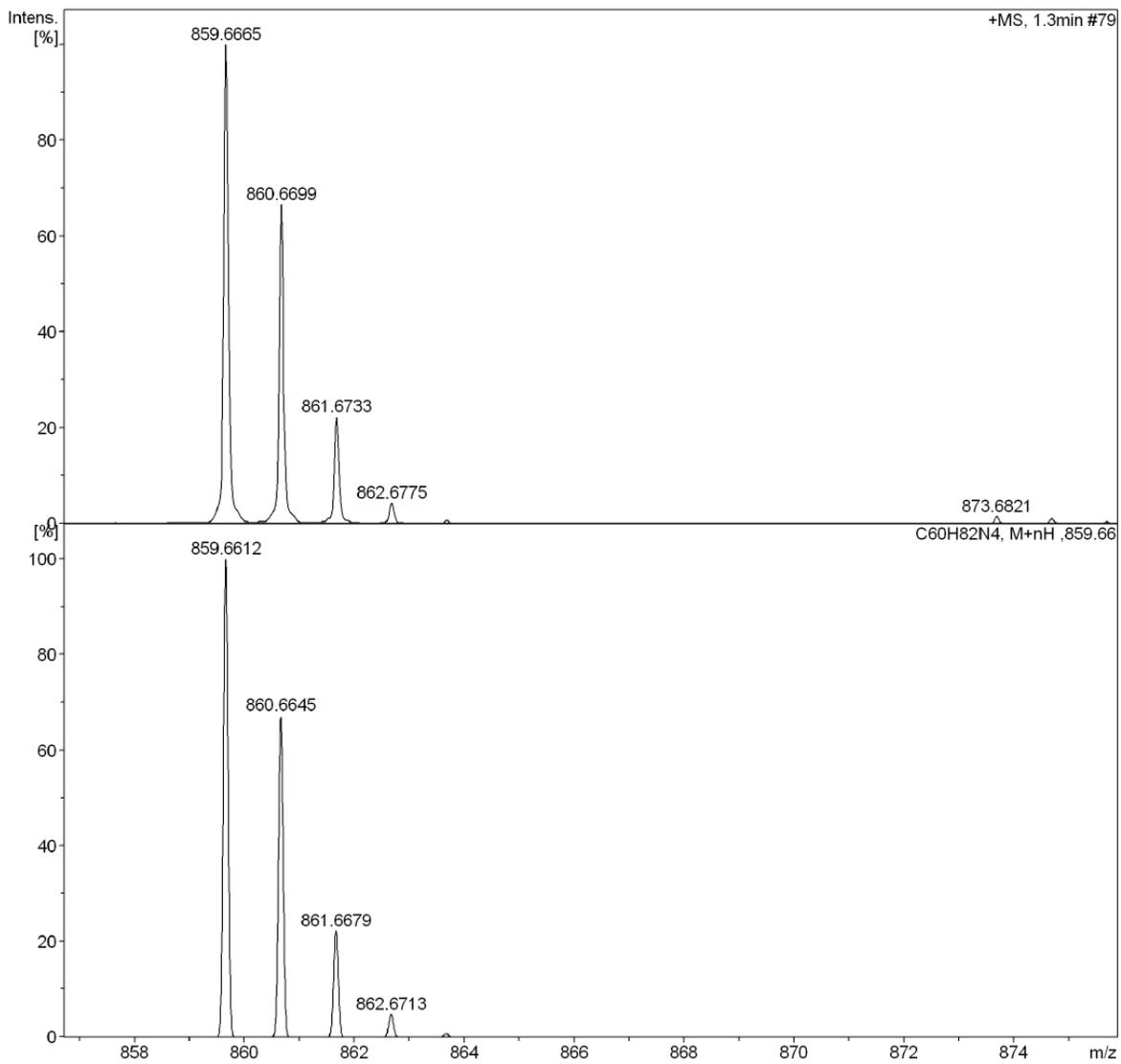
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\P9.d
Method tune_wide.m
Sample Name P8
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 2:17:54 PM

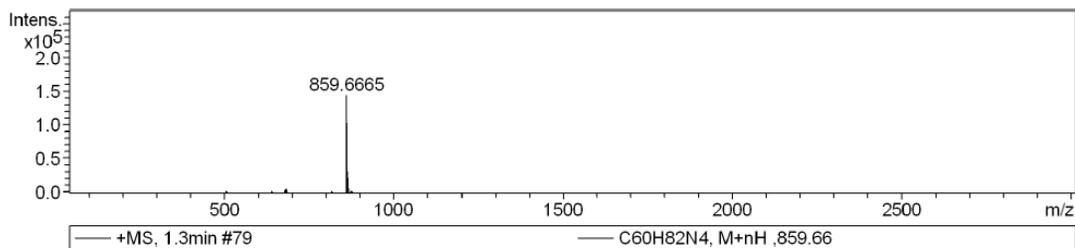
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
859.6665	1	C 60 H 83 N 4	100.00	859.6612	-6.2	-6.2	3.6	21.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	447.2821	7899	14.2	492	0.0566
2	448.2863	8012	10.8	374	0.0560
3	449.2955	7724	13.6	474	0.0582
4	463.3137	8191	26.4	956	0.0566
5	475.3131	8223	15.6	584	0.0578
6	489.3273	8715	17.1	665	0.0561
7	490.3315	8311	11.5	449	0.0590
8	491.3448	8308	22.0	861	0.0591
9	503.3453	7736	12.5	502	0.0651
10	505.3618	8348	62.0	2509	0.0605
11	506.3643	8760	25.0	1013	0.0578
12	640.4675	8778	32.4	1806	0.0730
13	641.4709	8620	15.9	890	0.0744
14	668.5017	8642	14.7	868	0.0774
15	680.4984	9176	68.6	4150	0.0742
16	681.5027	9272	38.3	2325	0.0735
17	682.5137	9180	94.7	5756	0.0744
18	683.5181	9197	50.6	3078	0.0743
19	684.5212	9070	17.6	1073	0.0755
20	817.6178	9421	22.1	1983	0.0868
21	818.6194	9853	13.5	1214	0.0831
22	859.6665	9688	1414.2	143703	0.0887
23	860.6699	9608	940.6	95843	0.0896
24	861.6733	9749	313.9	32075	0.0884
25	862.6775	9022	61.1	6258	0.0956
26	863.6785	9479	11.0	1128	0.0911
27	873.6821	9402	20.2	2133	0.0929
28	874.6838	9526	15.2	1603	0.0918

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
859.6612	1	C 60 H 83 N 4	100.00	859.6612	0.0	0.0	0.0	21.5	even	ok
	2	C 59 H 87 O 4	40.95	859.6599	-1.6	-1.5	11.8	16.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	859.6612	8973	203	0.0958	
2	860.6645	8984	137	0.0958	
3	861.6679	8994	45	0.0958	

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
4	862.6713	9005		10	0.0958
5	863.6746	9015		2	0.0958

L1

Display Report

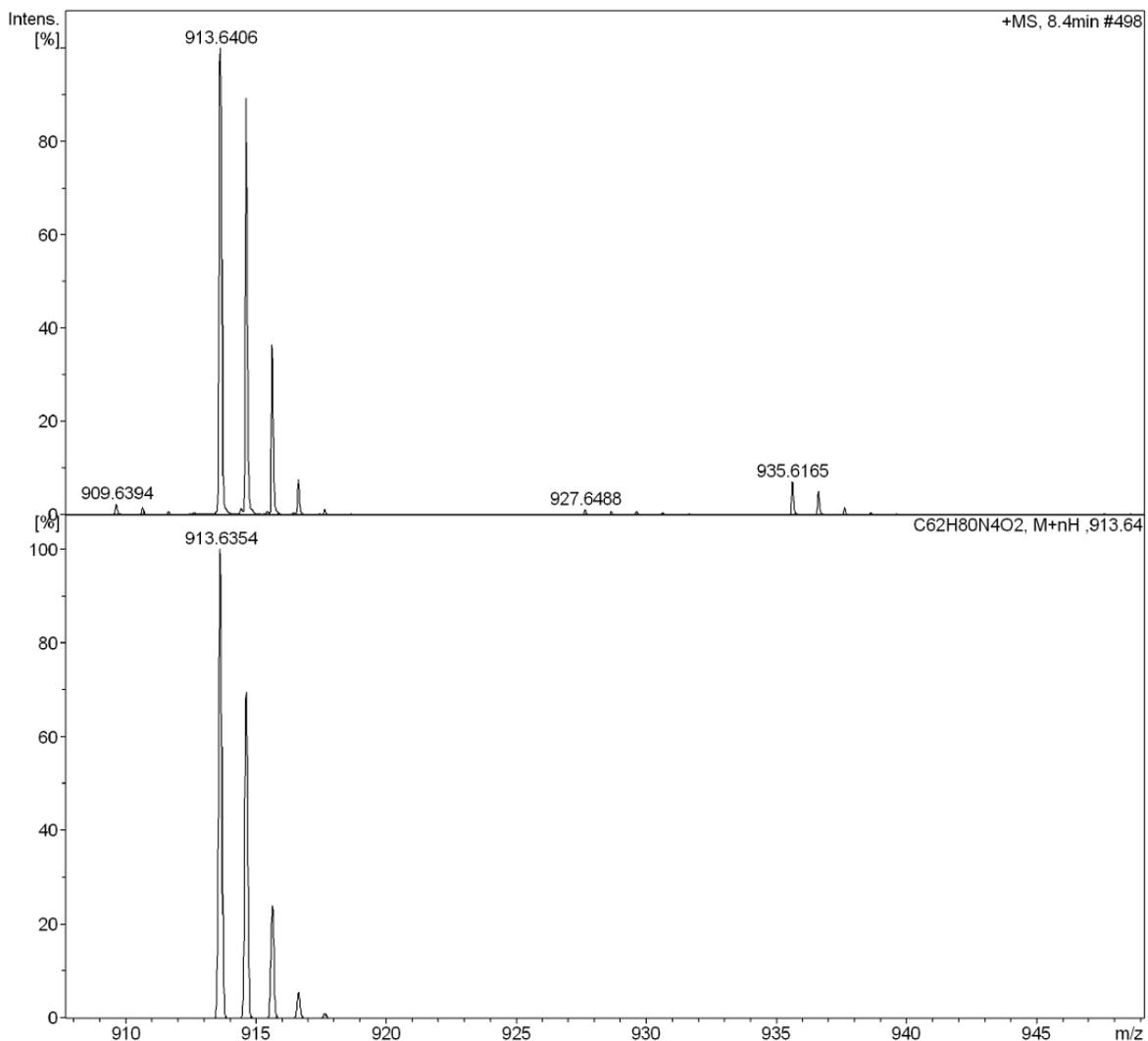
Analysis Info

Analysis Name D:\Data\mathieu\BK 08 third fraction.d
 Method tune_wide.m
 Sample Name BK 08 third fraction
 Comment

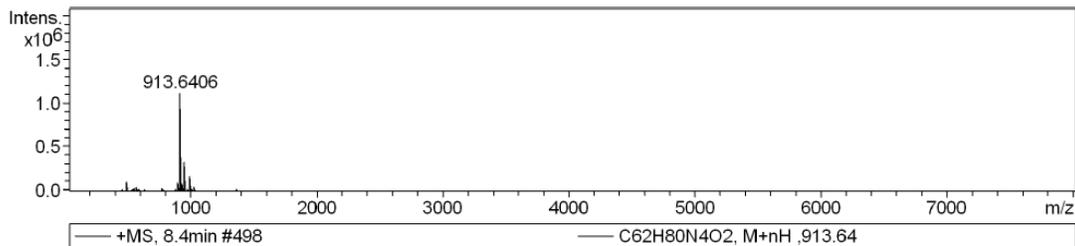
Acquisition Date 7/2/2014 5:34:25 PM
 Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	8000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
913.6406	1	C 62 H 81 N 4 O 2	100.00	913.6354	-5.7	-3.8	104.6	24.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	495.2792	9562	541.4	101930	0.0518
2	496.2823	9476	193.3	36409	0.0524
3	557.3167	10083	150.0	28102	0.0553
4	573.1894	10413	217.8	40713	0.0550
5	575.1875	10569	248.2	46372	0.0544
6	776.4562	11097	135.0	24746	0.0700
7	897.6404	11933	568.9	94943	0.0752
8	898.6436	12188	395.1	65889	0.0737
9	899.6417	11517	154.9	25875	0.0781
10	909.6394	11931	158.3	26042	0.0762
11	913.6406	8334	6843.2	1112683	0.1096
12	914.6419	9791	6117.0	993054	0.0934
13	915.6428	11764	2502.8	405763	0.0778
14	916.6445	12503	524.8	85064	0.0733
15	935.6165	12039	500.7	78751	0.0777
16	936.6197	12708	356.9	56089	0.0737
17	937.6208	12083	119.8	18892	0.0776
18	951.5919	11900	2162.6	330851	0.0800
19	952.5949	12044	1494.3	228275	0.0791
20	953.5957	12368	659.5	100662	0.0771
21	954.5960	12730	212.5	32481	0.0750
22	991.5459	11931	964.8	137875	0.0831
23	992.5488	11895	664.7	94865	0.0834
24	993.5458	12113	1205.8	171674	0.0820
25	994.5476	12386	726.9	103359	0.0803
26	995.5512	12323	231.0	32888	0.0808
27	1029.5011	12909	270.3	36126	0.0798
28	1030.5041	12989	187.4	25038	0.0793
29	1031.5006	12490	341.4	45410	0.0826
30	1032.5033	12772	208.8	27776	0.0808

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
913.6354	1	C 62 H 81 N 4 O 2	100.00	913.6354	0.0	0.0	0.0	24.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	913.6354	7166	203	0.1275	
2	914.6387	7174	141	0.1275	

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
3	915.6421	7182		49	0.1275
4	916.6455	7189		11	0.1275
5	917.6488	7197		2	0.1275

Display Report

Analysis Info

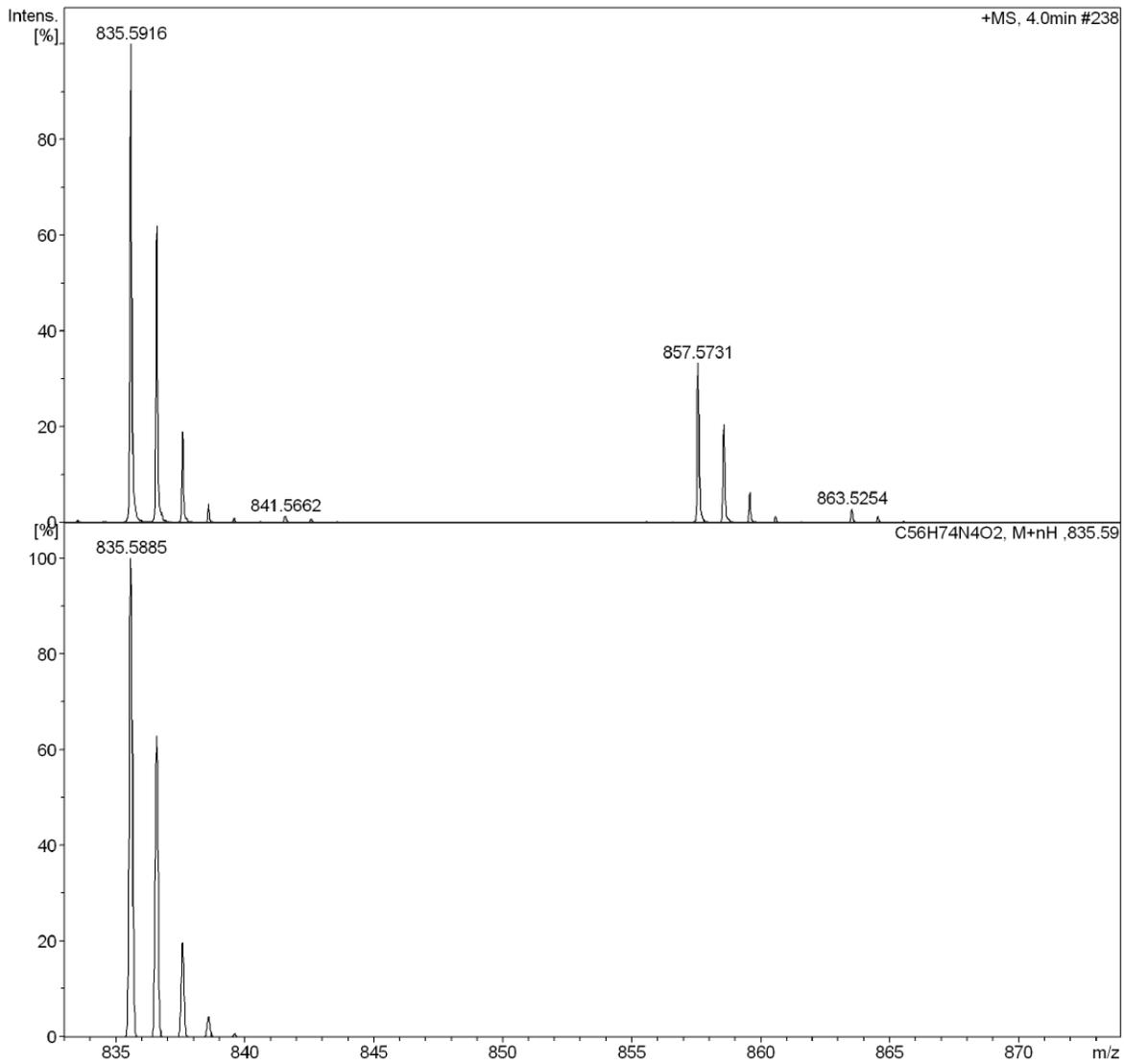
Analysis Name D:\Data\Brenden\gsh-BK-05.d
Method tune_wide.m
Sample Name Cobalt AMOX (diisopropylaniline)
Comment EtOH

Acquisition Date 6/13/2014 4:58:40 PM

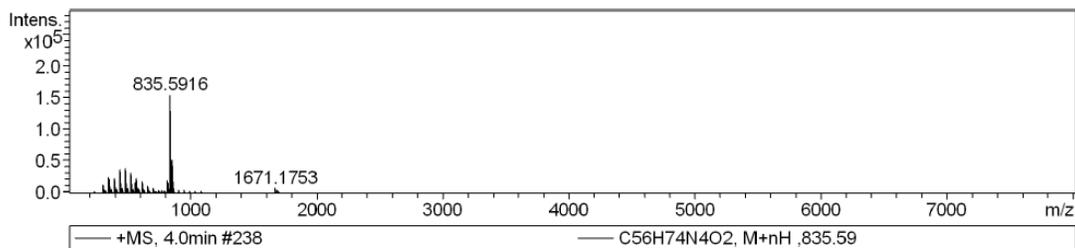
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	8000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R rule
835.5916	1	C ₅₆ H ₇₅ N ₄ O ₂	100.00	835.5885	-3.7	-3.3	5.4	21.5	even	ok
1671.1753	1	C ₁₁₂ H ₁₅₀ N ₈ O ₄	100.00	1671.1775	1.3	1.2	238.8	42.0	odd	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	313.2386	8309	85.6	12521	0.0377
2	357.2639	8408	176.8	24156	0.0425
3	401.2897	8925	177.3	22512	0.0450
4	415.3044	9388	45.4	5624	0.0442
5	445.3159	9413	320.7	37615	0.0473
6	446.3188	9216	72.9	8534	0.0484
7	459.3310	9675	69.2	7906	0.0475
8	489.3412	9791	355.1	38219	0.0500
9	490.3451	9849	95.3	10242	0.0498
10	503.3566	10039	75.6	7914	0.0501
11	533.3676	9751	326.5	31975	0.0547
12	534.3706	10181	93.7	9163	0.0525
13	547.3819	9969	67.6	6420	0.0549
14	569.4474	10346	181.8	16369	0.0550
15	570.4506	10512	81.1	7289	0.0543
16	577.3944	9742	257.8	22759	0.0593
17	578.3975	10424	86.2	7604	0.0555
18	621.4200	10454	218.4	17173	0.0594
19	665.4464	10325	159.4	10995	0.0644
20	709.4732	10884	119.4	7088	0.0652
21	819.5900	11305	572.6	20038	0.0725
22	820.5950	11583	348.3	12119	0.0708
23	835.5916	10815	4885.4	153565	0.0773
24	836.5947	10816	3057.8	95454	0.0773
25	837.5968	11466	942.4	29227	0.0731
26	838.5988	11692	194.1	5996	0.0717
27	857.5731	11387	1733.7	51254	0.0753
28	858.5754	11661	1069.8	31590	0.0736
29	859.5785	11676	328.0	9691	0.0736
30	1671.1753	13036	314.2	6560	0.1282

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
835.5885	1	C ₅₆ H ₇₅ N ₄ O ₂	100.00	835.5885	0.0	0.0	0.0	21.5	even	ok

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	835.5885	6554		203	0.1275
2	836.5918	6562		128	0.1275
3	837.5951	6569		40	0.1275
4	838.5985	6577		9	0.1275
5	839.6019	6585		1	0.1275

L3

Display Report

Analysis Info

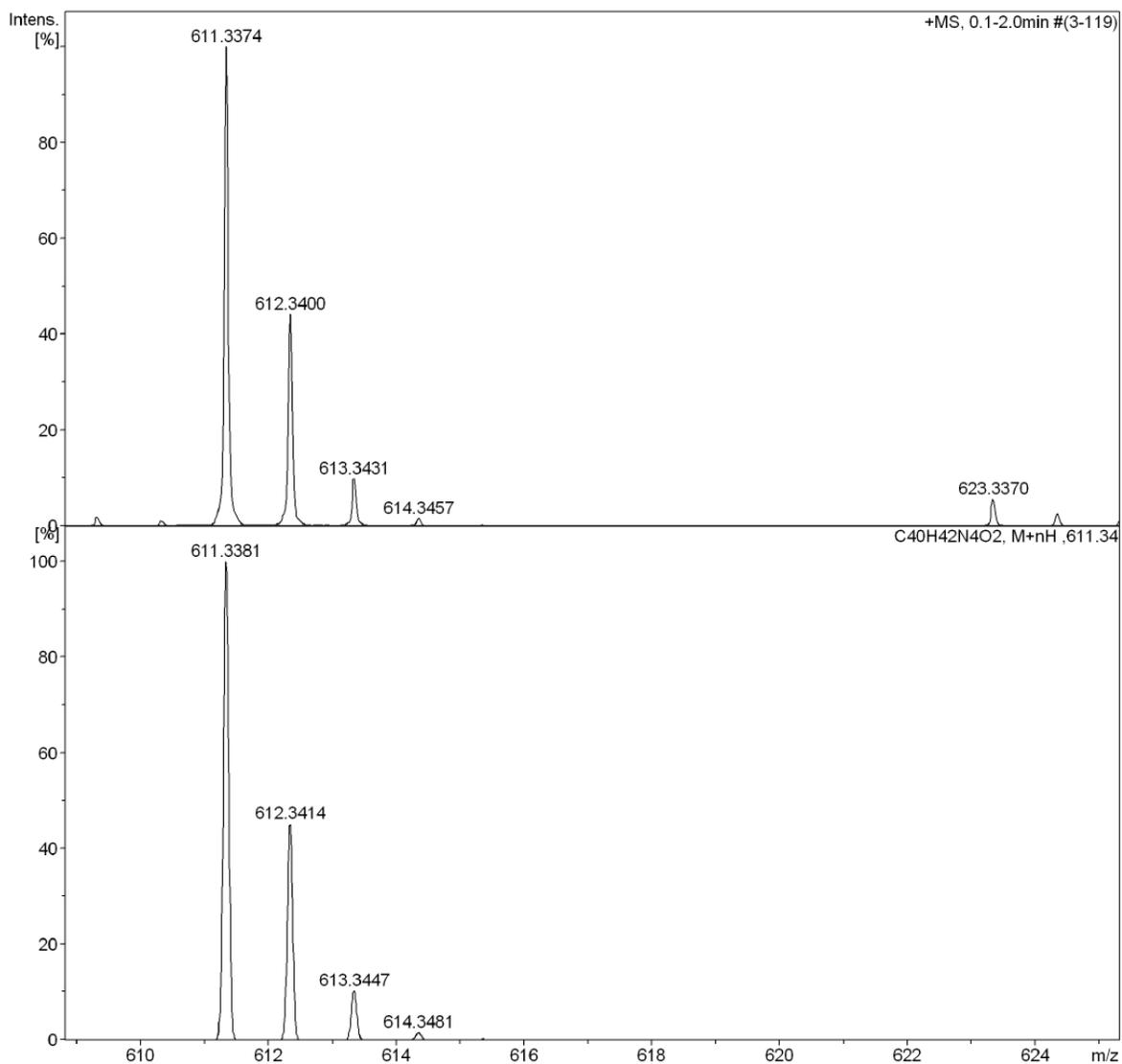
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\L3.d
Method tune_wide.m
Sample Name L3
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 3:14:26 PM

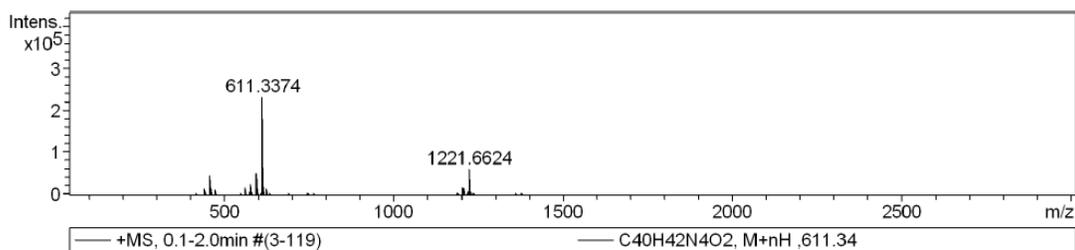
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
611.3374	1	C 40 H 43 N 4 O 2	100.00	611.3381	1.1	1.5	5.4	21.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	442.2255	7934	574.2	13557	0.0557
2	456.2414	8220	578.7	15352	0.0555
3	458.2571	8011	1676.6	45142	0.0572
4	459.2600	8102	602.3	16356	0.0567
5	474.2527	8234	369.3	11191	0.0576
6	561.3000	8462	433.3	17289	0.0663
7	562.3033	8648	199.5	7941	0.0650
8	575.3159	8582	188.3	7107	0.0670
9	577.3308	8643	617.5	23041	0.0668
10	578.3342	8427	279.4	10394	0.0686
11	579.3384	7667	422.8	15647	0.0756
12	580.3411	7582	171.3	6329	0.0765
13	593.3259	8752	409.0	14222	0.0678
14	594.3303	8822	236.3	8191	0.0674
15	595.3418	8737	1463.6	50346	0.0681
16	596.3452	8765	648.8	22229	0.0680
17	611.3374	8708	7268.1	231296	0.0702
18	612.3400	8755	3232.1	102354	0.0699
19	613.3431	8637	731.1	23058	0.0710
20	623.3370	8770	434.3	13012	0.0711
21	1203.6524	10114	777.7	15445	0.1190
22	1204.6557	10066	679.3	13471	0.1197
23	1205.6653	10041	890.7	17625	0.1201
24	1206.6693	10269	651.3	12872	0.1175
25	1219.6494	9947	394.7	7640	0.1226
26	1220.6506	10072	354.0	6844	0.1212
27	1221.6624	10015	3184.6	61245	0.1220
28	1222.6661	9987	2743.2	52668	0.1224
29	1223.6683	10172	1245.4	23883	0.1203
30	1224.6708	10138	385.7	7402	0.1208

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
611.3381	1	C 40 H 43 N 4 O 2	100.00	611.3381	0.0	-0.0	0.0	21.5	even	ok
	2	C 39 H 47 O 6	40.31	611.3367	-2.2	-2.2	12.6	16.5	even	ok
	3	C 36 H 39 N 10	14.26	611.3354	-4.4	-4.4	13.0	22.5	even	ok

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	611.3381	6381		203	0.0958
2	612.3414	6392		92	0.0958
3	613.3447	6402		21	0.0958
4	614.3481	6413		3	0.0958
5	615.3515	6423		0	0.0958

Display Report

Analysis Info

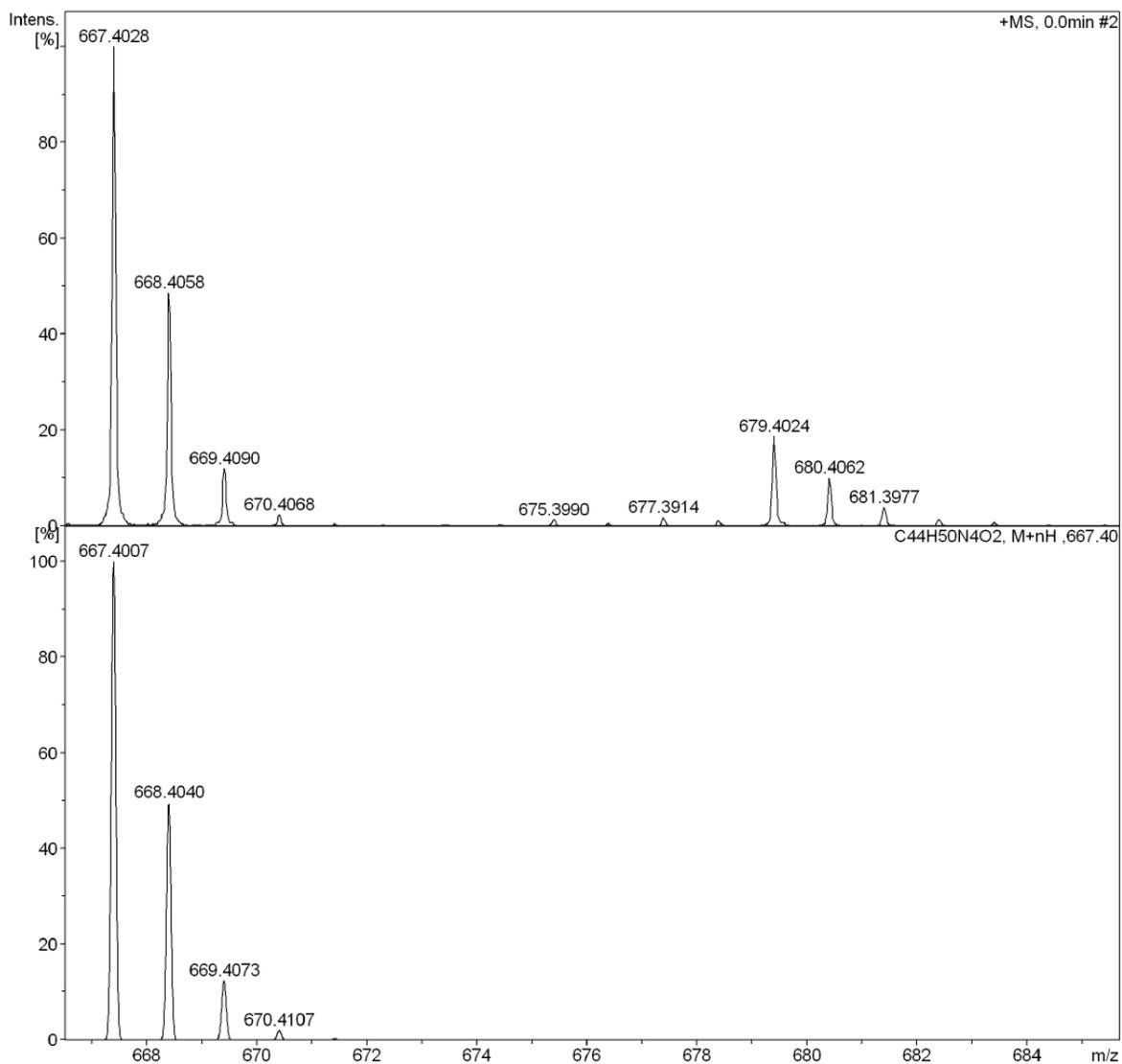
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\L4.d
Method tune_wide.m
Sample Name L4
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 3:32:25 PM

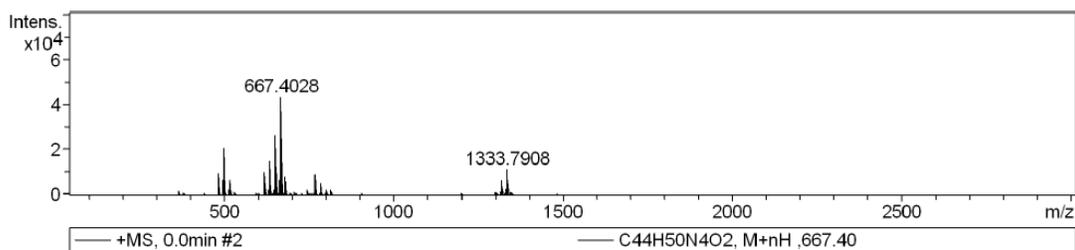
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report

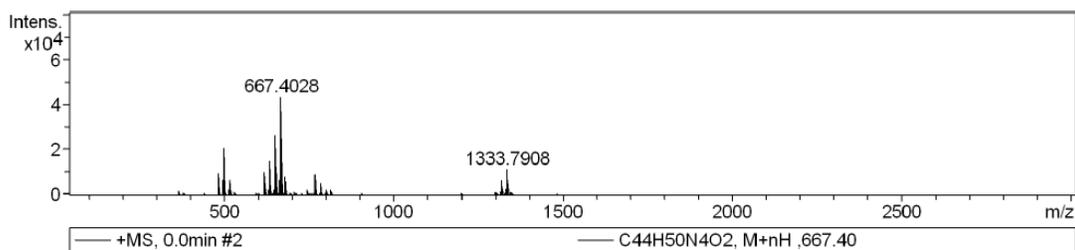


Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
667.4028	1	C 44 H 51 N 4 O 2	100.00	667.4007	-3.3	-2.9	5.6	21.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	484.2765	8351	383.5	9477	0.0580
2	485.2793	8248	154.4	3799	0.0588
3	498.2894	8005	274.5	6301	0.0623
4	500.3059	8277	904.3	20514	0.0604
5	501.3098	8205	379.0	8554	0.0611
6	516.3031	8440	312.5	6464	0.0612
7	617.3659	8999	402.6	10112	0.0686
8	618.3689	8854	190.9	4819	0.0698
9	633.3965	8726	551.8	14654	0.0726
10	634.3987	9220	306.1	8164	0.0688
11	635.4062	8164	246.9	6611	0.0778
12	649.3914	8681	359.8	10082	0.0748
13	650.3922	8854	206.4	5809	0.0735
14	651.4073	8850	934.5	26329	0.0736
15	652.4119	8780	442.6	12519	0.0743
16	663.4063	8510	216.5	6348	0.0780
17	667.4028	8980	1461.7	43289	0.0743
18	668.4058	9118	709.5	21087	0.0733
19	669.4090	8981	173.1	5173	0.0745
20	679.4024	8935	263.8	8114	0.0760
21	680.4062	9040	141.3	4368	0.0753
22	767.4699	9370	282.1	9129	0.0819
23	768.4750	9602	186.1	6009	0.0800
24	783.4676	9058	166.8	5114	0.0865
25	784.4728	9166	118.5	3628	0.0856
26	1317.7957	10050	310.2	6377	0.1311
27	1318.7988	10264	274.7	5661	0.1285
28	1333.7908	10152	505.2	11164	0.1314
29	1334.7956	9762	436.4	9725	0.1367
30	1335.7970	10291	216.9	4881	0.1298

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
667.4007	1	C 44 H 51 N 4 O 2	100.00	667.4007	0.0	-0.0	0.0	21.5	even	ok
	2	C 43 H 55 O 6	40.26	667.3993	-2.0	-2.0	12.7	16.5	even	ok
	3	C 40 H 47 N 10	14.17	667.3980	-4.0	-4.1	13.3	22.5	even	ok

 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
667.4028	1	C 44 H 51 N 4 O 2	100.00	667.4007	-3.3	-2.9	5.6	21.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	484.2765	8351	383.5	9477	0.0580
2	485.2793	8248	154.4	3799	0.0588
3	498.2894	8005	274.5	6301	0.0623
4	500.3059	8277	904.3	20514	0.0604
5	501.3098	8205	379.0	8554	0.0611
6	516.3031	8440	312.5	6464	0.0612
7	617.3659	8999	402.6	10112	0.0686
8	618.3689	8854	190.9	4819	0.0698
9	633.3965	8726	551.8	14654	0.0726
10	634.3987	9220	306.1	8164	0.0688
11	635.4062	8164	246.9	6611	0.0778
12	649.3914	8681	359.8	10082	0.0748
13	650.3922	8854	206.4	5809	0.0735
14	651.4073	8850	934.5	26329	0.0736
15	652.4119	8780	442.6	12519	0.0743
16	663.4063	8510	216.5	6348	0.0780
17	667.4028	8980	1461.7	43289	0.0743
18	668.4058	9118	709.5	21087	0.0733
19	669.4090	8981	173.1	5173	0.0745
20	679.4024	8935	263.8	8114	0.0760
21	680.4062	9040	141.3	4368	0.0753
22	767.4699	9370	282.1	9129	0.0819
23	768.4750	9602	186.1	6009	0.0800
24	783.4676	9058	166.8	5114	0.0865
25	784.4728	9166	118.5	3628	0.0856
26	1317.7957	10050	310.2	6377	0.1311
27	1318.7988	10264	274.7	5661	0.1285
28	1333.7908	10152	505.2	11164	0.1314
29	1334.7956	9762	436.4	9725	0.1367
30	1335.7970	10291	216.9	4881	0.1298

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
667.4007	1	C 44 H 51 N 4 O 2	100.00	667.4007	0.0	-0.0	0.0	21.5	even	ok
	2	C 43 H 55 O 6	40.26	667.3993	-2.0	-2.0	12.7	16.5	even	ok
	3	C 40 H 47 N 10	14.17	667.3980	-4.0	-4.1	13.3	22.5	even	ok

L5

Display Report

Analysis Info

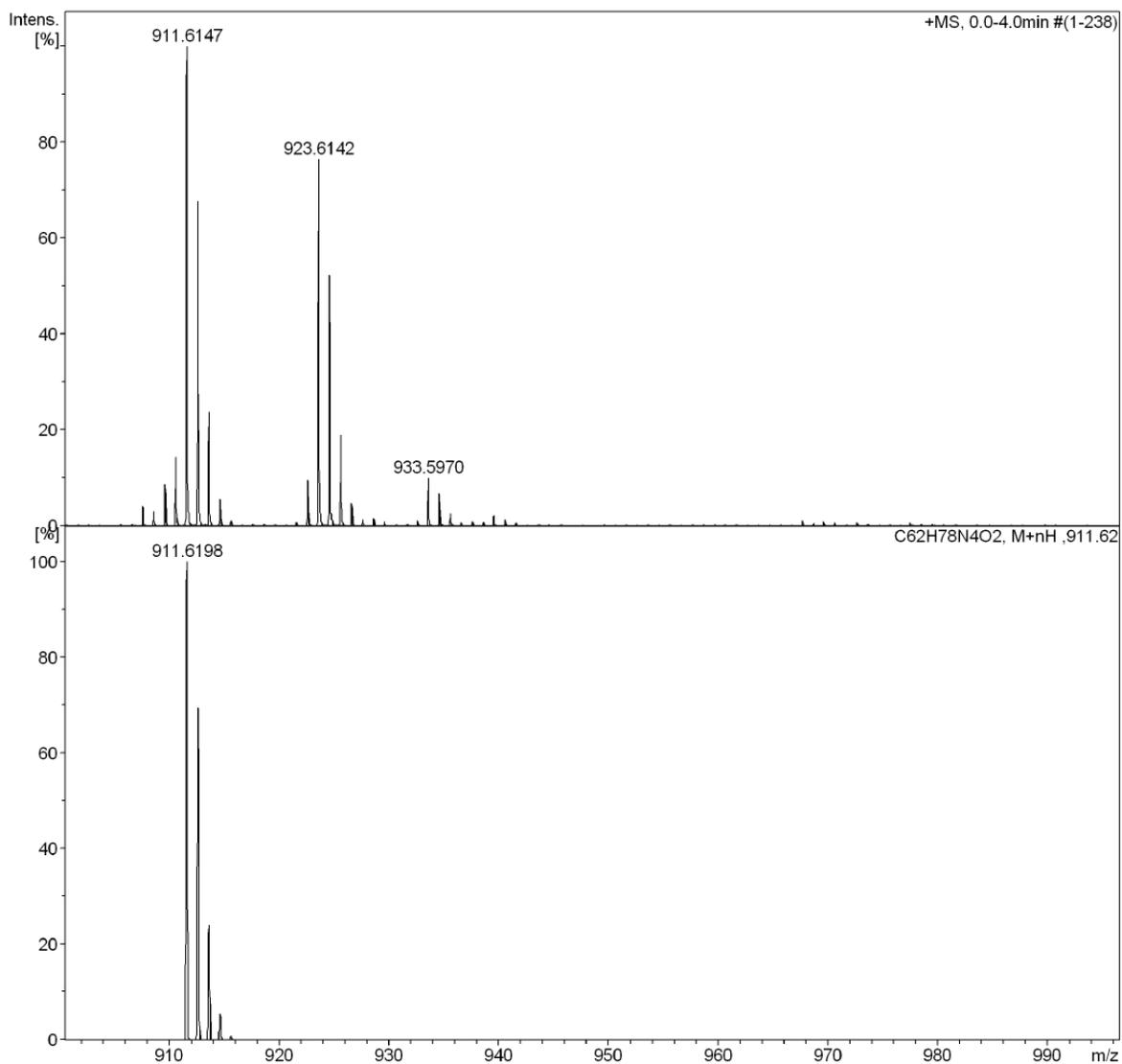
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM94\LEBM94.d
Method tune_wide.m
Sample Name LEBM94
Comment

Acquisition Date 11/19/2014 1:39:35 PM

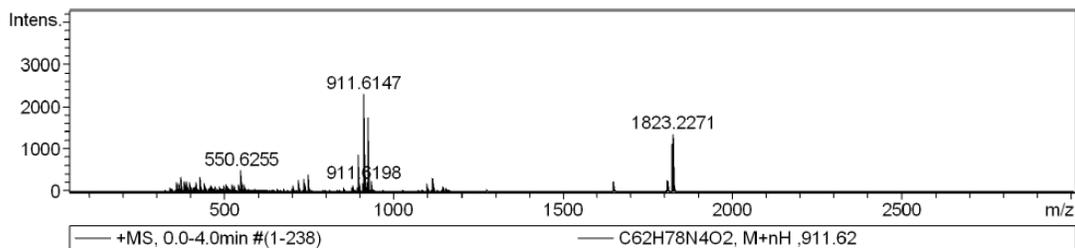
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
911.6147	1	C 62 H 79 N 4 O 2	100.00	911.6198	5.6	5.5	8.8	25.5	even	ok
923.6142	1	C 63 H 79 N 4 O 2	100.00	923.6198	6.0	5.8	10.8	26.5	even	ok
1822.2239	1	C 124 H 157 N 8 O 4	100.00	1822.2322	4.5	4.6	42.0	50.5	even	ok
1823.2271	1	C 124 H 158 N 8 O 4	100.00	1823.2401	7.1	7.1	235.1	50.0	odd	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	371.2551	9123	472.3	348	0.0407
2	381.2530	9503	289.7	235	0.0401
3	389.2644	9838	290.7	252	0.0396
4	397.3053	9767	247.3	229	0.0407
5	429.3291	9619	302.2	351	0.0446
6	550.6255	11342	266.0	509	0.0485
7	718.4696	12596	191.1	269	0.0570
8	736.4801	12662	217.0	294	0.0582
9	748.4796	12588	287.1	393	0.0595
10	749.4833	12741	167.1	230	0.0588
11	895.6201	13601	559.2	871	0.0658
12	896.6236	13364	372.2	580	0.0671
13	910.6069	13204	210.6	333	0.0690
14	911.6147	13276	1457.7	2296	0.0687
15	912.6180	13535	987.0	1557	0.0674
16	913.6220	13648	344.9	546	0.0669
17	922.6075	12973	138.1	221	0.0711
18	923.6142	12815	1104.5	1758	0.0721
19	924.6180	12934	754.3	1202	0.0715
20	925.6212	13192	273.9	438	0.0702
21	933.5970	13485	144.3	233	0.0692
22	1114.7086	14230	326.4	312	0.0783
23	1115.7115	14646	256.9	245	0.0762
24	1648.0917	15254	512.0	256	0.1080
25	1807.2307	16903	501.5	257	0.1069
26	1821.2154	16401	461.4	234	0.1110
27	1822.2239	15563	2226.0	1128	0.1171
28	1823.2271	15725	2703.5	1369	0.1159
29	1824.2302	15749	1817.5	920	0.1158
30	1825.2345	15951	855.1	433	0.1144

Display Report

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
911.6198	1	C ₆₂ H ₇₉ N ₄ O ₂	100.00	911.6198	0.0	0.0	0.0	25.5	even	ok
	2	C ₆₁ H ₈₃ O ₆	40.89	911.6184	-1.5	-1.4	11.9	20.5	even	ok
	3	C ₅₈ H ₇₅ N ₁₀	14.14	911.6171	-2.9	-3.0	13.4	26.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	911.6198	7150		203	0.1275
2	912.6231	7158		141	0.1275
3	913.6264	7166		49	0.1275
4	914.6298	7174		11	0.1275
5	915.6332	7181		2	0.1275

Display Report

Analysis Info

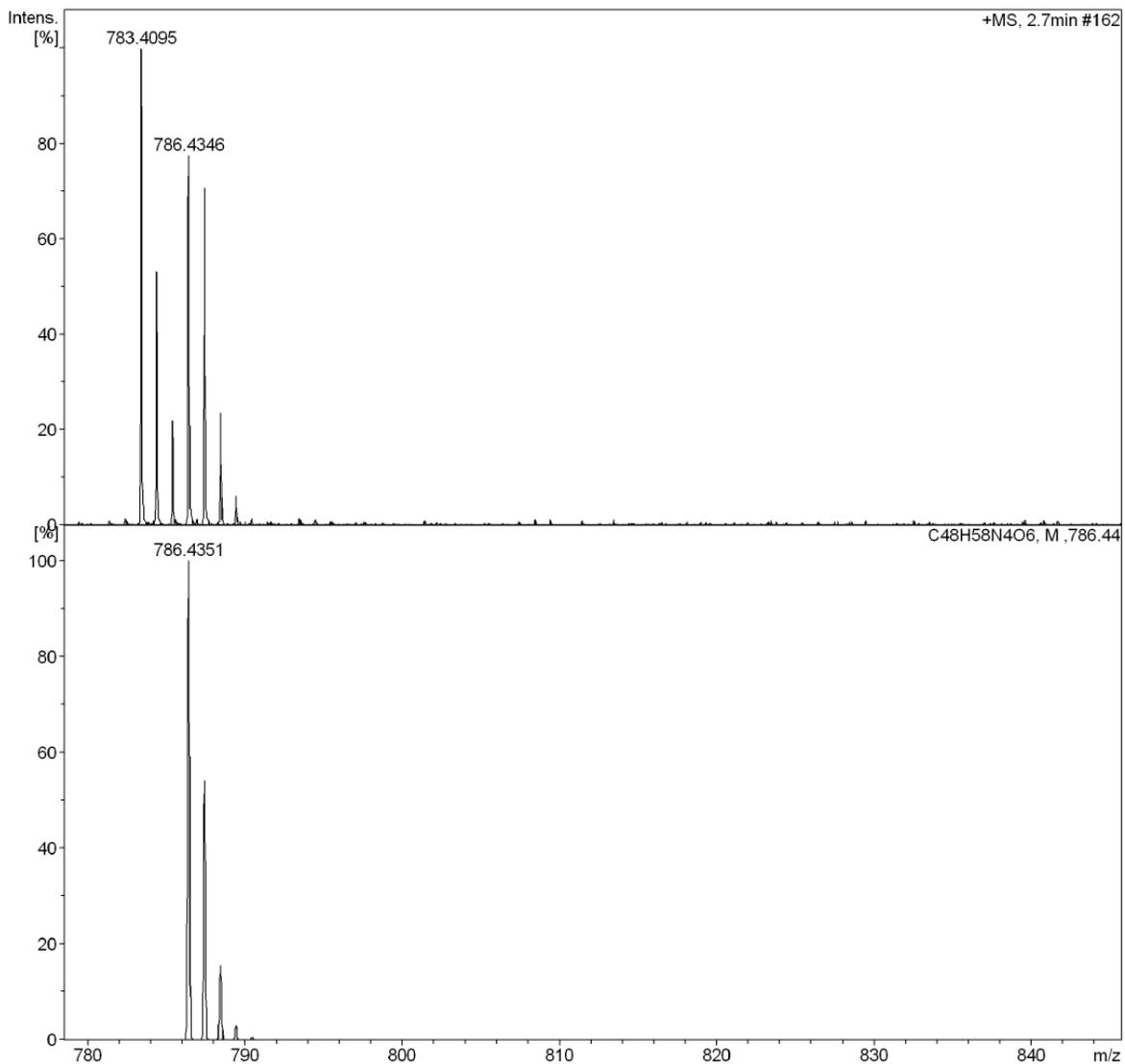
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM96\LEBM96.d
Method tune_wide.m
Sample Name LEBM96
Comment

Acquisition Date 11/19/2014 1:51:08 PM

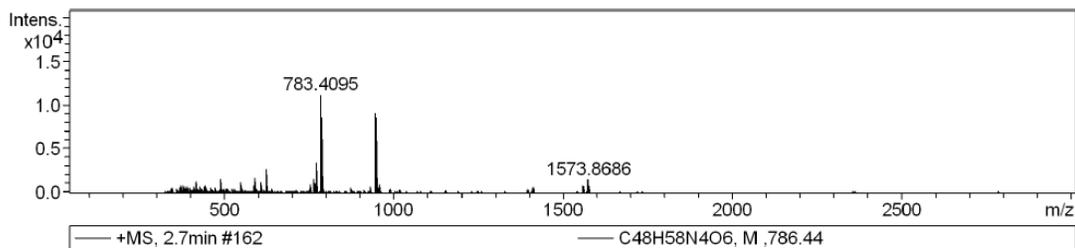
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R	ule
786.4346	1	C 48 H 58 N 4 O 6	100.00	786.4351	0.7	-0.1	200.9	22.0	odd	ok	
945.5006	1	C 58 H 67 N 5 O 7	53.84	945.5035	3.1	0.1	190.2	28.0	odd	ok	
	2	C 57 H 67 N 7 O 6	0.00	945.5147	15.0	11.9	192.8	28.0	odd	ok	
	3	C 57 H 65 N 6 O 7	0.00	945.4909	-10.2	-13.2	194.1	28.5	even	ok	
	4	C 56 H 65 N 8 O 6	93.63	945.5022	1.7	-1.4	196.7	28.5	even	ok	
	5	C 55 H 69 N 4 O 10	100.00	945.5008	0.2	-2.8	204.6	23.5	even	ok	
	6	C 54 H 67 N 5 O 10	0.00	945.4882	-13.1	-16.1	208.5	24.0	odd	ok	
	7	C 54 H 69 N 6 O 9	0.00	945.5121	12.1	9.1	209.2	23.5	even	ok	
	8	C 53 H 67 N 7 O 9	30.36	945.4995	-1.2	-4.2	213.0	24.0	odd	ok	
	9	C 52 H 65 N 8 O 9	0.00	945.4869	-14.5	-17.5	216.8	24.5	even	ok	
	10	C 51 H 71 N 5 O 12	0.00	945.5094	9.3	6.3	223.0	19.0	odd	ok	
	11	C 50 H 69 N 6 O 12	0.85	945.4968	-4.0	-7.0	226.8	19.5	even	ok	
	12	C 49 H 69 N 8 O 11	0.00	945.5080	7.9	4.8	256.5	19.5	even	ok	
1573.8686	1	C 96 H 117 N 8 O 12	100.00	1573.8785	6.3	6.3	477.9	42.5	even	ok	

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	417.3370	9106	10.6	1235	0.0458
2	490.3063	10598	11.1	1498	0.0463
3	590.3347	11577	11.6	1702	0.0510
4	624.3447	11578	18.0	2630	0.0539
5	766.4104	13046	10.7	1579	0.0587
6	770.4384	12568	19.8	2934	0.0613
7	771.4444	13054	22.9	3379	0.0591
8	783.4095	12971	75.0	11115	0.0604
9	784.4132	12784	39.9	5915	0.0614
10	785.4164	12965	16.4	2436	0.0606
11	786.4346	12280	58.2	8620	0.0640
12	787.4385	12645	53.1	7869	0.0623
13	788.4437	12536	17.7	2617	0.0629
14	945.5006	13351	62.3	9142	0.0708
15	946.5078	13441	58.8	8601	0.0704
16	947.5127	13805	32.3	4715	0.0686
17	948.5164	12144	10.6	1542	0.0781
18	1572.8637	15609	17.4	1431	0.1008
19	1573.8686	14694	18.2	1494	0.1071

Display Report

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
786.4351	1	C ₅₀ H ₆₀ N ₁₀ O ₇	51.88	786.4364	1.7	1.7	5.5	21.5	even	ok
	2	C ₄₇ H ₅₂ N ₁₁ O	100.00	786.4351	-0.0	-0.0	7.3	27.5	even	ok
	3	C ₄₆ H ₅₆ N ₇ O ₅	49.56	786.4337	-1.7	-1.7	8.1	22.5	even	ok
	4	C ₅₁ H ₅₆ N ₅ O ₃	14.70	786.4378	3.4	3.4	17.9	26.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	786.4351	6168	203	0.1275	
2	787.4384	6176	110	0.1275	
3	788.4418	6184	32	0.1275	
4	789.4451	6192	6	0.1275	
5	790.4485	6200	1	0.1275	

L9

Display Report

Analysis Info

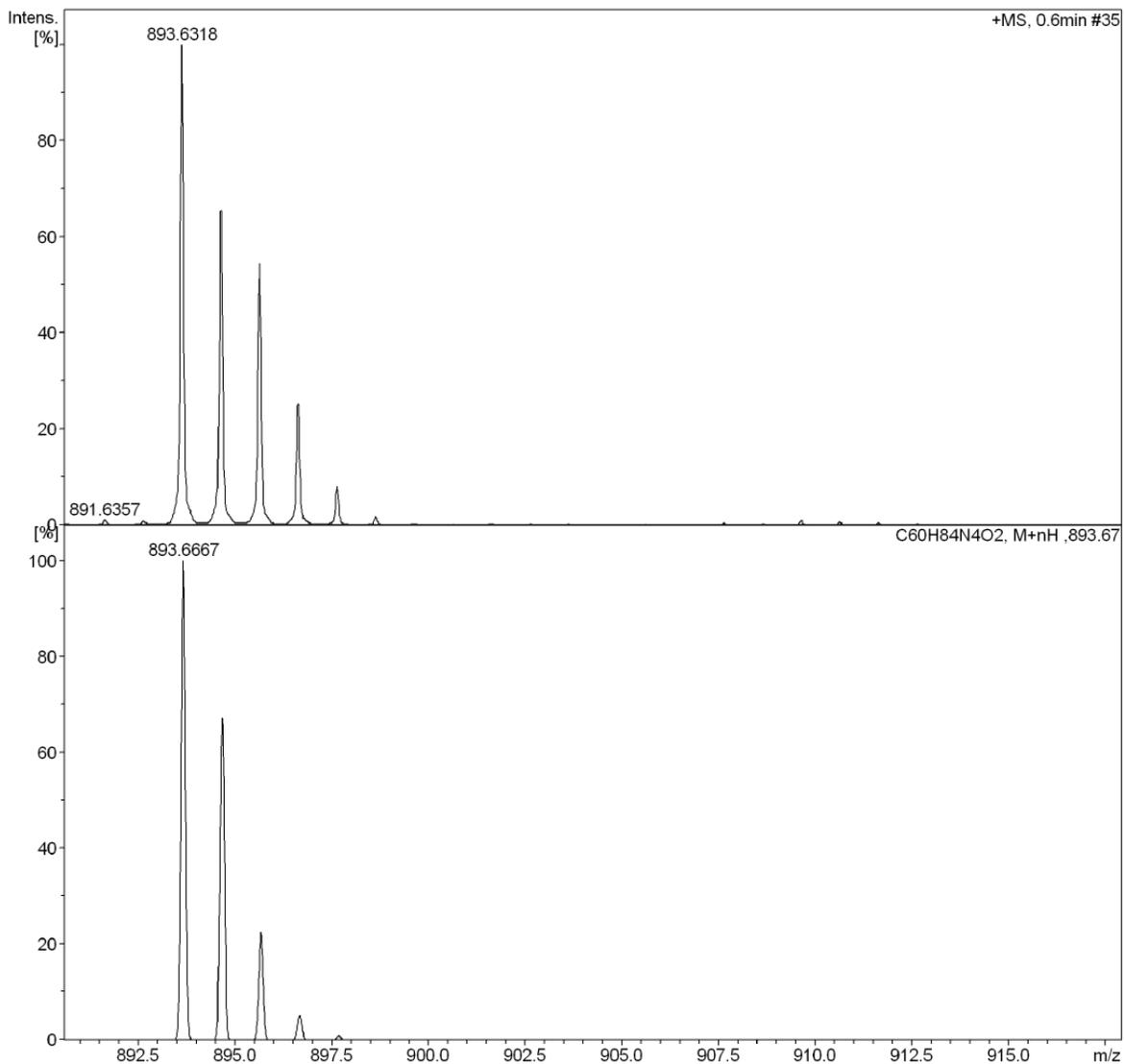
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\L9-2.d
 Method tune_wide.m
 Sample Name L9-2
 Comment

Acquisition Date 4/26/2015 5:45:43 PM

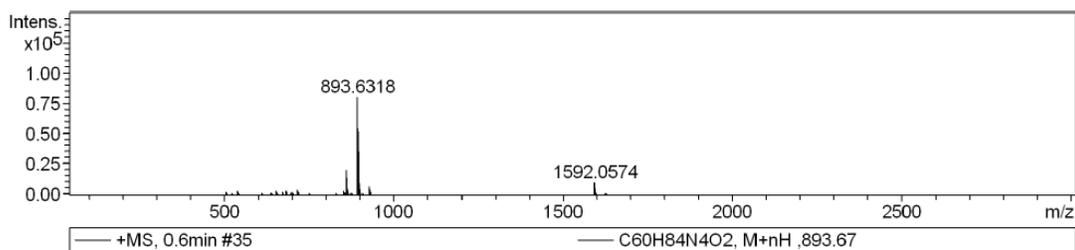
Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
893.6318	1	C 60 H 85 N 4 O 2	100.00	893.6667	39.1	41.8	171.2	20.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	505.3648	8403	145.1	1981	0.0601
2	540.4368	8170	237.5	2866	0.0661
3	654.4491	9172	187.4	2810	0.0714
4	672.4598	8418	114.1	1768	0.0799
5	682.5168	9161	207.3	3254	0.0745
6	698.5127	9325	144.7	2336	0.0749
7	714.5092	9181	239.7	3957	0.0778
8	715.5111	9027	133.7	2217	0.0793
9	716.4856	8218	180.1	2986	0.0872
10	717.4853	8408	96.3	1606	0.0853
11	851.5834	9442	101.0	2555	0.0902
12	852.5867	9850	62.8	1603	0.0866
13	854.5251	6651	67.0	1718	0.1285
14	859.6698	9785	803.8	20592	0.0879
15	860.6735	9752	545.1	14012	0.0883
16	861.6768	9432	174.9	4527	0.0914
17	893.6318	9706	2858.2	79885	0.0921
18	894.6346	9561	1865.3	52274	0.0936
19	895.6326	9602	1547.3	43475	0.0933
20	896.6340	9582	716.2	20188	0.0936
21	897.6362	9960	226.5	6422	0.0901
22	927.5922	9771	220.7	6715	0.0949
23	928.5951	9990	150.1	4587	0.0930
24	929.5915	10020	185.7	5681	0.0928
25	930.5922	9946	107.0	3295	0.0936
26	931.5912	9378	54.5	1697	0.0993
27	1591.0521	10885	958.4	8379	0.1462
28	1592.0574	11103	1143.9	9996	0.1434
29	1593.0628	10928	677.1	5919	0.1458
30	1594.0606	10585	269.4	2360	0.1506

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
893.6667	1	C 60 H 85 N 4 O 2	100.00	893.6667	0.0	0.0	0.0	20.5	even	ok
	2	C 59 H 89 O 6	40.95	893.6654	-1.5	-1.5	11.8	15.5	even	ok
	3	C 56 H 81 N 10	14.19	893.6640	-3.0	-3.0	13.3	21.5	even	ok

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	893.6667	7009		203	0.1275
2	894.6700	7017		137	0.1275
3	895.6734	7025		46	0.1275
4	896.6768	7033		10	0.1275
5	897.6801	7041		2	0.1275

NiL1-2

Display Report

Analysis Info

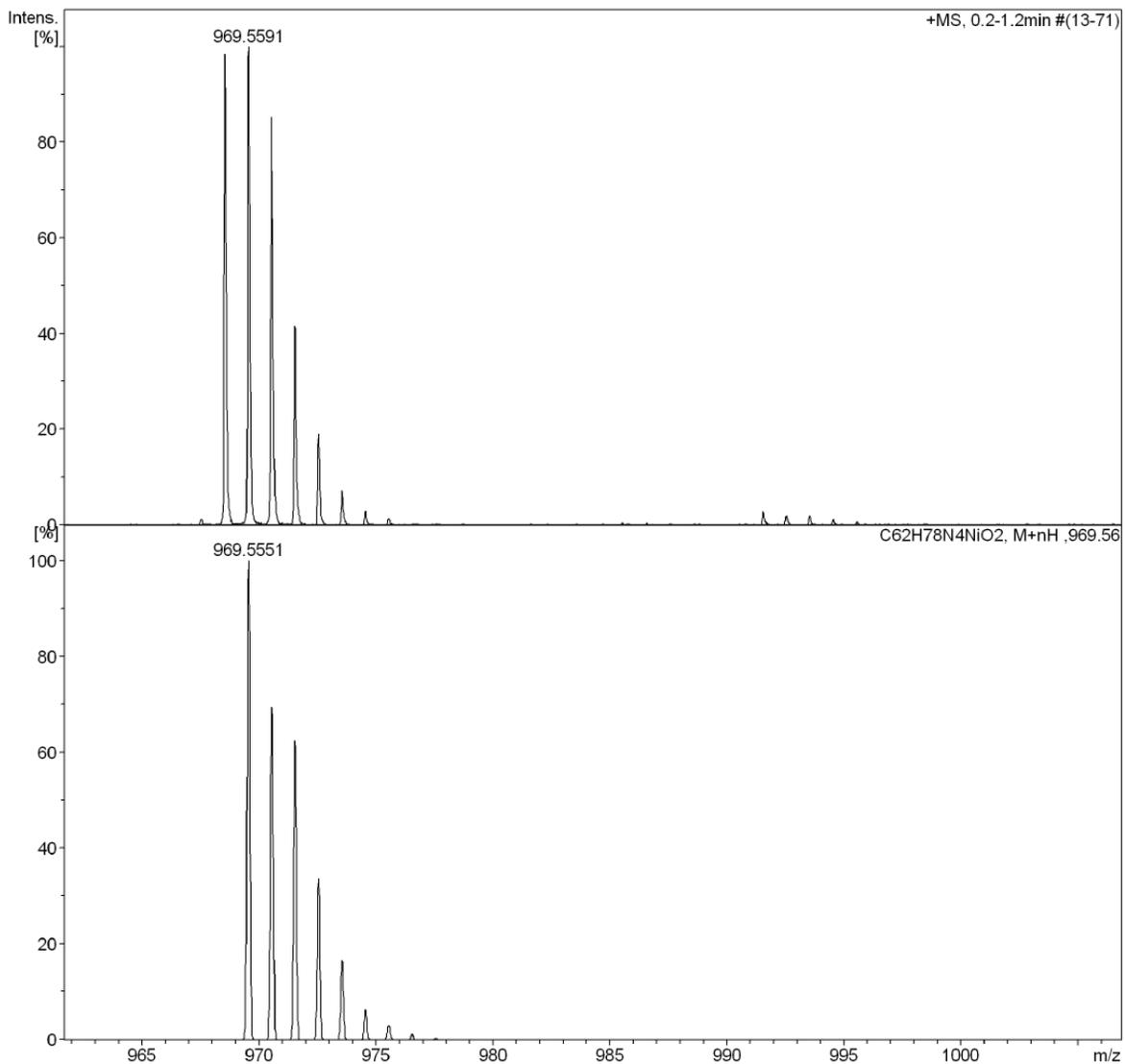
Analysis Name D:\Data\Brenden\mono-Ni.d
Method tune_high_CSI_RK.m
Sample Name mono-Ni
Comment

Acquisition Date 7/10/2014 7:14:56 PM

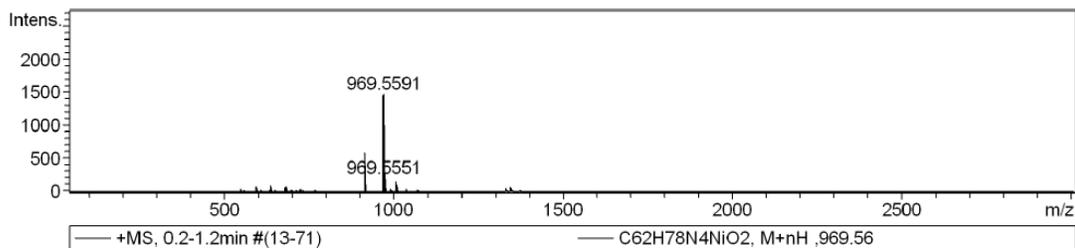
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.0 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	0 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	0.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
969.5591	1	C 62 H 79 N 4 Ni O 2	100.00	969.5551	-4.1	-3.0	113.5	25.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	913.6391	11817	483.4	581	0.0773
2	914.6413	11502	329.7	397	0.0795
3	915.6445	11186	116.0	141	0.0819
4	968.5561	10713	1225.2	1446	0.0904
5	969.5591	10421	1245.2	1468	0.0930
6	970.5577	10628	1065.5	1255	0.0913
7	971.5585	10335	518.5	611	0.0940
8	972.5582	10810	238.4	281	0.0900
9	973.5594	10989	89.3	106	0.0886
10	974.5557	11003	35.8	43	0.0886
11	975.5612	11492	15.6	18	0.0849
12	1007.5184	11044	135.7	155	0.0912
13	1008.5192	11894	92.2	105	0.0848
14	1009.5177	11281	94.3	108	0.0895

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
-----------	---	---------	-------	-----	-----------	----------------	--------	-----	---------------------	--------

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	969.5551	7604	203	0.1275	
2	970.5584	7612	141	0.1275	
3	971.5514	7620	127	0.1275	
4	972.5541	7628	69	0.1275	
5	973.5571	7636	34	0.1275	
6	974.5515	7644	13	0.1275	
7	975.5478	7651	6	0.1275	
8	976.5511	7659	3	0.1275	
9	977.5544	7667	1	0.1275	

NiL2-2

Display Report

Analysis Info

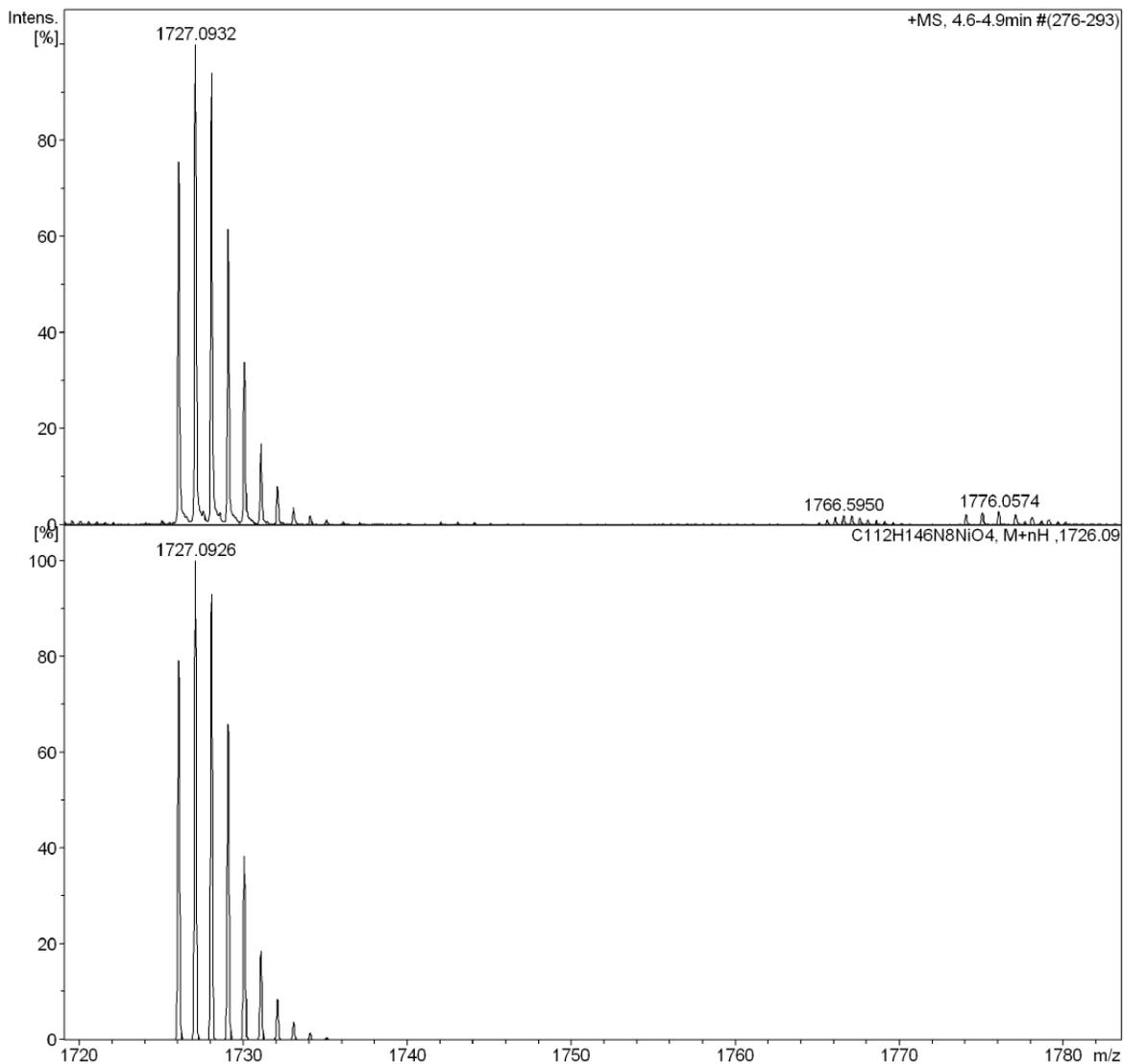
Analysis Name D:\Data\Brenden\Ni-BisAmox_CSI.d
Method tune_high_CSP_Zn_MC_2.m
Sample Name Ni-BisAmox_CSI
Comment

Acquisition Date 7/11/2014 4:10:21 AM

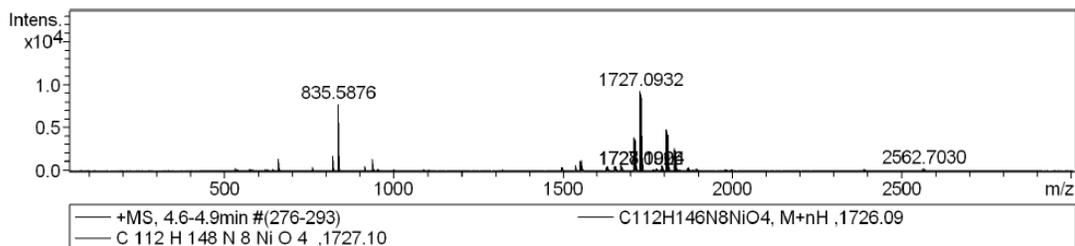
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.0 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	0 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	0.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mea n err [ppm]	mSigma a	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
835.5876	1	C 56 H 75 N 4 O 2	100.00	835.5885	1.1	1.2	4.3	21.5	even	ok
1727.0932	1	C 112 H 148 N 8 Ni O 4	100.00	1727.0972	2.3	4.1	186.2	43.0	odd	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	660.4498	12055	323.7	1358	0.0548
2	819.5918	12370	356.0	1760	0.0663
3	820.5954	12385	230.6	1144	0.0663
4	835.5876	12551	1551.3	7755	0.0666
5	836.5906	12700	983.4	4923	0.0659
6	837.5938	12617	302.4	1521	0.0664
7	936.7071	13262	237.1	1290	0.0706
8	1551.9545	15566	176.0	1209	0.0997
9	1552.9534	15313	152.4	1058	0.1014
10	1710.0920	15418	186.6	3126	0.1109
11	1711.0971	14924	229.6	3857	0.1147
12	1712.0970	14819	214.1	3611	0.1155
13	1713.0969	15162	154.8	2624	0.1130
14	1714.0966	14806	82.5	1411	0.1158
15	1726.0893	15289	407.2	7021	0.1129
16	1727.0932	15443	540.0	9281	0.1118
17	1728.0919	15218	509.3	8731	0.1136
18	1729.0917	14754	334.8	5729	0.1172
19	1730.0932	14428	184.7	3158	0.1199
20	1731.0918	15213	92.2	1579	0.1138
21	1804.1046	15454	255.3	3481	0.1167
22	1805.1085	15600	350.4	4757	0.1157
23	1806.1071	15393	338.7	4582	0.1173
24	1807.1062	15167	232.1	3134	0.1191
25	1808.1062	15051	141.2	1905	0.1201
26	1809.1077	15786	76.3	1033	0.1146
27	1827.2118	14809	139.7	1760	0.1234
28	1828.2126	16133	204.6	2563	0.1133
29	1829.2143	15603	185.7	2319	0.1172
30	1830.2146	15385	138.3	1724	0.1190

Display Report

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mea n err [ppm]	mSigm a	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
1727.0926	1	C 112 H 148 N 8 Ni O 4	100.00	1727.0972	2.7	4.1	166.4	43.0	odd	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	1726.0893	13538		161	0.1275					
2	1727.0926	13546		203	0.1275					
3	1728.0952	13554		190	0.1275					
4	1729.0888	13561		135	0.1275					
5	1730.0916	13569		78	0.1275					
6	1731.0948	13577		38	0.1275					
7	1732.0891	13585		17	0.1275					
8	1733.0854	13593		8	0.1275					
9	1734.0887	13601		3	0.1275					
10	1735.0920	13609		1	0.1275					

CuL1-2

Display Report

Analysis Info

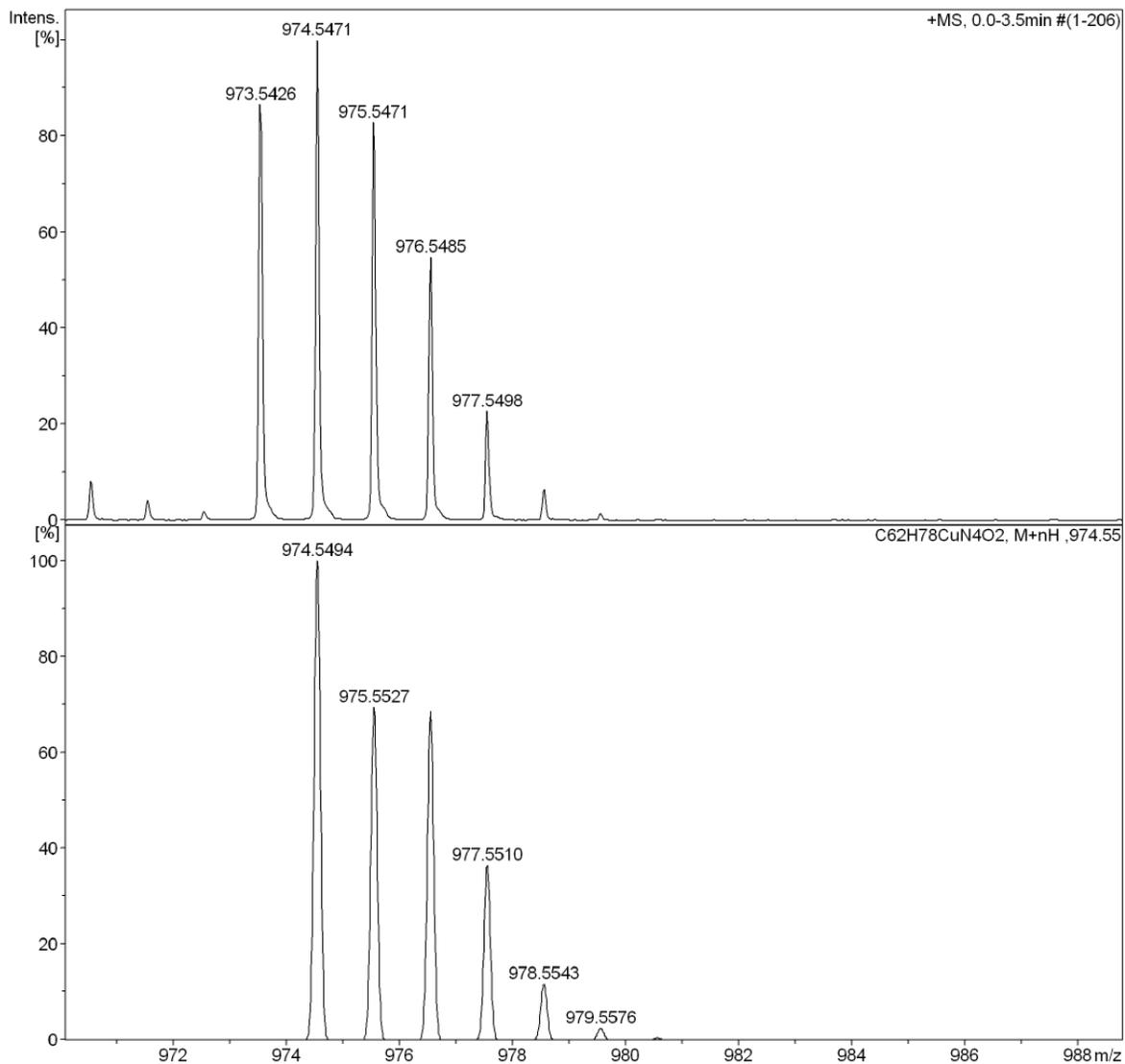
Analysis Name D:\Data\Brenden\BK-14 mono csi .d
Method CSI_tune.m
Sample Name BK-14 mono csi
Comment

Acquisition Date 7/11/2014 3:18:29 PM

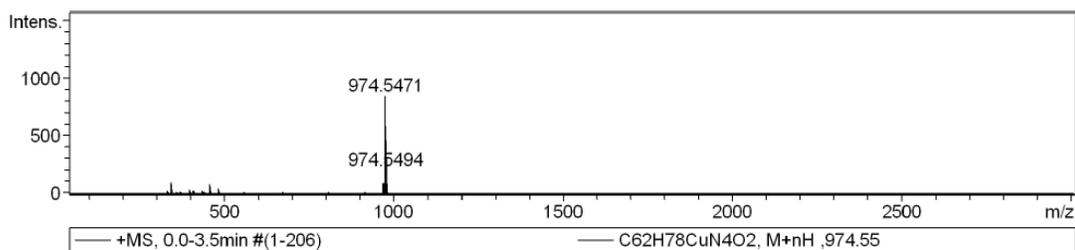
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.0 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	0 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3200 V	Set Dry Gas	0.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-350 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
974.5471	1	C 62 H 79 Cu N 4 O 2	100.00	974.5494	2.4	2.8	108.5	25.0	odd	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	973.5426	13426	4691.4	727	0.0725					
2	974.5471	14100	5433.9	840	0.0691					
3	975.5471	13289	4514.3	696	0.0734					
4	976.5485	13410	2999.2	461	0.0728					
5	977.5498	13716	1244.8	191	0.0713					

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
974.5494	1	C 62 H 79 Cu N 4 O 2	100.00	974.5494	0.0	-0.0	0.0	25.0	odd	ok
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	974.5494	7644		203	0.1275					
2	975.5527	7651		141	0.1275					
3	976.5482	7659		140	0.1275					
4	977.5510	7667		74	0.1275					
5	978.5543	7675		24	0.1275					
6	979.5576	7683		5	0.1275					
7	980.5610	7691		1	0.1275					

CuL2-2

Display Report

Analysis Info

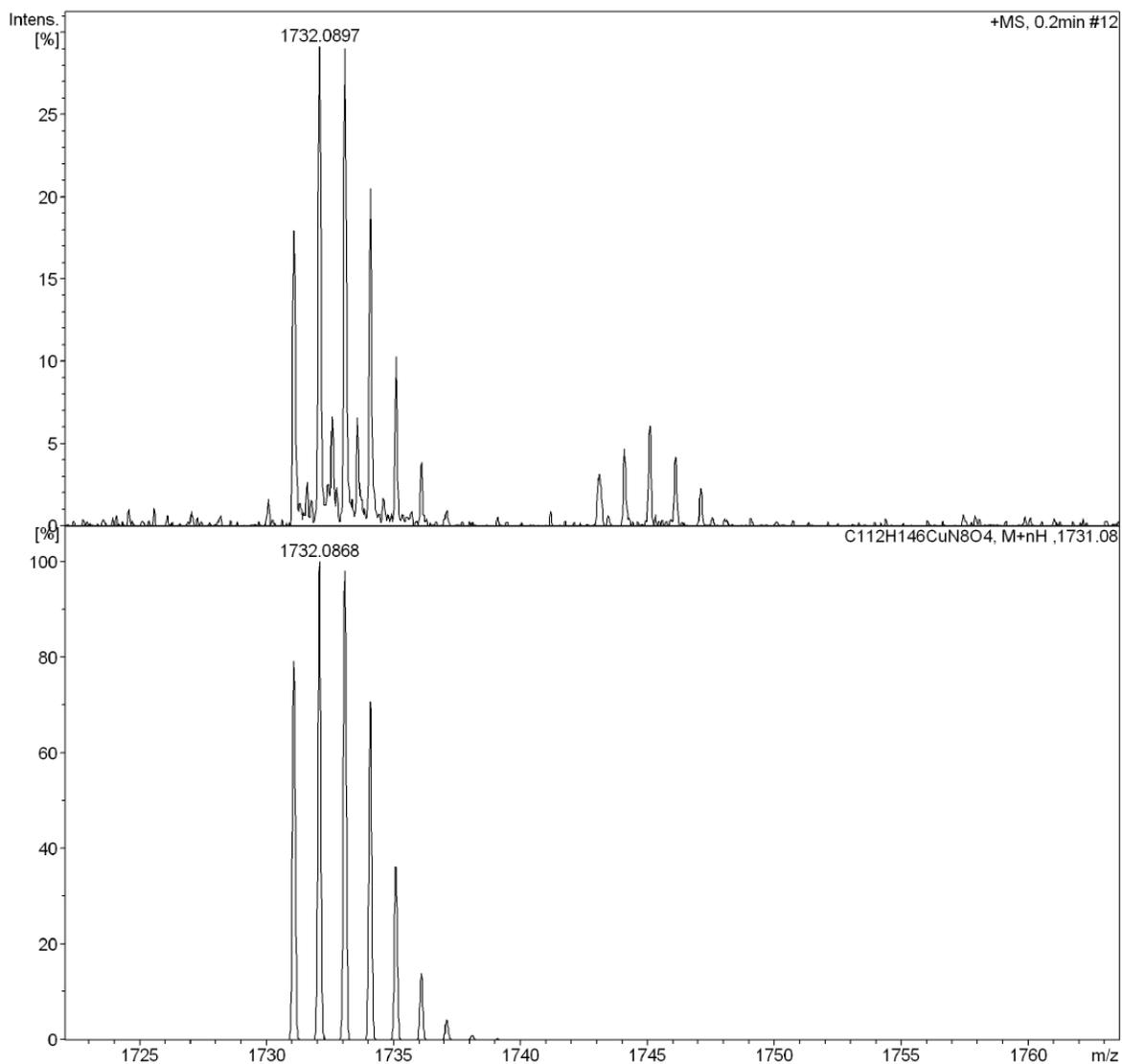
Analysis Name D:\Data\Brenden\BK-13 bis csi .d
Method CSI_tune.m
Sample Name BK-13 bis csi
Comment

Acquisition Date 7/11/2014 3:30:36 PM

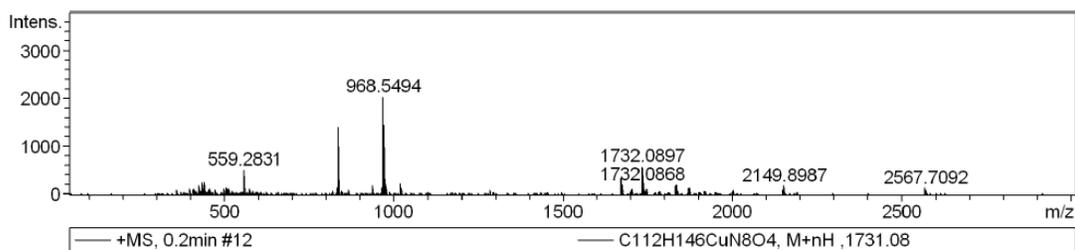
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.0 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	0 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	3200 V	Set Dry Gas	0.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-350 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R rule
835.5921	1	C 56 H 75 N 4 O 2	100.00	835.5885	-4.3	-3.8	103.8	21.5	even	ok
968.5494	1	C 58 H 79 Cu N 7 O 2	0.00	968.5586	9.5	8.1	50.8	22.5	even	ok
	2	C 57 H 77 Cu N 8 O 2	30.09	968.5460	-3.5	-4.9	50.8	23.0	odd	ok
	3	C 59 H 79 Cu N 5 O 3	100.00	968.5473	-2.1	-3.5	51.7	22.5	even	ok
	4	C 60 H 81 Cu N 4 O 3	0.00	968.5599	10.8	9.5	52.3	22.0	odd	ok
1731.0902	1	C 112 H 147 Cu N 8 O 4	100.00	1731.0836	-3.8	-2.5	152.3	43.0	odd	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	433.9902	10089	11.3	247	0.0430
2	435.9887	10728	10.6	232	0.0406
3	441.3237	9747	12.0	264	0.0453
4	559.2831	10936	22.2	518	0.0511
5	560.2860	10879	10.6	247	0.0515
6	835.5921	12075	53.1	1413	0.0692
7	836.5943	13210	27.3	730	0.0633
8	968.5494	13010	59.9	2023	0.0744
9	969.5537	13574	43.2	1452	0.0714
10	970.5516	12534	38.9	1305	0.0774
11	971.5527	12843	19.9	664	0.0757
12	1670.1696	16751	14.0	351	0.0997
13	1671.1791	15692	12.3	309	0.1065
14	1731.0902	14366	12.6	364	0.1205
15	1732.0897	14706	20.5	590	0.1178
16	1733.0917	15530	20.5	588	0.1116
17	1734.0929	15423	14.5	415	0.1124
18	2149.8987	17441	12.3	183	0.1233
19	2150.3999	15300	11.4	169	0.1406
20	2567.7092	18730	10.1	132	0.1371

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R rule
1731.0836	1	C 112 H 147 Cu N 8 O 4	100.00	1731.0836	0.0	-0.0	1.2	43.0	odd	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1731.0836	13577		161	0.1275
2	1732.0868	13585		203	0.1275

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
3	1733.0896	13593		200	0.1275
4	1734.0856	13601		144	0.1275
5	1735.0886	13609		74	0.1275
6	1736.0919	13616		28	0.1275
7	1737.0952	13624		9	0.1275
8	1738.0985	13632		2	0.1275
9	1739.1019	13640		0	0.1275

CoL1-2

Display Report

Analysis Info

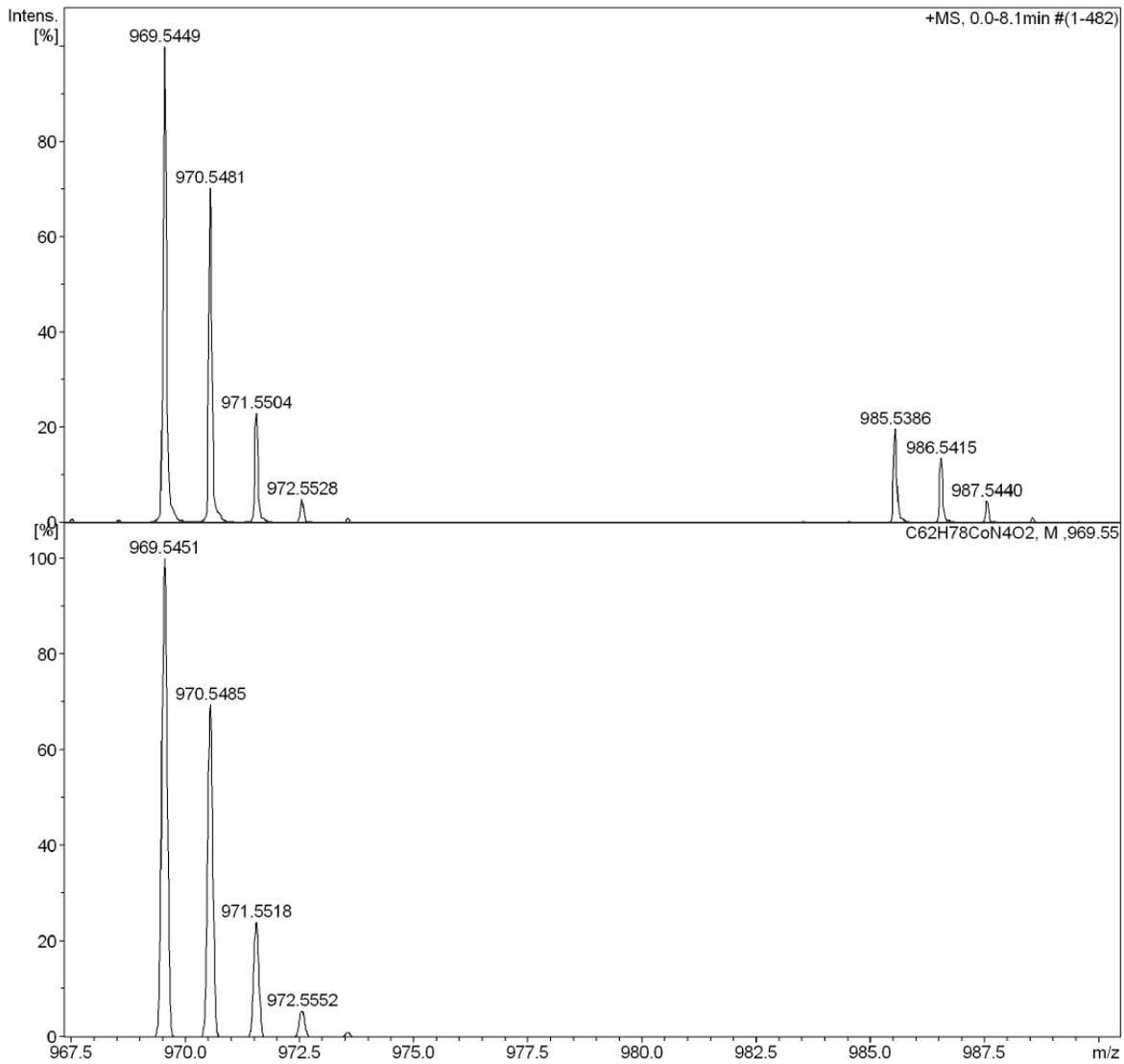
Analysis Name D:\Data\Brenden\Mono_Co.d
 Method DEFAULT.m
 Sample Name Mono Co Complex
 Comment

Acquisition Date 7/16/2014 2:23:19 PM

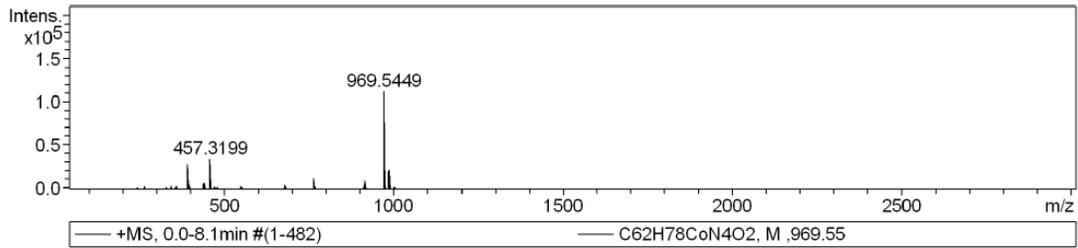
Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSig ma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule
969.5449	1	C 62 H 78 Co N 4 O 2	100.00	969.5451	0.3	0.5	6.8	26.0	odd	-
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	244.1466	7850	720.8	1664	0.0311					
2	264.1762	8239	830.0	2266	0.0321					
3	343.1617	9165	739.6	3224	0.0374					
4	360.3236	9294	569.2	2536	0.0388					
5	393.2971	8669	6168.6	28573	0.0454					
6	394.2995	9565	1560.5	7240	0.0412					
7	397.2629	9665	743.6	3465	0.0411					
8	439.3090	9808	1180.4	5772	0.0448					
9	440.3128	10061	452.2	2217	0.0438					
10	441.3239	9870	1238.1	6067	0.0447					
11	442.3273	9892	418.6	2057	0.0447					
12	457.3199	10101	6937.7	34582	0.0453					
13	458.3227	10171	2345.9	11711	0.0451					
14	459.3256	9912	394.4	1976	0.0463					
15	550.6307	10751	593.6	3154	0.0512					
16	678.2566	11729	1039.4	4119	0.0578					
17	679.2593	12094	451.0	1786	0.0562					
18	763.6042	11008	2628.3	12033	0.0694					
19	764.6068	11553	1279.2	5916	0.0662					
20	765.6093	11869	332.5	1558	0.0645					
21	913.6329	12537	812.1	9058	0.0729					
22	914.6361	12484	550.7	6170	0.0733					
23	915.6391	12940	195.6	2206	0.0708					
24	969.5449	11680	11165.9	112072	0.0830					
25	970.5481	12221	7899.8	78870	0.0794					
26	971.5504	12764	2601.8	25844	0.0761					
27	972.5528	12853	575.0	5689	0.0757					
28	985.5386	13004	2409.4	22132	0.0758					
29	986.5415	13087	1664.3	15202	0.0754					
30	987.5440	13171	569.0	5173	0.0750					

Display Report

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSig ma	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
969.5451	1	C 63 H 73 N 2 O 7	8.75	969.5412	-4.0	-4.0	6.8	28.5	even	ok
	2	C 58 H 69 N 10 O 4	3.18	969.5498	4.8	4.8	11.2	29.5	even	ok
	3	C 64 H 69 N 6 O 3	28.56	969.5426	-2.6	-2.7	16.3	33.5	even	ok

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	969.5451	7604		203	0.1275
2	970.5485	7612		141	0.1275
3	971.5518	7620		49	0.1275
4	972.5552	7628		11	0.1275
5	973.5585	7636		2	0.1275

CoL2-2

Display Report

Analysis Info

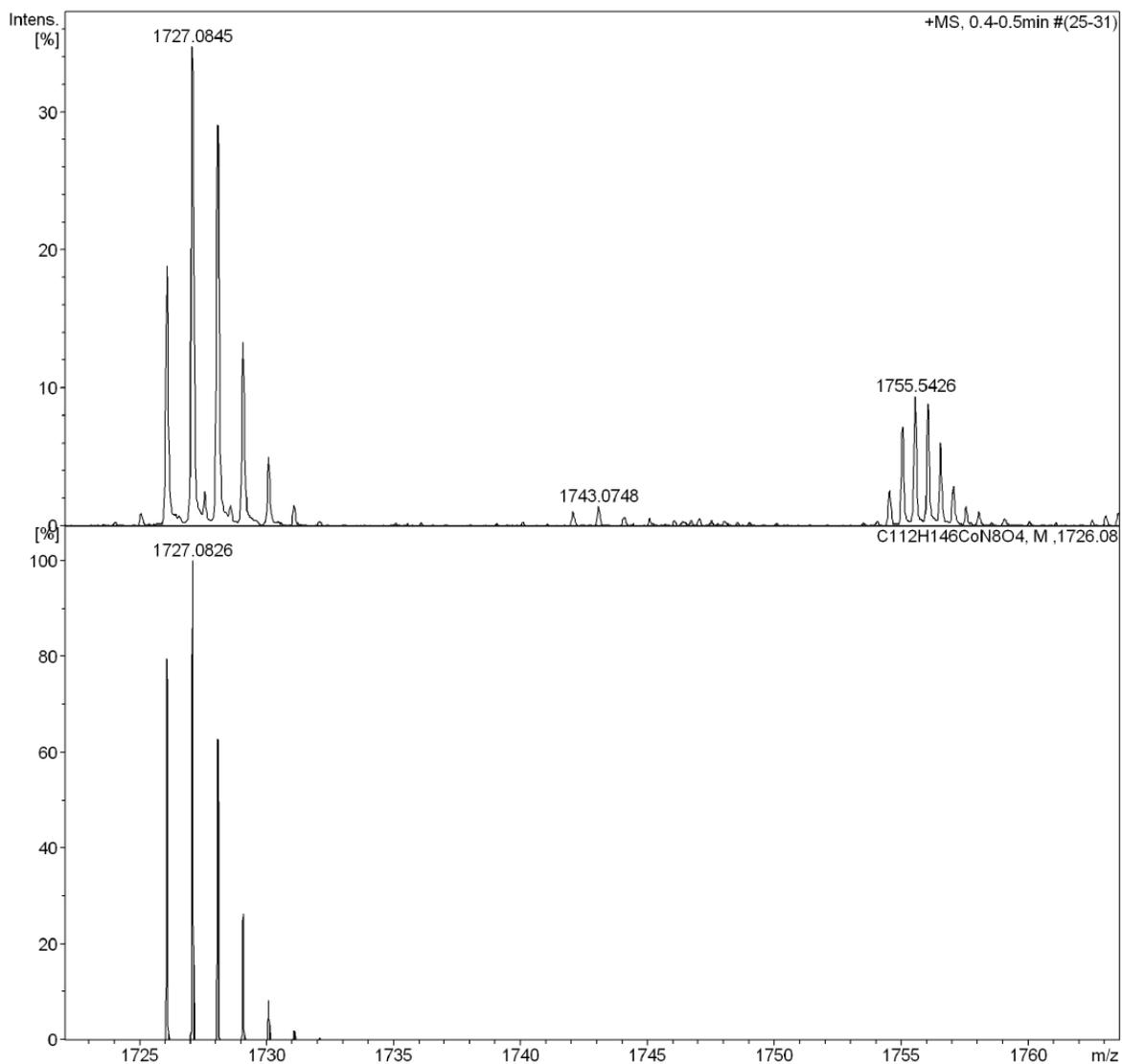
Analysis Name D:\Data\Brenden\Bis_Co1.d
Method DEFAULT.m
Sample Name Bis_Co1
Comment

Acquisition Date 7/16/2014 3:13:17 PM

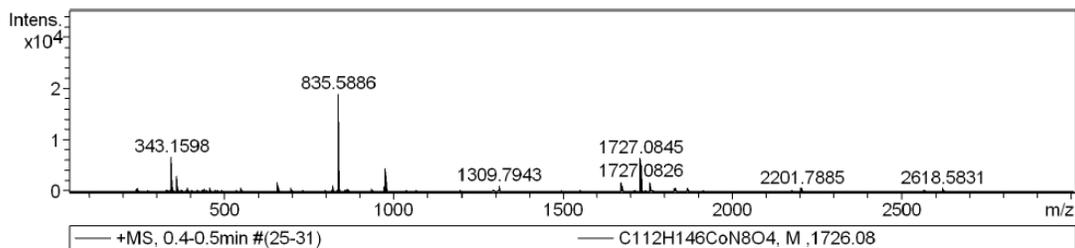
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mean err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-R ule
835.5886	1	C ₅₆ H ₇₅ N ₄ O ₂	100.00	835.5885	-0.2	0.7	13.9	21.5	even	ok
1726.0797	1	C ₁₁₂ H ₁₄₆ CoN ₈ O ₄	100.00	1726.0799	0.1	-0.0	144.3	44.0	odd	-

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	343.1598	9201	1801.1	6712	0.0373
2	344.1623	9222	500.6	1869	0.0373
3	345.1740	8685	303.7	1136	0.0397
4	360.3217	9452	782.0	2996	0.0381
5	550.6262	11672	162.4	810	0.0472
6	658.4358	12015	340.1	1856	0.0548
7	659.4393	11650	165.7	907	0.0566
8	819.5915	12721	169.0	1158	0.0644
9	835.5886	12554	2693.9	18917	0.0666
10	836.5905	12345	1611.8	11340	0.0678
11	837.5936	12759	513.7	3624	0.0656
12	969.5456	13092	108.9	851	0.0741
13	974.6987	12749	603.5	4652	0.0765
14	975.7027	12918	445.1	3427	0.0755
15	976.7035	13333	169.1	1303	0.0733
16	1309.2908	14331	148.5	994	0.0914
17	1309.7943	14359	183.6	1228	0.0912
18	1310.2951	14485	178.1	1191	0.0905
19	1670.1658	15564	137.6	1487	0.1073
20	1671.1718	14327	156.5	1696	0.1166
21	1672.1767	14492	96.0	1047	0.1154
22	1726.0797	14690	287.9	3565	0.1175
23	1727.0845	15270	533.0	6578	0.1131
24	1728.0856	15511	446.6	5502	0.1114
25	1729.0893	14837	204.5	2519	0.1165
26	1730.0932	15578	76.7	947	0.1111
27	1755.0386	16035	117.6	1369	0.1094
28	1755.5426	15690	153.9	1787	0.1119
29	1756.0413	16110	144.3	1674	0.1090
30	1756.5441	16019	99.5	1155	0.1097

Display Report

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [ppm]	Mea n err [ppm]	mSig ma	rdb	e ⁻ Conf	N- Rul e
1726.0794	1	C 112 H 146 Co N 8 O 4	100.00	1726.0799	0.3	0.3	0.6	44.0	odd	-
#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM					
1	1726.0794	43152		1588	0.0400					
2	1727.0826	43177		2000	0.0400					
3	1728.0860	43202		1261	0.0400					
4	1729.0894	43227		531	0.0400					
5	1730.0928	43252		168	0.0400					
6	1731.0961	43277		42	0.0400					
7	1732.0995	43302		9	0.0400					

Ni-2 L1-2 L2

Display Report

Analysis Info

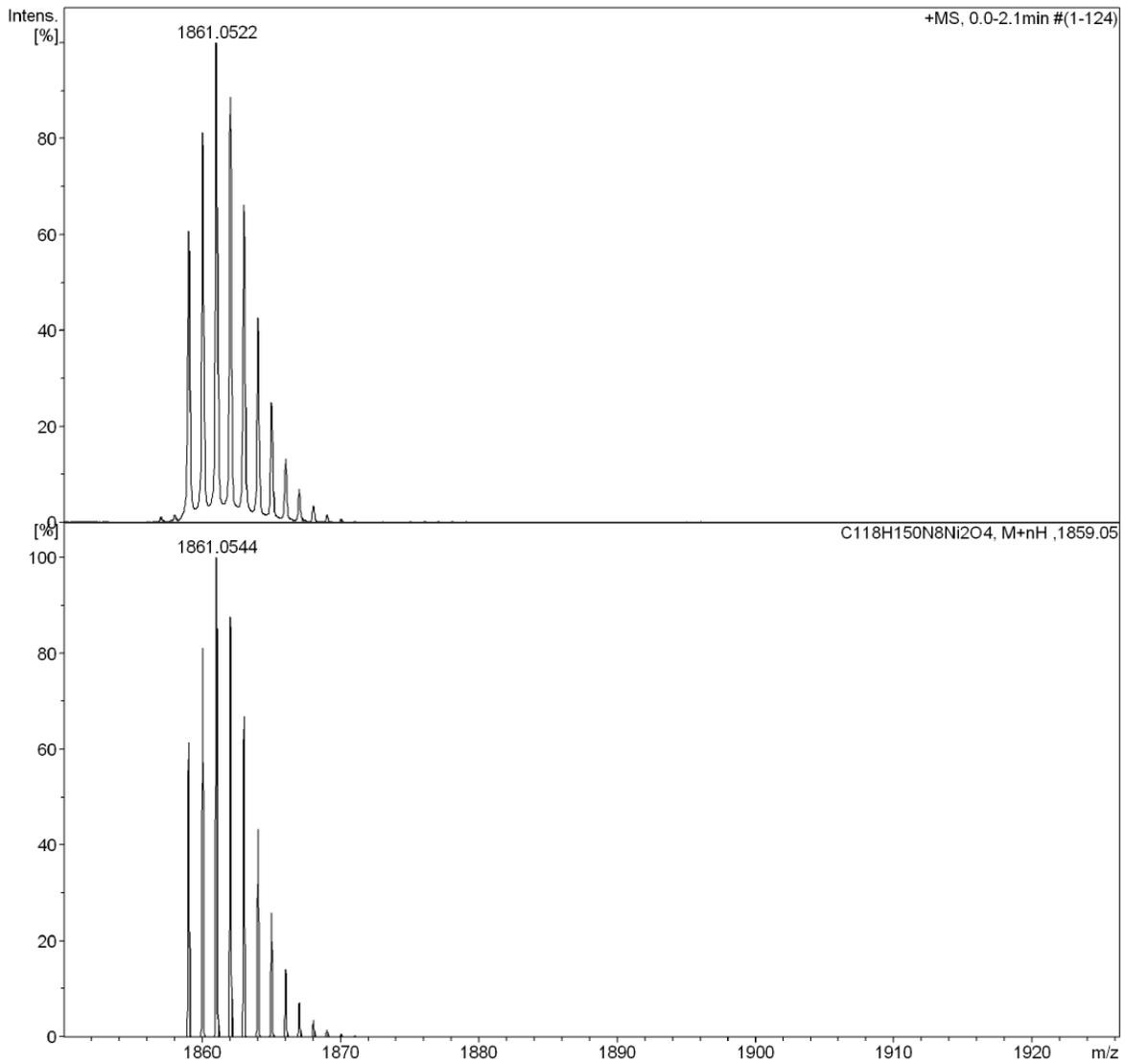
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\Ni_2 L1_2 L2.d
Method tune_wide.m
Sample Name Ni_2 L1_2 L2
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 5:58:59 PM

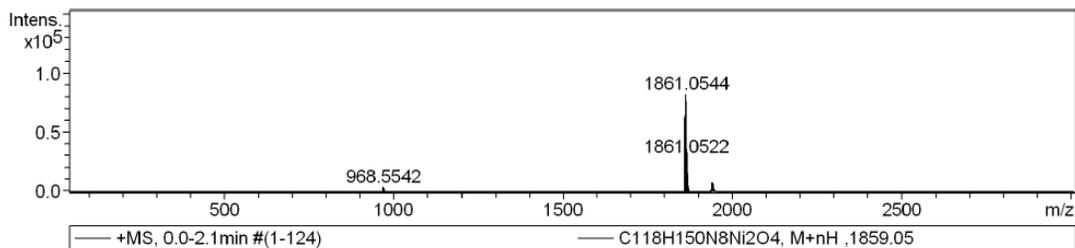
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	639.4150	8656	387.4	518	0.0739
2	683.4415	8925	350.3	528	0.0766
3	727.4666	9096	274.0	461	0.0800
4	968.5542	10032	1360.0	3998	0.0965
5	969.5576	9870	941.4	2765	0.0982
6	970.5542	9782	832.4	2441	0.0992
7	971.5542	10124	452.7	1331	0.0960
8	972.5542	9803	225.8	669	0.0992
9	1346.8185	10495	222.7	473	0.1283
10	1347.8211	10823	220.1	468	0.1245
11	1859.0490	11136	2003.2	17482	0.1669
12	1860.0530	11245	2661.2	23350	0.1654
13	1861.0522	11203	3256.7	28730	0.1661
14	1862.0526	11420	2877.1	25522	0.1631
15	1863.0510	11083	2138.0	19072	0.1681
16	1864.0491	11502	1368.4	12278	0.1621
17	1865.0495	11199	798.7	7210	0.1665
18	1866.0490	10876	420.1	3818	0.1716
19	1867.0496	11002	220.2	2018	0.1697
20	1868.0497	11050	107.8	999	0.1690
21	1936.9593	11455	265.8	2873	0.1691
22	1937.9615	11400	352.0	3784	0.1700
23	1938.9580	11436	667.3	7128	0.1695
24	1939.9604	11255	692.8	7365	0.1724
25	1940.9595	11402	703.3	7441	0.1702
26	1941.9596	11331	545.1	5742	0.1714
27	1942.9588	11057	384.6	4036	0.1757
28	1943.9582	11441	249.4	2609	0.1699
29	1944.9563	11078	140.1	1464	0.1756
30	1945.9564	11380	75.6	792	0.1710

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1859.0487	19925	39507	0.0933	
2	1860.0520	19936	52330	0.0933	
3	1861.0544	19947	65123	0.0933	
4	1862.0480	19958	56980	0.0933	

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1863.0506	19968		43649	0.0933
6	1864.0435	19979		28197	0.0933
7	1865.0465	19990		16973	0.0933
8	1866.0407	20000		9257	0.0933
9	1867.0439	20011		4776	0.0933
10	1868.0473	20022		2249	0.0933
11	1869.0435	20033		993	0.0933
12	1870.0468	20043		392	0.0933
13	1871.0502	20054		142	0.0933

Ni-2 L1-2 L3

Display Report

Analysis Info

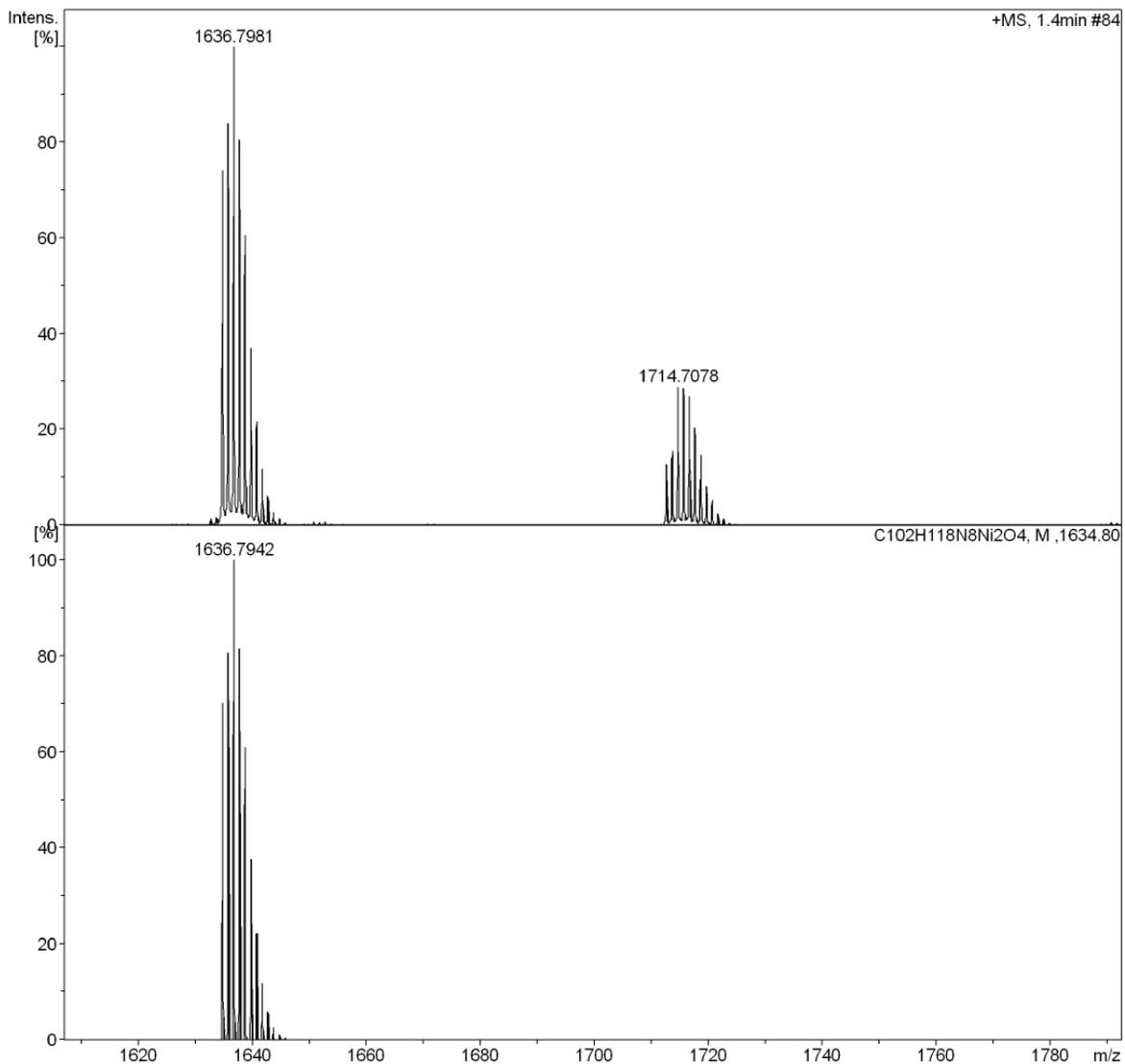
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\Ni_2 L1_2 L3.d
 Method tune_wide.m
 Sample Name Ni_2 L1_2 L3
 Comment

Acquisition Date 4/26/2015 6:25:38 PM

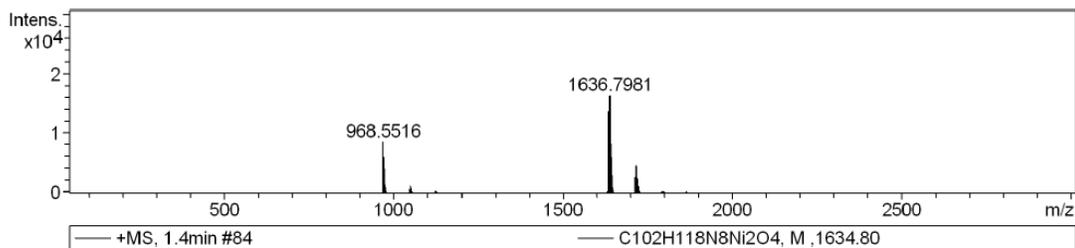
Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	968.5516	10013	251.0	8529	0.0967
2	969.5569	10268	173.4	5888	0.0944
3	970.5517	9808	153.7	5214	0.0990
4	971.5523	10140	87.3	2958	0.0958
5	972.5509	9581	40.6	1376	0.1015
6	973.5485	9772	14.6	494	0.0996
7	1046.4595	10695	19.9	631	0.0978
8	1047.4676	9426	13.0	413	0.1111
9	1048.4612	10014	35.2	1116	0.1047
10	1049.4648	9931	21.4	679	0.1057
11	1050.4598	10810	15.6	495	0.0972
12	1634.7985	11242	843.0	12130	0.1454
13	1635.8007	11232	957.0	13735	0.1456
14	1636.7981	11190	1142.5	16356	0.1463
15	1637.8005	10893	922.6	13177	0.1504
16	1638.7980	11118	695.7	9913	0.1474
17	1639.7982	10917	425.3	6047	0.1502
18	1640.7971	10815	249.9	3545	0.1517
19	1641.7954	11023	135.7	1923	0.1489
20	1642.7976	10631	71.7	1015	0.1545
21	1643.7899	11100	31.9	453	0.1481
22	1712.7062	11653	177.1	2066	0.1470
23	1713.7101	11614	219.8	2555	0.1476
24	1714.7078	10997	410.1	4746	0.1559
25	1715.7089	11316	408.2	4710	0.1516
26	1716.7054	10647	384.6	4424	0.1612
27	1717.7059	11207	290.5	3333	0.1533
28	1718.7040	11320	209.5	2398	0.1518
29	1719.7047	10958	117.5	1344	0.1569
30	1720.7093	11146	77.1	881	0.1544

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1634.7978	12822	142	0.1275	
2	1635.8010	12830	163	0.1275	
3	1636.7942	12838	203	0.1275	
4	1637.7969	12845	166	0.1275	

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1638.7996	12853		124	0.1275
6	1639.7924	12861		77	0.1275
7	1640.7954	12869		45	0.1275
8	1641.7897	12877		24	0.1275
9	1642.7930	12885		12	0.1275
10	1643.7963	12893		6	0.1275
11	1644.7925	12900		2	0.1275
12	1645.7959	12908		1	0.1275

Ni-2 L1-2 L4

Display Report

Analysis Info

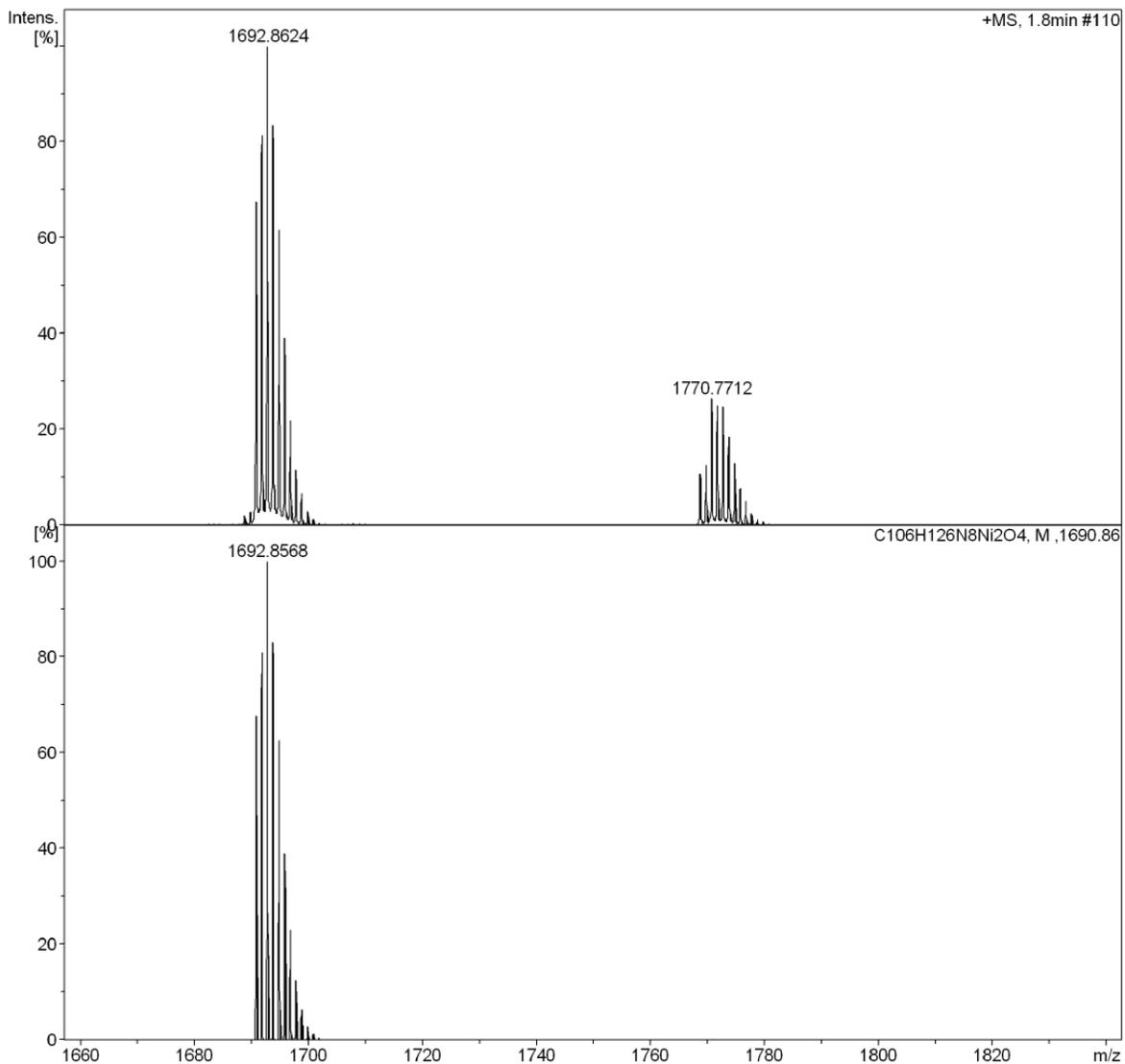
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\Ni_2 L1_2 L4.d
Method tune_wide.m
Sample Name Ni_2 L1_2 L3
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 6:36:27 PM

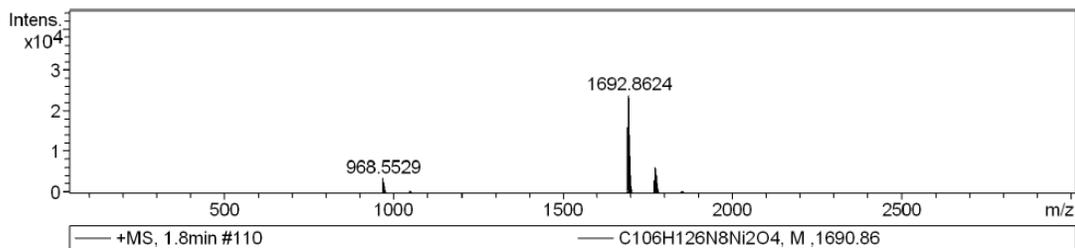
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	968.5529	9814	405.5	3630	0.0987
2	969.5566	10079	282.3	2551	0.0962
3	970.5530	9852	254.4	2320	0.0985
4	971.5560	9421	128.6	1185	0.1031
5	972.5524	10418	61.2	572	0.0934
6	1048.4623	10968	25.5	393	0.0956
7	1688.8498	10269	40.5	484	0.1645
8	1689.8477	11076	52.7	630	0.1526
9	1690.8625	10961	1358.6	16075	0.1543
10	1691.8658	11197	1632.3	19375	0.1511
11	1692.8624	11016	1999.8	23813	0.1537
12	1693.8639	11132	1666.5	19910	0.1522
13	1694.8634	10932	1227.1	14710	0.1550
14	1695.8627	10957	773.8	9310	0.1548
15	1696.8620	10759	430.2	5196	0.1577
16	1697.8595	10761	229.2	2781	0.1578
17	1698.8584	11428	128.3	1566	0.1487
18	1699.8638	10933	57.5	709	0.1555
19	1768.7710	11411	159.4	2561	0.1550
20	1769.7731	10945	183.6	2960	0.1617
21	1770.7712	11201	390.1	6304	0.1581
22	1771.7723	11004	367.1	5957	0.1610
23	1772.7688	11275	363.3	5918	0.1572
24	1773.7725	11441	267.7	4379	0.1550
25	1774.7722	11083	186.4	3063	0.1601
26	1775.7697	10667	111.8	1847	0.1665
27	1776.7692	12197	71.2	1184	0.1457
28	1777.7685	10306	33.7	567	0.1725
29	1850.6802	11323	21.7	464	0.1634
30	1851.6757	11081	16.6	357	0.1671

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1690.8604	13262		137	0.1275
2	1691.8636	13270		163	0.1275
3	1692.8568	13277		203	0.1275
4	1693.8595	13285		169	0.1275

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1694.8622	13293		127	0.1275
6	1695.8551	13301		79	0.1275
7	1696.8581	13309		47	0.1275
8	1697.8523	13316		25	0.1275
9	1698.8556	13324		13	0.1275
10	1699.8589	13332		6	0.1275
11	1700.8551	13340		3	0.1275
12	1701.8585	13348		1	0.1275

Cu-2 L1-2 L2

Display Report

Analysis Info

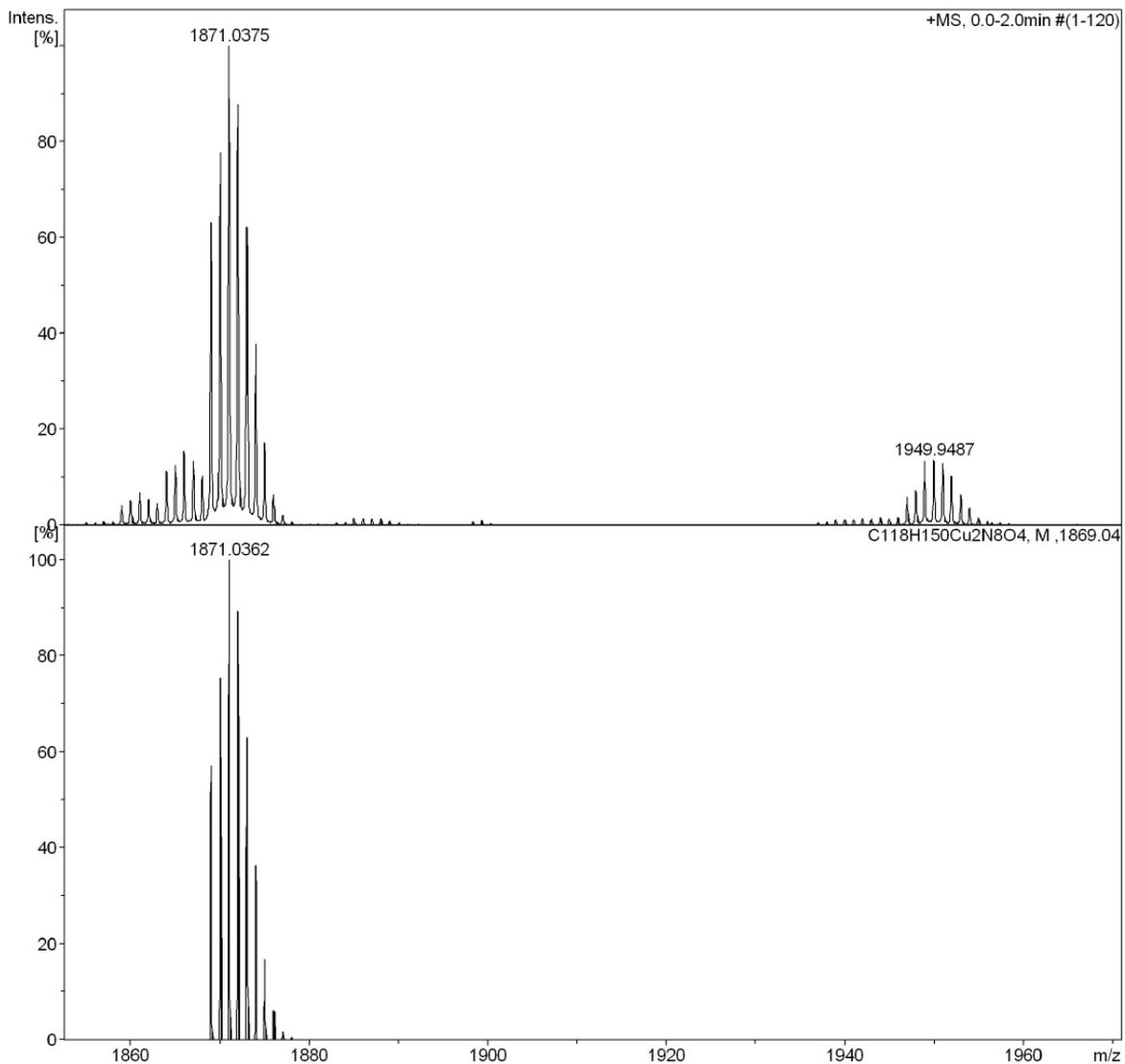
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\Cu_2 L1_2 L2.d
 Method tune_wide.m
 Sample Name Cu_2 L1_2 L2
 Comment

Acquisition Date 4/26/2015 6:46:20 PM

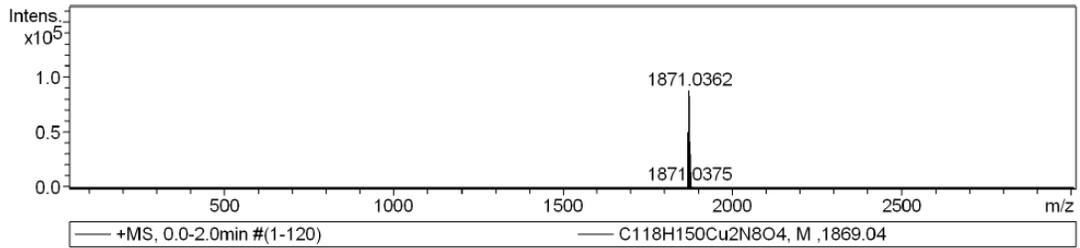
Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	595.3861	9095	318.2	320	0.0655
2	639.4139	8894	521.0	642	0.0719
3	683.4406	8821	510.9	744	0.0775
4	684.4433	8531	199.9	293	0.0802
5	727.4677	9145	449.4	756	0.0796
6	728.4710	9044	181.9	307	0.0806
7	771.4926	9523	362.4	611	0.0810
8	815.5202	9438	262.0	430	0.0864
9	973.5482	9851	521.5	723	0.0988
10	974.5522	10152	383.1	530	0.0960
11	975.5512	9742	367.7	508	0.1001
12	976.5509	9910	200.5	277	0.0985
13	1692.8633	10740	297.4	305	0.1576
14	1864.0426	11188	148.1	300	0.1666
15	1865.0464	10599	161.5	329	0.1760
16	1866.0443	11098	200.2	408	0.1681
17	1867.0452	10884	172.2	353	0.1715
18	1869.0368	11128	810.1	1665	0.1680
19	1870.0378	11213	995.0	2051	0.1668
20	1871.0375	11177	1273.3	2634	0.1674
21	1872.0394	11084	1113.5	2311	0.1689
22	1873.0417	11131	787.9	1641	0.1683
23	1874.0406	11180	476.2	996	0.1676
24	1875.0435	10978	217.9	458	0.1708
25	1948.9474	11330	162.5	351	0.1720
26	1949.9487	11452	167.6	360	0.1703
27	1950.9475	11139	159.5	341	0.1751
28	2766.5162	12386	840.2	293	0.2234
29	2767.5148	11750	938.7	326	0.2355
30	2768.5147	11754	889.5	309	0.2355

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1869.0372	20033		36805	0.0933
2	1870.0405	20043		48751	0.0933
3	1871.0362	20054		65123	0.0933
4	1872.0391	20065		57751	0.0933

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1873.0420	20075		40863	0.0933
6	1874.0452	20086		23687	0.0933
7	1875.0404	20097		10929	0.0933
8	1876.0437	20108		3983	0.0933
9	1877.0470	20118		1194	0.0933
10	1878.0504	20129		268	0.0933

Cu-2 L1-2 L3

Display Report

Analysis Info

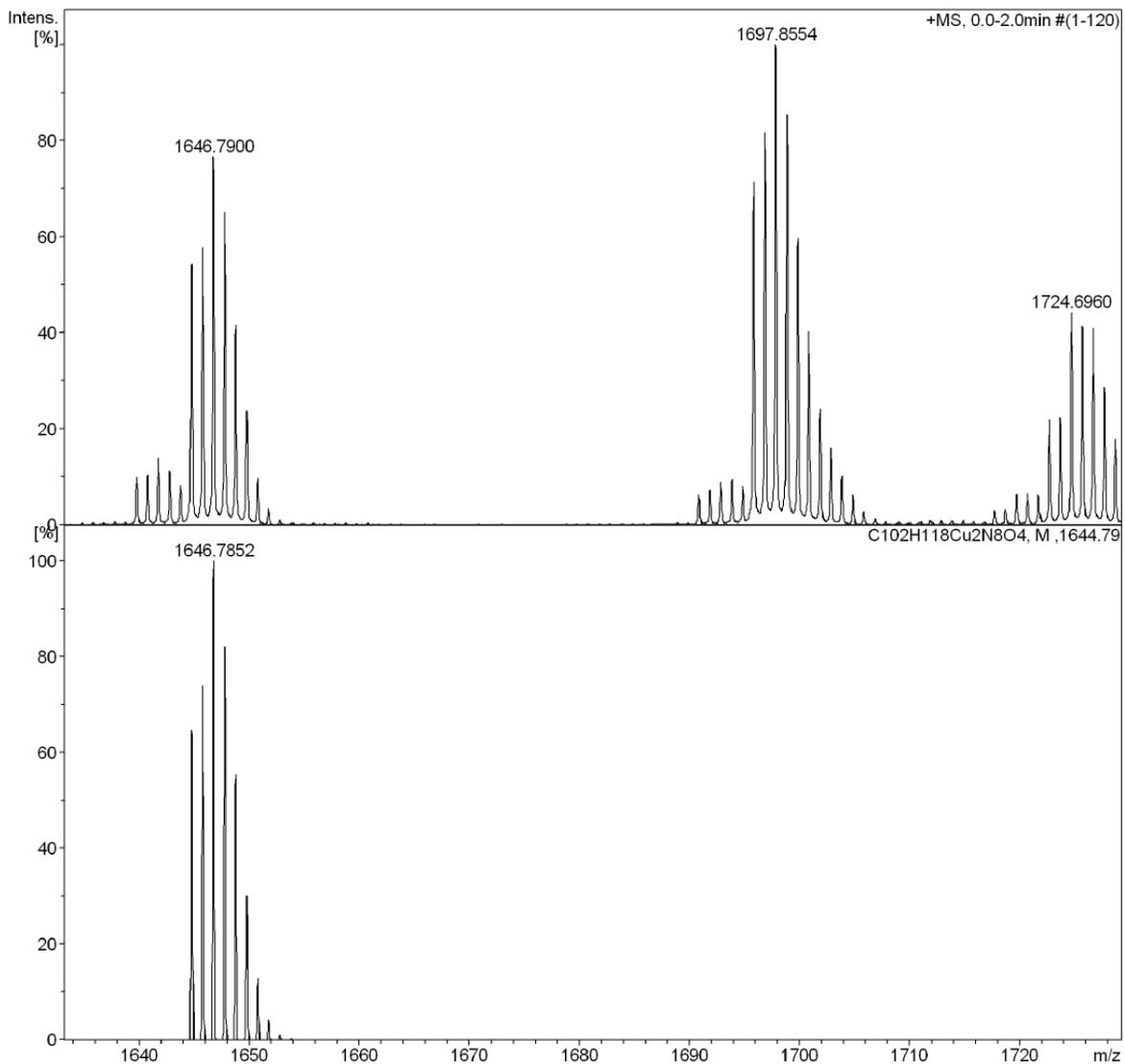
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\Cu_2 L1_2 L3.d
Method tune_wide.m
Sample Name Cu_2 L1_2 L3
Comment

Acquisition Date 4/26/2015 6:53:33 PM

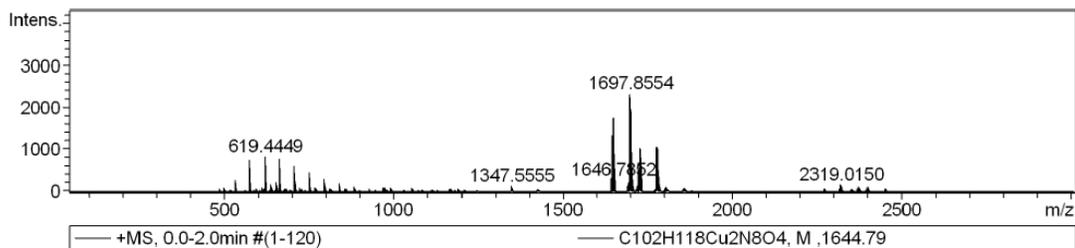
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	575.4181	8793	871.1	734	0.0654
2	619.4449	8953	865.3	829	0.0692
3	663.4706	9157	717.3	769	0.0725
4	707.4982	9350	524.1	623	0.0757
5	1644.7881	10916	291.6	1257	0.1507
6	1645.7909	10868	308.0	1336	0.1514
7	1646.7900	10809	406.6	1774	0.1524
8	1647.7889	11258	343.0	1506	0.1464
9	1648.7912	11096	218.1	966	0.1486
10	1649.7915	10832	123.8	553	0.1523
11	1695.8539	10976	289.6	1655	0.1545
12	1696.8563	11048	329.1	1889	0.1536
13	1697.8554	10849	401.2	2314	0.1565
14	1698.8565	11057	340.9	1976	0.1536
15	1699.8545	11136	236.8	1381	0.1527
16	1700.8543	11152	158.8	932	0.1525
17	1701.8554	11064	94.4	558	0.1538
18	1722.6967	11425	79.1	511	0.1508
19	1723.6989	11090	80.8	520	0.1554
20	1724.6960	11234	160.7	1025	0.1535
21	1725.6986	11202	150.8	958	0.1540
22	1726.6958	11080	149.8	948	0.1558
23	1727.6976	10791	105.7	668	0.1601
24	1773.7633	11223	93.8	476	0.1581
25	1774.7668	10972	106.7	538	0.1618
26	1775.7627	11031	213.9	1069	0.1610
27	1776.7638	11287	214.6	1066	0.1574
28	1777.7628	11195	207.0	1023	0.1588
29	1778.7621	11117	161.4	794	0.1600
30	1779.7638	11292	112.6	552	0.1576

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1644.7863	12900		131	0.1275
2	1645.7895	12908		150	0.1275
3	1646.7852	12916		203	0.1275
4	1647.7881	12924		167	0.1275

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1648.7910	12932		113	0.1275
6	1649.7863	12940		62	0.1275
7	1650.7894	12947		26	0.1275
8	1651.7927	12955		9	0.1275
9	1652.7961	12963		2	0.1275
10	1653.7994	12971		0	0.1275

Cu-2 L1-2 L4

Display Report

Analysis Info

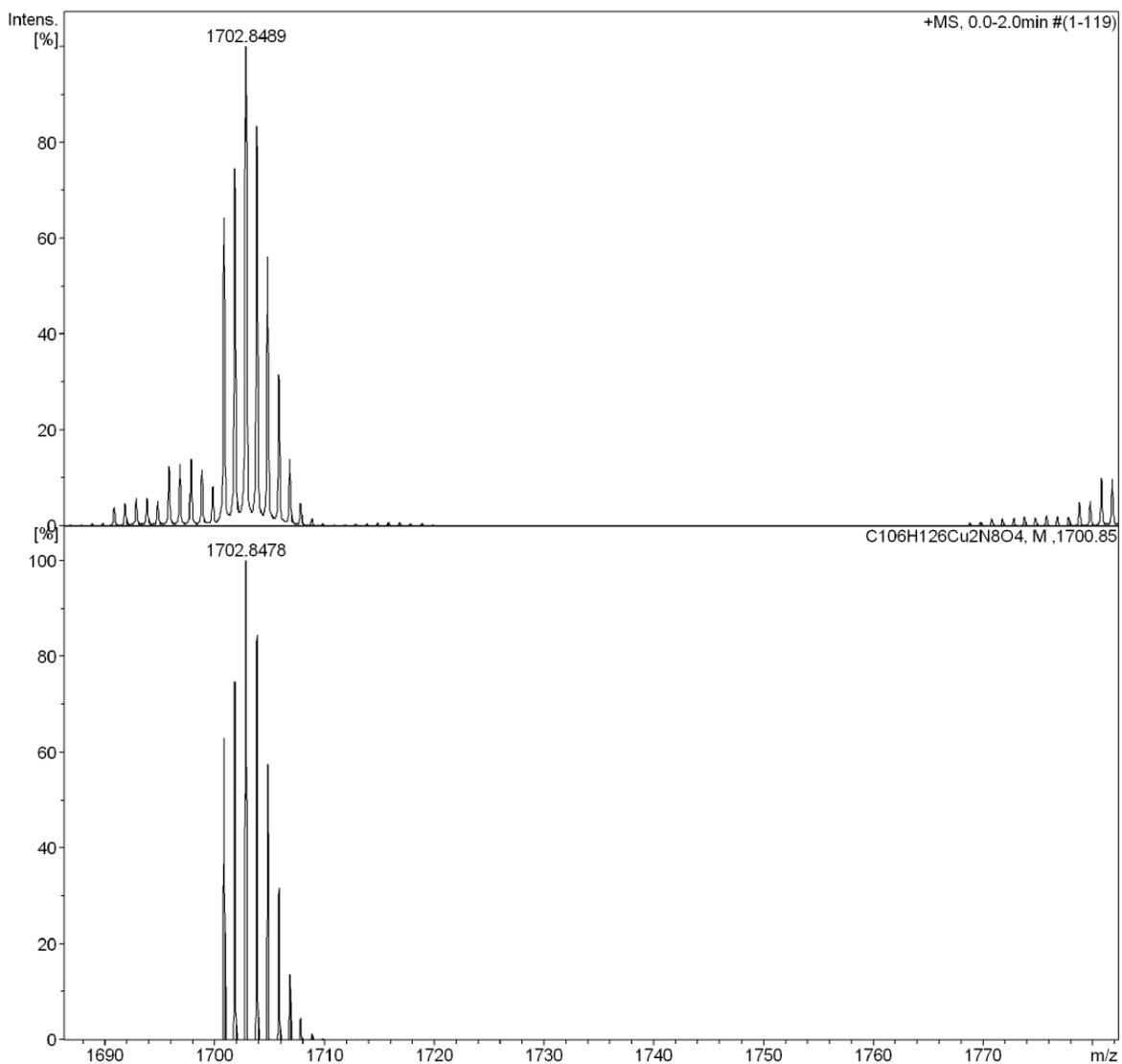
Analysis Name D:\Data\mathieu\LEBM final\Cu_2 L1_2 L4.d
 Method tune_wide.m
 Sample Name Cu_2 L1_2 L4
 Comment

Acquisition Date 4/26/2015 6:59:18 PM

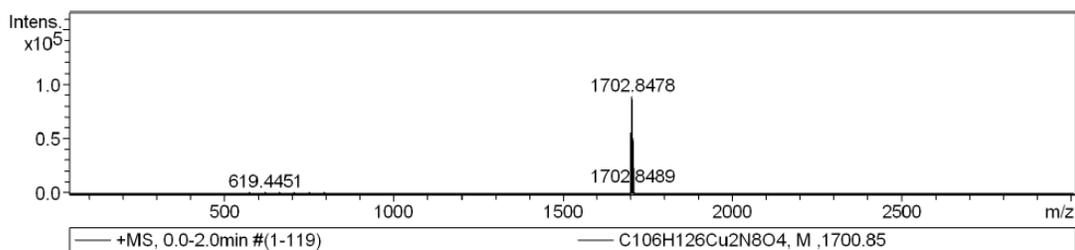
Operator BDAL@DE
 Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	531.3921	8354	384.9	644	0.0636
2	575.4180	8738	813.1	1586	0.0659
3	619.4451	8737	824.8	1833	0.0709
4	620.4488	8495	285.0	636	0.0730
5	654.4468	9140	227.1	555	0.0716
6	663.4713	8961	698.7	1743	0.0740
7	664.4748	8890	263.2	659	0.0747
8	707.4980	9162	560.3	1551	0.0772
9	708.5017	9241	212.5	591	0.0767
10	751.5246	9218	419.1	1225	0.0815
11	752.5286	9450	182.9	536	0.0796
12	795.5512	9088	328.6	945	0.0875
13	839.5763	9493	234.1	663	0.0884
14	969.5567	9420	227.9	582	0.1029
15	973.5508	9476	258.5	655	0.1027
16	1695.8518	10953	198.2	776	0.1548
17	1696.8540	10995	205.6	808	0.1543
18	1697.8539	10677	219.9	868	0.1590
19	1698.8541	10615	183.6	728	0.1600
20	1700.8469	11040	1004.9	4001	0.1541
21	1701.8518	11088	1159.8	4635	0.1535
22	1702.8489	11218	1548.2	6211	0.1518
23	1703.8498	11145	1286.8	5183	0.1529
24	1704.8511	10879	863.5	3493	0.1567
25	1705.8517	11021	482.8	1962	0.1548
26	1706.8535	11007	213.9	874	0.1551
27	1780.7572	11194	185.6	633	0.1591
28	1781.7565	11479	182.2	618	0.1552
29	1782.7578	10815	172.7	583	0.1648
30	1861.0434	11487	300.8	644	0.1620

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1700.8489	18230	40616	0.0933	
2	1701.8521	18241	48416	0.0933	
3	1702.8478	18251	65123	0.0933	
4	1703.8507	18262	54698	0.0933	

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1704.8536	18273		37306	0.0933
6	1705.8489	18283		20736	0.0933
7	1706.8520	18294		8996	0.0933
8	1707.8553	18305		3045	0.0933
9	1708.8587	18316		837	0.0933
10	1709.8620	18326		175	0.0933

cli

Co-2 L1-2 L2

Display Report

Analysis Info

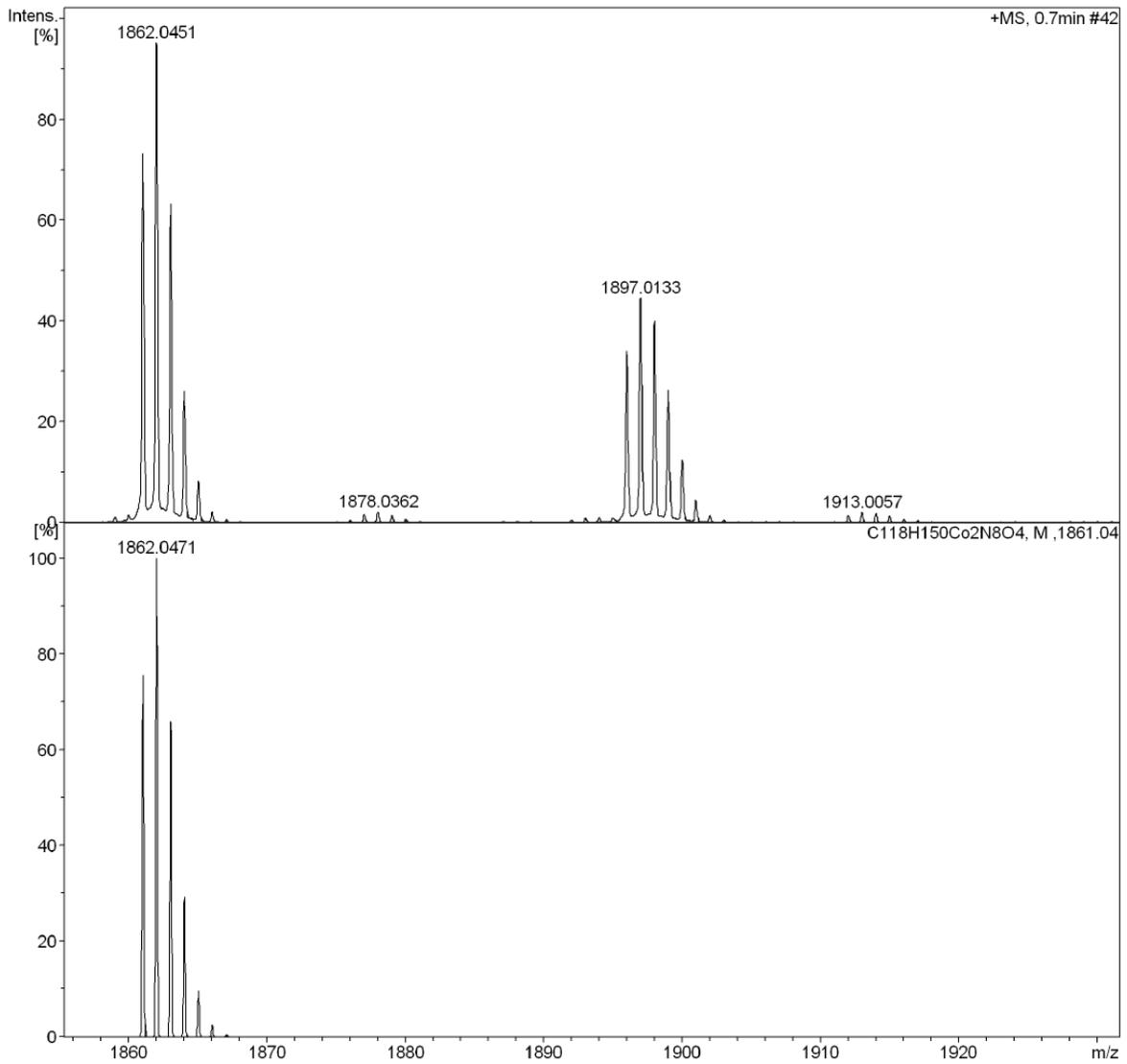
Analysis Name D:\Data\mathieu\gsh-LEBM131 bis.d
Method DEFAULT.m
Sample Name gsh-LEBM131 bis
Comment

Acquisition Date 2/13/2015 2:45:09 PM

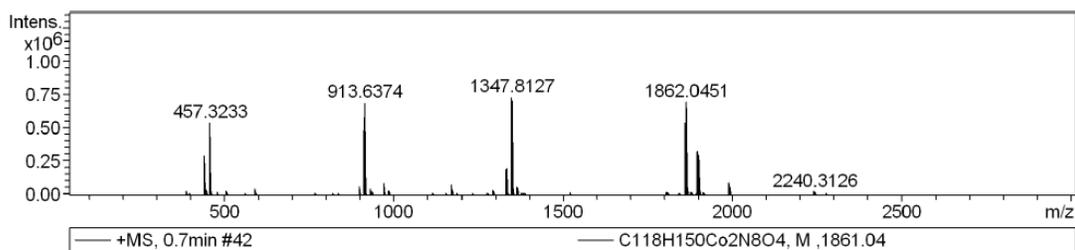
Operator BDAL@DE
Instrument / Ser# micrOTOF 10404

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active			Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set Capillary	4500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Divert Valve	Waste



 Display Report



Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	441.3267	7890	3681.2	293842	0.0559
2	442.3299	7940	1257.6	101162	0.0557
3	457.3233	7787	6097.2	542393	0.0587
4	458.3268	7690	2016.3	180589	0.0596
5	913.6374	9166	3641.4	691259	0.0997
6	914.6406	9330	2494.5	474863	0.0980
7	915.6434	9532	839.7	160485	0.0961
8	969.5463	9529	468.9	83680	0.1017
9	1170.6617	10078	567.6	76965	0.1162
10	1171.6649	9909	465.0	63691	0.1182
11	1331.8181	10105	596.5	194866	0.1318
12	1332.8211	10068	607.4	197672	0.1324
13	1333.8243	10165	310.8	100945	0.1312
14	1347.8127	9773	2382.7	729835	0.1379
15	1348.8159	9821	2323.5	708839	0.1373
16	1349.8193	10017	1112.0	338061	0.1348
17	1350.8222	10199	340.7	103443	0.1324
18	1861.0416	10433	1918.4	535542	0.1784
19	1862.0451	10322	2476.9	695273	0.1804
20	1863.0490	10468	1635.0	461669	0.1780
21	1864.0518	10569	672.4	191157	0.1764
22	1865.0545	10871	211.2	60655	0.1716
23	1896.0105	10653	744.6	249408	0.1780
24	1897.0133	10563	968.2	325718	0.1796
25	1898.0143	10586	866.9	293066	0.1793
26	1899.0153	10764	569.1	193427	0.1764
27	1900.0167	10898	266.6	91251	0.1744
28	1987.9454	10771	280.9	72138	0.1846
29	1988.9487	10854	377.8	96287	0.1832
30	1989.9524	10862	246.0	62384	0.1832

Meas. m/z # Formula Score m/z err [ppm] Mean err [ppm] mSigma rdb e⁻ Conf N-Rule

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
1	1861.0439	14596		153	0.1275
2	1862.0471	14604		203	0.1275
3	1863.0505	14612		135	0.1275
4	1864.0539	14620		60	0.1275

Display Report

#	m/z	Res.	S/N	I	FWHM
5	1865.0573	14628		20	0.1275
6	1866.0606	14636		5	0.1275
7	1867.0640	14644		1	0.1275

5.7 Final X-ray diffraction

Ni(L1)₂ (code: mhal44_sq)

Table 1 Crystal data and structure refinement for mhal44_sq.

Identification code	mhal44_sq
Empirical formula	C ₆₂ H ₇₈ N ₄ NiO ₂
Formula weight	969.97
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	23.2847(3)
b/Å	10.44190(10)
c/Å	26.6665(5)
α/°	90
β/°	117.6280(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	5744.32(15)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.122
μ/mm ⁻¹	0.814
F(000)	2088.0
Crystal size/mm ³	0.33 × 0.23 × 0.19
Radiation	CuKα (λ = 1.54178)
2θ range for data collection/°	8.572 to 153.142
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -12 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	72940
Independent reflections	5425 [R _{int} = 0.0276, R _{sigma} = 0.0156]
Data/restraints/parameters	5425/0/312
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0443, wR ₂ = 0.1266
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.1288
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.32/-0.34

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for mhal44_sq. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni1	0	5737.6 (3)	2500	19.82 (12)
O1	215.9 (5)	5803.8 (12)	3261.0 (5)	30.9 (3)
N1	872.0 (7)	5772.6 (15)	3562.5 (6)	32.4 (3)

clv

N2	875.0 (6)	5650.3 (12)	2704.0 (5)	21.2 (3)
C1	1206.7 (8)	5621.7 (15)	3261.0 (7)	25.8 (3)
C2	1892.0 (8)	5316.4 (18)	3566.1 (7)	31.2 (4)
C7	2347.8 (8)	5837.1 (18)	3411.1 (7)	32.1 (4)
C3	2078.5 (9)	4431 (2)	4004.7 (8)	41.7 (5)
C4	2708.8 (10)	4079 (2)	4289.1 (9)	50.1 (6)
C5	3156.6 (9)	4599 (2)	4135.7 (8)	46.6 (5)
C6	2977.1 (8)	5480 (2)	3698.3 (8)	39.6 (4)
C8	1082.0 (8)	6165 (2)	4142.1 (7)	39.3 (5)
C13	1362.8 (9)	7368 (2)	4314.4 (7)	43.2 (5)
C12	1525.9 (11)	7698 (3)	4882.0 (9)	57.6 (6)
C11	1400.3 (12)	6886 (3)	5240.1 (9)	65.1 (8)
C10	1122.9 (11)	5719 (3)	5058.4 (9)	57.6 (7)
C9	955.9 (9)	5319 (2)	4500.9 (8)	45.2 (5)
C17	1473.2 (9)	8292 (2)	3913.0 (8)	43.2 (5)
C19	851.8 (10)	8857 (2)	3481.9 (9)	50.4 (5)
C18	1936.2 (11)	9370 (3)	4207.9 (10)	59.7 (6)
C14	648.7 (10)	4036 (2)	4302.8 (9)	50.2 (6)
C16	-39.5 (11)	4034 (3)	4237.5 (10)	61.4 (7)
C15	1019.4 (12)	2929 (3)	4692.6 (12)	72.6 (9)
C20	1163.0 (7)	5320.2 (15)	2332.2 (6)	23.7 (3)
C25	1242.9 (7)	6290.3 (17)	1995.6 (7)	29.3 (4)
C24	1566.1 (8)	5997 (2)	1665.1 (8)	40.4 (5)
C23	1783.9 (9)	4789 (2)	1653.5 (8)	47.6 (6)
C22	1667.1 (9)	3822 (2)	1957.5 (9)	46.0 (5)
C21	1350.5 (8)	4057.5 (17)	2302.4 (8)	33.1 (4)
C29	998.8 (8)	7638.8 (18)	1989.2 (8)	37.4 (4)
C30	1533.8 (10)	8569.8 (19)	2315.2 (10)	49.6 (5)
C31	619 (1)	8131 (3)	1386.9 (10)	61.9 (7)
C26	1196.0 (9)	2961.7 (17)	2605.7 (10)	42.3 (5)
C27	1767.8 (10)	2095 (2)	2918.9 (12)	59.3 (7)
C28	637.2 (10)	2189 (2)	2182.8 (12)	61.1 (7)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mhal44_sq. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni1	19.24 (19)	23.9 (2)	18.6 (2)	0	10.73 (15)	0
O1	19.6 (5)	53.2 (7)	21.0 (5)	9.1 (5)	10.2 (4)	14.0 (5)
N1	21.6 (7)	56.6 (9)	18.8 (7)	9.0 (6)	9.1 (5)	17.1 (6)

N2	21.5 (6)	23.6 (6)	20.5 (6)	1.1 (5)	11.6 (5)	2.4 (5)
C1	24.7 (8)	32.0 (8)	23.6 (8)	5.8 (6)	13.6 (6)	9.6 (6)
C2	25.7 (8)	46.3 (10)	22.6 (8)	3.2 (7)	12.0 (6)	13.7 (7)
C7	26.0 (8)	46 (1)	23.4 (8)	-1.0 (7)	10.7 (7)	7.6 (7)
C3	32.3 (9)	63.2 (13)	34.5 (10)	16.8 (8)	19.8 (8)	22.3 (9)
C4	39.7 (11)	75.8 (15)	35.7 (10)	20.8 (10)	18.1 (9)	32.2 (10)
C5	27.3 (9)	75.6 (14)	32.6 (10)	3.1 (9)	10.1 (7)	23.7 (9)
C6	24.5 (8)	63.3 (12)	30.6 (9)	-4.7 (8)	12.6 (7)	8.0 (8)
C8	24.8 (8)	75.1 (14)	18.1 (8)	10.1 (8)	10.0 (7)	25.5 (9)
C13	33.0 (9)	71.5 (14)	22.2 (8)	1.4 (8)	10.3 (7)	23.6 (9)
C12	49.4 (12)	91.8 (18)	26.3 (10)	-3.7 (10)	13.2 (9)	24.7 (12)
C11	58.1 (14)	116 (2)	20.4 (9)	4.4 (12)	17.6 (9)	33.6 (15)
C10	39.3 (11)	113 (2)	23.7 (10)	21.5 (11)	17.5 (9)	33.0 (12)
C9	28.0 (9)	85.5 (16)	24.5 (9)	19.5 (9)	14.3 (7)	29.4 (10)
C17	39 (1)	58.8 (12)	28.4 (9)	-3.1 (8)	12.7 (8)	16.8 (9)
C19	41.5 (11)	58.2 (13)	38.3 (11)	4.3 (9)	7.3 (9)	11.1 (9)
C18	39.8 (11)	82.7 (18)	44.5 (12)	-6.6 (11)	9.3 (10)	7.0 (11)
C14	34.6 (10)	86.8 (16)	35.6 (10)	30.1 (11)	21.6 (8)	26.7 (10)
C16	36.0 (11)	111 (2)	44.4 (12)	26.2 (13)	24.6 (10)	22.9 (12)
C15	51.3 (13)	104 (2)	66.6 (16)	53.5 (16)	30.7 (12)	33.7 (14)
C20	18.1 (7)	31.6 (8)	23.2 (7)	-8.3 (6)	11.1 (6)	-5.6 (6)
C25	21.0 (7)	45.2 (10)	20.3 (7)	-4.4 (7)	8.4 (6)	-12.0 (7)
C24	27.2 (8)	72.1 (13)	24.3 (9)	-9.0 (8)	14.2 (7)	-18.0 (9)
C23	28.4 (9)	85.9 (16)	38.2 (10)	-29.6 (10)	23.6 (8)	-20.2 (10)
C22	29.2 (9)	52.4 (12)	60.0 (13)	-33.1 (10)	23.8 (9)	-7.6 (8)
C21	22.1 (8)	35.0 (9)	45.3 (10)	-13.7 (7)	18.1 (7)	-4.7 (6)
C29	27.8 (8)	41.9 (10)	41.2 (10)	13.7 (8)	15.0 (7)	-5.1 (7)
C30	41.3 (11)	34.6 (10)	65.0 (14)	6.4 (9)	18.1 (10)	-5.5 (8)
C31	33.1 (10)	87.3 (18)	57.3 (14)	37.8 (13)	14.2 (9)	-5.8 (11)
C26	28.9 (9)	25.0 (8)	73.9 (14)	-0.7 (8)	24.8 (9)	3.2 (7)
C27	34.4 (10)	31.7 (10)	101 (2)	-0.7 (11)	22.4 (11)	6.8 (8)
C28	31.3 (10)	36.8 (11)	104 (2)	0.3 (11)	21.4 (12)	-6.3 (8)

Table 4 Bond Lengths for mhal44_sq.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ni1	O1	1.8518 (11)	C13	C17	1.549 (3)
Ni1	O1 ¹	1.8519 (11)	C12	C11	1.406 (4)
Ni1	N1 ¹	2.6107 (14)	C11	C10	1.359 (4)
Ni1	N2	1.8513 (12)	C10	C9	1.414 (3)

Ni1	N2 ¹	1.8514 (12)	C9	C14	1.495 (4)
Ni1	C1 ¹	2.5960 (16)	C17	C19	1.490 (3)
O1	N1	1.3573 (17)	C17	C18	1.504 (3)
N1	C1	1.364 (2)	C14	C16	1.529 (3)
N1	C8	1.447 (2)	C14	C15	1.527 (3)
N2	C1	1.319 (2)	C20	C25	1.422 (2)
N2	C20	1.472 (2)	C20	C21	1.403 (2)
C1	C2	1.451 (2)	C25	C24	1.432 (2)
C2	C7	1.414 (3)	C25	C29	1.516 (3)
C2	C3	1.393 (2)	C24	C23	1.366 (3)
C7	C6	1.353 (2)	C23	C22	1.398 (3)
C3	C4	1.354 (3)	C22	C21	1.442 (3)
C4	C5	1.395 (3)	C21	C26	1.537 (3)
C5	C6	1.389 (3)	C29	C30	1.500 (3)
C8	C13	1.392 (3)	C29	C31	1.519 (3)
C8	C9	1.429 (3)	C26	C27	1.503 (3)
C13	C12	1.422 (3)	C26	C28	1.502 (3)

¹-X,+Y,1/2-Z**Table 5 Bond Angles for mhal44_sq.**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Ni1	O1 ¹	175.73 (8)	C9	C8	N1	117.9 (2)
O1 ¹	Ni1	N1 ¹	29.65 (5)	C8	C13	C12	115.1 (2)
O1	Ni1	N1 ¹	150.22 (5)	C8	C13	C17	122.49 (16)
O1	Ni1	C1 ¹	120.25 (5)	C12	C13	C17	122.4 (2)
O1 ¹	Ni1	C1 ¹	59.98 (5)	C11	C12	C13	122.7 (3)
N2	Ni1	O1	88.70 (5)	C10	C11	C12	120.9 (2)
N2	Ni1	O1 ¹	91.51 (5)	C11	C10	C9	119.6 (2)
N2 ¹	Ni1	O1	91.51 (5)	C8	C9	C14	122.04 (18)
N2 ¹	Ni1	O1 ¹	88.70 (5)	C10	C9	C8	118.7 (2)
N2	Ni1	N1 ¹	121.04 (5)	C10	C9	C14	119.3 (2)
N2 ¹	Ni1	N1 ¹	59.05 (5)	C19	C17	C13	111.54 (18)
N2	Ni1	N2 ¹	174.36 (8)	C19	C17	C18	108.11 (19)
N2	Ni1	C1 ¹	150.71 (5)	C18	C17	C13	114.43 (17)
N2 ¹	Ni1	C1 ¹	28.75 (5)	C9	C14	C16	110.2 (2)
C1 ¹	Ni1	N1 ¹	30.36 (5)	C9	C14	C15	114.3 (2)
N1	O1	Ni1	107.90 (9)	C15	C14	C16	107.96 (19)
O1	N1	C1	116.58 (13)	C25	C20	N2	119.48 (14)

O1	N1	C8	110.85 (12)	C21	C20	N2	120.61 (15)
C1	N1	C8	131.28 (14)	C21	C20	C25	119.90 (15)
C1	N2	Ni1	108.79 (10)	C20	C25	C24	119.75 (17)
C1	N2	C20	122.77 (13)	C20	C25	C29	120.71 (15)
C20	N2	Ni1	126.61 (10)	C24	C25	C29	119.53 (16)
N1	C1	C2	118.38 (14)	C23	C24	C25	121.18 (19)
N2	C1	N1	117.70 (14)	C24	C23	C22	118.68 (17)
N2	C1	C2	123.64 (14)	C23	C22	C21	122.78 (19)
C7	C2	C1	122.06 (15)	C20	C21	C22	117.46 (18)
C3	C2	C1	116.75 (16)	C20	C21	C26	120.99 (15)
C3	C2	C7	121.11 (15)	C22	C21	C26	121.50 (17)
C6	C7	C2	119.41 (17)	C25	C29	C31	110.96 (19)
C4	C3	C2	119.06 (19)	C30	C29	C25	112.91 (15)
C3	C4	C5	119.57 (19)	C30	C29	C31	108.26 (16)
C6	C5	C4	121.97 (17)	C27	C26	C21	112.17 (16)
C7	C6	C5	118.88 (19)	C28	C26	C21	109.72 (19)
C13	C8	N1	118.85 (17)	C28	C26	C27	109.26 (16)
C13	C8	C9	123.20 (18)				

¹-X,+Y,1/2-Z

Table 6 Torsion Angles for mhal44_sq.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Ni1	O1	N1	C1	-4.04 (17)	C3	C2	C7	C6	-0.8 (3)
Ni1	O1	N1	C8	164.50 (13)	C3	C4	C5	C6	0.3 (4)
Ni1	N2	C1	N1	-5.65 (18)	C4	C5	C6	C7	-0.3 (3)
Ni1	N2	C1	C2	168.13 (14)	C8	N1	C1	N2	-
Ni1	N2	C20	C25	84.61 (16)	C8	N1	C1	C2	158.92 (18)
Ni1	N2	C20	C21	-94.58 (16)	C8	N1	C1	C2	27.0 (3)
O1 ¹	Ni1	N2	C1	178.35 (11)	C8	C13	C12	C11	-1.4 (3)
O1	Ni1	N2	C1	2.62 (11)	C8	C13	C17	C19	72.7 (2)
O1 ¹	Ni1	N2	C20	-16.86 (13)	C8	C13	C17	C18	-
O1	Ni1	N2	C20	167.41 (12)	C8	C9	C14	C16	164.21 (18)
O1	N1	C1	N2	6.8 (2)	C8	C9	C14	C16	-
O1	N1	C1	C2	-	C8	C9	C14	C15	109.91 (19)
O1	N1	C8	C13	167.34 (15)	C8	C9	C14	C15	128.31 (19)
O1	N1	C8	C13	-	C13	C8	C9	C10	0.1 (2)
O1	N1	C8	C13	-	C13	C8	C9	C14	179.51 (16)
O1	N1	C8	C13	-	C13	C12	C11	C10	1.2 (3)

	106.29 (17)		
O1 N1 C8 C9	70.25 (18)	C12C13C17C19	-105.7 (2)
N1 ¹ Ni1 O1 N1	176.78 (14)	C12C13C17C18	17.4 (3)
N1 ¹ Ni1 N2 C1	178.82 (10)	C12C11C10C9	-0.3 (3)
N1 ¹ Ni1 N2 C20	-14.03 (14)	C11C10C9 C8	-0.3 (3)
N1 C1 C2 C7	141.95 (17)	C11C10C9 C14	179.80 (19)
N1 C1 C2 C3	41.2 (2)	C10C9 C14C16	69.5 (2)
N1 C8 C13C12	177.10 (15)	C10C9 C14C15	-52.3 (2)
N1 C8 C13C17	-1.4 (2)	C9 C8 C13C12	0.8 (2)
N1 C8 C9 C10	176.31 (15)	C9 C8 C13C17	177.73 (15)
N1 C8 C9 C14	3.1 (2)	C17C13C12C11	177.10 (19)
N2 Ni1 O1 N1	0.74 (11)	C20N2 C1 N1	171.14 (14)
N2 ¹ Ni1 O1 N1	175.10 (10)	C20N2 C1 C2	2.6 (2)
N2 C1 C2 C7	44.3 (3)	C20C25C24C23	1.9 (2)
N2 C1 C2 C3	132.58 (18)	C20C25C29C30	105.67 (18)
N2 C20C25C24	175.38 (13)	C20C25C29C31	132.59 (16)
N2 C20C25C29	-3.7 (2)	C20C21C26C27	134.78 (19)
N2 C20C21C22	176.08 (14)	C20C21C26C28	103.6 (2)
N2 C20C21C26	6.6 (2)	C25C20C21C22	4.7 (2)
C1 ¹ Ni1 O1 N1	176.02 (9)	C25C20C21C26	172.62 (15)
C1 ¹ Ni1 N2 C1	169.03 (15)	C25C24C23C22	2.1 (3)
C1 ¹ Ni1 N2 C20	-4.24 (19)	C24C25C29C30	-73.4 (2)
C1 N1 C8 C13	60.0 (2)	C24C25C29C31	48.3 (2)
C1 N1 C8 C9	-123.4 (2)	C24C23C22C21	-2.7 (3)
C1 N2 C20C25	112.57 (17)	C23C22C21C20	-0.7 (3)
C1 N2 C20C21	68.2 (2)	C23C22C21C26	176.62 (17)
C1 C2 C7 C6	177.53 (17)	C22C21C26C27	48.0 (3)
C1 C2 C3 C4	177.63 (19)	C22C21C26C28	-73.7 (2)
C2 C7 C6 C5	0.6 (3)	C21C20C25C24	-5.4 (2)

C2 C3 C4 C5	-0.5 (3)	C21 C20 C25 C29	175.51 (14)
C7 C2 C3 C4	0.7 (3)	C29 C25 C24 C23	178.99 (16)

¹-X,+Y,1/2-Z

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for mhal44_sq.

Atom	x	y	z	U(eq)
H7	2214	6432	3108	39
H3	1768	4080	4103	50
H4	2845	3481	4591	60
H5	3598	4344	4337	56
H6	3291	5826	3602	47
H12	1728	8501	5025	69
H11	1511	7156	5614	78
H10	1042	5176	5304	69
H17	1659	7779	3706	52
H19A	542	8170	3284	76
H19B	673	9420	3670	76
H19C	931	9355	3208	76
H18A	2349	9018	4494	90
H18B	2010	9864	3930	90
H18C	1752	9929	4392	90
H14	620	3870	3922	60
H16A	-236	3189	4108	92
H16B	-24	4228	4603	92
H16C	-300	4685	3960	92
H15A	789	2124	4535	109
H15B	1456	2881	4725	109
H15C	1051	3069	5068	109
H24	1630	6655	1450	48
H23	2010	4609	1443	57
H22	1802	2974	1936	55
H29	701	7618	2165	45
H30A	1349	9423	2297	74
H30B	1769	8294	2711	74
H30C	1833	8601	2151	74
H31A	266	7534	1167	93

H31B	438	8975	1392	93
H31C	908	8202	1214	93
H26	1068	3341	2884	51
H27A	2133	2596	3195	89
H27B	1653	1430	3116	89
H27C	1890	1694	2650	89
H28A	263	2752	1978	92
H28B	760	1788	1914	92
H28C	523	1523	2380	92

Co(L₁)₂ (code : auvr10_0m_sq)**Table 1 Crystal data and structure refinement for auvr10_0m_sq.**

Identification code	auvr10_0m_sq
Empirical formula	C ₆₂ H ₇₈ CoN ₄ O ₂
Formula weight	970.21
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	23.3342(5)
b/Å	10.3386(2)
c/Å	25.9894(5)
α/°	90
β/°	114.6130(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	5700.1(2)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.131
μ/mm ⁻¹	1.839
F(000)	2084.0
Crystal size/mm ³	0.15 × 0.13 × 0.07
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	6.508 to 121.384
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 27, -13 ≤ k ≤ 13, -33 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	38596
Independent reflections	6546 [R _{int} = 0.0446, R _{sigma} = 0.0316]
Data/restraints/parameters	6546/0/320
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0889
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.0924
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.52/-0.20

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for auvr10_0m_sq. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	5000	4254.4 (2)	7500	12.84 (7)
O1	4774.4 (4)	4165.3 (8)	6741.0 (4)	18.14 (18)
N1	4121.4 (5)	4210.1 (10)	6434.8 (4)	18.4 (2)
N2	4124.3 (5)	4348.0 (9)	7296.8 (4)	14.0 (2)

C1	3788.0 (5)	4366.8 (11)	6740.4 (5)	15.9 (2)
C2	3103.9 (6)	4681.9 (13)	6437.7 (5)	19.0 (3)
C3	2923.0 (6)	5580.5 (14)	5997.4 (6)	25.8 (3)
C4	2294.1 (7)	5940.6 (16)	5712.3 (6)	31.5 (3)
C5	1844.3 (6)	5416.0 (16)	5864.4 (6)	30.2 (3)
C6	2019.9 (6)	4530.3 (15)	6304.7 (6)	26.3 (3)
C7	2647.5 (6)	4163.1 (13)	6592.6 (5)	21.2 (3)
C8	3916.1 (6)	3838.6 (14)	5855.3 (5)	20.1 (3)
C9	4047.4 (6)	4698.3 (14)	5500.8 (5)	22.8 (3)
C10	3882.8 (7)	4312.0 (16)	4942.1 (6)	29.4 (3)
C11	3599.6 (7)	3137.2 (17)	4750.5 (6)	34.4 (3)
C12	3468.9 (7)	2306.5 (16)	5106.3 (6)	32.1 (3)
C13	3629.5 (6)	2625.4 (14)	5672.9 (5)	23.4 (3)
C14	4363.7 (7)	5993.6 (14)	5709.5 (6)	26.1 (3)
C15	3996.6 (8)	7115.9 (18)	5327.3 (7)	41.8 (4)
C16	5042.2 (7)	5973.7 (16)	5763.1 (7)	31.8 (3)
C17	3512.1 (6)	1685.0 (14)	6069.2 (6)	25.0 (3)
C18	3053.2 (7)	593.6 (16)	5763.1 (7)	35.7 (4)
C19	4131.0 (7)	1102.6 (15)	6500.0 (6)	31.9 (3)
C20	3834.1 (5)	4661.9 (12)	7671.9 (5)	14.7 (2)
C21	3639.8 (6)	5934.0 (12)	7704.1 (6)	19.7 (3)
C22	3326.3 (6)	6166.2 (14)	8051.0 (6)	26.8 (3)
C23	3217.6 (6)	5185.2 (15)	8360.5 (6)	27.6 (3)
C24	3442.8 (6)	3960.0 (14)	8347.4 (5)	23.7 (3)
C25	3762.4 (5)	3669.2 (12)	8010.4 (5)	17.5 (2)
C26	3782.6 (6)	7050.9 (12)	7396.8 (6)	25.2 (3)
C27	3206.5 (7)	7907.8 (14)	7086.4 (7)	34.0 (3)
C28	4339.6 (7)	7841.2 (15)	7813.2 (8)	37.0 (4)
C29	4007.1 (6)	2309.5 (12)	8009.0 (6)	22.2 (3)
C30	4384.8 (7)	1803.2 (16)	8610.8 (7)	34.4 (4)
C31	3469.6 (7)	1378.8 (14)	7676.7 (7)	31.2 (3)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for auvr10_0m_sq. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	13.65 (12)	14.45 (12)	10.92 (12)		05.62 (9)	0
O1	12.7 (4)	26.3 (5)	14.7 (4)	3.2 (3)	5.0 (3)	4.3 (3)
N1	14.5 (5)	27.8 (6)	12.3 (5)	3.7 (4)	5.0 (4)	6.0 (4)

N2	16.7 (5)	13.6 (5)	12.7 (5)	0.7 (3)	7.0 (4)	1.1 (4)
C1	16.3 (5)	16.2 (6)	15.9 (6)	2.9 (4)	7.3 (4)	3.9 (4)
C2	17.2 (6)	24.3 (6)	14.5 (5)	0.5 (5)	5.7 (4)	6.1 (5)
C3	23.9 (6)	34.6 (8)	21.2 (6)	8.4 (5)	11.6 (5)	11.5 (5)
C4	29.0 (7)	43.2 (9)	21.0 (6)	9.6 (6)	9.2 (6)	18.6 (6)
C5	19.5 (6)	45.7 (9)	20.3 (6)	-1.9 (6)	3.1 (5)	14.1 (6)
C6	18.2 (6)	37.9 (8)	22.6 (6)	-6.0 (6)	8.3 (5)	2.4 (5)
C7	18.7 (6)	27.0 (7)	16.7 (6)	-1.4 (5)	6.2 (5)	2.7 (5)
C8	16.5 (5)	31.0 (7)	13.2 (5)	3.3 (5)	6.6 (5)	8.5 (5)
C9	17.5 (6)	34.3 (7)	17.0 (6)	6.4 (5)	7.6 (5)	8.6 (5)
C10	26.3 (7)	48.0 (9)	15.9 (6)	8.0 (6)	10.7 (5)	6.6 (6)
C11	35.6 (8)	53.2 (10)	14.3 (6)	-2.4 (6)	10.5 (6)	2.0 (7)
C12	33.9 (7)	41.5 (9)	20.4 (7)	-4.4 (6)	10.9 (6)	-0.6 (6)
C13	20.9 (6)	33.1 (7)	16.4 (6)	1.3 (5)	8.1 (5)	5.6 (5)
C14	27.7 (7)	31.4 (7)	21.7 (6)	9.4 (5)	12.6 (5)	7.9 (5)
C15	42.7 (9)	42.7 (10)	42.4 (9)	22.6 (8)	20.0 (7)	16.2 (7)
C16	27.3 (7)	40.1 (9)	30.7 (7)	6.8 (6)	14.8 (6)	1.9 (6)
C17	27.4 (7)	27.7 (7)	21.4 (6)	0.0 (5)	11.6 (5)	2.8 (5)
C18	31.2 (8)	41.0 (9)	32.0 (8)	0.5 (6)	10.5 (6)	-3.9 (6)
C19	31.4 (7)	31.8 (8)	27.8 (7)	6.7 (6)	7.7 (6)	1.4 (6)
C20	13.5 (5)	16.6 (5)	14.6 (5)	-3.2 (4)	6.4 (4)	-1.5 (4)
C21	17.2 (5)	18.4 (6)	24.1 (6)	-3.8 (5)	9.2 (5)	-1.4 (4)
C22	23.2 (6)	25.4 (7)	33.4 (7)	-13.2 (6)	13.4 (6)	-0.4 (5)
C23	22.6 (6)	41.4 (8)	23.9 (6)	-12.2 (6)	14.7 (5)	-5.4 (6)
C24	20.9 (6)	34.3 (7)	18.4 (6)	-1.6 (5)	10.5 (5)	-7.1 (5)
C25	15.9 (5)	21.2 (6)	14.7 (5)	-1.2 (4)	5.7 (4)	-3.8 (4)
C26	24.8 (6)	14.5 (6)	36.9 (7)	2.0 (5)	13.6 (6)	2.6 (5)
C27	30.6 (7)	21.1 (7)	46.2 (9)	2.3 (6)	11.9 (7)	5.5 (6)
C28	28.5 (7)	23.0 (7)	54.5 (10)	3.1 (7)	12.5 (7)	-4.6 (6)
C29	23.5 (6)	19.6 (6)	25.7 (6)	7.3 (5)	12.3 (5)	0.0 (5)
C30	27.8 (7)	38.9 (9)	34.4 (8)	17.4 (7)	11.0 (6)	0.8 (6)
C31	34.5 (7)	18.6 (7)	38.2 (8)	0.9 (6)	12.8 (6)	-2.1 (6)

Table 4 Bond Lengths for auvr10_0m_sq.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Co1	O1 ¹	1.8197 (9)	C10	C11	1.373 (2)
Co1	O1	1.8198 (9)	C11	C12	1.386 (2)
Co1	N2	1.8880 (10)	C12	C13	1.3993 (19)
Co1	N2 ¹	1.8880 (10)	C13	C17	1.522 (2)
O1	N1	1.3954 (13)	C14	C15	1.5355 (19)

N1	C1	1.3331 (17)	C14	C16	1.531 (2)
N1	C8	1.4298 (16)	C17	C18	1.531 (2)
N2	C1	1.3273 (15)	C17	C19	1.5346 (19)
N2	C20	1.4367 (16)	C20	C21	1.4050 (17)
C1	C2	1.4923 (16)	C20	C25	1.4064 (17)
C2	C3	1.3957 (18)	C21	C22	1.3984 (19)
C2	C7	1.3933 (19)	C21	C26	1.5180 (19)
C3	C4	1.3911 (18)	C22	C23	1.382 (2)
C4	C5	1.378 (2)	C23	C24	1.377 (2)
C5	C6	1.388 (2)	C24	C25	1.3993 (19)
C6	C7	1.3914 (18)	C25	C29	1.5178 (18)
C8	C9	1.4030 (19)	C26	C27	1.5295 (18)
C8	C13	1.408 (2)	C26	C28	1.5350 (19)
C9	C10	1.3967 (19)	C29	C30	1.5326 (18)
C9	C14	1.516 (2)	C29	C31	1.5306 (19)

¹1-X,+Y,3/2-Z

Table 5 Bond Angles for auvr10_0m_sq.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1 ¹	Co1	O1	174.20 (6)	C11	C10	C9	120.83 (14)
O1	Co1	N2	84.76 (4)	C10	C11	C12	120.83 (13)
O1 ¹	Co1	N2 ¹	84.76 (4)	C11	C12	C13	121.28 (15)
O1 ¹	Co1	N2	95.54 (4)	C8	C13	C17	122.37 (11)
O1	Co1	N2 ¹	95.54 (4)	C12	C13	C8	116.48 (13)
N2	Co1	N2 ¹	174.12 (6)	C12	C13	C17	121.13 (13)
N1	O1	Co1	111.76 (7)	C9	C14	C15	112.25 (12)
O1	N1	C8	113.52 (9)	C9	C14	C16	110.58 (12)
C1	N1	O1	115.71 (9)	C16	C14	C15	110.26 (12)
C1	N1	C8	129.61 (10)	C13	C17	C18	113.79 (12)
C1	N2	Co1	112.68 (8)	C13	C17	C19	111.38 (12)
C1	N2	C20	120.25 (10)	C18	C17	C19	109.39 (12)
C20	N2	Co1	125.65 (7)	C21	C20	N2	120.45 (11)
N1	C1	C2	118.28 (10)	C21	C20	C25	121.36 (12)
N2	C1	N1	114.85 (10)	C25	C20	N2	118.17 (11)
N2	C1	C2	126.51 (11)	C20	C21	C26	122.26 (12)
C3	C2	C1	118.00 (12)	C22	C21	C20	117.88 (12)
C7	C2	C1	122.82 (11)	C22	C21	C26	119.81 (12)
C7	C2	C3	119.11 (11)	C23	C22	C21	121.42 (13)
C4	C3	C2	120.44 (14)	C24	C23	C22	119.76 (13)
C5	C4	C3	120.17 (14)	C23	C24	C25	121.43 (13)

C4	C5	C6	119.86 (12)	C20	C25	C29	122.10 (11)
C5	C6	C7	120.45 (14)	C24	C25	C20	117.91 (12)
C6	C7	C2	119.97 (13)	C24	C25	C29	119.98 (12)
C9	C8	N1	116.91 (12)	C21	C26	C27	112.38 (12)
C9	C8	C13	123.12 (12)	C21	C26	C28	109.93 (12)
C13	C8	N1	119.87 (12)	C27	C26	C28	111.32 (12)
C8	C9	C14	122.10 (12)	C25	C29	C30	111.77 (12)
C10	C9	C8	117.44 (13)	C25	C29	C31	111.28 (11)
C10	C9	C14	120.45 (13)	C31	C29	C30	110.42 (11)

¹1-X,+Y,3/2-Z

Table 6 Torsion Angles for auvr10_0m_sq.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Co1O1	N1	C1		2.95 (12)	C8	N1	C1	N2	161.34 (12)
Co1O1	N1	C8		-165.97 (8)	C8	N1	C1	C2	-25.07 (19)
Co1N2	C1	N1		5.25 (13)	C8	C9	C10	C11	0.4 (2)
Co1N2	C1	C2		167.72 (10)	C8	C9	C14	C15	128.37 (14)
Co1N2	C20	C21		96.10 (12)	C8	C9	C14	C16	108.04 (14)
Co1N2	C20	C25		-82.72 (12)	C8	C13	C17	C18	165.26 (13)
O1 ¹	Co1N2	C1		-177.04 (8)	C8	C13	C17	C19	-70.54 (16)
O1	Co1N2	C1		-2.87 (8)	C9	C8	C13	C12	-0.77 (19)
O1 ¹	Co1N2	C20		16.61 (10)	C9	C8	C13	C17	177.74 (12)
O1	Co1N2	C20		169.22 (10)	C9	C10	C11	C12	0.1 (2)
O1	N1	C1	N2	-5.43 (15)	C10	C9	C14	C15	52.47 (17)
O1	N1	C1	C2	168.15 (10)	C10	C9	C14	C16	-71.13 (15)
O1	N1	C8	C9	-70.69 (14)	C10	C11	C12	C13	-1.1 (2)
O1	N1	C8	C13	105.80 (13)	C11	C12	C13	C8	1.3 (2)
N1	C1	C2	C3	-42.02 (17)	C11	C12	C13	C17	177.21 (13)
N1	C1	C2	C7	140.94 (13)	C12	C13	C17	C18	-16.30 (19)
N1	C8	C9	C10	176.29 (11)	C12	C13	C17	C19	107.90 (15)
N1	C8	C9	C14	-2.90 (17)	C13	C8	C9	C10	-0.07 (18)
N1	C8	C13	C12	177.03 (11)	C13	C8	C9	C14	179.26 (12)
N1	C8	C13	C17	1.48 (18)	C14	C9	C10	C11	179.61 (13)
N2 ¹	Co1O1	N1		-174.12 (7)	C20	N2	C1	N1	172.42 (10)

N2 Co1O1 N1	-0.01 (7)	C20N2 C1 C2	-0.54 (18)
N2 C1 C2 C3	130.74 (14)	C20C21C22C23	0.97 (19)
N2 C1 C2 C7	-46.31 (19)	C20C21C26C27	133.89 (13)
N2 C20C21C22	176.24 (11)	C20C21C26C28	101.53 (15)
N2 C20C21C26	-6.28 (17)	C20C25C29C30	131.67 (12)
N2 C20C25C24	175.91 (10)	C20C25C29C31	104.37 (13)
N2 C20C25C29	2.80 (16)	C21C20C25C24	5.29 (17)
C1 N1 C8 C9	122.31 (14)	C21C20C25C29	176.00 (11)
C1 N1 C8 C13	-61.20 (18)	C21C22C23C24	2.6 (2)
C1 N2 C20C21	-69.30 (15)	C22C21C26C27	-48.68 (17)
C1 N2 C20C25	111.89 (12)	C22C21C26C28	75.89 (15)
C1 C2 C3 C4	177.99 (13)	C22C23C24C25	-2.30 (19)
C1 C2 C7 C6	177.82 (12)	C23C24C25C20	-1.58 (18)
C2 C3 C4 C5	0.3 (2)	C23C24C25C29	179.68 (12)
C3 C2 C7 C6	0.8 (2)	C24C25C29C30	-49.65 (15)
C3 C4 C5 C6	0.3 (2)	C24C25C29C31	74.31 (15)
C4 C5 C6 C7	-0.3 (2)	C25C20C21C22	-4.98 (17)
C5 C6 C7 C2	-0.3 (2)	C25C20C21C26	172.49 (11)
C7 C2 C3 C4	-0.8 (2)	C26C21C22C23	176.57 (12)

¹1-X,+Y,3/2-Z

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for aavr10_0m_sq.

Atom	x	y	z	U(eq)
H3	3231	5949	5892	31
H4	2175	6550	5412	38
H5	1415	5660	5668	36
H6	1710	4172	6410	32
H7	2765	3559	6895	25
H10	3968	4869	4691	35
H11	3492	2891	4369	41
H12	3266	1505	4963	38
H14	4379	6146	6095	31
H15A	3997	7017	4952	63

H15B	4197	7938	5495	63
H15C	3561	7109	5291	63
H16A	5246	6802	5916	48
H16B	5040	5833	5389	48
H16C	5275	5272	6018	48
H17	3321	2189	6287	30
H18A	2666	962	5474	53
H18B	2951	103	6037	53
H18C	3248	17	5583	53
H19A	4319	560	6302	48
H19B	4045	576	6774	48
H19C	4423	1801	6699	48
H22	3185	7017	8075	32
H23	2988	5355	8581	33
H24	3380	3298	8572	28
H26	3913	6676	7107	30
H27A	2856	7374	6832	51
H27B	3310	8564	6866	51
H27C	3085	8334	7363	51
H28A	4227	8211	8106	55
H28B	4440	8540	7609	55
H28C	4708	7277	7990	55
H29	4297	2342	7815	27
H30A	4731	2400	8816	52
H30B	4556	947	8593	52
H30C	4108	1738	8808	52
H31A	3156	1391	7837	47
H31B	3638	501	7701	47
H31C	3270	1649	7279	47

Cu(L₁)₂ (code : AUVR12)**Table 1 Crystal data and structure refinement for AUVR12.**

Identification code	AUVR12
Empirical formula	C ₆₃ H ₈₁ CuN ₄ O _{2.5}
Formula weight	997.85
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	23.4511(9)
b/Å	10.2988(4)
c/Å	25.9659(14)
α/°	90
β/°	113.887(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	5734.1(4)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.156
μ/mm ⁻¹	2.276
F(000)	2144.0
Crystal size/mm ³	0.13 × 0.07 × 0.06
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	6.478 to 121.684
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 27, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	6599
Independent reflections	6599 [R _{int} = N/A, R _{sigma} = 0.0246]
Data/restraints/parameters	6599/3/344
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0469, wR ₂ = 0.1320
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0502, wR ₂ = 0.1338
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.69/-0.67

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for AUVR12. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	5000	5792.5 (4)	2500	11.15 (11)
O1	5233.2 (7)	5908.8 (16)	3286.5 (6)	19.0 (3)
N1	5874.5 (8)	5814.2 (19)	3573.8 (7)	17.9 (4)
N2	5893.4 (8)	5652.2 (17)	2712.7 (7)	13.4 (3)

C1	6207.9 (10)	5628 (2)	3266.5 (9)	15.1 (4)
C2	6884.4 (10)	5306 (2)	3571.9 (9)	18.4 (4)
C3	7343.7 (10)	5845 (2)	3424.4 (10)	20.8 (5)
C4	7963.2 (11)	5466 (3)	3710.9 (10)	25.7 (5)
C5	8128.3 (11)	4550 (3)	4139.6 (10)	28.7 (6)
C6	7672.6 (12)	4004 (3)	4279.9 (11)	30.3 (6)
C7	7054.1 (11)	4375 (3)	3998.9 (10)	24.7 (5)
C8	6091.7 (10)	6164 (2)	4155.7 (9)	19.6 (4)
C13	5958.5 (10)	5288 (3)	4504.2 (9)	21.7 (5)
C12	6130.8 (11)	5654 (3)	5069.7 (10)	27.7 (5)
C11	6416.3 (13)	6828 (3)	5263.2 (10)	32.1 (6)
C10	6546.6 (12)	7674 (3)	4908.8 (10)	29.4 (5)
C9	6380.7 (11)	7368 (2)	4341.4 (10)	22.3 (5)
C17	5630.8 (11)	4005 (3)	4290.6 (10)	24.7 (5)
C19	5975.6 (14)	2857 (3)	4665.6 (13)	39.0 (7)
C18	4957.0 (12)	4057 (3)	4232.2 (12)	32.5 (6)
C14	6490.1 (11)	8330 (2)	3945.1 (10)	24.1 (5)
C15	5878.0 (12)	8933 (3)	3524.7 (12)	32.0 (6)
C16	6952.1 (13)	9416 (3)	4247.2 (12)	34.9 (6)
C20	6187.8 (9)	5338 (2)	2340.6 (8)	13.9 (4)
C21	6260 (1)	6325 (2)	1999.1 (9)	16.7 (4)
C22	6576.1 (11)	6032 (3)	1658.1 (10)	23.4 (5)
C23	6797.8 (11)	4803 (3)	1644.1 (10)	26.8 (5)
C24	6692.1 (11)	3823 (3)	1956.9 (11)	25.8 (5)
C25	6380.4 (10)	4056 (2)	2307.5 (10)	18.8 (4)
C26	6013.2 (11)	7689 (2)	1997.6 (10)	22.2 (5)
C27	6542.1 (13)	8630 (2)	2326.2 (12)	31.7 (6)
C28	5640.8 (12)	8186 (3)	1397.6 (12)	34.5 (6)
C29	6232.9 (11)	2939 (2)	2613.1 (11)	24.7 (5)
C30	5676.1 (13)	2163 (3)	2197.6 (13)	35.8 (6)
C31	6796.8 (12)	2065 (3)	2912.3 (13)	33.0 (6)
O1S	5521 (5)	9693 (14)	4714 (5)	76 (4)
C1S	5148 (7)	9457 (17)	5025 (7)	30 (3)
C2S	4731 (13)	10650 (30)	4973 (14)	76 (4)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for AUVR12. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	10.8 (2)	13.8 (2)	10.2 (2)	0	5.67 (15)	0

O1	13.0 (7)	32.2 (9)	12.4 (7)	3.3 (6)	5.9 (6)	5.5 (6)
N1	14.3 (8)	30.3 (11)	9.2 (8)	3.3 (7)	4.9 (7)	6.2 (7)
N2	12.8 (8)	15.9 (8)	13.7 (8)	2.4 (6)	7.7 (7)	2.8 (6)
C1	15.1 (9)	16.2 (10)	16.1 (10)	3.4 (8)	8.5 (8)	2.8 (8)
C2	15.8 (10)	26.6 (12)	12.9 (9)	-0.6 (8)	5.8 (8)	5.3 (9)
C3	16.6 (10)	27.6 (12)	17.9 (10)	-2.0 (9)	6.6 (8)	2.5 (9)
C4	15.7 (10)	38.7 (14)	22.7 (11)	-6.5 (10)	7.9 (9)	2.7 (10)
C5	16.5 (11)	45.1 (15)	20.1 (11)	-3.9 (11)	2.7 (9)	11.4 (10)
C6	26.9 (12)	42.1 (15)	20.9 (11)	8.1 (11)	8.7 (10)	16.8 (11)
C7	20.6 (11)	35.2 (14)	20.8 (11)	6.6 (10)	10.9 (9)	10.2 (10)
C8	16.3 (10)	31.8 (12)	11.3 (9)	4.0 (9)	6.2 (8)	8.0 (9)
C13	14.6 (10)	33.8 (13)	16.4 (10)	5.2 (9)	6.2 (8)	9.6 (9)
C12	25.0 (12)	44.8 (15)	15.6 (11)	8.6 (10)	10.6 (9)	7.4 (11)
C11	33.9 (14)	48.5 (17)	14.6 (11)	-0.3 (11)	10.5 (10)	4.4 (12)
C10	32.5 (13)	37.0 (14)	18.2 (11)	-4.2 (10)	9.8 (10)	1.5 (11)
C9	19.5 (10)	31.8 (13)	16.7 (10)	2.0 (9)	8.4 (8)	6.4 (9)
C17	24.0 (11)	32.1 (13)	20.7 (11)	8.6 (10)	12.0 (9)	6.9 (10)
C19	38.5 (15)	40.6 (16)	39.0 (15)	18.8 (13)	16.8 (13)	11.2 (13)
C18	25.0 (12)	45.1 (16)	30.5 (13)	4.2 (12)	14.5 (11)	-0.7 (11)
C14	24.4 (11)	28.5 (12)	20.6 (11)	1.7 (9)	10.4 (9)	4.0 (9)
C15	23.9 (12)	31.9 (14)	34.2 (14)	0.2 (11)	5.7 (11)	2.6 (10)
C16	29.4 (13)	38.0 (15)	35.2 (15)	3.6 (12)	10.8 (12)	-4.2 (11)
C20	11.5 (9)	17.6 (10)	14.0 (9)	-4.4 (8)	6.7 (7)	-2.4 (8)
C21	14.0 (9)	20.5 (11)	15.2 (9)	-1.8 (8)	5.4 (8)	-3.9 (8)
C22	20.6 (11)	34.5 (13)	18.1 (10)	-0.8 (9)	11.0 (9)	-6.8 (9)
C23	19.9 (11)	41.2 (15)	25.0 (12)	-12.6 (11)	15.1 (9)	-6.1 (10)
C24	21.2 (11)	25.7 (12)	32.9 (13)	-12.7 (10)	13.5 (10)	0.4 (9)
C25	15.4 (10)	17.8 (11)	23.2 (11)	-3.5 (8)	7.9 (9)	-1.3 (8)
C26	21.5 (11)	19.4 (11)	28.6 (12)	6.6 (9)	13.3 (9)	0.3 (9)
C27	33.6 (14)	18.9 (12)	40.6 (15)	1.5 (11)	12.9 (12)	-1.8 (10)
C28	25.1 (12)	40.7 (16)	37.1 (15)	17.7 (12)	11.9 (11)	-0.4 (11)
C29	22.8 (11)	14.6 (11)	37.3 (13)	2.2 (10)	12.9 (10)	2.8 (9)
C30	27.0 (13)	22.4 (13)	53.3 (18)	4.2 (12)	11.3 (12)	-4.3 (10)
C31	26.8 (13)	20.8 (12)	45.5 (16)	2.1 (11)	8.5 (11)	5 (1)
O1S	58 (7)	103 (9)	74 (8)	-25 (7)	34 (6)	-3 (6)
C1S	26 (7)	34 (6)	31 (6)	10 (5)	11 (5)	-2 (4)
C2S	58 (7)	103 (9)	74 (8)	-25 (7)	34 (6)	-3 (6)

Table 4 Bond Lengths for AUVR12.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cu1	O1	1.8921 (15)	C11	C10	1.388 (4)
Cu1	O1 ¹	1.8921 (15)	C10	C9	1.399 (3)
Cu1	N2 ¹	1.9439 (17)	C9	C14	1.523 (3)
Cu1	N2	1.9439 (17)	C17	C19	1.537 (3)
O1	N1	1.385 (2)	C17	C18	1.526 (3)
N1	C1	1.338 (3)	C14	C15	1.539 (3)
N1	C8	1.431 (3)	C14	C16	1.533 (4)
N2	C1	1.324 (3)	C20	C21	1.404 (3)
N2	C20	1.434 (2)	C20	C25	1.409 (3)
C1	C2	1.496 (3)	C21	C22	1.398 (3)
C2	C3	1.396 (3)	C21	C26	1.519 (3)
C2	C7	1.397 (3)	C22	C23	1.375 (4)
C3	C4	1.393 (3)	C23	C24	1.380 (4)
C4	C5	1.389 (4)	C24	C25	1.400 (3)
C5	C6	1.381 (4)	C25	C29	1.515 (3)
C6	C7	1.388 (3)	C26	C27	1.533 (3)
C8	C13	1.400 (3)	C26	C28	1.533 (3)
C8	C9	1.402 (4)	C29	C30	1.539 (4)
C13	C12	1.407 (3)	C29	C31	1.527 (3)
C13	C17	1.516 (4)	O1S	C1S	1.429 (9)
C12	C11	1.375 (4)	C1S	C2S	1.542 (9)

¹1-X,+Y,1/2-Z**Table 5 Bond Angles for AUVR12.**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Cu1	O1 ¹	172.74 (10)	C12	C11	C10	121.0 (2)
O1	Cu1	N2	83.73 (7)	C11	C10	C9	121.0 (3)
O1 ¹	Cu1	N2	96.81 (7)	C8	C9	C14	122.2 (2)
O1 ¹	Cu1	N2 ¹	83.73 (7)	C10	C9	C8	116.8 (2)
O1	Cu1	N2 ¹	96.81 (7)	C10	C9	C14	120.9 (2)
N2 ¹	Cu1	N2	171.47 (11)	C13	C17	C19	112.3 (2)
N1	O1	Cu1	110.67 (11)	C13	C17	C18	110.9 (2)
O1	N1	C8	113.29 (16)	C18	C17	C19	110.3 (2)
C1	N1	O1	117.27 (17)	C9	C14	C15	112.2 (2)
C1	N1	C8	128.42 (18)	C9	C14	C16	114.0 (2)
C1	N2	Cu1	111.85 (13)	C16	C14	C15	109.4 (2)

C1	N2	C20	121.28 (17)	C21	C20	N2	118.44 (19)
C20	N2	Cu1	125.67 (13)	C21	C20	C25	121.08 (19)
N1	C1	C2	117.79 (18)	C25	C20	N2	120.45 (19)
N2	C1	N1	116.23 (18)	C20	C21	C26	121.90 (19)
N2	C1	C2	125.78 (18)	C22	C21	C20	118.3 (2)
C3	C2	C1	122.5 (2)	C22	C21	C26	119.8 (2)
C3	C2	C7	119.2 (2)	C23	C22	C21	121.2 (2)
C7	C2	C1	118.2 (2)	C22	C23	C24	119.9 (2)
C4	C3	C2	119.7 (2)	C23	C24	C25	121.5 (2)
C5	C4	C3	120.7 (2)	C20	C25	C29	122.16 (19)
C6	C5	C4	119.6 (2)	C24	C25	C20	117.7 (2)
C5	C6	C7	120.3 (2)	C24	C25	C29	120.0 (2)
C6	C7	C2	120.5 (2)	C21	C26	C27	111.22 (19)
C13	C8	N1	116.3 (2)	C21	C26	C28	111.8 (2)
C13	C8	C9	123.5 (2)	C27	C26	C28	110.7 (2)
C9	C8	N1	120.1 (2)	C25	C29	C30	109.6 (2)
C8	C13	C12	117.2 (2)	C25	C29	C31	112.3 (2)
C8	C13	C17	122.5 (2)	C31	C29	C30	111.4 (2)
C12	C13	C17	120.3 (2)	O1S	C1S	C2S	109.1 (9)
C11	C12	C13	120.6 (2)				

¹1-X,+Y,1/2-Z**Table 6 Torsion Angles for AUVR12.**

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Cu1O1	N1	C1	C1	-1.8 (2)	C8	C13	C12	C11	0.1 (3)
Cu1O1	N1	C8	C13	167.66 (15)	C8	C13	C17	C19	130.2 (2)
Cu1N2	C1	N1	C17	-5.5 (2)	C8	C13	C17	C18	-105.8 (2)
Cu1N2	C1	C2	C14	169.11 (18)	C8	C9	C14	C15	69.8 (3)
Cu1N2	C20	C21	C14	80.4 (2)	C8	C9	C14	C16	-165.2 (2)
Cu1N2	C20	C25	C9	-97.6 (2)	C13	C8	C9	C10	0.9 (3)
O1	N1	C1	N2	5.0 (3)	C13	C8	C9	C14	-176.8 (2)
O1	N1	C1	C2	170.12 (19)	C13	C12	C11	C10	-0.6 (4)
O1	N1	C8	C13	71.6 (2)	C12	C13	C17	C19	-51.1 (3)
O1	N1	C8	C9	-104.1 (2)	C12	C13	C17	C18	72.9 (3)
N1	C1	C2	C3	-138.5 (2)	C12	C11	C10	C9	1.2 (4)
N1	C1	C2	C7	45.3 (3)	C11	C10	C9	C8	-1.4 (4)
N1	C8	C13	C12	-	C11	C10	C9	C14	176.4 (2)

			175.82 (19)			
N1	C8	C13C17	2.9 (3)	C10C9	C14C15	-107.9 (3)
N1	C8	C9 C10	176.3 (2)	C10C9	C14C16	17.1 (3)
N1	C8	C9 C14	-1.5 (3)	C9 C8	C13C12	-0.3 (3)
N2 ¹	Cu1O1	N1	170.44 (14)	C9 C8	C13C17	178.4 (2)
N2	Cu1O1	N1	-1.00 (14)	C17C13	C12C11	-178.6 (2)
N2	C1	C2 C3	47.0 (3)	C20N2	C1 N1	173.70 (19)
N2	C1	C2 C7	-129.3 (2)	C20N2	C1 C2	0.9 (3)
N2	C20C21	C22	176.73 (19)	C20C21	C22C23	1.7 (3)
N2	C20C21	C26	-2.5 (3)	C20C21	C26C27	104.1 (2)
N2	C20C25	C24	-177.0 (2)	C20C21	C26C28	-131.6 (2)
N2	C20C25	C29	6.1 (3)	C20C25	C29C30	100.7 (3)
C1	N1	C8 C13	-120.4 (2)	C20C25	C29C31	-134.8 (2)
C1	N1	C8 C9	63.9 (3)	C21C20	C25C24	5.1 (3)
C1	N2	C20C21	-113.2 (2)	C21C20	C25C29	-171.8 (2)
C1	N2	C20C25	68.9 (3)	C21C22	C23C24	2.1 (4)
C1	C2	C3 C4	-177.4 (2)	C22C21	C26C27	-75.1 (3)
C1	C2	C7 C6	177.4 (2)	C22C21	C26C28	49.3 (3)
C2	C3	C4 C5	0.4 (4)	C22C23	C24C25	-2.2 (4)
C3	C2	C7 C6	1.0 (4)	C23C24	C25C20	-1.3 (3)
C3	C4	C5 C6	0.5 (4)	C23C24	C25C29	175.7 (2)
C4	C5	C6 C7	-0.6 (4)	C24C25	C29C30	-76.2 (3)
C5	C6	C7 C2	-0.1 (4)	C24C25	C29C31	48.3 (3)
C7	C2	C3 C4	-1.2 (3)	C25C20	C21C22	-5.3 (3)
C8	N1	C1 N2	-162.6 (2)	C25C20	C21C26	175.5 (2)
C8	N1	C1 C2	22.3 (3)	C26C21	C22C23	-179.1 (2)

¹1-X,+Y,1/2-Z

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for AUVR12.

Atom	x	y	z	U(eq)
H3	7234	6468	3130	25
H4	8276	5838	3612	31
H5	8552	4301	4335	34
H6	7783	3371	4570	36
H7	6744	3993	4098	30
H10	6049	5085	5320	33

H11	6526	7064	5645	39
H12	6752	8472	5054	35
H14	5622	3853	3907	30
H15A	6409	2843	4704	59
H15B	5770	2044	4494	59
H15C	5968	2953	5038	59
H16A	4951	4202	4603	49
H16B	4749	3233	4077	49
H16C	4738	4768	3979	49
H17	6674	7831	3719	29
H18A	5586	8239	3324	48
H18B	5964	9472	3254	48
H18C	5694	9470	3729	48
H19A	6767	9991	4438	52
H19B	7049	9915	3971	52
H19C	7336	9035	4525	52
H22	6639	6695	1432	28
H23	7023	4628	1419	32
H24	6834	2970	1934	31
H26	5723	7655	2193	27
H27A	6738	8358	2721	48
H27B	6373	9508	2304	48
H27C	6853	8626	2164	48
H28A	5917	8258	1199	52
H28B	5465	9041	1414	52
H28C	5302	7578	1196	52
H29	6106	3316	2906	30
H30A	5316	2740	2028	54
H30B	5572	1460	2399	54
H30C	5786	1795	1902	54
H31A	7148	2592	3162	50
H31B	6912	1632	2632	50
H31C	6693	1412	3135	50
H1S	5355	9338	4397	114
H1SA	5421	9298	5426	37
H1SB	4886	8679	4875	37
H2SA	4586	11005	4591	114
H2SB	4972	11313	5246	114
H2SC	4372	10391	5050	114

Table 8 Atomic Occupancy for AUVR12.

Atom	<i>Occupancy</i>	Atom	<i>Occupancy</i>	Atom	<i>Occupancy</i>
O1S	0.25	H1S	0.25	C1S	0.25
H1SA	0.25	H1SB	0.25	C2S	0.25
H2SA	0.25	H2SB	0.25	H2SC	0.25

P9(code AUVR13_0m)

Table 1 Crystal data and structure refinement for AUVR13_0m.

Identification code	AUVR13_0m
Empirical formula	C ₆₀ H ₈₂ N ₄
Formula weight	859.29
Temperature/K	100
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.7570(7)
b/Å	12.5898(8)
c/Å	21.0938(14)
α /°	79.039(4)
β /°	81.752(4)
γ /°	75.054(4)
Volume/Å ³	2696.2(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.058
μ/mm^{-1}	0.294
F(000)	940.0
Crystal size/mm ³	0.16 × 0.1 × 0.09
Radiation	GaK α (λ = 1.34139)
2 θ range for data collection/°	3.73 to 122.188
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	93843
Independent reflections	12393 [R _{int} = 0.0655, R _{sigma} = 0.0424]
Data/restraints/parameters	12393/0/604
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0479, wR ₂ = 0.1153
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0643, wR ₂ = 0.1249
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.38/-0.21

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for AUVR13_0m. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	3538.8 (10)	2894.9 (9)	3711.0 (5)	22.3 (2)
N2	3887.8 (10)	1278.3 (8)	3285.4 (5)	21.9 (2)
N3	3105.5 (10)	6626.7 (9)	2061.6 (5)	22.4 (2)
N4	3101.7 (10)	6279.9 (8)	1015.6 (5)	21.8 (2)

C1	3493.1 (11)	2351.5 (10)	3214.5 (6)	20.6 (2)
C2	2952.9 (11)	3102.3 (10)	2629.2 (6)	20.0 (2)
C3	2059.5 (11)	2827.7 (10)	2310.2 (6)	21.4 (2)
C4	1502.7 (11)	3534.4 (10)	1778.0 (6)	21.9 (2)
C5	1867.3 (11)	4538.7 (10)	1573.0 (6)	21.9 (2)
C6	2755.0 (11)	4837.2 (10)	1886.8 (6)	20.3 (2)
C7	3304.9 (11)	4115.6 (10)	2411.9 (6)	20.3 (2)
C8	496.5 (13)	3198.4 (11)	1461.0 (7)	28.7 (3)
C9	1078.5 (16)	2062.1 (12)	1242.6 (8)	39.3 (4)
C10	33.6 (16)	4048.1 (12)	868.7 (8)	39.7 (4)
C11	-674.4 (14)	3113.4 (15)	1964.9 (9)	43.5 (4)
C12	3026.2 (11)	5962.4 (10)	1649.7 (6)	20.6 (2)
C13	3931.5 (13)	2297.5 (10)	4329.1 (6)	24.5 (3)
C14	5213.8 (13)	2115.5 (11)	4451.9 (7)	30.3 (3)
C15	5572.2 (16)	1504.9 (13)	5050.3 (7)	40.0 (3)
C16	4687.2 (17)	1110.8 (14)	5513.5 (7)	42.8 (4)
C17	3417.2 (16)	1321.7 (13)	5388.7 (7)	38.7 (3)
C18	3006.1 (14)	1907.7 (11)	4795.4 (6)	29.5 (3)
C19	6219.9 (14)	2532.0 (14)	3953.7 (8)	39.5 (4)
C20	6899 (2)	3249.7 (17)	4228.6 (10)	62.1 (6)
C21	7189.5 (16)	1561.9 (17)	3695.9 (9)	55.0 (5)
C22	1607.0 (14)	2142.5 (12)	4658.4 (7)	34.4 (3)
C23	925.6 (16)	1230.4 (15)	4997.4 (8)	45.3 (4)
C24	857.3 (17)	3266.0 (14)	4842.5 (9)	50.7 (4)
C25	3901.4 (12)	682.2 (10)	2776.8 (6)	22.3 (2)
C26	3052.3 (12)	-34.3 (10)	2869.4 (6)	25.0 (3)
C27	3032.2 (13)	-617.5 (11)	2374.7 (7)	30.1 (3)
C28	3852.7 (14)	-530.3 (11)	1804.4 (7)	31.8 (3)
C29	4727.8 (14)	128.6 (11)	1735.3 (7)	30.2 (3)
C30	4780.5 (12)	739.7 (10)	2213.8 (6)	25.1 (3)
C31	2162.5 (13)	-150.9 (11)	3496.6 (7)	28.7 (3)
C32	2224.3 (14)	-1368.6 (11)	3781.8 (7)	30.8 (3)
C33	767.4 (14)	469.4 (13)	3406.8 (9)	44.2 (4)
C34	5808.9 (13)	1406.5 (12)	2127.8 (7)	30.7 (3)
C35	7151.5 (15)	612.5 (15)	2137.5 (10)	50.6 (4)
C36	5726.7 (16)	2269.2 (13)	1507.0 (8)	41.5 (4)
C38	3059.5 (12)	6340.1 (10)	2751.9 (6)	22.0 (2)
C39	4188.5 (12)	6256.2 (10)	3040.5 (6)	25.7 (3)
C40	4177.4 (14)	5917.9 (12)	3710.3 (7)	32.6 (3)
C41	3081.8 (15)	5691.3 (12)	4083.8 (7)	34.0 (3)

C42	1962.9 (13)	5835.2 (11)	3796.0 (6)	29.2 (3)
C43	1916.7 (12)	6167.7 (10)	3127.5 (6)	23.7 (3)
C44	5399.9 (13)	6498.4 (12)	2632.9 (7)	31.3 (3)
C45	6082.2 (16)	7159.8 (16)	2946.5 (10)	52.7 (5)
C46	6319.8 (15)	5426.2 (13)	2462.1 (8)	41.9 (4)
C47	642.7 (12)	6378.5 (11)	2837.9 (7)	26.6 (3)
C48	-207.6 (14)	7516.3 (12)	2949.7 (8)	36.2 (3)
C49	-81.0 (14)	5457.7 (12)	3095.0 (8)	37.4 (3)
C50	3239.4 (12)	7371 (1)	730.7 (6)	22.3 (2)
C51	2126.8 (12)	8246.9 (11)	679.1 (6)	25.1 (3)
C52	2255.6 (14)	9277.7 (11)	330.3 (7)	31.0 (3)
C53	3443.1 (15)	9433.8 (12)	36.4 (7)	34.6 (3)
C54	4530.1 (14)	8575.3 (12)	103.9 (7)	33.4 (3)
C55	4461.8 (13)	7533.2 (11)	461.2 (6)	27.0 (3)
C56	818.2 (13)	8045.1 (12)	963.7 (7)	32.3 (3)
C57	253.5 (16)	7576.3 (16)	483.0 (9)	49.9 (4)
C58	-132.8 (17)	9063.7 (15)	1180.1 (9)	52.2 (4)
C59	5669.0 (13)	6601.4 (12)	542.0 (7)	34.4 (3)
C60	6097.2 (17)	6080.0 (15)	-74.4 (9)	50.7 (4)
C61	6771.5 (15)	6987.7 (15)	738.5 (9)	45.8 (4)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for AUVR13_0m. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	25.0 (5)	17.6 (5)	24.5 (5)	-1.4 (4)	-3.7 (4)	-6.1 (4)
N2	21.7 (5)	18.0 (5)	26.5 (5)	-1.8 (4)	-1.7 (4)	-7.5 (4)
N3	23.6 (5)	18.9 (5)	26.4 (5)	-0.7 (4)	-2.4 (4)	-10.4 (4)
N4	21.8 (5)	18.1 (5)	25.7 (5)	-0.3 (4)	-1.4 (4)	-7.8 (4)
C1	16.2 (5)	20.8 (6)	25.4 (6)	-1.1 (5)	0.1 (4)	-8.5 (4)
C2	18.1 (5)	17.4 (6)	23.9 (6)	-2.7 (5)	0.5 (4)	-5.0 (4)
C3	20.2 (6)	16.8 (6)	28.3 (6)	-2.4 (5)	0.0 (5)	-8.1 (5)
C4	20.1 (6)	19.4 (6)	27.9 (6)	-4.4 (5)	-2.0 (5)	-7.4 (5)
C5	21.1 (6)	19.9 (6)	24.7 (6)	-1.2 (5)	-3.3 (5)	-6.3 (5)
C6	18.4 (5)	17.3 (6)	25.3 (6)	-3.2 (5)	1.0 (4)	-6.6 (4)
C7	18.2 (5)	19.4 (6)	24.8 (6)	-4.1 (5)	-1.2 (4)	-7.2 (4)
C8	29.5 (7)	23.7 (7)	37.2 (7)	-0.8 (5)	-11.9 (6)	-12.4 (5)
C9	53.3 (9)	26.6 (7)	45.4 (9)	-6.8 (6)	-21.6 (7)	-13.1 (7)
C10	45.1 (9)	29.6 (8)	52.1 (9)	2.0 (7)	-27.5 (7)	-16.4 (7)

C11	29.4 (7)	49.6 (10)	58.5 (10)	-3.8 (8)	-10.3 (7)	-21.8 (7)
C12	14.3 (5)	18.2 (6)	29.0 (6)	-2.4 (5)	-1.0 (4)	-4.6 (4)
C13	31.5 (7)	18.8 (6)	24.1 (6)	-2.4 (5)	-5.1 (5)	-6.9 (5)
C14	33.6 (7)	27.8 (7)	30.6 (7)	-0.6 (5)	-8.2 (6)	-9.7 (6)
C15	41.4 (8)	42.2 (9)	36.5 (8)	2.0 (7)	-15.5 (7)	-10.1 (7)
C16	54.3 (10)	43.2 (9)	28.1 (7)	4.3 (6)	-12.4 (7)	-9.5 (8)
C17	47.5 (9)	37.8 (8)	27.0 (7)	2.6 (6)	0.5 (6)	-11.6 (7)
C18	35.4 (7)	24.8 (7)	27.2 (7)	-3.0 (5)	-0.8 (5)	-7.4 (6)
C19	31.6 (7)	46.3 (9)	41.7 (8)	10.3 (7)	-14.5 (6)	-18.0 (7)
C20	62.2 (12)	60.2 (12)	73.4 (13)	18.7 (10)	-35.1 (10)	-37.5 (10)
C21	34.9 (9)	73.3 (13)	49.8 (10)	5.5 (9)	1.5 (7)	-14.9 (8)
C22	31.6 (7)	38.2 (8)	29.9 (7)	1.2 (6)	4.5 (6)	-10.7 (6)
C23	41.8 (9)	49.6 (10)	42.2 (9)	1.3 (7)	6.8 (7)	-19.3 (8)
C24	41.4 (9)	42.1 (10)	56.8 (11)	0.8 (8)	8.0 (8)	-2.5 (7)
C25	22.9 (6)	16.6 (6)	27.1 (6)	-1.8 (5)	-3.2 (5)	-4.9 (5)
C26	24.9 (6)	18.6 (6)	31.6 (7)	-2.8 (5)	-0.7 (5)	-7.4 (5)
C27	33.4 (7)	22.7 (7)	37.8 (7)	-5.2 (6)	-2.5 (6)	-13.5 (5)
C28	42.8 (8)	23.9 (7)	32.2 (7)	-8.4 (6)	-3.3 (6)	-11.4 (6)
C29	35.2 (7)	24.5 (7)	29.9 (7)	-4.5 (5)	3.9 (6)	-8.9 (6)
C30	24.1 (6)	19.4 (6)	31.0 (7)	-2.3 (5)	-0.7 (5)	-6.3 (5)
C31	29.3 (7)	23.7 (7)	34.5 (7)	-5.0 (5)	3.7 (5)	-12.5 (5)
C32	36.1 (7)	25.5 (7)	32.5 (7)	-2.0 (6)	-1.1 (6)	-13.3 (6)
C33	31.9 (8)	34.7 (8)	54.3 (10)	8.8 (7)	9.5 (7)	-5.9 (6)
C34	27.2 (7)	30.0 (7)	37.4 (7)	-9.1 (6)	4.6 (6)	-12.8 (6)
C35	27.1 (8)	47.9 (10)	78.2 (13)	-19.9 (9)	4.9 (8)	-9.9 (7)
C36	50.7 (9)	39.2 (9)	39.5 (8)	-6.6 (7)	10.4 (7)	-27.2 (7)
C38	23.5 (6)	16.9 (6)	26.3 (6)	-2.7 (5)	-3.4 (5)	-6.4 (5)
C39	24.8 (6)	19.7 (6)	33.6 (7)	-4.4 (5)	-6.1 (5)	-5.0 (5)
C40	34.3 (7)	28.5 (7)	36.8 (7)	-4.9 (6)	-14.5 (6)	-5.0 (6)
C41	48.1 (8)	26.4 (7)	27.1 (7)	-2.3 (6)	-7.0 (6)	-7.9 (6)
C42	34.3 (7)	24.3 (7)	28.7 (7)	-3.3 (5)	1.7 (5)	-10.0 (5)
C43	25.5 (6)	17.8 (6)	28.6 (6)	-4.4 (5)	-1.4 (5)	-6.8 (5)
C44	23.2 (6)	29.9 (7)	42.4 (8)	-3.5 (6)	-6.6 (6)	-9.2 (5)
C45	32.6 (8)	59.8 (11)	77.2 (13)	-26 (1)	-2.4 (8)	-22.2 (8)
C46	33.2 (8)	38.1 (9)	51.7 (9)	-6.7 (7)	3.6 (7)	-8.6 (6)
C47	21.7 (6)	27.5 (7)	32.6 (7)	-5.6 (5)	0.6 (5)	-10.4 (5)
C48	27.4 (7)	30.6 (8)	51.9 (9)	-7.5 (7)	-6.5 (6)	-7.1 (6)
C49	28.6 (7)	32.7 (8)	53.9 (9)	-7.7 (7)	2.1 (6)	-15.5 (6)
C50	26.9 (6)	20.2 (6)	22.3 (6)	-2.7 (5)	-3.0 (5)	-10.3 (5)
C51	29.4 (6)	23.1 (6)	24.1 (6)	-2.4 (5)	-5.1 (5)	-8.0 (5)

C52	41.9 (8)	21.3 (7)	29.2 (7)	-1.3 (5)	-7.6 (6)	-6.5 (6)
C53	53.5 (9)	23.7 (7)	29.9 (7)	1.5 (5)	-3.9 (6)	-19.6 (6)
C54	39.5 (8)	32.0 (8)	33.1 (7)	-1.3 (6)	2.6 (6)	-22.4 (6)
C55	28.9 (6)	26.5 (7)	28.0 (6)	-3.4 (5)	0.6 (5)	-13.1 (5)
C56	26.1 (7)	30.6 (7)	35.8 (7)	3.1 (6)	-4.5 (6)	-4.3 (6)
C57	36.3 (8)	56.9 (11)	61.6 (11)	-1.3 (9)	-17.0 (8)	-19.8 (8)
C58	39.7 (9)	47.7 (10)	53.8 (10)	0.3 (8)	4.1 (8)	5.8 (8)
C59	27.4 (7)	32.7 (8)	41.1 (8)	-0.6 (6)	4.0 (6)	-11.7 (6)
C60	42.6 (9)	46.7 (10)	61.0 (11)	-18.9 (9)	0.6 (8)	-3.1 (8)
C61	30.0 (8)	54.7 (10)	53.2 (10)	-3.7 (8)	-2.8 (7)	-15.5 (7)

Table 4 Bond Lengths for AUVR13_0m.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
N1	C1	1.3682 (16)	C26	C27	1.3907 (18)
N1	C13	1.4371 (16)	C26	C31	1.5242 (17)
N2	C1	1.2936 (16)	C27	C28	1.3905 (19)
N2	C25	1.4179 (16)	C28	C29	1.3831 (19)
N3	C12	1.3403 (16)	C29	C30	1.3959 (18)
N3	C38	1.4288 (16)	C30	C34	1.5247 (17)
N4	C12	1.3182 (16)	C31	C32	1.5247 (18)
N4	C50	1.4267 (15)	C31	C33	1.523 (2)
C1	C2	1.4947 (17)	C34	C35	1.530 (2)
C2	C3	1.3933 (16)	C34	C36	1.531 (2)
C2	C7	1.3992 (16)	C38	C39	1.4065 (17)
C3	C4	1.3959 (18)	C38	C43	1.4067 (17)
C4	C5	1.3924 (16)	C39	C40	1.3953 (19)
C4	C8	1.5327 (17)	C39	C44	1.5212 (18)
C5	C6	1.3973 (17)	C40	C41	1.383 (2)
C6	C7	1.3893 (17)	C41	C42	1.380 (2)
C6	C12	1.4979 (16)	C42	C43	1.3968 (18)
C8	C9	1.535 (2)	C43	C47	1.5206 (18)
C8	C10	1.532 (2)	C44	C45	1.528 (2)
C8	C11	1.539 (2)	C44	C46	1.525 (2)
C13	C14	1.3926 (19)	C47	C48	1.5280 (19)
C13	C18	1.4095 (18)	C47	C49	1.5327 (17)
C14	C15	1.397 (2)	C50	C51	1.4041 (18)
C14	C19	1.5190 (19)	C50	C55	1.4049 (17)
C15	C16	1.378 (2)	C51	C52	1.3946 (18)

C16	C17	1.377 (2)	C51	C56	1.5134 (18)
C17	C18	1.395 (2)	C52	C53	1.382 (2)
C18	C22	1.516 (2)	C53	C54	1.376 (2)
C19	C20	1.532 (2)	C54	C55	1.3974 (18)
C19	C21	1.519 (3)	C55	C59	1.514 (2)
C22	C23	1.529 (2)	C56	C57	1.528 (2)
C22	C24	1.527 (2)	C56	C58	1.520 (2)
C25	C26	1.4117 (16)	C59	C60	1.527 (2)
C25	C30	1.4107 (17)	C59	C61	1.527 (2)

Table 5 Bond Angles for AUVR13_0m.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C13	121.56 (11)	C27	C26	C25	118.74 (11)
C1	N2	C25	121.63 (11)	C27	C26	C31	120.82 (11)
C12	N3	C38	125.94 (10)	C28	C27	C26	121.34 (12)
C12	N4	C50	121.36 (10)	C29	C28	C27	119.22 (12)
N1	C1	C2	114.06 (10)	C28	C29	C30	121.77 (12)
N2	C1	N1	119.59 (11)	C25	C30	C34	122.09 (11)
N2	C1	C2	126.35 (11)	C29	C30	C25	118.29 (11)
C3	C2	C1	120.80 (10)	C29	C30	C34	119.58 (11)
C3	C2	C7	119.26 (11)	C26	C31	C32	111.74 (11)
C7	C2	C1	119.89 (10)	C33	C31	C26	112.23 (12)
C2	C3	C4	121.93 (11)	C33	C31	C32	109.92 (11)
C3	C4	C8	119.34 (10)	C30	C34	C35	109.69 (12)
C5	C4	C3	117.62 (11)	C30	C34	C36	112.42 (12)
C5	C4	C8	123.00 (11)	C35	C34	C36	110.78 (13)
C4	C5	C6	121.59 (11)	C39	C38	N3	117.60 (11)
C5	C6	C12	117.26 (11)	C39	C38	C43	121.46 (12)
C7	C6	C5	119.73 (11)	C43	C38	N3	120.93 (11)
C7	C6	C12	122.96 (11)	C38	C39	C44	121.05 (12)
C6	C7	C2	119.86 (11)	C40	C39	C38	118.12 (12)
C4	C8	C9	109.80 (11)	C40	C39	C44	120.81 (12)
C4	C8	C11	108.50 (11)	C41	C40	C39	121.16 (13)
C9	C8	C11	109.24 (12)	C42	C41	C40	119.80 (13)
C10	C8	C4	112.10 (10)	C41	C42	C43	121.60 (12)
C10	C8	C9	108.42 (12)	C38	C43	C47	122.62 (11)
C10	C8	C11	108.74 (12)	C42	C43	C38	117.67 (12)
N3	C12	C6	121.66 (11)	C42	C43	C47	119.65 (11)

N4	C12	N3	122.43 (11)	C39	C44	C45	113.18 (13)
N4	C12	C6	115.78 (10)	C39	C44	C46	110.77 (11)
C14	C13	N1	119.33 (11)	C46	C44	C45	111.40 (13)
C14	C13	C18	121.68 (12)	C43	C47	C48	110.14 (11)
C18	C13	N1	118.99 (12)	C43	C47	C49	112.93 (12)
C13	C14	C15	117.90 (13)	C48	C47	C49	110.93 (11)
C13	C14	C19	122.19 (12)	C51	C50	N4	118.88 (10)
C15	C14	C19	119.90 (13)	C51	C50	C55	121.21 (11)
C16	C15	C14	121.54 (14)	C55	C50	N4	119.70 (11)
C17	C16	C15	119.68 (14)	C50	C51	C56	120.15 (11)
C16	C17	C18	121.42 (14)	C52	C51	C50	118.26 (12)
C13	C18	C22	120.81 (12)	C52	C51	C56	121.49 (12)
C17	C18	C13	117.74 (13)	C53	C52	C51	121.08 (13)
C17	C18	C22	121.44 (12)	C54	C53	C52	120.00 (12)
C14	C19	C20	111.77 (14)	C53	C54	C55	121.30 (13)
C14	C19	C21	110.50 (13)	C50	C55	C59	121.18 (11)
C21	C19	C20	111.22 (15)	C54	C55	C50	118.03 (13)
C18	C22	C23	113.54 (13)	C54	C55	C59	120.79 (12)
C18	C22	C24	110.28 (13)	C51	C56	C57	109.82 (12)
C24	C22	C23	110.03 (12)	C51	C56	C58	113.95 (13)
C26	C25	N2	117.51 (11)	C58	C56	C57	111.01 (14)
C30	C25	N2	121.91 (10)	C55	C59	C60	110.92 (13)
C30	C25	C26	120.46 (11)	C55	C59	C61	112.21 (12)
C25	C26	C31	120.43 (11)	C61	C59	C60	110.62 (13)

Table 6 Torsion Angles for AUVR13_0m.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
N1	C1	C2	C3	135.69 (11)	C17	C18	C22	C23	-32.2 (2)
N1	C1	C2	C7	41.72 (15)	C17	C18	C22	C24	91.76 (16)
N1	C13	C14	C15	178.22 (13)	C18	C13	C14	C15	1.6 (2)
N1	C13	C14	C19	0.2 (2)	C18	C13	C14	C19	179.96 (13)
N1	C13	C18	C17	179.42 (12)	C19	C14	C15	C16	179.81 (15)
N1	C13	C18	C22	-1.87 (19)	C25	N2	C1	N1	177.77 (10)
N2	C1	C2	C3	43.53 (17)	C25	N2	C1	C2	3.05 (17)

N2 C1 C2 C7	139.05 (12)	C25 C26 C27 C28	1.8 (2)
N2 C25 C26 C27	179.11 (12)	C25 C26 C31 C32	131.60 (13)
N2 C25 C26 C31	-0.03 (18)	C25 C26 C31 C33	104.40 (15)
N2 C25 C30 C29	179.87 (12)	C25 C30 C34 C35	112.13 (15)
N2 C25 C30 C34	2.61 (19)	C25 C30 C34 C36	124.15 (14)
N3 C38 C39 C40	176.58 (11)	C26 C25 C30 C29	4.15 (19)
N3 C38 C39 C44	1.89 (18)	C26 C25 C30 C34	173.37 (12)
N3 C38 C43 C42	176.86 (11)	C26 C27 C28 C29	1.6 (2)
N3 C38 C43 C47	-5.93 (18)	C27 C26 C31 C32	49.29 (17)
N4 C50 C51 C52	172.34 (11)	C27 C26 C31 C33	-74.71 (16)
N4 C50 C51 C56	4.16 (18)	C27 C28 C29 C30	-2.2 (2)
N4 C50 C55 C54	170.79 (12)	C28 C29 C30 C25	-0.6 (2)
N4 C50 C55 C59	-7.92 (19)	C28 C29 C30 C34	176.94 (13)
C1 N1 C13 C14	95.33 (14)	C29 C30 C34 C35	-65.37 (17)
C1 N1 C13 C18	-84.49 (15)	C29 C30 C34 C36	58.36 (17)
C1 N2 C25 C26	113.67 (13)	C30 C25 C26 C27	-4.74 (19)
C1 N2 C25 C30	70.23 (16)	C30 C25 C26 C31	176.13 (12)
C1 C2 C3 C4	177.47 (11)	C31 C26 C27 C28	179.04 (13)
C1 C2 C7 C6	176.91 (11)	C38 N3 C12 N4	178.64 (11)
C2 C3 C4 C5	-0.21 (18)	C38 N3 C12 C6	5.61 (18)
C2 C3 C4 C8	178.24 (11)	C38 C39 C40 C41	-1.2 (2)
C3 C2 C7 C6	0.54 (17)	C38 C39 C44 C45	138.80 (14)
C3 C4 C5 C6	-0.19 (18)	C38 C39 C44 C46	-95.26 (15)
C3 C4 C8 C9	-57.06 (16)	C38 C43 C47 C48	-98.76 (14)
C3 C4 C8 C10	177.64 (12)	C38 C43 C47 C49	136.61 (13)
C3 C4 C8 C11	62.26 (15)	C39 C38 C43 C42	-4.24 (18)
C4 C5 C6 C7	0.77 (18)	C39 C38 C43 C47	172.97 (11)
C4 C5 C6 C12	176.79 (11)	C39 C40 C41 C42	-2.1 (2)
C5 C4 C8 C9	125.03 (13)	C40 C39 C44 C45	-42.78 (18)

C5 C4 C8 C10	4.45 (18)	C40 C39 C44 C46	83.16 (16)
C5 C4 C8 C11	115.65 (14)	C40 C41 C42 C43	2.4 (2)
C5 C6 C7 C2	-0.94 (17)	C41 C42 C43 C38	0.76 (19)
C5 C6 C12 N3	136.60 (12)	C41 C42 C43 C47	176.54 (12)
C5 C6 C12 N4	-39.42 (15)	C42 C43 C47 C48	78.41 (15)
C7 C2 C3 C4	0.04 (18)	C42 C43 C47 C49	-46.23 (16)
C7 C6 C12 N3	-40.87 (17)	C43 C38 C39 C40	4.49 (18)
C7 C6 C12 N4	143.10 (12)	C43 C38 C39 C44	177.05 (12)
C8 C4 C5 C6	177.75 (12)	C44 C39 C40 C41	179.70 (13)
C12 N3 C38 C39	113.05 (13)	C50 N4 C12 N3	-1.69 (17)
C12 N3 C38 C43	-68.01 (17)	C50 N4 C12 C6	174.29 (10)
C12 N4 C50 C51	-84.34 (15)	C50 C51 C52 C53	0.7 (2)
C12 N4 C50 C55	100.79 (14)	C50 C51 C56 C57	-83.87 (16)
C12 C6 C7 C2	176.47 (11)	C50 C51 C56 C58	150.87 (13)
C13 N1 C1 N2	-4.40 (17)	C50 C55 C59 C60	101.91 (15)
C13 N1 C1 C2	174.88 (10)	C50 C55 C59 C61	133.81 (14)
C13 C14 C15 C16	-1.3 (2)	C51 C50 C55 C54	-3.95 (19)
C13 C14 C19 C20	125.28 (15)	C51 C50 C55 C59	177.34 (12)
C13 C14 C19 C21	110.29 (16)	C51 C52 C53 C54	-2.2 (2)
C13 C18 C22 C23	149.09 (13)	C52 C51 C56 C57	92.51 (16)
C13 C18 C22 C24	-86.91 (16)	C52 C51 C56 C58	-32.75 (19)
C14 C13 C18 C17	-0.4 (2)	C52 C53 C54 C55	0.6 (2)
C14 C13 C18 C22	178.32 (13)	C53 C54 C55 C50	2.4 (2)
C14 C15 C16 C17	-0.2 (3)	C53 C54 C55 C59	178.88 (13)
C15 C14 C19 C20	-56.3 (2)	C54 C55 C59 C60	-76.76 (17)
C15 C14 C19 C21	68.13 (18)	C54 C55 C59 C61	47.52 (18)
C15 C16 C17 C18	1.4 (3)	C55 C50 C51 C52	2.45 (19)
C16 C17 C18 C13	-1.1 (2)	C55 C50 C51 C56	178.95 (12)
C16 C17 C18 C22	179.85 (14)	C56 C51 C52 C53	175.76 (13)

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for AUVR13_0m.

Atom	x	y	z	U(eq)
H1	3118 (17)	3567 (15)	3689 (8)	42 (5)
H3	3320 (20)	7220 (20)	1887 (11)	78 (7)
H3A	1827	2154	2456	26
H5	1511	5022	1219	26
H7	3906	4306	2618	24
H9A	1795	2117	920	59
H9B	433	1840	1063	59
H9C	1372	1519	1609	59
H10A	-353	4760	999	60
H10B	-593	3807	685	60
H10C	757	4109	551	60
H11A	-405	2551	2327	65
H11B	-1322	2919	1770	65
H11C	-1027	3817	2111	65
H15	6428	1361	5138	48
H16	4947	704	5909	51
H17	2821	1068	5707	46
H19	5771	3000	3589	47
H20A	6265	3857	4386	93
H20B	7485	3538	3893	93
H20C	7371	2804	4579	93
H21A	7678	1112	4039	82
H21B	7765	1842	3351	82
H21C	6738	1119	3534	82
H22	1598	2192	4190	41
H23A	1426	522	4897	68
H23B	84	1381	4850	68
H23C	839	1216	5458	68
H24A	853	3244	5300	76
H24B	-16	3421	4734	76
H24C	1263	3840	4608	76
H27	2458	-1075	2426	36
H28	3813	-911	1473	38
H29	5296	165	1360	36
H31	2463	181	3812	34
H32A	1862	-1699	3500	46
H32B	1741	-1413	4201	46
H32C	3109	-1760	3823	46
H33A	716	1254	3296	66

H33B	231	328	3803	66
H33C	476	217	3065	66
H34	5670	1805	2498	37
H35A	7183	79	2530	76
H35B	7791	1030	2119	76
H35C	7323	231	1770	76
H36A	5943	1894	1136	62
H36B	6322	2725	1498	62
H36C	4864	2729	1498	62
H40	4920	5843	3909	39
H41	3099	5443	4528	41
H42	1222	5708	4053	35
H44	5127	6959	2224	38
H45A	5475	7820	3058	79
H45B	6774	7365	2647	79
H45C	6426	6710	3332	79
H46A	5889	5066	2229	63
H46B	6582	4939	2853	63
H46C	7068	5598	2197	63
H47	841	6398	2368	32
H48A	-394	7531	3407	54
H48B	-1001	7648	2757	54
H48C	239	8085	2755	54
H49A	485	4748	3039	56
H49B	-819	5583	2859	56
H49C	-362	5465	3547	56
H52	1531	9870	295	37
H53	3507	10119	-207	41
H54	5326	8691	-92	40
H56	958	7472	1349	39
H57A	101	8120	99	75
H57B	-548	7401	678	75
H57C	852	6913	371	75
H58A	252	9355	1472	78
H58B	-904	8858	1397	78
H58C	-347	9622	808	78
H59	5454	6023	891	41
H60A	5392	5846	-192	76
H60B	6812	5448	1	76
H60C	6357	6619	-420	76

H61A	7055	7508	389	69
H61B	7479	6357	835	69
H61C	6475	7341	1116	69

Ni₂(L₁)₂(L₃) (code : AUVR082_0m)**Table 1 Crystal data and structure refinement for AUVR082_0m.**

Identification code	AUVR082_0m
Empirical formula	C ₁₁₆ H ₁₃₄ N ₈ Ni ₂ O ₄
Formula weight	1821.72
Temperature/K	100
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	11.4681(6)
b/Å	12.6909(7)
c/Å	18.3423(10)
α/°	83.311(4)
β/°	75.494(4)
γ/°	86.533(4)
Volume/Å ³	2565.5(2)
Z	1
ρ _{calc} /cm ³	1.179
μ/mm ⁻¹	2.327
F(000)	974.0
Crystal size/mm ³	0.24 × 0.1 × 0.08
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	4.354 to 121.554
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	53146
Independent reflections	11736 [R _{int} = 0.0722, R _{sigma} = 0.0695]
Data/restraints/parameters	11736/0/599
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0621, wR ₂ = 0.1393
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1040, wR ₂ = 0.1612
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.74/-0.32

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for AUVR082_0m. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni1	6256.9 (3)	3022.6 (3)	7096.0 (2)	21.25 (11)

O1	6742.6 (16)	2397.2 (14)	6215.1 (10)	25.4 (4)
O2	5740.0 (16)	3652.6 (15)	7975.8 (10)	27.4 (4)
N1	7716.8 (19)	2913.1 (17)	5732.2 (12)	22.8 (5)
N2	7527.8 (19)	3939.8 (16)	6674.6 (12)	21.5 (5)
N3	4685 (2)	3200.1 (18)	8406.9 (13)	25.9 (5)
N4	4934.1 (18)	2143.2 (17)	7477.4 (12)	22.0 (5)
C1	8098 (2)	3740 (2)	5980.4 (15)	20.3 (5)
C2	9083 (2)	4376 (2)	5469.9 (15)	22.0 (6)
C3	9996 (2)	4733 (2)	5754.9 (15)	22.7 (6)
C4	10898 (2)	5348 (2)	5287.1 (16)	23.8 (6)
C5	8311 (2)	2337 (2)	5105.6 (15)	25.2 (6)
C6	9423 (3)	1836 (2)	5102.4 (18)	32.5 (7)
C7	9978 (3)	1294 (3)	4473 (2)	43.7 (9)
C8	9408 (3)	1247 (3)	3897 (2)	47.5 (9)
C9	8285 (3)	1711 (3)	3934.9 (18)	41.5 (8)
C10	7698 (3)	2262 (2)	4541.0 (17)	31.2 (7)
C11	10018 (3)	1845 (3)	5742 (2)	45.6 (9)
C12	6463 (3)	2751 (3)	4597 (2)	41.8 (8)
C13	7738 (2)	4907 (2)	6949.8 (15)	24.2 (6)
C14	8309 (2)	4833 (2)	7549.4 (16)	30.2 (7)
C15	8585 (3)	5777 (3)	7785.3 (18)	40.1 (8)
C16	8292 (3)	6749 (3)	7448 (2)	46.5 (9)
C17	7689 (3)	6804 (2)	6884 (2)	41.5 (8)
C18	7391 (3)	5883 (2)	6628.2 (17)	30.2 (7)
C19	8635 (3)	3778 (3)	7911.3 (18)	37.2 (7)
C20	6692 (3)	5974 (2)	6031.3 (19)	39.6 (8)
C21	4249 (2)	2438 (2)	8123.6 (16)	24.2 (6)
C22	3085 (2)	1977 (2)	8553.4 (16)	28.3 (6)
C23	3024 (3)	897 (2)	8783.3 (17)	32.0 (7)
C24	1943 (3)	477 (3)	9216.9 (19)	41.3 (8)
C25	934 (3)	1131 (3)	9412 (2)	48.1 (9)
C26	981 (3)	2204 (3)	9177 (2)	51.5 (10)
C27	2055 (3)	2626 (3)	8751 (2)	42.3 (8)
C28	4213 (3)	3662 (2)	9102.5 (16)	29.2 (6)
C29	4352 (3)	3113 (2)	9782.2 (17)	36.1 (7)
C30	3931 (3)	3636 (3)	10435.2 (19)	43.8 (8)
C31	3425 (3)	4644 (3)	10401 (2)	48.9 (9)
C32	3286 (3)	5158 (3)	9725 (2)	46.0 (9)
C33	3670 (3)	4680 (2)	9056.5 (19)	36.9 (7)
C34	4937 (3)	2014 (3)	9829.3 (19)	40.0 (8)

C35	4100 (4)	1242 (3)	10409 (2)	56.6 (10)
C36	6158 (4)	2033 (3)	10019 (2)	56.3 (10)
C37	3524 (3)	5257 (3)	8308 (2)	43.9 (8)
C38	2254 (4)	5745 (3)	8359 (3)	68.6 (12)
C39	4468 (3)	6104 (3)	8001 (2)	48.9 (9)
C40	4448 (2)	1615 (2)	6973.4 (16)	24.7 (6)
C41	4865 (2)	582 (2)	6813.7 (17)	27.9 (6)
C42	4484 (3)	142 (2)	6249.7 (18)	34.7 (7)
C43	3718 (3)	692 (3)	5862.6 (18)	38.7 (8)
C44	3309 (3)	1704 (2)	6029.5 (18)	34.6 (7)
C45	3668 (2)	2189 (2)	6579.0 (17)	28.3 (6)
C46	5738 (3)	-43 (2)	7207.9 (18)	33.0 (7)
C47	6972 (3)	-180 (2)	6664 (2)	42.7 (8)
C48	5248 (3)	-1133 (2)	7569.3 (19)	39.6 (8)
C49	3278 (3)	3330 (2)	6696.1 (19)	34.0 (7)
C50	3933 (4)	4085 (3)	6031 (2)	50.6 (9)
C51	1924 (3)	3505 (3)	6853 (3)	55 (1)
C1S	9295 (4)	92 (3)	8132 (2)	56.9 (10)
C2S	9294 (4)	-940 (3)	8454 (2)	54.3 (10)
C3S	10366 (4)	-1562 (4)	8374 (2)	64.7 (12)
C4S	11422 (4)	-1158 (4)	7969 (2)	64.0 (12)
C5S	11425 (4)	-106 (4)	7632 (2)	63.4 (12)
C6S	10401 (4)	496 (4)	7701 (2)	60.0 (11)
C7S	8198 (4)	764 (4)	8221 (3)	79.8 (14)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for AUVR082_0m. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[\mathbf{h}^2\mathbf{a}^{*2}\mathbf{U}_{11}+2\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*\mathbf{U}_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni1	20.89 (19)	19.22 (19)	22.9 (2)	-4.23 (14)	-2.40 (14)	-3.97 (14)
O1	24.5 (9)	25.5 (10)	23.8 (10)	-4.6 (8)	1.8 (8)	-11.4 (8)
O2	26.3 (10)	29 (1)	23.8 (10)	-6.6 (8)	4.0 (8)	-11.2 (8)
N1	21.1 (11)	22.3 (11)	24.3 (12)	-5.2 (9)	-1.8 (9)	-5.6 (9)
N2	22.1 (11)	19.9 (11)	21.2 (12)	-3.7 (9)	-1.2 (9)	-4.1 (9)
N3	25.4 (12)	25.3 (12)	24.4 (12)	-4 (1)	0.5 (9)	-6.6 (9)
N4	19.3 (11)	21.3 (11)	24.1 (12)	-2.8 (9)	-2.6 (9)	-2.5 (9)
C1	18.2 (12)	20.2 (13)	22.1 (14)	-1.7 (10)	-4 (1)	-1.9 (10)
C2	23.1 (13)	16.7 (12)	23.9 (14)	-4.3 (10)	-0.2 (11)	-2.9 (10)
C3	24.5 (13)	21.1 (13)	22.0 (14)	-5.1 (11)	-3.3 (11)	-0.8 (10)

C4	24.8 (13)	21.3 (13)	26.6 (15)	-6.5 (11)	-6.4 (11)	-3.3 (11)
C5	29.1 (14)	21.0 (13)	23.7 (15)	-6.4 (11)	0.4 (11)	-8.7 (11)
C6	30.0 (15)	25.4 (15)	41.7 (18)	-11.3 (13)	-3.4 (13)	-4.9 (12)
C7	32.0 (16)	34.5 (17)	60 (2)	-21.5 (16)	5.6 (15)	-4.9 (13)
C8	54 (2)	40.8 (19)	41 (2)	-23.0 (16)	11.6 (16)	-14.9 (16)
C9	56 (2)	41.1 (18)	30.0 (17)	-12.9 (14)	-6.6 (15)	-16.0 (16)
C10	37.1 (16)	26.7 (15)	29.9 (16)	-4.5 (12)	-4.7 (13)	-12.7 (12)
C11	38.9 (18)	34.8 (18)	71 (3)	-20.2 (17)	-24.3 (18)	8.1 (14)
C12	46.0 (19)	42.6 (19)	44 (2)	-8.1 (15)	-20.4 (16)	-8.7 (15)
C13	23.4 (13)	24.1 (14)	23.3 (14)	-9.2 (11)	1.6 (11)	-4.6 (11)
C14	25.0 (14)	38.9 (17)	26.2 (15)	-10.3 (13)	-0.1 (12)	-8.4 (12)
C15	38.9 (17)	54 (2)	29.2 (17)	-17.0 (15)	-1.7 (14)	-16.9 (15)
C16	53 (2)	35.6 (19)	49 (2)	-21.9 (16)	2.6 (17)	-17.8 (16)
C17	46.3 (19)	25.2 (16)	47 (2)	-11.5 (14)	5.1 (16)	-6.0 (14)
C18	30.3 (15)	24.8 (14)	31.4 (16)	-8.0 (12)	3.0 (12)	-2.6 (12)
C19	32.1 (16)	48.1 (19)	33.1 (18)	-6.1 (15)	-9.0 (13)	-5.7 (14)
C20	43.1 (18)	30.1 (16)	44 (2)	-3.2 (14)	-9.2 (15)	7.5 (14)
C21	23.5 (13)	22.5 (13)	24.8 (15)	-0.4 (11)	-3.2 (11)	-2.8 (11)
C22	26.1 (14)	29.7 (15)	26.5 (15)	-3.6 (12)	0.0 (12)	-6.3 (12)
C23	33.1 (16)	32.1 (16)	30.1 (17)	-4.1 (13)	-5.1 (13)	-5.3 (13)
C24	45.2 (19)	35.1 (17)	39.6 (19)	2.9 (14)	-2.6 (15)	-15.1 (15)
C25	38.3 (19)	51 (2)	46 (2)	3.9 (17)	5.7 (16)	-15.4 (16)
C26	31.3 (17)	50 (2)	64 (3)	-4.8 (19)	5.4 (16)	-2.9 (15)
C27	33.0 (17)	34.9 (17)	53 (2)	-2.2 (15)	-0.4 (15)	-6.0 (14)
C28	29.6 (15)	29.3 (15)	26.3 (16)	-7.7 (12)	1.5 (12)	-8.7 (12)
C29	39.3 (17)	37.8 (17)	28.2 (17)	-7.6 (13)	1.9 (13)	-12.5 (14)
C30	52 (2)	48 (2)	26.6 (17)	-8.2 (15)	2.4 (15)	-14.7 (16)
C31	51 (2)	49 (2)	40 (2)	-21.6 (17)	11.8 (16)	-12.6 (17)
C32	43.9 (19)	38.2 (18)	50 (2)	-19.4 (17)	6.3 (16)	-3.8 (15)
C33	32.4 (16)	33.5 (17)	42.1 (19)	-10.4 (14)	0.4 (14)	-6.2 (13)
C34	53 (2)	36.4 (17)	31.8 (18)	-5.4 (14)	-11.4 (15)	-5.3 (15)
C35	81 (3)	47 (2)	40 (2)	0.3 (17)	-10 (2)	-16 (2)
C36	61 (2)	44 (2)	68 (3)	-16.6 (19)	-21 (2)	3.1 (18)
C37	51 (2)	27.6 (16)	54 (2)	-10.3 (15)	-12.8 (17)	2.5 (15)
C38	62 (3)	44 (2)	99 (4)	-1 (2)	-25 (3)	7 (2)
C39	67 (2)	33.6 (18)	44 (2)	-6.4 (15)	-7.6 (18)	-6.9 (17)
C40	19.1 (13)	26.3 (14)	26.9 (15)	-3.7 (11)	-0.7 (11)	-6.8 (11)
C41	26.2 (14)	24.7 (14)	31.4 (16)	-4.2 (12)	-2.4 (12)	-5.5 (11)
C42	38.2 (17)	30.3 (16)	36.0 (18)	-11.4 (13)	-5.7 (14)	-4.5 (13)
C43	42.6 (18)	43.6 (19)	34.4 (18)	-10.6 (15)	-12.3 (15)	-13.4 (15)

C44	32.7 (16)	37.4 (17)	37.5 (18)	-1.0 (14)	-15.6 (14)	-6.5 (13)
C45	24.1 (14)	29.4 (15)	31.2 (16)	-3.6 (12)	-5.0 (12)	-6.6 (11)
C46	35.5 (16)	24.5 (14)	40.1 (18)	-8.3 (13)	-9.5 (14)	0.0 (12)
C47	37.8 (18)	26.6 (16)	61 (2)	-3.8 (15)	-7.3 (16)	2.0 (13)
C48	47.1 (19)	29.5 (16)	39.3 (19)	-3.8 (14)	-5.5 (15)	0.1 (14)
C49	34.5 (16)	30.6 (16)	42.0 (19)	-4.7 (14)	-18.6 (14)	0.2 (13)
C50	64 (2)	33.5 (18)	56 (2)	3.1 (16)	-21.4 (19)	-3.5 (17)
C51	37.8 (19)	48 (2)	90 (3)	-19 (2)	-32 (2)	12.2 (16)
C1S	63 (3)	61 (3)	52 (2)	-24 (2)	-14 (2)	-9 (2)
C2S	58 (2)	46 (2)	58 (3)	-12.6 (18)	-5.9 (19)	-15.3 (18)
C3S	66 (3)	68 (3)	61 (3)	-19 (2)	-11 (2)	-10 (2)
C4S	64 (3)	77 (3)	56 (3)	-27 (2)	-12 (2)	-12 (2)
C5S	70 (3)	78 (3)	44 (2)	-14 (2)	-7 (2)	-29 (2)
C6S	63 (3)	73 (3)	46 (2)	-16 (2)	-6.7 (19)	-27 (2)
C7S	81 (3)	80 (3)	88 (4)	-20 (3)	-33 (3)	-6 (3)

Table 4 Bond Lengths for AUVR082_0m.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ni1	O1	1.8290 (18)	C22	C27	1.393 (4)
Ni1	O2	1.8328 (18)	C23	C24	1.393 (4)
Ni1	N2	1.873 (2)	C24	C25	1.378 (5)
Ni1	N4	1.878 (2)	C25	C26	1.379 (5)
O1	N1	1.385 (3)	C26	C27	1.384 (4)
O2	N3	1.385 (3)	C28	C29	1.396 (4)
N1	C1	1.328 (3)	C28	C33	1.403 (4)
N1	C5	1.437 (3)	C29	C30	1.401 (4)
N2	C1	1.323 (3)	C29	C34	1.514 (5)
N2	C13	1.435 (3)	C30	C31	1.374 (5)
N3	C21	1.326 (3)	C31	C32	1.375 (5)
N3	C28	1.433 (3)	C32	C33	1.391 (4)
N4	C21	1.328 (3)	C33	C37	1.522 (5)
N4	C40	1.436 (3)	C34	C35	1.540 (5)
C1	C2	1.487 (3)	C34	C36	1.528 (5)
C2	C3	1.401 (4)	C37	C38	1.532 (5)
C2	C4 ¹	1.387 (4)	C37	C39	1.529 (5)
C3	C4	1.383 (4)	C40	C41	1.406 (4)
C4	C2 ¹	1.387 (4)	C40	C45	1.406 (4)
C5	C6	1.389 (4)	C41	C42	1.401 (4)

C5	C10	1.404 (4)	C41	C46	1.513 (4)
C6	C7	1.405 (4)	C42	C43	1.373 (5)
C6	C11	1.499 (5)	C43	C44	1.382 (4)
C7	C8	1.385 (5)	C44	C45	1.395 (4)
C8	C9	1.372 (5)	C45	C49	1.513 (4)
C9	C10	1.388 (4)	C46	C47	1.527 (4)
C10	C12	1.496 (5)	C46	C48	1.537 (4)
C13	C14	1.406 (4)	C49	C50	1.526 (5)
C13	C18	1.388 (4)	C49	C51	1.514 (4)
C14	C15	1.400 (4)	C1S	C2S	1.373 (6)
C14	C19	1.494 (5)	C1S	C6S	1.406 (5)
C15	C16	1.375 (5)	C1S	C7S	1.462 (6)
C16	C17	1.375 (5)	C2S	C3S	1.405 (6)
C17	C18	1.399 (4)	C3S	C4S	1.348 (6)
C18	C20	1.502 (5)	C4S	C5S	1.405 (6)
C21	C22	1.485 (4)	C5S	C6S	1.348 (6)
C22	C23	1.386 (4)			

¹2-X,1-Y,1-Z

Table 5 Bond Angles for AUVR082_0m.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Ni1	O2	178.87 (9)	N4	C21	C22	126.1 (2)
O1	Ni1	N2	85.64 (8)	C23	C22	C21	120.1 (3)
O1	Ni1	N4	93.29 (8)	C23	C22	C27	119.3 (3)
O2	Ni1	N2	95.03 (8)	C27	C22	C21	120.5 (3)
O2	Ni1	N4	85.99 (8)	C22	C23	C24	119.8 (3)
N2	Ni1	N4	176.63 (10)	C25	C24	C23	120.1 (3)
N1	O1	Ni1	110.44 (13)	C24	C25	C26	120.5 (3)
N3	O2	Ni1	109.70 (14)	C25	C26	C27	119.5 (3)
O1	N1	C5	113.49 (18)	C26	C27	C22	120.7 (3)
C1	N1	O1	116.3 (2)	C29	C28	N3	119.6 (3)
C1	N1	C5	128.8 (2)	C29	C28	C33	123.1 (3)
C1	N2	Ni1	111.86 (16)	C33	C28	N3	117.3 (3)
C1	N2	C13	119.8 (2)	C28	C29	C30	116.7 (3)
C13	N2	Ni1	126.81 (17)	C28	C29	C34	122.9 (3)
O2	N3	C28	113.06 (19)	C30	C29	C34	120.4 (3)
C21	N3	O2	117.2 (2)	C31	C30	C29	121.3 (3)
C21	N3	C28	129.7 (2)	C30	C31	C32	120.7 (3)

C21	N4	Ni1	111.38 (17)	C31	C32	C33	121.0 (3)
C21	N4	C40	121.9 (2)	C28	C33	C37	121.9 (3)
C40	N4	Ni1	120.41 (17)	C32	C33	C28	117.3 (3)
N1	C1	C2	119.2 (2)	C32	C33	C37	120.8 (3)
N2	C1	N1	115.6 (2)	C29	C34	C35	110.9 (3)
N2	C1	C2	125.2 (2)	C29	C34	C36	111.6 (3)
C3	C2	C1	120.1 (2)	C36	C34	C35	110.6 (3)
C4 ¹	C2	C1	121.1 (2)	C33	C37	C38	112.8 (3)
C4 ¹	C2	C3	118.7 (2)	C33	C37	C39	111.3 (3)
C4	C3	C2	120.3 (3)	C39	C37	C38	110.4 (3)
C3	C4	C2 ¹	120.9 (2)	C41	C40	N4	119.8 (2)
C6	C5	N1	119.3 (2)	C41	C40	C45	120.9 (2)
C6	C5	C10	123.0 (3)	C45	C40	N4	118.9 (2)
C10	C5	N1	117.6 (3)	C40	C41	C46	122.2 (2)
C5	C6	C7	117.3 (3)	C42	C41	C40	118.2 (3)
C5	C6	C11	122.5 (3)	C42	C41	C46	119.6 (3)
C7	C6	C11	120.2 (3)	C43	C42	C41	121.6 (3)
C8	C7	C6	120.4 (3)	C42	C43	C44	119.6 (3)
C9	C8	C7	120.8 (3)	C43	C44	C45	121.5 (3)
C8	C9	C10	121.3 (3)	C40	C45	C49	122.1 (2)
C5	C10	C12	121.1 (3)	C44	C45	C40	118.3 (3)
C9	C10	C5	117.1 (3)	C44	C45	C49	119.4 (3)
C9	C10	C12	121.8 (3)	C41	C46	C47	111.3 (3)
C14	C13	N2	118.0 (3)	C41	C46	C48	111.2 (2)
C18	C13	N2	120.7 (2)	C47	C46	C48	110.1 (2)
C18	C13	C14	121.3 (2)	C45	C49	C50	110.9 (3)
C13	C14	C19	120.9 (2)	C45	C49	C51	112.5 (2)
C15	C14	C13	118.0 (3)	C51	C49	C50	111.7 (3)
C15	C14	C19	121.1 (3)	C2S	C1S	C6S	117.7 (4)
C16	C15	C14	121.1 (3)	C2S	C1S	C7S	122.3 (4)
C17	C16	C15	120.0 (3)	C6S	C1S	C7S	120.1 (4)
C16	C17	C18	121.1 (3)	C1S	C2S	C3S	121.1 (4)
C13	C18	C17	118.4 (3)	C4S	C3S	C2S	120.5 (4)
C13	C18	C20	122.0 (2)	C3S	C4S	C5S	118.5 (5)
C17	C18	C20	119.6 (3)	C6S	C5S	C4S	121.5 (4)
N3	C21	N4	115.3 (2)	C5S	C6S	C1S	120.6 (4)
N3	C21	C22	118.5 (2)				

Table 6 Torsion Angles for AUVR082_0m.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Ni1	O1	N1	C1	-0.7 (3)	C11	C6	C7	C8	177.3 (3)
Ni1	O1	N1	C5	167.19 (18)	C13	N2	C1	N1	-170.2 (2)
Ni1	O2	N3	C21	-0.5 (3)	C13	N2	C1	C2	8.2 (4)
Ni1	O2	N3	C28	179.22 (19)	C13	C14	C15	C16	0.9 (4)
Ni1	N2	C1	N1	-3.4 (3)	C14	C13	C18	C17	3.9 (4)
Ni1	N2	C1	C2	175.0 (2)	C14	C13	C18	C20	-174.9 (3)
Ni1	N2	C13	C14	81.5 (3)	C14	C15	C16	C17	1.8 (5)
Ni1	N2	C13	C18	-98.8 (3)	C15	C16	C17	C18	-1.7 (5)
Ni1	N4	C21	N3	-6.7 (3)	C16	C17	C18	C13	-1.1 (4)
Ni1	N4	C21	C22	175.2 (2)	C16	C17	C18	C20	177.7 (3)
Ni1	N4	C40	C41	92.4 (3)	C18	C13	C14	C15	-3.8 (4)
Ni1	N4	C40	C45	-80.1 (3)	C18	C13	C14	C19	177.6 (3)
O1	Ni1	N2	C1	2.36 (19)	C19	C14	C15	C16	179.5 (3)
O1	Ni1	N2	C13	168.0 (2)	C21	N3	C28	C29	77.6 (4)
O1	Ni1	N4	C21	174.00 (19)	C21	N3	C28	C33	-105.0 (3)
O1	Ni1	N4	C40	-21.5 (2)	C21	N4	C40	C41	-118.0 (3)
O1	N1	C1	N2	2.8 (3)	C21	N4	C40	C45	69.5 (3)
O1	N1	C1	C2	-175.7 (2)	C21	C22	C23	C24	177.0 (3)
O1	N1	C5	C6	-106.1 (3)	C21	C22	C27	C26	-177.4 (3)
O1	N1	C5	C10	70.5 (3)	C22	C23	C24	C25	0.5 (5)
O2	Ni1	N2	C1	176.72 (19)	C23	C22	C27	C26	0.5 (5)
O2	Ni1	N2	C13	-11.1 (2)	C23	C24	C25	C26	0.4 (6)
O2	Ni1	N4	C21	5.12 (19)	C24	C25	C26	C27	-0.9 (6)
O2	Ni1	N4	C40	157.6 (2)	C25	C26	C27	C22	0.4 (6)
O2	N3	C21	N4	4.8 (4)	C27	C22	C23	C24	-1.0 (5)
O2	N3	C21	C22	-176.8 (2)	C28	N3	C21	N4	-176.7 (3)
O2	N3	C28	C29	-103.9 (3)	C28	N3	C21	C22	1.7 (5)
O2	N3	C28	C33	73.6 (3)	C28	C29	C30	C31	-1.0 (5)
N1	C1	C2	C3	-138.8 (3)	C28	C29	C34	C35	-125.7 (3)
N1	C1	C2	C4 ¹	42.8 (4)	C28	C29	C34	C36	110.5 (3)
N1	C5	C6	C7	-179.1 (2)	C28	C33	C37	C38	132.9 (3)
N1	C5	C6	C11	1.8 (4)	C28	C33	C37	C39	-102.3 (3)
N1	C5	C10	C9	179.4 (2)	C29	C28	C33	C32	1.6 (4)
N1	C5	C10	C12	-0.9 (4)	C29	C28	C33	C37	-179.6 (3)
N2	Ni1	O1	N1	-0.90 (16)	C29	C30	C31	C32	1.8 (5)
N2	Ni1	O2	N3	174.24 (16)	C30	C29	C34	C35	55.0 (4)

N2 C1 C2 C3	42.9 (4)	C30 C29 C34 C36	-68.8 (4)
N2 C1 C2 C4 ¹	-135.5 (3)	C30 C31 C32 C33	-1.0 (5)
N2 C13 C14 C15	175.9 (2)	C31 C32 C33 C28	-0.7 (5)
N2 C13 C14 C19	-2.7 (4)	C31 C32 C33 C37	-179.5 (3)
N2 C13 C18 C17	-175.8 (2)	C32 C33 C37 C38	-48.3 (4)
N2 C13 C18 C20	5.4 (4)	C32 C33 C37 C39	76.4 (4)
N3 C21 C22 C23	-121.8 (3)	C33 C28 C29 C30	-0.8 (4)
N3 C21 C22 C27	56.1 (4)	C33 C28 C29 C34	179.9 (3)
N3 C28 C29 C30	176.5 (3)	C34 C29 C30 C31	178.4 (3)
N3 C28 C29 C34	-2.9 (4)	C40 N4 C21 N3	-158.7 (2)
N3 C28 C33 C32	-175.7 (3)	C40 N4 C21 C22	23.1 (4)
N3 C28 C33 C37	3.1 (4)	C40 C41 C42 C43	-0.5 (4)
N4 Ni1 O1 N1	175.90 (16)	C40 C41 C46 C47	-110.7 (3)
N4 Ni1 O2 N3	-2.54 (17)	C40 C41 C46 C48	126.1 (3)
N4 C21 C22 C23	56.3 (4)	C40 C45 C49 C50	104.8 (3)
N4 C21 C22 C27	-125.8 (3)	C40 C45 C49 C51	-129.2 (3)
N4 C40 C41 C42	-172.2 (2)	C41 C40 C45 C44	0.5 (4)
N4 C40 C41 C46	5.4 (4)	C41 C40 C45 C49	-175.4 (3)
N4 C40 C45 C44	173.0 (2)	C41 C42 C43 C44	0.0 (5)
N4 C40 C45 C49	-2.9 (4)	C42 C41 C46 C47	66.9 (3)
C1 N1 C5 C6	60.0 (4)	C42 C41 C46 C48	-56.3 (4)
C1 N1 C5 C10	-123.4 (3)	C42 C43 C44 C45	0.8 (5)
C1 N2 C13 C14	-113.9 (3)	C43 C44 C45 C40	-1.0 (4)
C1 N2 C13 C18	65.8 (3)	C43 C44 C45 C49	175.0 (3)
C1 C2 C3 C4	-178.4 (2)	C44 C45 C49 C50	-71.0 (3)
C2 C3 C4 C2 ¹	0.0 (4)	C44 C45 C49 C51	54.9 (4)
C4 ¹ C2 C3 C4	0.0 (4)	C45 C40 C41 C42	0.2 (4)
C5 N1 C1 N2	-163.0 (3)	C45 C40 C41 C46	177.8 (3)
C5 N1 C1 C2	18.6 (4)	C46 C41 C42 C43	-178.2 (3)
C5 C6 C7 C8	-1.8 (4)	C1S C2S C3S C4S	-0.7 (6)
C6 C5 C10 C9	-4.1 (4)	C2S C1S C6S C5S	-2.0 (6)
C6 C5 C10 C12	175.6 (3)	C2S C3S C4S C5S	0.0 (6)
C6 C7 C8 C9	-1.1 (5)	C3S C4S C5S C6S	-0.5 (6)
C7 C8 C9 C10	1.5 (5)	C4S C5S C6S C1S	1.5 (6)
C8 C9 C10 C5	1.0 (4)	C6S C1S C2S C3S	1.6 (6)
C8 C9 C10 C12	-178.7 (3)	C7S C1S C2S C3S	-178.6 (4)
C10 C5 C6 C7	4.4 (4)	C7S C1S C6S C5S	178.2 (4)
C10 C5 C6 C11	-174.6 (3)		

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for AUVR082_0m.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H3	9996	4556	6261	27
H4	11500	5579	5483	29
H7	10733	966	4444	52
H8	9790	897	3478	57
H9	7910	1655	3547	50
H11A	10480	2473	5665	68
H11B	10542	1228	5759	68
H11C	9414	1841	6211	68
H12A	5890	2344	4982	63
H12B	6260	2759	4119	63
H12C	6447	3465	4725	63
H15	8972	5748	8176	48
H16	8502	7369	7602	56
H17	7476	7464	6668	50
H19A	7914	3415	8172	56
H19B	9099	3878	8266	56
H19C	9103	3362	7529	56
H20A	7231	5877	5549	59
H20B	6302	6663	6008	59
H20C	6096	5439	6155	59
H23	3702	455	8648	38
H24	1901	-246	9375	50
H25	217	846	9705	58
H26	295	2640	9304	62
H27	2090	3350	8595	51
H30	3996	3293	10901	53
H31	3173	4981	10841	59
H32	2930	5836	9714	55
H34	5073	1753	9331	48
H35A	3932	1492	10900	85
H35B	4486	550	10428	85
H35C	3360	1202	10261	85
H36A	6687	2476	9632	84
H36B	6502	1325	10047	84
H36C	6053	2309	10498	84
H37	3661	4731	7941	53

H38A	1669	5217	8585	103
H38B	2170	5997	7860	103
H38C	2129	6327	8664	103
H39A	4349	6640	8343	73
H39B	4389	6420	7513	73
H39C	5259	5782	7954	73
H42	4756	-538	6135	42
H43	3476	386	5490	46
H44	2783	2070	5770	42
H46	5840	356	7613	40
H47A	6895	-574	6263	64
H47B	7515	-557	6932	64
H47C	7282	505	6453	64
H48A	4490	-1037	7928	59
H48B	5811	-1505	7824	59
H48C	5136	-1537	7182	59
H49	3520	3492	7145	41
H50A	4788	3970	5960	76
H50B	3718	4805	6134	76
H50C	3707	3956	5580	76
H51A	1658	3388	6414	83
H51B	1714	4221	6971	83
H51C	1542	3019	7274	83
H2S	8572	-1233	8731	65
H3S	10347	-2257	8601	78
H4S	12133	-1568	7914	77
H5S	12150	182	7354	76
H6S	10427	1185	7462	72
H7SA	7506	327	8383	120
H7SB	8185	1164	7745	120
H7SC	8182	1241	8592	120

Ni₂(L₁)₂(L₄) (code : AUVR112_0m)

Table 1 Crystal data and structure refinement for AUVR112_0m.

Identification code	AUVR112_0m
Empirical formula	C ₁₀₆ H ₁₂₆ N ₈ Ni ₂ O ₄
Formula weight	1693.56
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	22.5217(4)
b/Å	13.0832(3)
c/Å	34.0365(7)
α/°	90
β/°	108.1380(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	9530.7(3)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.180
μ/mm ⁻¹	2.481
F(000)	3624.0
Crystal size/mm ³	0.06 × 0.04 × 0.02
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	4.754 to 114.244
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -41 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	78531
Independent reflections	18991 [R _{int} = 0.1658, R _{sigma} = 0.1965]
Data/restraints/parameters	18991/0/1109
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0737, wR ₂ = 0.1056
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.2123, wR ₂ = 0.1374
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.49/-0.39

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for AUVR112_0m. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni1	4238.1 (2)	2865.4 (4)	3816.2 (2)	26.17 (16)
Ni2	8804.3 (2)	5800.9 (4)	3802.0 (2)	28.47 (17)
O1	4896.5 (10)	2372.0 (18)	4241.7 (7)	30.8 (7)
O2	8799.7 (11)	4397.4 (19)	3828.2 (8)	39.7 (7)

O3	3581.1 (11)	3301.2 (19)	3379.8 (8)	35.2 (7)
O4	8828.1 (11)	7189.0 (19)	3763.7 (8)	38.0 (7)
N1	5457.1 (13)	2788 (2)	4222.2 (10)	29.5 (8)
N2	4843.2 (13)	3592 (2)	3658.8 (10)	24.2 (8)
N3	8219.2 (14)	4052 (3)	3847.4 (10)	33.4 (9)
N4	7979.9 (14)	5720 (3)	3811.5 (10)	32.0 (9)
N5	3026.3 (14)	2823 (3)	3385.8 (10)	31.1 (8)
N6	3639.4 (14)	2148 (2)	3980.8 (10)	27.7 (8)
N7	9412.0 (14)	7489 (3)	3743.9 (10)	34.9 (9)
N8	9635.2 (14)	5814 (3)	3797.9 (10)	30.5 (8)
C1	5412.3 (18)	3417 (3)	3909.6 (13)	24.4 (10)
C2	6003.2 (16)	3845 (3)	3869.7 (12)	24 (1)
C3	6204.1 (17)	3576 (3)	3539.3 (12)	35.5 (11)
C4	6788.2 (18)	3873 (3)	3527.6 (13)	39.8 (12)
C5	7166.9 (17)	4480 (3)	3836.6 (13)	31.1 (11)
C6	6953.5 (18)	4796 (3)	4158.6 (13)	37.9 (11)
C7	6378.1 (17)	4464 (3)	4177.9 (12)	31.5 (11)
C8	7803.8 (18)	4777 (4)	3828.0 (12)	30.7 (10)
C9	6006.6 (18)	2247 (3)	4458.1 (14)	32.1 (11)
C10	6235 (2)	1467 (4)	4268.4 (15)	41.8 (12)
C11	6744 (2)	918 (4)	4515.6 (19)	60.0 (15)
C12	7016 (2)	1117 (4)	4930 (2)	62.1 (17)
C13	6773 (2)	1909 (4)	5100.7 (16)	58.1 (15)
C14	6269 (2)	2473 (4)	4873.8 (15)	42.6 (12)
C15	5945 (2)	1190 (3)	3822.3 (16)	60.9 (15)
C16	7524 (2)	421 (4)	5193.4 (18)	94 (2)
C17	5995 (2)	3283 (4)	5079.3 (14)	67.3 (15)
C18	4753.3 (16)	4340 (3)	3339.1 (12)	25.7 (10)
C19	4647.8 (16)	4010 (3)	2932.7 (13)	27.8 (10)
C20	4597.9 (16)	4744 (4)	2629.9 (13)	38.6 (12)
C21	4636.8 (18)	5781 (4)	2713.5 (15)	41.8 (12)
C22	4707.6 (17)	6083 (3)	3116.1 (15)	39.5 (12)
C23	4764.5 (17)	5378 (3)	3433.7 (13)	33.4 (11)
C24	4587.5 (16)	2891 (3)	2830.7 (12)	34.6 (11)
C25	4603 (2)	6562 (4)	2384.0 (14)	63.7 (15)
C26	4835.2 (18)	5740 (3)	3866.3 (13)	44.8 (12)
C27	8169.9 (16)	2980 (3)	3886.3 (14)	33.7 (11)
C28	8146.1 (16)	2545 (4)	4249.1 (14)	35.8 (11)
C29	8092.9 (17)	1484 (4)	4261.9 (16)	46.5 (13)
C30	8068.1 (18)	869 (4)	3922.0 (18)	46.9 (13)

C31	8109.3 (18)	1340 (4)	3573.3 (16)	50.0 (13)
C32	8166.6 (17)	2384 (4)	3538.6 (14)	38.0 (12)
C33	8175 (2)	3177 (4)	4628.9 (13)	55.5 (14)
C34	7997 (2)	-279 (3)	3941.4 (17)	69.7 (16)
C35	8245 (2)	2868 (4)	3162.4 (13)	57.8 (14)
C36	7509.0 (18)	6498 (3)	3705.2 (14)	30 (1)
C37	7433 (2)	7170 (3)	3997.7 (15)	41.7 (12)
C38	6922 (2)	7818 (3)	3896.3 (17)	52.6 (14)
C39	6488 (2)	7825 (4)	3485.6 (19)	58.3 (15)
C40	6610 (2)	7205 (4)	3197.9 (17)	56.9 (15)
C41	7104 (2)	6548 (3)	3292.6 (15)	43.1 (12)
C42	7899.9 (19)	7194 (3)	4429.0 (13)	48.2 (13)
C43	5931 (2)	8520 (4)	3387.8 (19)	102 (2)
C44	7222 (2)	5896 (4)	2959.6 (14)	57.3 (14)
C45	3076.9 (17)	2226 (3)	3711.7 (13)	28.9 (10)
C46	2509.5 (17)	1665 (3)	3731.6 (13)	33.7 (11)
C47	2273.6 (18)	1804 (3)	4055.1 (14)	40.8 (12)
C48	1741 (2)	1268 (4)	4067.0 (16)	52.1 (14)
C49	1464 (2)	594 (4)	3757.5 (19)	59.9 (16)
C50	1699 (2)	446 (4)	3433.9 (17)	63.3 (15)
C51	2220.4 (19)	981 (3)	3422.0 (14)	49.3 (13)
C52	2473.2 (18)	3318 (3)	3128.1 (14)	35.8 (11)
C53	2224.9 (19)	4120 (3)	3294.0 (14)	38.9 (12)
C54	1698 (2)	4597 (4)	3034.6 (16)	52.1 (14)
C55	1449 (2)	4311 (4)	2624.1 (15)	57.5 (15)
C56	1715 (2)	3513 (4)	2471.9 (14)	55.7 (14)
C57	2236.6 (18)	3001 (4)	2717.5 (13)	40.0 (12)
C58	2517 (2)	4502 (3)	3733.3 (15)	47.0 (13)
C59	2883 (2)	5494 (3)	3738.7 (15)	63.3 (15)
C60	2051 (2)	4616 (4)	3974.0 (15)	64.2 (15)
C61	2536.8 (18)	2162 (4)	2538.0 (13)	47.7 (13)
C62	2885.0 (19)	2636 (4)	2260.8 (13)	64.5 (15)
C63	2064 (2)	1345 (4)	2306.7 (14)	67.3 (16)
C64	3784.9 (17)	1482 (3)	4334.3 (13)	30.0 (11)
C65	3856.4 (18)	1923 (3)	4723.4 (14)	36.8 (11)
C66	4075.9 (18)	1305 (4)	5070.7 (14)	46.7 (13)
C67	4230.5 (19)	302 (4)	5039.2 (16)	49.1 (13)
C68	4146.2 (18)	-120 (4)	4655.3 (16)	46.8 (13)
C69	3918.5 (17)	458 (4)	4296.9 (14)	34.4 (11)
C70	3714 (2)	3039 (4)	4767.4 (13)	49.2 (13)

C71	4310 (2)	3672 (4)	4910.2 (16)	72.9 (17)
C72	3316 (2)	3224 (4)	5056.2 (15)	77.9 (17)
C73	3847.0 (19)	-40 (3)	3879.6 (14)	43.8 (12)
C74	4484 (2)	-287 (4)	3833.1 (15)	71.3 (16)
C75	3437 (2)	-997 (3)	3808.9 (15)	71.5 (16)
C76	9820.0 (18)	6740 (4)	3757.1 (12)	31.4 (11)
C77	10465.7 (17)	7028 (3)	3754.3 (13)	30.6 (10)
C78	10571.3 (17)	7506 (3)	3419.9 (12)	31.4 (11)
C79	11173.1 (19)	7787 (3)	3440.0 (14)	38.3 (11)
C80	11659.6 (19)	7617 (3)	3793.1 (15)	40.3 (12)
C81	11561.1 (18)	7145 (3)	4128.3 (14)	43.9 (12)
C82	10962.1 (17)	6839 (3)	4106.8 (13)	36.1 (11)
C83	9471.7 (18)	8559 (3)	3671.6 (15)	34.2 (11)
C84	9169.0 (18)	8914 (4)	3270.5 (15)	36.5 (11)
C85	9238 (2)	9945 (4)	3202.3 (17)	52.1 (14)
C86	9571 (2)	10581 (4)	3509.0 (19)	54.8 (14)
C87	9846 (2)	10219 (4)	3900.0 (18)	53.2 (14)
C88	9804.9 (18)	9179 (4)	3992.3 (15)	39.0 (12)
C89	8771.2 (19)	8217 (3)	2939.3 (13)	42.3 (12)
C90	8075.7 (18)	8437 (4)	2866.7 (14)	57.1 (14)
C91	8924 (2)	8295 (4)	2532.8 (13)	64.9 (15)
C92	10080.9 (19)	8753 (4)	4428.2 (14)	48.4 (13)
C93	9621 (2)	8946 (4)	4668.2 (14)	60.6 (15)
C94	10734.1 (19)	9181 (4)	4648.8 (15)	71.1 (16)
C95	9961.3 (17)	4943 (3)	3715.2 (13)	29.6 (11)
C96	9935.3 (18)	4732 (3)	3299.7 (14)	33.5 (11)
C97	10223.6 (19)	3861 (3)	3223.1 (14)	41.4 (12)
C98	10515 (2)	3177 (3)	3534.0 (16)	49.6 (13)
C99	10525.1 (19)	3392 (3)	3937.0 (14)	42.3 (12)
C100	10252.9 (18)	4256 (3)	4031.5 (14)	37.6 (11)
C101	9575.3 (18)	5406 (3)	2941.8 (13)	37.0 (11)
C102	8903.5 (18)	5019 (3)	2749.5 (13)	55.6 (14)
C103	9891.4 (19)	5546 (3)	2609.8 (13)	49.2 (13)
C104	10276.9 (18)	4415 (3)	4478.4 (12)	41.2 (12)
C105	10946.8 (19)	4461 (4)	4770.3 (13)	57.8 (14)
C106	9921 (2)	3576 (4)	4627.3 (14)	60.2 (14)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for AUVR112_0m. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: -

$$2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+...].$$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni1	20.0 (3)	34.5 (4)	25.1 (3)	-0.1 (3)	8.7 (3)	-6.0 (3)
Ni2	22.5 (3)	33.9 (4)	31.4 (4)	-1.3 (3)	11.8 (3)	-7.7 (3)
O1	21.6 (15)	40.1 (18)	32.6 (17)	5.1 (14)	11.2 (13)	-9.0 (13)
O2	33.5 (16)	34.3 (18)	56 (2)	-0.2 (16)	21.4 (15)	-5.6 (14)
O3	23.0 (15)	50.7 (19)	32.6 (17)	6.7 (15)	9.5 (13)	-5.5 (14)
O4	31.0 (16)	36.2 (18)	52 (2)	4.7 (16)	20.4 (14)	-1.6 (14)
N1	22 (2)	36 (2)	33 (2)	0.5 (19)	11.0 (17)	-10.0 (17)
N2	19.2 (19)	29 (2)	25 (2)	0.4 (18)	7.8 (16)	-4.1 (16)
N3	20 (2)	38 (3)	49 (2)	1 (2)	20.0 (18)	-3.6 (18)
N4	28 (2)	35 (2)	32 (2)	1 (2)	8.9 (17)	-8.1 (19)
N5	22 (2)	41 (2)	32 (2)	4 (2)	11.0 (17)	-8.3 (18)
N6	21.7 (19)	35 (2)	24 (2)	-0.1 (19)	4.7 (16)	-8.3 (17)
N7	15.7 (19)	49 (3)	43 (2)	3 (2)	13.6 (17)	-5.7 (18)
N8	25 (2)	34 (2)	32 (2)	0 (2)	9.3 (16)	-7.5 (18)
C1	27 (3)	26 (3)	24 (2)	-4 (2)	14 (2)	-7 (2)
C2	17 (2)	29 (3)	28 (3)	4 (2)	10 (2)	-2.8 (19)
C3	21 (2)	57 (3)	28 (3)	-6 (2)	7 (2)	-11 (2)
C4	29 (3)	65 (3)	31 (3)	-8 (3)	15 (2)	-9 (2)
C5	25 (2)	43 (3)	27 (3)	0 (2)	10 (2)	-9 (2)
C6	33 (3)	45 (3)	37 (3)	-8 (2)	13 (2)	-19 (2)
C7	35 (3)	35 (3)	31 (3)	-6 (2)	20 (2)	-8 (2)
C8	27 (3)	39 (3)	25 (3)	-5 (2)	8 (2)	-7 (2)
C9	19 (2)	37 (3)	37 (3)	13 (3)	5 (2)	-6 (2)
C10	27 (3)	41 (3)	58 (4)	9 (3)	15 (3)	-1 (2)
C11	41 (3)	56 (4)	92 (5)	17 (4)	32 (3)	7 (3)
C12	30 (3)	69 (4)	80 (5)	44 (4)	7 (3)	-5 (3)
C13	36 (3)	71 (4)	58 (4)	26 (3)	2 (3)	-12 (3)
C14	29 (3)	51 (3)	44 (3)	15 (3)	6 (2)	-9 (2)
C15	72 (4)	44 (3)	77 (4)	-11 (3)	38 (3)	0 (3)
C16	40 (3)	102 (5)	129 (6)	71 (4)	12 (3)	15 (3)
C17	74 (4)	82 (4)	40 (3)	-3 (3)	9 (3)	-5 (3)
C18	20 (2)	34 (3)	25 (3)	4 (2)	9.4 (19)	-5 (2)
C19	18 (2)	38 (3)	29 (3)	7 (2)	9.9 (19)	0 (2)
C20	27 (2)	57 (4)	31 (3)	6 (3)	8 (2)	2 (2)
C21	32 (3)	50 (3)	42 (3)	15 (3)	10 (2)	0 (2)
C22	33 (3)	35 (3)	51 (3)	6 (3)	14 (2)	-1 (2)
C23	25 (2)	37 (3)	38 (3)	-2 (3)	10 (2)	-7 (2)
C24	30 (2)	48 (3)	25 (2)	1 (2)	7 (2)	1 (2)

ccv

C25	63 (3)	67 (4)	58 (4)	30 (3)	12 (3)	-7 (3)
C26	49 (3)	40 (3)	44 (3)	-11 (3)	13 (2)	0 (2)
C27	20 (2)	33 (3)	47 (3)	4 (3)	10 (2)	-3 (2)
C28	20 (2)	44 (3)	43 (3)	6 (3)	9 (2)	-6 (2)
C29	28 (3)	52 (4)	58 (4)	16 (3)	11 (2)	-3 (2)
C30	30 (3)	39 (3)	75 (4)	-8 (3)	21 (3)	-4 (2)
C31	36 (3)	61 (4)	58 (4)	-4 (3)	21 (3)	-1 (3)
C32	27 (2)	42 (3)	48 (3)	-3 (3)	16 (2)	0 (2)
C33	60 (3)	74 (4)	35 (3)	-7 (3)	18 (3)	-5 (3)
C34	59 (3)	39 (3)	115 (5)	-2 (3)	34 (3)	0 (3)
C35	59 (3)	75 (4)	41 (3)	0 (3)	18 (3)	1 (3)
C36	24 (2)	29 (3)	39 (3)	9 (3)	12 (2)	-2 (2)
C37	37 (3)	35 (3)	60 (4)	5 (3)	24 (3)	-5 (3)
C38	47 (3)	31 (3)	85 (4)	-1 (3)	29 (3)	-3 (3)
C39	46 (3)	35 (3)	89 (5)	14 (3)	15 (3)	6 (3)
C40	38 (3)	39 (3)	81 (4)	11 (3)	-1 (3)	-1 (3)
C41	33 (3)	38 (3)	57 (4)	11 (3)	13 (3)	-6 (2)
C42	51 (3)	49 (3)	48 (3)	-6 (3)	20 (3)	-8 (2)
C43	51 (4)	60 (4)	173 (7)	-15 (4)	1 (4)	18 (3)
C44	61 (3)	68 (4)	37 (3)	8 (3)	6 (3)	-13 (3)
C45	24 (2)	34 (3)	31 (3)	1 (2)	11 (2)	-5 (2)
C46	22 (2)	41 (3)	36 (3)	6 (2)	6 (2)	-9 (2)
C47	27 (3)	48 (3)	49 (3)	11 (3)	14 (2)	-1 (2)
C48	32 (3)	67 (4)	64 (4)	31 (3)	23 (3)	4 (3)
C49	25 (3)	64 (4)	81 (5)	35 (4)	2 (3)	-4 (3)
C50	46 (3)	59 (4)	74 (4)	2 (3)	2 (3)	-27 (3)
C51	34 (3)	62 (4)	47 (3)	2 (3)	5 (2)	-21 (3)
C52	22 (2)	50 (3)	38 (3)	13 (3)	13 (2)	2 (2)
C53	32 (3)	46 (3)	41 (3)	9 (3)	15 (2)	-2 (2)
C54	46 (3)	60 (4)	58 (4)	15 (3)	28 (3)	13 (3)
C55	36 (3)	94 (4)	40 (3)	21 (3)	8 (3)	16 (3)
C56	32 (3)	100 (4)	37 (3)	-1 (3)	13 (3)	7 (3)
C57	23 (3)	69 (4)	27 (3)	5 (3)	7 (2)	0 (2)
C58	54 (3)	34 (3)	54 (4)	6 (3)	18 (3)	-1 (2)
C59	62 (3)	64 (4)	61 (4)	2 (3)	16 (3)	-3 (3)
C60	78 (4)	59 (4)	68 (4)	-8 (3)	40 (3)	-5 (3)
C61	27 (3)	84 (4)	32 (3)	-6 (3)	9 (2)	1 (3)
C62	40 (3)	114 (5)	43 (3)	7 (3)	18 (2)	9 (3)
C63	44 (3)	111 (5)	46 (3)	-23 (3)	13 (3)	-6 (3)
C64	23 (2)	41 (3)	28 (3)	0 (3)	10 (2)	-14 (2)

C65	33 (3)	47 (3)	33 (3)	-4 (3)	13 (2)	-10 (2)
C66	39 (3)	73 (4)	29 (3)	9 (3)	11 (2)	-7 (3)
C67	36 (3)	70 (4)	41 (3)	16 (3)	10 (2)	-10 (3)
C68	36 (3)	52 (3)	50 (4)	8 (3)	9 (3)	-13 (2)
C69	23 (2)	46 (3)	31 (3)	3 (3)	5 (2)	-14 (2)
C70	49 (3)	68 (4)	32 (3)	-15 (3)	15 (2)	-7 (3)
C71	87 (4)	71 (4)	72 (4)	-38 (3)	42 (3)	-24 (3)
C72	74 (4)	110 (5)	60 (4)	-26 (3)	36 (3)	-3 (3)
C73	44 (3)	41 (3)	43 (3)	1 (3)	9 (2)	-10 (2)
C74	69 (4)	79 (4)	70 (4)	-16 (3)	28 (3)	1 (3)
C75	89 (4)	57 (4)	65 (4)	-8 (3)	19 (3)	-29 (3)
C76	25 (3)	48 (3)	22 (3)	2 (2)	8 (2)	-6 (2)
C77	21 (2)	33 (3)	37 (3)	-4 (2)	9 (2)	-5 (2)
C78	26 (2)	37 (3)	31 (3)	0 (2)	9 (2)	-1 (2)
C79	36 (3)	40 (3)	47 (3)	-5 (3)	24 (2)	-11 (2)
C80	25 (3)	40 (3)	58 (3)	-7 (3)	16 (3)	-9 (2)
C81	26 (3)	52 (3)	50 (3)	2 (3)	6 (2)	-4 (2)
C82	25 (3)	46 (3)	39 (3)	5 (2)	12 (2)	-5 (2)
C83	22 (2)	37 (3)	51 (3)	0 (3)	21 (2)	-1 (2)
C84	28 (3)	40 (3)	45 (3)	4 (3)	17 (2)	0 (2)
C85	41 (3)	49 (4)	72 (4)	8 (3)	27 (3)	3 (3)
C86	33 (3)	42 (4)	92 (5)	10 (4)	23 (3)	4 (3)
C87	33 (3)	49 (4)	76 (4)	-7 (3)	15 (3)	-3 (3)
C88	25 (3)	47 (3)	47 (3)	-7 (3)	14 (2)	-2 (2)
C89	44 (3)	48 (3)	36 (3)	7 (3)	14 (2)	3 (2)
C90	42 (3)	74 (4)	54 (3)	10 (3)	12 (3)	-4 (3)
C91	61 (3)	97 (4)	35 (3)	9 (3)	14 (3)	8 (3)
C92	41 (3)	56 (3)	45 (3)	-16 (3)	8 (3)	2 (2)
C93	61 (3)	72 (4)	45 (3)	-1 (3)	11 (3)	6 (3)
C94	38 (3)	101 (4)	66 (4)	-25 (3)	3 (3)	9 (3)
C95	19 (2)	38 (3)	30 (3)	1 (3)	6 (2)	-7 (2)
C96	31 (3)	27 (3)	44 (3)	1 (3)	15 (2)	-9 (2)
C97	49 (3)	38 (3)	41 (3)	1 (3)	18 (2)	-3 (2)
C98	57 (3)	32 (3)	57 (4)	-8 (3)	14 (3)	0 (2)
C99	44 (3)	40 (3)	40 (3)	2 (3)	8 (2)	-1 (2)
C100	30 (3)	32 (3)	49 (3)	-5 (3)	9 (2)	-7 (2)
C101	38 (3)	40 (3)	37 (3)	-4 (2)	16 (2)	-9 (2)
C102	44 (3)	71 (4)	49 (3)	12 (3)	10 (2)	-13 (3)
C103	56 (3)	49 (3)	48 (3)	-8 (3)	24 (3)	-10 (2)
C104	41 (3)	50 (3)	29 (3)	0 (3)	5 (2)	-3 (2)

C105	52 (3)	67 (4)	43 (3)	-2 (3)	-2 (3)	-5 (3)
C106	57 (3)	76 (4)	43 (3)	14 (3)	8 (3)	-12 (3)

Table 4 Bond Lengths for AUVR112_0m.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ni1	O1	1.837 (2)	C38	C39	1.435 (6)
Ni1	O3	1.831 (2)	C39	C40	1.364 (6)
Ni1	N2	1.871 (3)	C39	C43	1.500 (6)
Ni1	N6	1.867 (3)	C40	C41	1.362 (6)
Ni2	O2	1.839 (3)	C41	C44	1.507 (6)
Ni2	O4	1.823 (3)	C45	C46	1.493 (5)
Ni2	N4	1.870 (3)	C46	C47	1.376 (5)
Ni2	N8	1.876 (3)	C46	C51	1.382 (5)
O1	N1	1.395 (3)	C47	C48	1.402 (5)
O2	N3	1.404 (3)	C48	C49	1.366 (6)
O3	N5	1.403 (3)	C49	C50	1.376 (6)
O4	N7	1.394 (3)	C50	C51	1.378 (5)
N1	C1	1.324 (4)	C52	C53	1.389 (5)
N1	C9	1.435 (5)	C52	C57	1.395 (5)
N2	C1	1.320 (4)	C53	C54	1.387 (5)
N2	C18	1.431 (4)	C53	C58	1.518 (6)
N3	C8	1.319 (4)	C54	C55	1.385 (6)
N3	C27	1.417 (5)	C55	C56	1.382 (6)
N4	C8	1.301 (4)	C56	C57	1.385 (5)
N4	C36	1.434 (5)	C57	C61	1.515 (6)
N5	C45	1.333 (4)	C58	C59	1.535 (5)
N5	C52	1.435 (5)	C58	C60	1.526 (5)
N6	C45	1.316 (4)	C61	C62	1.533 (5)
N6	C64	1.439 (5)	C61	C63	1.540 (6)
N7	C76	1.334 (5)	C64	C65	1.407 (5)
N7	C83	1.435 (5)	C64	C69	1.387 (5)
N8	C76	1.303 (4)	C65	C66	1.390 (5)
N8	C95	1.430 (5)	C65	C70	1.512 (6)
C1	C2	1.488 (5)	C66	C67	1.370 (6)
C2	C3	1.382 (5)	C67	C68	1.376 (6)
C2	C7	1.385 (5)	C68	C69	1.390 (5)
C3	C4	1.384 (5)	C69	C73	1.525 (5)
C4	C5	1.380 (5)	C70	C71	1.523 (5)

C5	C6	1.389 (5)	C70	C72	1.542 (5)
C5	C8	1.495 (5)	C73	C74	1.526 (5)
C6	C7	1.387 (5)	C73	C75	1.530 (5)
C9	C10	1.388 (6)	C76	C77	1.505 (5)
C9	C14	1.385 (5)	C77	C78	1.383 (5)
C10	C11	1.393 (6)	C77	C82	1.384 (5)
C10	C15	1.499 (6)	C78	C79	1.385 (5)
C11	C12	1.377 (7)	C79	C80	1.369 (5)
C12	C13	1.380 (7)	C80	C81	1.375 (5)
C12	C16	1.518 (6)	C81	C82	1.387 (5)
C13	C14	1.373 (6)	C83	C84	1.402 (6)
C14	C17	1.503 (6)	C83	C88	1.379 (5)
C18	C19	1.397 (5)	C84	C85	1.385 (6)
C18	C23	1.395 (5)	C84	C89	1.509 (5)
C19	C20	1.387 (5)	C85	C86	1.362 (6)
C19	C24	1.501 (5)	C86	C87	1.366 (6)
C20	C21	1.384 (6)	C87	C88	1.406 (6)
C21	C22	1.387 (5)	C88	C92	1.525 (6)
C21	C25	1.501 (5)	C89	C90	1.535 (5)
C22	C23	1.396 (5)	C89	C91	1.529 (5)
C23	C26	1.507 (5)	C92	C93	1.527 (5)
C27	C28	1.376 (5)	C92	C94	1.534 (5)
C27	C32	1.415 (5)	C95	C96	1.424 (5)
C28	C29	1.396 (5)	C95	C100	1.400 (5)
C28	C33	1.519 (5)	C96	C97	1.377 (5)
C29	C30	1.396 (6)	C96	C101	1.517 (5)
C30	C31	1.366 (6)	C97	C98	1.385 (5)
C30	C34	1.514 (6)	C98	C99	1.393 (6)
C31	C32	1.380 (6)	C99	C100	1.371 (5)
C32	C35	1.487 (5)	C100	C104	1.520 (5)
C36	C37	1.379 (5)	C101	C102	1.535 (5)
C36	C41	1.418 (5)	C101	C103	1.523 (5)
C37	C38	1.383 (6)	C104	C105	1.528 (5)
C37	C42	1.517 (5)	C104	C106	1.536 (5)

Table 5 Bond Angles for AUVR112_0m.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Ni1	N2	85.59 (12)	C38	C37	C42	120.1 (4)

O1	Ni1	N6	93.89 (12)	C37	C38	C39	120.6 (5)
O3	Ni1	O1	177.37 (12)	C38	C39	C43	119.3 (5)
O3	Ni1	N2	94.95 (13)	C40	C39	C38	117.9 (5)
O3	Ni1	N6	85.60 (13)	C40	C39	C43	122.9 (5)
N6	Ni1	N2	179.19 (14)	C41	C40	C39	122.5 (5)
O2	Ni2	N4	85.50 (13)	C36	C41	C44	120.6 (4)
O2	Ni2	N8	91.72 (14)	C40	C41	C36	119.3 (5)
O4	Ni2	O2	177.84 (11)	C40	C41	C44	120.1 (5)
O4	Ni2	N4	96.27 (13)	N5	C45	C46	118.3 (3)
O4	Ni2	N8	86.52 (13)	N6	C45	N5	116.0 (3)
N4	Ni2	N8	177.19 (16)	N6	C45	C46	125.6 (4)
N1	O1	Ni1	110.2 (2)	C47	C46	C45	121.4 (4)
N3	O2	Ni2	110.1 (2)	C47	C46	C51	119.2 (4)
N5	O3	Ni1	110.4 (2)	C51	C46	C45	119.4 (4)
N7	O4	Ni2	109.4 (2)	C46	C47	C48	120.3 (4)
O1	N1	C9	114.6 (3)	C49	C48	C47	119.3 (5)
C1	N1	O1	115.9 (3)	C48	C49	C50	120.7 (5)
C1	N1	C9	126.4 (3)	C49	C50	C51	119.7 (5)
C1	N2	Ni1	112.0 (3)	C50	C51	C46	120.7 (5)
C1	N2	C18	119.3 (3)	C53	C52	N5	118.3 (4)
C18	N2	Ni1	128.5 (2)	C53	C52	C57	123.7 (4)
O2	N3	C27	115.1 (3)	C57	C52	N5	117.8 (4)
C8	N3	O2	115.0 (3)	C52	C53	C58	122.9 (4)
C8	N3	C27	129.9 (3)	C54	C53	C52	117.0 (4)
C8	N4	Ni2	111.9 (3)	C54	C53	C58	120.1 (4)
C8	N4	C36	118.2 (3)	C55	C54	C53	121.2 (5)
C36	N4	Ni2	128.0 (3)	C56	C55	C54	119.7 (4)
O3	N5	C52	113.4 (3)	C55	C56	C57	121.6 (5)
C45	N5	O3	115.3 (3)	C52	C57	C61	122.7 (4)
C45	N5	C52	127.3 (3)	C56	C57	C52	116.7 (4)
C45	N6	Ni1	112.4 (3)	C56	C57	C61	120.6 (4)
C45	N6	C64	123.3 (3)	C53	C58	C59	110.9 (4)
C64	N6	Ni1	123.9 (2)	C53	C58	C60	113.7 (4)
O4	N7	C83	115.0 (3)	C60	C58	C59	111.5 (4)
C76	N7	O4	116.2 (3)	C57	C61	C62	109.4 (4)
C76	N7	C83	128.4 (3)	C57	C61	C63	112.7 (3)
C76	N8	Ni2	111.2 (3)	C62	C61	C63	111.7 (4)
C76	N8	C95	121.3 (3)	C65	C64	N6	117.9 (4)
C95	N8	Ni2	124.7 (3)	C69	C64	N6	120.5 (4)
N1	C1	C2	117.4 (3)	C69	C64	C65	121.2 (4)

N2	C1	N1	116.3 (3)	C64	C65	C70	121.6 (4)
N2	C1	C2	126.3 (4)	C66	C65	C64	117.9 (4)
C3	C2	C1	120.5 (4)	C66	C65	C70	120.5 (4)
C3	C2	C7	119.2 (3)	C67	C66	C65	121.5 (5)
C7	C2	C1	120.2 (3)	C66	C67	C68	119.6 (5)
C2	C3	C4	120.5 (4)	C67	C68	C69	121.3 (5)
C5	C4	C3	120.4 (4)	C64	C69	C68	118.4 (4)
C4	C5	C6	119.2 (4)	C64	C69	C73	122.3 (4)
C4	C5	C8	120.2 (4)	C68	C69	C73	119.2 (4)
C6	C5	C8	120.5 (4)	C65	C70	C71	111.3 (4)
C7	C6	C5	120.1 (4)	C65	C70	C72	113.5 (4)
C2	C7	C6	120.3 (4)	C71	C70	C72	109.9 (4)
N3	C8	C5	118.8 (4)	C69	C73	C74	110.9 (3)
N4	C8	N3	117.5 (4)	C69	C73	C75	112.3 (4)
N4	C8	C5	123.7 (4)	C74	C73	C75	110.6 (4)
C10	C9	N1	118.8 (4)	N7	C76	C77	118.2 (4)
C14	C9	N1	119.1 (4)	N8	C76	N7	116.6 (4)
C14	C9	C10	122.0 (4)	N8	C76	C77	125.1 (4)
C9	C10	C11	116.9 (5)	C78	C77	C76	122.2 (4)
C9	C10	C15	122.8 (4)	C78	C77	C82	119.7 (3)
C11	C10	C15	120.2 (5)	C82	C77	C76	118.1 (4)
C12	C11	C10	122.8 (5)	C77	C78	C79	119.7 (4)
C11	C12	C13	117.7 (5)	C80	C79	C78	120.2 (4)
C11	C12	C16	120.3 (6)	C79	C80	C81	120.6 (4)
C13	C12	C16	121.8 (6)	C80	C81	C82	119.4 (4)
C14	C13	C12	122.2 (5)	C77	C82	C81	120.3 (4)
C9	C14	C17	121.3 (4)	C84	C83	N7	116.6 (4)
C13	C14	C9	118.4 (5)	C88	C83	N7	119.7 (4)
C13	C14	C17	120.3 (5)	C88	C83	C84	123.8 (4)
C19	C18	N2	118.8 (4)	C83	C84	C89	121.5 (4)
C23	C18	N2	120.2 (4)	C85	C84	C83	116.1 (5)
C23	C18	C19	121.0 (4)	C85	C84	C89	122.3 (5)
C18	C19	C24	120.4 (4)	C86	C85	C84	122.0 (5)
C20	C19	C18	118.1 (4)	C85	C86	C87	120.6 (5)
C20	C19	C24	121.5 (4)	C86	C87	C88	120.7 (5)
C21	C20	C19	122.7 (4)	C83	C88	C87	116.7 (5)
C20	C21	C22	117.6 (4)	C83	C88	C92	120.8 (4)
C20	C21	C25	121.9 (4)	C87	C88	C92	122.4 (5)
C22	C21	C25	120.5 (5)	C84	C89	C90	110.2 (3)
C21	C22	C23	122.1 (4)	C84	C89	C91	112.8 (4)

C18	C23	C22	118.3 (4)	C91	C89	C90	110.4 (4)
C18	C23	C26	121.4 (4)	C88	C92	C93	108.7 (3)
C22	C23	C26	120.4 (4)	C88	C92	C94	112.4 (4)
C28	C27	N3	121.3 (4)	C93	C92	C94	112.6 (4)
C28	C27	C32	122.1 (4)	C96	C95	N8	119.0 (4)
C32	C27	N3	116.6 (4)	C100	C95	N8	120.5 (4)
C27	C28	C29	117.9 (4)	C100	C95	C96	120.2 (4)
C27	C28	C33	122.4 (4)	C95	C96	C101	122.1 (4)
C29	C28	C33	119.8 (4)	C97	C96	C95	118.2 (4)
C28	C29	C30	121.9 (5)	C97	C96	C101	119.6 (4)
C29	C30	C34	120.9 (5)	C96	C97	C98	122.0 (4)
C31	C30	C29	117.7 (4)	C97	C98	C99	118.7 (4)
C31	C30	C34	121.5 (5)	C100	C99	C98	121.7 (4)
C30	C31	C32	123.7 (5)	C95	C100	C104	122.9 (4)
C27	C32	C35	120.9 (4)	C99	C100	C95	119.1 (4)
C31	C32	C27	116.7 (4)	C99	C100	C104	118.0 (4)
C31	C32	C35	122.3 (4)	C96	C101	C102	111.1 (3)
C37	C36	N4	121.3 (4)	C96	C101	C103	114.2 (3)
C37	C36	C41	119.9 (4)	C103	C101	C102	110.5 (3)
C41	C36	N4	118.7 (4)	C100	C104	C105	112.1 (3)
C36	C37	C38	119.5 (5)	C100	C104	C106	111.9 (4)
C36	C37	C42	120.4 (4)	C105	C104	C106	109.0 (4)

Table 6 Torsion Angles for AUVR112_0m.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Ni1	O1	N1	C1	-1.2 (4)	C18	N2	C1	C2	-7.2 (6)
Ni1	O1	N1	C9	-162.7 (3)	C18	C19	C20	C21	-1.2 (6)
Ni1	O3	N5	C45	4.4 (4)	C19	C18	C23	C22	-4.0 (5)
Ni1	O3	N5	C52	163.9 (3)	C19	C18	C23	C26	175.9 (3)
Ni1	N2	C1	N1	-0.7 (4)	C19	C20	C21	C22	-2.2 (6)
Ni1	N2	C1	C2	178.2 (3)	C19	C20	C21	C25	177.9 (4)
Ni1	N2	C18	C19	-82.7 (4)	C20	C21	C22	C23	2.6 (6)
Ni1	N2	C18	C23	96.6 (4)	C21	C22	C23	C18	0.4 (6)
Ni1	N6	C45	N5	-2.8 (4)	C21	C22	C23	C26	-179.5 (4)
Ni1	N6	C45	C46	173.9 (3)	C23	C18	C19	C20	4.4 (5)
Ni1	N6	C64	C65	84.8 (4)	C23	C18	C19	C24	-175.2 (3)
Ni1	N6	C64	C69	-88.2 (4)	C24	C19	C20	C21	178.4 (3)
Ni2	O2	N3	C8	2.3 (4)	C25	C21	C22	C23	-177.5 (4)

Ni2 O2 N3 C27	-177.5 (3)	C27 N3 C8 N4	176.9 (4)
Ni2 O4 N7 C76	-0.1 (4)	C27 N3 C8 C5	-1.6 (6)
Ni2 O4 N7 C83	174.1 (3)	C27 C28 C29 C30	0.4 (6)
Ni2 N4 C8 N3	1.9 (5)	C28 C27 C32 C31	2.9 (6)
Ni2 N4 C8 C5	-179.6 (3)	C28 C27 C32 C35	-175.0 (4)
Ni2 N4 C36 C37	-90.3 (4)	C28 C29 C30 C31	1.2 (6)
Ni2 N4 C36 C41	91.7 (4)	C28 C29 C30 C34	-178.7 (4)
Ni2 N8 C76 N7	2.7 (4)	C29 C30 C31 C32	-0.7 (6)
Ni2 N8 C76 C77	178.1 (3)	C30 C31 C32 C27	-1.2 (6)
Ni2 N8 C95 C96	89.7 (4)	C30 C31 C32 C35	176.6 (4)
Ni2 N8 C95 C100	-84.3 (4)	C32 C27 C28 C29	-2.5 (6)
O1 Ni1 N2 C1	0.0 (3)	C32 C27 C28 C33	177.6 (4)
O1 Ni1 N2 C18	-173.9 (3)	C33 C28 C29 C30	-179.6 (4)
O1 Ni1 N6 C45	-173.1 (3)	C34 C30 C31 C32	179.1 (4)
O1 Ni1 N6 C64	-0.4 (3)	C36 N4 C8 N3	167.3 (4)
O1 N1 C1 N2	1.3 (5)	C36 N4 C8 C5	-14.2 (6)
O1 N1 C1 C2	-177.8 (3)	C36 C37 C38 C39	-2.6 (6)
O1 N1 C9 C10	90.5 (4)	C37 C36 C41 C40	-5.5 (6)
O1 N1 C9 C14	-85.5 (4)	C37 C36 C41 C44	173.5 (4)
O2 Ni2 N4 C8	-0.4 (3)	C37 C38 C39 C40	-2.5 (7)
O2 Ni2 N4 C36	-164.1 (3)	C37 C38 C39 C43	178.7 (4)
O2 Ni2 N8 C76	176.5 (3)	C38 C39 C40 C41	3.7 (7)
O2 Ni2 N8 C95	15.5 (3)	C39 C40 C41 C36	0.2 (7)
O2 N3 C8 N4	-2.9 (5)	C39 C40 C41 C44	-178.8 (4)
O2 N3 C8 C5	178.6 (3)	C41 C36 C37 C38	6.6 (6)
O2 N3 C27 C28	109.0 (4)	C41 C36 C37 C42	-174.0 (4)
O2 N3 C27 C32	-69.1 (4)	C42 C37 C38 C39	178.0 (4)
O3 Ni1 N2 C1	-177.4 (3)	C43 C39 C40 C41	-177.5 (4)
O3 Ni1 N2 C18	8.7 (3)	C45 N5 C52 C53	69.8 (5)
O3 Ni1 N6 C45	4.3 (3)	C45 N5 C52 C57	-113.8 (5)
O3 Ni1 N6 C64	177.0 (3)	C45 N6 C64 C65	-103.3 (4)
O3 N5 C45 N6	-1.1 (5)	C45 N6 C64 C69	83.8 (5)
O3 N5 C45 C46	-178.0 (3)	C45 C46 C47 C48	-179.9 (4)
O3 N5 C52 C53	-86.7 (4)	C45 C46 C51 C50	179.5 (4)
O3 N5 C52 C57	89.7 (4)	C46 C47 C48 C49	1.0 (6)
O4 Ni2 N4 C8	178.3 (3)	C47 C46 C51 C50	0.5 (6)
O4 Ni2 N4 C36	14.7 (4)	C47 C48 C49 C50	-0.6 (7)
O4 Ni2 N8 C76	-2.2 (3)	C48 C49 C50 C51	0.1 (7)
O4 Ni2 N8 C95	-163.3 (3)	C49 C50 C51 C46	-0.1 (7)
O4 N7 C76 N8	-1.8 (5)	C51 C46 C47 C48	-0.9 (6)

O4 N7 C76 C77	-177.5 (3)	C52 N5 C45 N6	-157.2 (4)
O4 N7 C83 C84	-73.6 (4)	C52 N5 C45 C46	25.9 (6)
O4 N7 C83 C88	105.2 (4)	C52 C53 C54 C55	-2.6 (6)
N1 C1 C2 C3	113.1 (4)	C52 C53 C58 C59	102.3 (5)
N1 C1 C2 C7	-62.7 (5)	C52 C53 C58 C60	-131.1 (4)
N1 C9 C10 C11	-175.9 (3)	C52 C57 C61 C62	-105.2 (5)
N1 C9 C10 C15	2.3 (6)	C52 C57 C61 C63	129.9 (4)
N1 C9 C14 C13	176.3 (3)	C53 C52 C57 C56	-1.7 (6)
N1 C9 C14 C17	-0.9 (6)	C53 C52 C57 C61	176.6 (4)
N2 Ni1 O1 N1	0.6 (2)	C53 C54 C55 C56	2.2 (7)
N2 Ni1 O3 N5	175.9 (2)	C54 C53 C58 C59	-75.5 (5)
N2 C1 C2 C3	-65.8 (5)	C54 C53 C58 C60	51.0 (5)
N2 C1 C2 C7	118.4 (4)	C54 C55 C56 C57	-1.5 (7)
N2 C18C19 C20	-176.3 (3)	C55 C56 C57 C52	1.2 (6)
N2 C18C19 C24	4.1 (5)	C55 C56 C57 C61	-177.2 (4)
N2 C18C23 C22	176.7 (3)	C56 C57 C61 C62	173.1 (5)
N2 C18C23 C26	-3.4 (5)	C56 C57 C61 C63	-51.8 (6)
N3 C27C28 C29	179.5 (3)	C57 C52 C53 C54	2.4 (6)
N3 C27C28 C33	-0.4 (6)	C57 C52 C53 C58	-175.5 (4)
N3 C27C32 C31	-179.1 (3)	C58 C53 C54 C55	175.4 (4)
N3 C27C32 C35	3.1 (5)	C64 N6 C45 N5	-175.6 (3)
N4 Ni2 O2 N3	-1.0 (2)	C64 N6 C45 C46	1.1 (6)
N4 Ni2 O4 N7	-179.1 (2)	C64 C65 C66 C67	1.2 (6)
N4 C36C37 C38	-171.3 (4)	C64 C65 C70 C71	-101.9 (4)
N4 C36C37 C42	8.1 (6)	C64 C65 C70 C72	133.4 (4)
N4 C36C41 C40	172.5 (4)	C64 C69 C73 C74	109.3 (4)
N4 C36C41 C44	-8.5 (6)	C64 C69 C73 C75	-126.4 (4)
N5 C45C46 C47	-121.1 (4)	C65 C64 C69 C68	-2.2 (5)
N5 C45C46 C51	60.0 (5)	C65 C64 C69 C73	-179.9 (3)
N5 C52C53 C54	178.6 (3)	C65 C66 C67 C68	-2.4 (6)
N5 C52C53 C58	0.7 (6)	C66 C65 C70 C71	76.7 (5)
N5 C52C57 C56	-178.0 (4)	C66 C65 C70 C72	-48.0 (5)
N5 C52C57 C61	0.4 (6)	C66 C67 C68 C69	1.3 (6)
N6 Ni1 O1 N1	-178.7 (2)	C67 C68 C69 C64	0.9 (6)
N6 Ni1 O3 N5	-4.6 (2)	C67 C68 C69 C73	178.7 (4)
N6 C45C46 C47	62.3 (6)	C68 C69 C73 C74	-68.4 (5)
N6 C45C46 C51	-116.6 (5)	C68 C69 C73 C75	55.9 (5)
N6 C64C65 C66	-171.8 (3)	C69 C64 C65 C66	1.1 (5)
N6 C64C65 C70	6.9 (5)	C69 C64 C65 C70	179.8 (3)
N6 C64C69 C68	170.6 (3)	C70 C65 C66 C67	-177.5 (4)

N6 C64C69 C73	-7.1 (5)	C76 N7 C83 C84	99.8 (5)
N7 C76C77 C78	-64.8 (5)	C76 N7 C83 C88	-81.4 (5)
N7 C76C77 C82	112.7 (4)	C76 N8 C95 C96	-69.5 (5)
N7 C83C84 C85	-179.0 (3)	C76 N8 C95 C100	116.4 (4)
N7 C83C84 C89	3.4 (5)	C76 C77 C78 C79	177.7 (4)
N7 C83C88 C87	179.9 (3)	C76 C77 C82 C81	-176.2 (4)
N7 C83C88 C92	-3.3 (5)	C77 C78 C79 C80	-1.7 (6)
N8 Ni2 O2 N3	178.6 (2)	C78 C77 C82 C81	1.3 (6)
N8 Ni2 O4 N7	1.3 (2)	C78 C79 C80 C81	1.5 (6)
N8 C76C77 C78	119.9 (5)	C79 C80 C81 C82	0.0 (6)
N8 C76C77 C82	-62.7 (6)	C80 C81 C82 C77	-1.5 (6)
N8 C95C96 C97	-176.5 (3)	C82 C77 C78 C79	0.3 (6)
N8 C95C96 C101	0.4 (5)	C83 N7 C76 N8	-175.1 (4)
N8 C95C100C99	175.6 (3)	C83 N7 C76 C77	9.2 (6)
N8 C95C100C104	-3.8 (5)	C83 C84 C85 C86	-1.3 (6)
C1 N1 C9 C10	-68.7 (5)	C83 C84 C89 C90	104.5 (4)
C1 N1 C9 C14	115.3 (4)	C83 C84 C89 C91	-131.6 (4)
C1 N2 C18 C19	103.8 (4)	C83 C88 C92 C93	-94.5 (4)
C1 N2 C18 C23	-76.9 (4)	C83 C88 C92 C94	140.1 (4)
C1 C2 C3 C4	-172.1 (4)	C84 C83 C88 C87	-1.4 (6)
C1 C2 C7 C6	174.7 (4)	C84 C83 C88 C92	175.4 (4)
C2 C3 C4 C5	-2.9 (6)	C84 C85 C86 C87	-0.5 (7)
C3 C2 C7 C6	-1.2 (6)	C85 C84 C89 C90	-73.0 (5)
C3 C4 C5 C6	-0.4 (6)	C85 C84 C89 C91	50.8 (5)
C3 C4 C5 C8	178.5 (4)	C85 C86 C87 C88	1.4 (7)
C4 C5 C6 C7	2.9 (6)	C86 C87 C88 C83	-0.5 (6)
C4 C5 C8 N3	-61.8 (5)	C86 C87 C88 C92	-177.2 (4)
C4 C5 C8 N4	119.8 (5)	C87 C88 C92 C93	82.1 (5)
C5 C6 C7 C2	-2.1 (6)	C87 C88 C92 C94	-43.2 (5)
C6 C5 C8 N3	117.1 (4)	C88 C83 C84 C85	2.3 (6)
C6 C5 C8 N4	-61.3 (6)	C88 C83 C84 C89	-175.4 (3)
C7 C2 C3 C4	3.7 (6)	C89 C84 C85 C86	176.4 (4)
C8 N3 C27 C28	-70.7 (6)	C95 N8 C76 N7	164.5 (3)
C8 N3 C27 C32	111.2 (5)	C95 N8 C76 C77	-20.1 (6)
C8 N4 C36 C37	106.9 (4)	C95 C96 C97 C98	2.3 (6)
C8 N4 C36 C41	-71.0 (5)	C95 C96 C101C102	-91.9 (4)
C8 C5 C6 C7	-176.0 (4)	C95 C96 C101C103	142.3 (4)
C9 N1 C1 N2	160.2 (4)	C95 C100C104C105	-121.2 (4)
C9 N1 C1 C2	-18.8 (6)	C95 C100C104C106	116.1 (4)
C9 C10C11 C12	0.5 (7)	C96 C95 C100C99	1.6 (6)

C10C9 C14 C13	0.5 (6)	C96 C95 C100C104	-177.8 (3)
C10C9 C14 C17	-176.7 (4)	C96 C97 C98 C99	-1.3 (6)
C10C11C12 C13	-1.2 (7)	C97 C96 C101C102	85.0 (4)
C10C11C12 C16	173.4 (4)	C97 C96 C101C103	-40.8 (5)
C11C12C13 C14	1.6 (7)	C97 C98 C99 C100	0.4 (6)
C12C13C14 C9	-1.3 (6)	C98 C99 C100C95	-0.5 (6)
C12C13C14 C17	176.0 (4)	C98 C99 C100C104	178.8 (4)
C14C9 C10 C11	-0.1 (6)	C99 C100C104C105	59.5 (5)
C14C9 C10 C15	178.1 (4)	C99 C100C104C106	-63.2 (5)
C15C10C11 C12	-177.8 (4)	C100C95 C96 C97	-2.4 (5)
C16C12C13 C14	-172.9 (4)	C100C95 C96 C101	174.5 (3)
C18N2 C1 N1	173.8 (3)	C101C96 C97 C98	-174.6 (4)

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for AUVR112_0m.

Atom	x	y	z	U(eq)
H3	5939	3185	3319	43
H4	6929	3658	3305	48
H6	7202	5239	4366	45
H7	6240	4663	4404	38
H11	6911	384	4393	72
H13	6961	2069	5385	70
H15A	5539	1530	3713	91
H15B	5887	448	3797	91
H15C	6220	1410	3665	91
H16A	7823	825	5408	141
H16B	7741	91	5018	141
H16C	7337	-103	5323	141
H17A	5728	3736	4868	101
H17B	6333	3682	5268	101
H17C	5747	2958	5235	101
H20	4534	4525	2354	46
H22	4718	6792	3178	47
H24A	4985	2548	2968	52
H24B	4480	2801	2531	52
H24C	4258	2594	2927	52
H25A	4236	6998	2348	96
H25B	4570	6215	2123	96
H25C	4981	6984	2466	96

H26A	4593	5296	3991	67
H26B	4681	6444	3857	67
H26C	5277	5717	4032	67
H29	8073	1170	4509	56
H31	8098	926	3342	60
H33A	8314	3871	4595	83
H33B	8470	2863	4874	83
H33C	7759	3205	4664	83
H34A	8024	-480	4224	105
H34B	8330	-616	3862	105
H34C	7590	-484	3751	105
H35A	7997	3497	3100	87
H35B	8102	2394	2929	87
H35C	8686	3031	3211	87
H38	6858	8262	4100	63
H40	6340	7232	2921	68
H42A	7891	6539	4567	72
H42B	7791	7746	4589	72
H42C	8320	7313	4410	72
H43A	6053	9206	3326	154
H43B	5775	8553	3626	154
H43C	5603	8256	3148	154
H44A	7664	5938	2978	86
H44B	6964	6141	2688	86
H44C	7114	5184	2996	86
H47	2473	2266	4271	49
H48	1574	1371	4288	63
H49	1105	224	3766	72
H50	1503	-23	3220	76
H51	2383	877	3199	59
H54	1505	5130	3140	63
H55	1097	4661	2448	69
H56	1535	3311	2192	67
H58	2827	3974	3881	56
H59A	3191	5385	3594	95
H59B	3097	5693	4025	95
H59C	2593	6037	3600	95
H60A	1746	5148	3845	96
H60B	2274	4808	4260	96
H60C	1834	3966	3971	96

H61	2853	1815	2773	57
H62A	2582	2915	2011	97
H62B	3137	2110	2183	97
H62C	3158	3185	2411	97
H63A	1845	1070	2491	101
H63B	2286	792	2218	101
H63C	1761	1655	2064	101
H66	4120	1584	5336	56
H67	4395	-100	5281	59
H68	4246	-819	4635	56
H70	3468	3292	4487	59
H71A	4564	3444	5185	109
H71B	4203	4395	4922	109
H71C	4547	3585	4715	109
H72A	2946	2782	4973	117
H72B	3184	3941	5037	117
H72C	3564	3067	5342	117
H73	3637	465	3660	53
H74A	4735	338	3870	107
H74B	4427	-569	3557	107
H74C	4699	-790	4043	107
H75A	3653	-1536	4000	107
H75B	3354	-1234	3524	107
H75C	3041	-835	3858	107
H78	10233	7641	3177	38
H79	11248	8099	3208	46
H80	12069	7828	3807	48
H81	11900	7029	4373	53
H82	10892	6498	4335	43
H85	9048	10216	2934	63
H86	9611	11283	3450	66
H87	10069	10675	4112	64
H89	8855	7498	3041	51
H90A	7981	8359	3127	86
H90B	7822	7955	2662	86
H90C	7980	9137	2764	86
H91A	8826	8985	2419	97
H91B	8675	7794	2336	97
H91C	9369	8156	2584	97
H92	10122	7996	4404	58

H93A	9521	9676	4660	91
H93B	9809	8731	4956	91
H93C	9237	8554	4543	91
H94A	11017	9006	4491	107
H94B	10892	8886	4927	107
H94C	10710	9926	4670	107
H97	10223	3725	2949	50
H98	10703	2572	3474	59
H99	10726	2928	4152	51
H101	9546	6098	3059	44
H10A	8912	4327	2641	83
H10B	8679	5476	2524	83
H10C	8691	5009	2961	83
H10D	10320	5789	2738	74
H10E	9658	6048	2406	74
H10F	9900	4891	2472	74
H104	10072	5084	4496	49
H10G	11148	3795	4775	87
H10H	10942	4634	5049	87
H10I	11180	4984	4674	87
H10J	9486	3559	4448	90
H10K	9931	3721	4912	90
H10L	10117	2913	4617	90

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) auvr13_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: auvr13_0m

Bond precision: C-C = 0.0020 Å Wavelength=1.34139

Cell: a=10.7570(7) b=12.5898(8) c=21.0938(14)

alpha=79.039(4) beta=81.752(4) gamma=75.054(4)

Temperature: 100 K

Calculated Reported

Volume 2696.3(3) 2696.2(3)

Space group P -1 P -1

Hall group -P 1 -P 1

Moiety formula C60 H82 N4 C60 H82 N4

Sum formula C60 H82 N4 C60 H82 N4

Mr 859.30 859.29

Dx,g cm-3 1.058 1.058

Z 2 2

Mu (mm-1) 0.290 0.294

F000 940.0 940.0

F000' 941.69

h,k,lmax 14,16,27 13,16,27

Nref 12555 12393

Tmin,Tmax 0.965,0.974 0.637,0.752

Tmin' 0.954

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.637 Tmax=0.752

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.987 Theta(max)= 61.094

R(reflections)= 0.0479(9826) wR2(reflections)= 0.1249(12393)

S = 1.016 Npar= 604

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT220_ALERT_2_C Large Non-Solvent C Ueq(max)/Ueq(min) Range 3.1 Ratio

Author Response: Linked to the vibration of terminal isopropyl groups.

PLAT420_ALERT_2_C D-H Without Acceptor N1 - H1 .. Please Check

Author Response: Attribution of the two N-H functions following the electron densities, correspond to the chemistry performed.

PLAT420_ALERT_2_C D-H Without Acceptor N3 - H3 .. Please Check

Author Response: Attribution of the two N-H functions following the electron densities, correspond to the chemistry performed.

PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance 2.496 Check

Author Response: No twin law was found through PLATON nor Cell_now routine.

PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 2 Report

PLAT934_ALERT_3_C Number of (lobs-Icalc)/SigmaW > 10 Outliers 1 Check

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu

not performed for this radiation type.

PLAT154_ALERT_1_G The su's on the Cell Angles are Equal 0.00400 Degree

Author Response: Rounding errors confirmed after checking the p4p file.

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 154 Note

PLAT982_ALERT_1_G The C-f' = 0.015 Deviates from the IT-value 0.014 Check

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

6 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

4 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

3 **ALERT type 1** CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

3 **ALERT type 2** Indicator that the structure model may be wrong or deficient

3 **ALERT type 3** Indicator that the structure quality may be low

1 **ALERT type 4** Improvement, methodology, query or suggestion

0 **ALERT type 5** Informative message, check

checkCIF publication errors

Alert level A

PUBL002_ALERT_1_A The contact author's address is missing,

_publ_contact_author_address.

PUBL005_ALERT_1_A _publ_contact_author_email, _publ_contact_author_fax and

_publ_contact_author_phone are all missing.

At least one of these should be present.

PUBL006_ALERT_1_A _publ_requested_journal is missing

e.g. 'Acta Crystallographica Section C'

PUBL008_ALERT_1_A _publ_section_title is missing. Title of paper.

PUBL009_ALERT_1_A _publ_author_name is missing. List of author(s) name(s).

PUBL010_ALERT_1_A _publ_author_address is missing. Author(s) address(es).

PUBL012_ALERT_1_A _publ_section_abstract is missing.

Abstract of paper in English.

7 **ALERT level A** = Data missing that is essential or data in wrong format

0 **ALERT level G** = General alerts. Data that may be required is missing

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) I

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0031 A Wavelength=1.54178

Cell: a=23.2847(3) b=10.4419(1) c=26.6665(5)

alpha=90 beta=117.628(1) gamma=90

Temperature: 100 K

Calculated Reported

Volume 5744.32(15) 5744.32(15)

Space group C 2/c C 1 2/c 1

Hall group -C 2yc -C 2yc

Moiety formula C62 H78 N4 Ni O2 C62 H78 N4 Ni O2

Sum formula C62 H78 N4 Ni O2 C62 H78 N4 Ni O2

Mr 969.97 969.97

Dx,g cm-3 1.122 1.122

Z 4 4

Mu (mm-1) 0.814 0.814

F000 2088.0 2088.0

F000' 2081.02

h,k,lmax 29,13,33 28,12,30

Nref 6038 5425

Tmin,Tmax 0.799,0.857 0.661,0.835

Tmin' 0.764

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.661 Tmax=0.835

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.898 Theta(max)= 76.571

R(reflections)= 0.0443(4906) wR2(reflections)= 0.1288(5425)

S = 1.055 Npar= 312

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT029_ALERT_3_C_diffn_measured_fraction_theta_full Low 0.975 Note

Author Response: due to geometric constraints of the instruments.

PLAT220_ALERT_2_C Large Non-Solvent C Ueq(max)/Ueq(min) Range 3.1 Ratio

Author Response: vibration of terminal isopropyl groups.

PLAT230_ALERT_2_C Hirshfeld Test Diff for C22 -- C23 .. 5.3 su

Author Response: bond involving atoms in a terminal phenyl ring in the structure (whole ring vibration); relevant atomic sites have been checked and they were found to be consistent with the chemistry performed.

PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 2.3 Note

Author Response: vibration of terminal isopropyl groups.

PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 116 Report

PLAT913_ALERT_3_C Missing # of Very Strong Reflections in FCF 7 Note

Alert level G

PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large. 5.03 Why ?

Author Response: no twin law was detected with TwinRotMat routine from PLATON (Spek, 2009), nor with Cell_now (Bruker, 2001).

PLAT142_ALERT_4_G su on b - Axis Small or Missing 0.00010 Ang.

Author Response: Checked. The error value on b-axis found in the *.P4P file is 0.0001.

PLAT158_ALERT_4_G The Input Unitcell is NOT Standard/Reduced Please Check

PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Ni1 -- O1 .. 6.2 su

Author Response: bond involving the heaviest atoms in the structure; relevant atomic sites have been checked and they were found to be consistent with the chemistry performed.

PLAT605_ALERT_4_G Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of. 90 A**3

Author Response: Electron density peaks thought to be highly disordered solvent atoms were identified during the refinement, but all attempts to model them were not successful; the SQUEEZE routine from PLATON was used to remove them, which resulted in an improvement of R1 by 8.4%.

PLAT869_ALERT_4_G ALERTS Related to the use of SQUEEZE Suppressed ! Info

Author Response: Electron density peaks thought to be highly disordered solvent atoms were identified during the refinement, but all attempts to model them were not successful; the SQUEEZE routine from PLATON was used to remove them, which resulted in an improvement of R1 by 8.4%.

PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Th(Min) ... 2 Report

Author Response: In order to further improve the model, the reflections (hkl: 1 1 2 and -3 1 2) with |Fo Fc| > 10s(Fo) were omitted from the \ refinement.

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 397 Note

PLAT952_ALERT_5_G Calculated (ThMax) and CIF-Reported Lmax Differ 3 Units

PLAT958_ALERT_1_G Calculated (ThMax) and Actual (FCF) Lmax Differ 3 Units

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

6 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

10 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

4 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

5 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

1 ALERT type 5 Informative message, check

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) auvr12

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: auvr12

Bond precision: C-C = 0.0036 A Wavelength=1.34139

Cell: a=23.4511(9) b=10.2988(4) c=25.9659(14)

alpha=90 beta=113.887(2) gamma=90

Temperature: 100 K

Calculated Reported

Volume 5734.1(4) 5734.1(4)

Space group C 2/c C 1 2/c 1

Hall group -C 2yc -C 2yc

Moiety formula

2(C62 H78 Cu N4 O2), C2 H6

O

C62 H78 Cu N4 O2, 0.5(C2

H4 O), 0.5(H2)

Sum formula C126 H162 Cu2 N8 O5 C63 H81 Cu N4 O2.50

Mr 1995.74 997.85

Dx,g cm-3 1.156 1.156

Z 2 4

Mu (mm-1) 2.276 2.276

F000 2144.0 2144.0

F000' 2136.74

h,k,lmax 30,13,33 30,13,33

Nref 6633 6599

Tmin,Tmax 0.826,0.872 0.671,0.752

Tmin' 0.744

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.671 Tmax=0.752

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.995 Theta(max)= 60.842

R(reflections)= 0.0469(6198) wR2(reflections)= 0.1338(6599)

S = 1.084 Npar= 344

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT223_ALERT_4_C Large Solvent/Anion H Ueq(max)/Ueq(min) 3.1 Ratio

Author Response: Correspond to a disorder ethanol molecule in the assymetric unit with non integer occupancy.

PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 16 Report

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu not performed for this radiation type.

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 3 Note

Author Response: DFIX restaints were applied to modeled a disordered ethanol lying on a symetry element.

PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 1 Report

Author Response: OH from the disordered ethanol, corresponding to the chemistry performed.

PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check

PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by 0.50 Ratio

PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large. 13.78 Why?

Author Response: The crystal appeared to be twinned and the structure disordered. These problems have been adressed but the second parameter WHGT remained large.

PLAT171_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records 1 Report

Author Response: An EADP constraint was applied to modeled the disordered ethanol lying on a symetry position.

PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 6 Report

Author Response: DFIX restaints were applied to modeled a disordered ethanol lying on a symetry element.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <O1S is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <C1S is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <C2S is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <H1SA is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <H1S is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <H1SB is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <H2SA is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying

on a symmetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <H2SB is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symmetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of <H2SC is Constrained at 0.250 Check

Author Response: The occupancy of the disordered ethanol molecule lying on a symmetry element could not be refined via a free variable so it was fixed.

PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent Disorder Percentage = 100 Note

Author Response: The asymmetric unit contains a quarter of a disordered ethanol lying on a symmetry position.

PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms (2.25) in Resd. # 2 Check

Author Response: The asymmetric unit contains a quarter of a disordered ethanol lying on a symmetry position.

PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels 5 Note

PLAT789_ALERT_4_G Atoms with Negative _atom_site_disorder_group # 9 Check

Author Response: The asymmetric unit contains a quarter of a disordered ethanol lying on a symmetry position.

PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints 3 Note

Author Response: DFIX restraints were applied to modeled a disordered ethanol lying on a symmetry element.

PLAT870_ALERT_4_G ALERTS Related to Twinning Effects Suppressed .. ! Info

Author Response: The data set revealed a two components twin that was treated via TWINROTMAT(PLATON) routine. The refinement was done with only the first domain then the last refinement was done with all components via the HKL5 generated by TWINROTMAT.

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 18 Note

PLAT931_ALERT_5_G Found Twin Law (1 0 -1)[] Estimated BASF 0.30 Check

PLAT982_ALERT_1_G The C-f²= 0.015 Deviates from the IT-value 0.014 Check

PLAT982_ALERT_1_G The Cu-f²= -2.917 Deviates from the IT-value -2.797 Check

PLAT982_ALERT_1_G The O-f²= 0.041 Deviates from the IT-value 0.039 Check

PLAT983_ALERT_1_G The Cu-f²= 3.694 Deviates from the IT-Value 3.688 Check

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully

2 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

29 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

7 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

2 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

18 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

2 ALERT type 5 Informative message, check

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) I

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0020 Å Wavelength=1.34139

Cell: a=23.3342(5) b=10.3386(2) c=25.9894(5)
 alpha=90 beta=114.613(1) gamma=90
 Temperature: 100 K
 Calculated Reported
 Volume 5700.1(2) 5700.1(2)
 Space group C 2/c C 1 2/c 1
 Hall group -C 2yc -C 2yc
 Moiety formula C62 H78 Co N4 O2 C62 H78 Co N4 O2
 Sum formula C62 H78 Co N4 O2 C62 H78 Co N4 O2
 Mr 970.21 970.21
 Dx,g cm-3 1.131 1.131
 Z 4 4
 Mu (mm-1) 1.861 1.839
 F000 2084.0 2084.0
 F000' 2085.14
 h,k,lmax 30,13,33 30,13,33
 Nref 6574 6546
 Tmin,Tmax 0.759,0.879 0.585,0.703
 Tmin' 0.759

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.585 Tmax=0.703

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.996 Theta(max)= 60.692

R(reflections)= 0.0355(5904) wR2(reflections)= 0.0925(6546)

S = 1.043 Npar= 320

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT094_ALERT_2_C Ratio of Maximum / Minimum Residual Density 2.65 Report

Author Response: The highest residual densities are located around the heaviest atoms of the structure.

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu not performed for this radiation type.

PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Co1 -- O1 .. 12.0 su

Author Response: These bonds involved the heaviest atom of the structure.

PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Co1 -- N2 .. 5.6 su

Author Response: These bonds involved the heaviest atom of the structure.

PLAT605_ALERT_4_G Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of . 90 A**3

Author Response: SQUEEZE from PLATON was applied to the structure to remove the densities corresponding to a disordered ethanol molecule.

PLAT869_ALERT_4_G ALERTS Related to the use of SQUEEZE Suppressed ! Info

Author Response: SQUEEZE from PLATON was applied to the structure to remove the densities corresponding to an heavily disordered ethanol molecule lying on a symmetry position and that could not be correctly modeled using restraints and/or constraints.

PLAT982_ALERT_1_G The C-f²= 0.015 Deviates from the IT-value 0.014 Check

PLAT982_ALERT_1_G The Co-f²= -0.667 Deviates from the IT-value -0.663 Check

PLAT982_ALERT_1_G The O-f²= 0.041 Deviates from the IT-value 0.039 Check

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

1 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

8 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected
 4 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 0 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 2 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 0 ALERT type 5 Informative message, check

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) auvr082_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: auvr082_0m

Bond precision: C-C = 0.0048 Å Wavelength=1.34139

Cell: a=11.4681(6) b=12.6909(7) c=18.3423(10)

alpha=83.311(4) beta=75.494(4) gamma=86.533(4)

Temperature: 100 K

Calculated Reported

Volume 2565.5(2) 2565.5(2)

Space group P -1 P -1

Hall group -P 1 -P 1

Moiety formula

C102 H118 N8 Ni2 O4, 2(C7

H8)

C102 H118 N8 Ni2 O4, 2(C7

H8)

Sum formula C116 H134 N8 Ni2 O4 C116 H134 N8 Ni2 O4

Mr 1821.69 1821.72

Dx,g cm⁻³ 1.179 1.179

Z 1 1

Mu (mm⁻¹) 2.278 2.327

F000 974.0 974.0

F000' 973.13

h,k,lmax 14,16,23 14,16,23

Nref 11839 11736

Tmin,Tmax 0.756,0.830 0.429,0.581

Tmin' 0.572

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.429 Tmax=0.581

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.991 Theta(max)= 60.777

R(reflections)= 0.0621(8188) wR2(reflections)= 0.1612(11736)

S = 1.018 Npar= 599

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT051_ALERT_1_C Mu(calc) and Mu(CIF) Ratio Differs from 1.0 by . 2.12 %

PLAT094_ALERT_2_C Ratio of Maximum / Minimum Residual Density 2.33 Report

Author Response: The remaining densities are located around the

heaviest atom of the molecule.

PLAT220_ALERT_2_C Large Non-Solvent C Ueq(max)/Ueq(min) Range 3.4 Ratio

Author Response: After checking the ORTEP model of the molecule, we observed that the only slightly enlarged ellipsoid correspond to the terminal methyl of the isopropyl group.

PLAT601_ALERT_2_C Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of . 77 Ang³

Author Response: The assymetric unit contains a toluene molecule and no residual densities for a second solvent molecule was found.

PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 11 Report

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu not performed for this radiation type.

PLAT154_ALERT_1_G The su's on the Cell Angles are Equal 0.00400 Degree

Author Response: After checking the p4p file, it appears to be a rounding artefact.

PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels 3 Note

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 92 Note

PLAT982_ALERT_1_G The C-f²= 0.015 Deviates from the IT-value 0.014 CheckPLAT982_ALERT_1_G The Ni-f²= -1.341 Deviates from the IT-value -1.336 CheckPLAT982_ALERT_1_G The O-f²= 0.041 Deviates from the IT-value 0.039 Check

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully

5 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

7 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

6 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

1 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

2 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

0 ALERT type 5 Informative message, check

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) auvr112_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: auvr112_0m

Bond precision: C-C = 0.0066 Å Wavelength=1.34139

Cell: a=22.5217(4) b=13.0832(3) c=34.0365(7)

alpha=90 beta=108.138(1) gamma=90

Temperature: 100 K

Calculated Reported

Volume 9530.7(3) 9530.7(3)

Space group P 21/n P 1 21/n 1

Hall group -P 2yn -P 2yn

Moiety formula C106 H126 N8 Ni2 O4 C106 H126 N8 Ni2 O4

Sum formula C106 H126 N8 Ni2 O4 C106 H126 N8 Ni2 O4

Mr 1693.54 1693.56

Dx,g cm⁻³ 1.180 1.180

Z 4 4

Mu (mm⁻¹) 2.428 2.481

F000 3624.0 3624.0

F000' 3619.99

h,k,lmax 28,16,42 28,15,42

Nref 19599 18991

Tmin,Tmax 0.888,0.952 0.719,0.805

Tmin' 0.862

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.719 Tmax=0.805

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.969 Theta(max)= 57.122

R(reflections)= 0.0737(8412) wR2(reflections)= 0.1374(18991)

S = 0.999 Npar= 1109

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

RINTA01_ALERT_3_C The value of Rint is greater than 0.12

Rint given 0.166

Author Response: Data were collected from the best single crystal available. However, the dataset appears to be of low quality.

PLAT020_ALERT_3_C The value of Rint is greater than 0.12 0.166 Report

Author Response: Data were collected from the best single crystal available. However, the dataset appears to be of low quality.

PLAT026_ALERT_3_C Ratio Observed / Unique Reflections too Low 44 %

Author Response: Data were collected from the best single crystal available. However, the dataset appears to be of low quality with numerous reflections of low intensity.

PLAT051_ALERT_1_C Mu(calc) and Mu(CIF) Ratio Differs from 1.0 by . 2.13 %

PLAT220_ALERT_2_C Large Non-Solvent C Ueq(max)/Ueq(min) Range 4.3 Ratio

Author Response: Correspond to the vibrations of the terminal methyl group.

PLAT222_ALERT_3_C Large Non-Solvent H Uiso(max)/Uiso(min) ... 4.1 Ratio

Author Response: Correspond to the vibrations of the terminal methyl group.

PLAT341_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0066 Ang.

Author Response: The collected dataset is of low quality due to weak diffraction.

PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance 5.346 Check

Author Response: Most likely due to the low data quality as no twin law was found via TWINROTMAT nor CELL_NOW.

PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 99 Report

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu

not performed for this radiation type.

PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Th(Min) ... 1 Report

Author Response: The (-1 0 1) reflection was omitted as it appears to be affected by the beamstop.

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 423 Note

PLAT982_ALERT_1_G The C-f²= 0.015 Deviates from the IT-value 0.014 Check

PLAT982_ALERT_1_G The Ni-f²= -1.341 Deviates from the IT-value -1.336 Check

PLAT982_ALERT_1_G The O-f²= 0.041 Deviates from the IT-value 0.039 Check

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully

9 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

6 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

5 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

1 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

8 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

0 ALERT type 5 Informative message, check

